

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Bruno Filipe da Penha Sperandio

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA DE
CLADDING DE AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S39209 EM AÇO
CARBONO POR MEIO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA**

VITÓRIA - ES

2018

BRUNO FILIPE DA PENHA SPERANDIO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO LOCALIZADA DE
CLADDING DE AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S39209 EM AÇO
CARBONO POR MEIO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada na Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de apresentação: Corrosão

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo

Coorientador: Prof. Dr. Temístocles de Sousa Luz

VITÓRIA - ES

2018

Modelo de ficha catalográfica fornecido pelo Sistema Integrado de Bibliotecas da Ufes para ser confeccionada pelo autor

S749a Sperandio, Bruno Filipe da Penha, 1990-
Avaliação da resistência à corrosão localizada de cladding de aço inoxidável duplex uns s39209 em aço carbono por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica / Bruno Filipe da Penha Sperandio. - 2018.
73 f. : il.

Orientador: Marcelo Camargo Severo de Macêdo.
Coorientador: Temístocles de Sousa Luz.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Aço inoxidável Duplex. 2. Soldagem TIG. 3. Aço - Corrosão. 4. Deposição. 5. Revestimentos. 6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. I. Macêdo, Marcelo Camargo Severo de. II. Luz, Temístocles de Sousa. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 621



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**“AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
LOCALIZADA DE CLADDING DE AÇO INOXIDÁVEL
DUPLEX UNS S39209 EM AÇO CARBONO POR MEIO
DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA
ELETROQUÍMICA”**

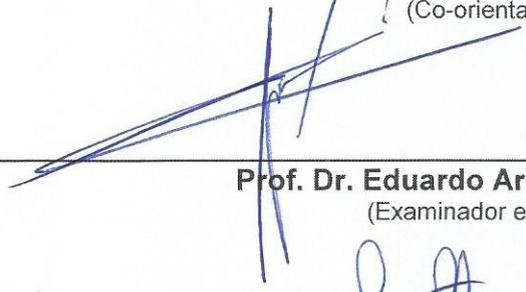
BRUNO FILIPE DA PENHA SPERANDIO

COMISSÃO EXAMINADORA

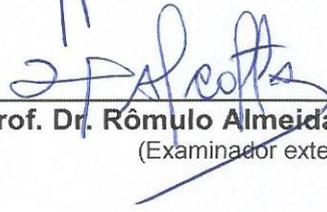
Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo
(Orientador – PPGEM/UFES)



Prof. Dr. Temístocles de Sousa Luz
(Co-orientador – UFES)



Prof. Dr. Eduardo Ariel Ponzio
(Examinador externo -UFF)



Prof. Dr. Rômulo Almeida da Cotta
(Examinador externo – UFES)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 31 de agosto de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo pela oportunidade e orientação.

Agradeço ao professor Dr. Dr Temístocles de Sousa Luz pela coorientação.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro prestado.

Agradeço a todos os colegas e equipe do Tricorrmat, em especial ao Carlos, que sempre esteve a disposição para ajudar.

Agradeço a minha família, pelo suporte e incentivo.

Agradeço a Giulia pelo amor e incentivo.

RESUMO

Neste trabalho foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de circuito aberto em amostras de aço duplex UNS S39209 depositado por soldagem TIG em chapas de aço ASTM A36. Foi utilizado uma solução de 33% H₂SO₄ + 0,5% HCL com perturbações na ordem de $\pm 10\text{mV}$ variando a frequência de 100Khz até 10mhz e 10 pontos por década variando no potencial. A fim de avaliar a resistência à corrosão do aço duplex, relacionar com a fração volumétrica ferrita/austenita e comparar com os resultados encontrados pela técnica DL-EPR.

Para chegar aos resultados realizou-se um ajuste da área utilizando a fração volumétrica de ferrita/austenita. Foi verificado que a amostra com menor diluição e fração de austenita apresentou maior resistência a corrosão que as demais, condizentes com os dados de sensitização. Observou-se uma tendência do aumento da diluição e penetração do metal de adição com o aumento da energia de solda. Soldagem por deposição se mostrou uma opção eficiente para se aumentar a resistência à corrosão de um material.

Palavras-chave: Aço Inoxidável Duplex UNS S39209, Soldagem TIG, Corrosão, *Cladding* Deposição, Revestimento, EIE, Impedância eletroquímica.

ABSTRACT

In this work electrochemical impedance spectroscopy tests were performed on the open circuit potential in samples of duplex steel UNS S39209 deposited by TIG welding on ASTM A36 steel sheets. A solution of 33% H₂SO₄ + 0.5% HCL with perturbations in the order of ± 10mV was used varying the frequency of 100Khz to 10mhz and 10 points per decade varying in potential. In order to evaluate the corrosion resistance of the duplex steel, relate to the ferrite / austenite volumetric fraction and compare with the results found by the DL-EPR technique.

To reach the results an area adjustment was performed using the ferrite / austenite volumetric fraction. It was verified that the sample with lower dilution and austenite fraction presented higher resistance to corrosion than the others, consistent with the sensitization data. A tendency was observed for increasing the dilution and penetration of the addition metal with increasing welding energy. Deposition welding has proved to be an efficient option to increase the corrosion resistance of a material.

KEYWORDS: STAINLESS STEEL DUPLEX UNS S39209, TIG WELDING, CORROSION, DEPOSITION, COATING, EIS, ELECTRICITY IMPEDANCE

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Micrografia de um aço inoxidável duplex SAF2205.....	19
Figura 2: Montagem da soldagem TIG.....	20
Figura 3: Detalhe da região de soldagem TIG.....	21
Figura 4: Perfil geométrico desejado do cordão de solda a) união da junta soldada (aplicações convencionais); b) soldagem de revestimento.	22
Figura 5: Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.....	24
Figura 6: Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos AID.....	26
Figura 7: Diagrama esquemático da formação de fase sigma por decomposição eutetóide da fase ferrita.....	28
Figura 8: Arranjo experimental típico para medida de impedância em sistemas eletroquímicos.....	31
Figura 9: Representação do (a) Diagrama de Nyquist correspondente e (b) circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução.....	32
Figura 10: Representações dos Diagramas de Bode (a) ângulo de fase versus logaritmo da frequência e (b) logaritmo do módulo de impedância ($ Z $) versus logaritmo da frequência	33
Figura 11: Representação típica dos elementos com seus respectivos valores de impedância.....	34
Figura 12: Esquemático mostrando o corte da chapa que originou a amostra.....	39
Figura 13: Amostra.....	41
Figura 14: Esquema do Potenciostato e célula eletroquímica.....	42
Figura 15: Modelo do circuito elétrico R (QR(RL)).....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Correlação entre processos físicos e os elementos de circuito elétrico....	34
Tabela 2: Composição do metal de adição aço inoxidável UNS S39209 (%).....	38
Tabela 3: Composição química do metal base (%).....	38
Tabela 4: Diluição geométrica.....	39
Tabela 5: Parâmetros de soldagem das amostras	40
Tabela 6: Energia de soldagem.....	40
Tabela 7: Fração volumétrica de Austenita.....	44
Tabela 8: Parâmetros das amostras.....	44
Tabela 9: Parâmetros obtidos a partir do circuito simulado.....	54
Tabela 10: Fração volumétrica de ferrita e correção de área.....	59
Tabela 11: Parâmetros obtidos a partir do circuito simulado com a correção da área por fração volumétrica de ferrita/austenita.....	61

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: OCP (potencial de Circuito aberto).....	42
Gráfico 2: Relação Fração de austenita x Diluição.....	45
Gráfico 3: Relação entre teor de austenita e I_r/I_a	46
Gráfico 4: Ensaio da amostra D5.....	48
Gráfico 5: Ensaio da amostra D14.....	48
Gráfico 6: Ensaio da amostra D23.....	48
Gráfico 7: Curvas Nyquist (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D5.....	49
Gráfico 8: Curvas Bode modulo e Bode fase (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D5.....	49
Gráfico 9: Curvas Nyquist (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D14.....	50
Gráfico 10: Curvas Bode modulo e Bode fase (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D14.....	50
Gráfico 11: Curvas Nyquist (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D23.....	51
Gráfico 12: Curvas Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D23.....	51
Gráfico 13: Curvas Nyquist comparativas.....	56
Gráfico 14: R_{ct} das amostras x I_r/I_r	54
Gráfico 15: L x I_r/I_a	55
Gráfico 16: R_{ads} x I_r/I_a	55
Gráfico 17: Y_o x I_r/I_a	56
Gráfico 18: $Y_o \cdot R_{ct}$ x I_r/I_a	57
Gráfico 19: $L \cdot R_{ads}$ x I_r/I_a	58
Gráfico 20: Curvas Nyquist comparativas corrigidas.....	60
Gráfico 21: Parâmetros obtidos a partir do circuito simulado com a correção da área por fração volumétrica de ferrita/austenita	62

LISTA DE ABREVIATURAS

ϕ Ângulo de fase

(|Z|) Logaritmo do módulo de impedância

A Área depositada

AID Aço Inoxidável Duplex

Al Alumínio

ASTM American Society for Testing and Materials (Associação Americana de Testes e Materiais)

AWS American Welding Society (Sociedade Americana de Soldagem)

B Área Penetrada

C Carbono

CCC Cúbica de Corpo Centrado

CDC Capacitância de Dupla Camada

CFC Cúbica de Face Centrada

CPE Elemento de Fase Constante

Cr cromo

Cu Cobre

Cw Pseudocapacitor (C θ)

DL-EPR Double loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica de Ciclo Duplo)

DOS Degree of Sensitization (Grau de Sensitização)

EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIE- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)

EPR Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (Potencial de reativação Eletroquímico)

Fe Ferro

GTAW Gas Tungsten Arc Welding

H Henry (medida associada à indutores)

He Hélio

I Corrente

K-K Transformações de Kramers - Kronig

L Indutor

Mn Manganês

Mo Molibdênio

N Nitrogênio

Nb Nióbio

Ni Níquel

OCP Open Circuit Potential (Potencial de Circuito Aberto)

P Fósforo

Pe Penetração

PREN Número de resistência equivalente ao Pite (Número de resistência à corrosão por Pite)

Qc Capacitor

Qm Cargas do Metal

R Resistor

RCT Resistência de Transferência de Carga

RE Eletrodo de Referência

RE Resistência do Eletrólito

RF Reforço

RP Resistência à Polarização

RPF Resistência Faradaica

RS Resistência da Solução

Rw Pseudoresistor ($R\theta$)

S Enxofre

Si Silício

SL-EPR Single Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation (Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica de Ciclo Simples)

Ti Titânio

TIG Tungsten Inert Gas (Gás inerte de Tungstênio)

UNS Unified Numbering System

V Voltagem

W Tungstênio

WE Work Electrode (eletrodo de trabalho)

WL Largura

$Z_i(\omega)$ Impedância Imaginária

$Z_r(\omega)$ Impedância Real

α Fase Alfa

α' Fase Alfa linha

γ Austenita

γ_2 Austenita Secundária

η Rendimento

σ Fase Sigma

v Velocidade de soldagem

χ Fase Chi

χ^2 Chi-quadrado

Ω Ohm

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVO GERAL	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Aços inoxidáveis.....	17
3.2 Aços Inoxidáveis Duplex.....	18
3.2.1 Soldagem TIG	20
3.2.2 Soldagem de revestimento	22
3.2.3 Precipitação nos Aços Inoxidáveis Duplex	23
3.2.3.1 Nitretos de Cromo (Cr_2N e CrN).....	26
3.2.3.2 Fase σ (Sigma).....	27
3.2.3.3 Fase χ (Chi).....	28
3.2.3.4 Austenita Secundária (γ_2).....	28
3.3 Corrosão Localizada.....	29
3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	30
3.4.1 Representações gráficas	31
3.4.2 Circuito Equivalente	33
3.4.2.1 Elementos do Circuito.....	34
3.4.2.2 Verificação da qualidade dos dados da EIS empregando-se as transformações K-K: linearidade, causalidade e estabilidade).....	36
3.4.3 Aplicações da Espectroscopia de Impedância eletroquímica	37
4 METODOLOGIA E ESENVOLVIMENTO	38
4.1 Material.....	38
4.2 Preparação para Ensaios Eletroquímicos (EIE).....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 Caracterização do Material Depositado.....	44
5.2 Análise dos ensaios de Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)	46
5.3 Ensaios de Impedância.....	47
5.4 Correção pela fração de ferrita/austenita.....	59
6 CONCLUSÃO	64
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
8 REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Toda a indústria possui interesse em aços com boas propriedades, como resistência à corrosão e resistência mecânica. As indústrias químicas, nuclear, de exploração de petróleo e gás são as que possuem maior interesse em aços com essas propriedades, e, portanto, são os locais mais indicados para a aplicação do aço duplex, uma evolução dos aços inoxidáveis comuns. Estes aços possuem um baixo custo quando comparado a superligas e inoxidáveis superduplex. Segundo Solomon e Devine (1983), uma liga duplex é caracterizada por uma microestrutura que apresenta duas fases (ferrita e austenita) distintas e bem definidas em fração e volume.

Uma forma de reduzir ainda mais os custos, é utilizando os aços inoxidáveis duplex apenas onde uma maior resistência à corrosão é necessária, como em locais onde ocorrem contato com meios agressivos, onde pode ser feita uma deposição do aço inoxidável sobre um outro aço base com custos inferiores.

Dentre as opções de deposição disponíveis atualmente, os processos de soldagem têm se mostrado boas opções devido suas aplicações diversas e por já estarem largamente disponíveis no mercado. Porém, o balanço entre fases no aço inoxidável duplex está sujeito a alterações se a liga for submetida a altas temperaturas, como tratamentos térmicos ou processos de soldagem.

Este trabalho parte do princípio de entender os efeitos do processo de soldagem TIG na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S39209 depositado, devido as possíveis alterações da microestrutura do material.

2 OBJETIVO GERAL

Realizar ensaios eletroquímicos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) a fim de avaliar a resistência à corrosão localizada de *cladding* de aço inoxidável duplex UNS S39209 em aço carbono realizado por soldagem TIG considerando diferentes diluições e aportes térmicos.

Objetivo específico:

- Avaliar a resistência à corrosão localizada da amostra e seu grau de sensitização após o processo de soldagem através da EIE (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica);
- Avaliar a influência da diluição da solda no Balanço volumétrico (ferrita/austenita) e conseqüentemente na corrosão localizada;
- Realizar ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica utilizando solução otimizada encontrada por Canal (2017) e ver sua eficácia no EIE;
- Comparar os resultados das técnicas eletroquímicas Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE) e de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica de Duplo Ciclo (DL-EPR).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão (oxidação) em uma variedade de ambientes, especialmente na atmosfera ambiente. Seu elemento de liga predominante é o cromo, cuja concentração necessária para caracterização do aço inoxidável é de pelo menos 11%. A adição de níquel e molibdênio pode melhorar a resposta à corrosão desses aços. (CALLISTER, 2003).

Outros autores como Lippold e Koteckl (2005) e Lo *et al.* (2009), acreditam que para serem classificados como inoxidáveis, os aços devem conter um mínimo de 10,5% de cromo em peso dissolvido em solução sólida. Esta é a menor porcentagem de cromo necessária para a formação de um filme estável e passivo de óxido de cromo, o qual é invisível a olho nu, apresentando elevada aderência, impermeabilidade e resistência mecânica, protegendo o metal subjacente (KELLY, 2006), já o máximo é 12% de cromo (SEDRIKS, 1996; CALLISTER, 2003).

Aços inoxidáveis são divididos basicamente em três classes: martensítica, ferrítica e austenítica, sendo que além desses três tipos, existem também os aços inoxidáveis duplex (LIPPOLD e KOTECKL, 2005).

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas Fe-Cr com quantidade suficiente de cromo e/ou outros elementos estabilizantes da ferrita, tais como alumínio (Al), nióbio (Nb), molibdênio (Mo) e titânio (Ti), para inibir a formação de austenita no aquecimento (Welding Handbook AWS, 1991).

Estes aços à temperatura ambiente, são formados basicamente por uma matriz de ferrita (α estrutura CCC). Esta fase pode conter muito pouco carbono e nitrogênio em solução, principalmente na forma de precipitados (em geral, carbonetos e nitretos de cromo) (MODENESI, 2001). O aço inoxidável ferrítico possui variações da porcentagem de cromo variando de 11% (segunda geração) a 26% (terceira geração). (Welding Handbook AWS, 1991).

Segundo o ASM Metals Handbook (2005), os aços inoxidáveis martensíticos são ligas de Fe, Cr (10,5 a 18%,) e C, são ferromagnéticos, endurecíveis por tratamentos térmicos e geralmente só resistem à corrosão em ambiente não muito agressivo.

Possuem estrutura cúbica de corpo centrado e quando endurecidos apresentam estrutura martensítica.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). Essa estrutura proporciona o uso de elementos austenitizantes como, por exemplo, níquel, manganês e nitrogênio. São essencialmente não magnéticos e possuem excelentes propriedades criogênicas. O teor de cromo presente pode variar de 16 a 26%, o de níquel no máximo 35% e o de manganês no máximo 15% (ASM METALS HANDBOOK, 2005).

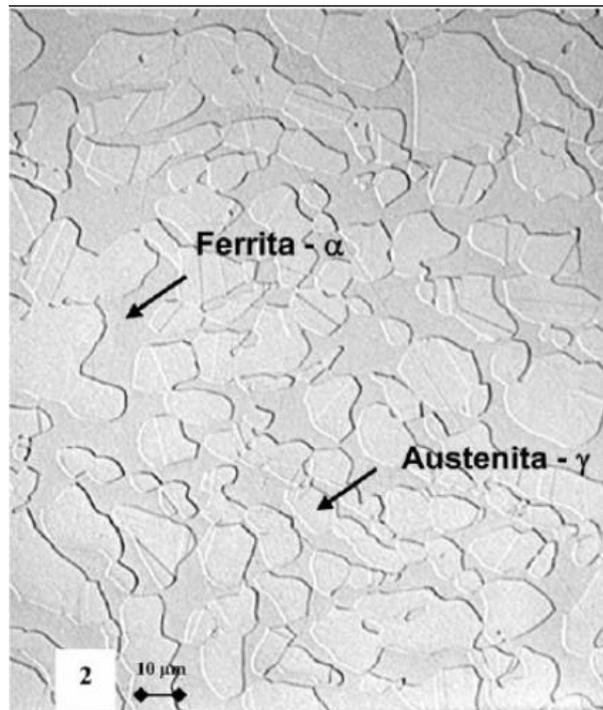
3.2 Aços Inoxidáveis Duplex

O aço inoxidável duplex apresenta uma estrutura mista entre o CCC ferrítico e o CFC austenítico. A proporção exata entre as fases vai depender da composição e do tratamento térmico empregado na produção do aço inoxidável duplex. A maioria destas ligas é elaborada com proporções iguais de cada fase e no estado recozido. Os principais elementos presentes são o cromo e o níquel, mas o nitrogênio, molibdênio, cobre, silício e tungstênio podem ser adicionados para controlar o balanço estrutural, conferindo assim uma maior resistência à corrosão (ASM METALS HANDBOOK, 2005), combinadas com excelentes propriedades mecânicas (JIMENEZ, CARSI e RUANO, 2000).

Estes aços possuem enorme vantagens em relação à maioria dos aços, são duas vezes mais resistentes que os austeníticos convencionais e com superior ductilidade e soldabilidade em comparação com os aços ferríticos (WU, 1999 apud DE-NING, 2010).

Eles possuem tipicamente maiores concentrações de cromo do que os aços austeníticos resistentes a corrosão e contém molibdênio e metade da concentração de níquel. Uma combinação de alta concentração de cromo e molibdênio possui um bom custo benefício para atingir boa resistência à corrosão ao pitting e corrosão por fresta. Na Figura 1 temos uma micrografia de um aço inoxidável duplex SAF2205, onde a ferrita é a parte escura e a austenita é a parte clara.

Figura 1 - Micrografia de um aço inoxidável duplex SAF2205



Fonte: SENATORE; FINZETTO; PEREA (2007).

Uma maneira usual de classificar a resistência a pites em aço inoxidável é pelo uso do número equivalente de resistência a pites (PREN) (LORENZ, MEDAWAR e FORSCH, 1969).

Segundo Charles (1991), quanto maior o PREN, maior a resistência à pite. Esse parâmetro é fortemente dependente do conteúdo dos três mais importantes elementos Cr, Mo e N, cada um deles ponderado pela sua influência em pitting. De acordo com a norma ASTM A890/A890M (ASTM,1999), calculada seguindo a Equação 1.

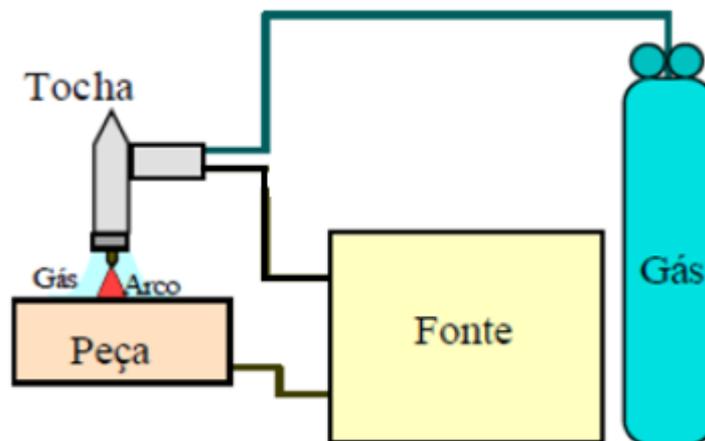
$$\text{PREN} = \%Cr + [(3,3) \times (\%Mo)] + [(16) \times (\%N)] \quad (1)$$

Assim, o aço inoxidável duplex é composto pelas duas fases (ferrita e austenita), com os três elementos-chave desigualmente divididos entre eles. Portanto, fica claro que o PREN para cada fase deve ser calculado, pois a resistência real ao pite é governada por qualquer fase que dê o menor valor.

3.2.1 Soldagem TIG

A soldagem a arco com eletrodo não consumível (Gas Tungsten Arc Welding –GTAW ou Tungsten Inert Gas), é um processo no qual a união é obtida pelo aquecimento dos materiais por um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça. A proteção do eletrodo do arco elétrico e da peça de fusão é feita por um gás inerte, normalmente argônio, ou mistura de gases inertes (Argônio e Hélio). O processo é versátil e pode ser usado na forma manual ou mecanizada, podendo ser utilizado praticamente em todos os materiais soldados, é mais utilizada para aços ligados, aços inoxidáveis e ligas não ferrosas (MODENESI, 2001). A figura 2 apresenta a montagem usual de uma soldagem TIG.

Figura 2 - Montagem da soldagem TIG



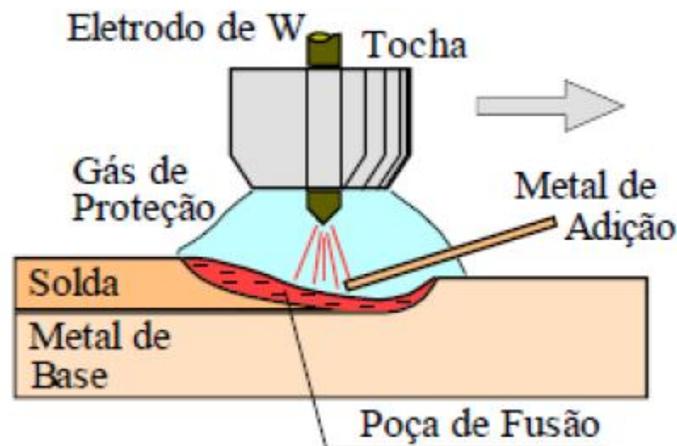
Fonte: (Adaptado de Modenesi, 2001)

Soldagem TIG alimentado com arame é largamente utilizado na indústria como opção de soldagem para união de peças e para confecção de revestimentos. Sendo que esta segunda opção deposita uma camada de metal de adição sobre a superfície (metal base) a fim de obter propriedades ou dimensões desejadas. Essas propriedades podem ser resistência ao desgaste, controle dimensional ou aumento da resistência à corrosão.

A vantagem desta deposição é a obtenção das características de resistência à corrosão, resistência à abrasão dentre outras de materiais mais nobres que o metal base, através da redução de custos. A soldagem está entre os processos de revestimentos de materiais dissimilares utilizados com aços inoxidáveis, ligas de

níquel e ligas de cobre (NELSON, LIPPOLD e MILLS, 2000). A figura 3 mostra em detalhe a adição de arame na soldagem TIG.

Figura 3 - Detalhe da região de soldagem TIG.

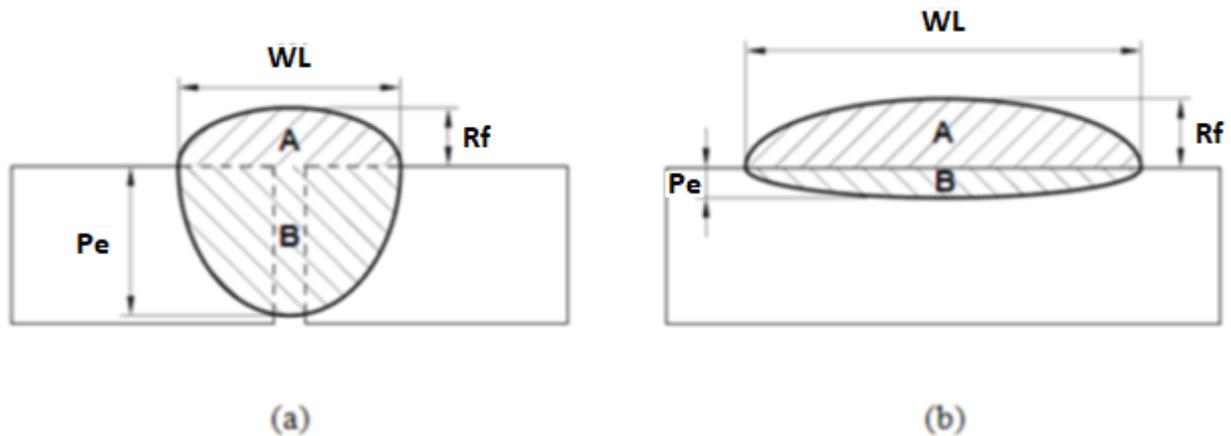


Fonte: Adaptado de Modenesi (2001).

Segundo Kannan e Murugan (2006) a principal diferença entre uma solda comum e por deposição de revestimento é a diluição, que afeta fortemente as propriedades dos revestimentos. Quando a diluição é pequena, a composição final de revestimento se aproxima da composição do metal de adição e suas características de resistência à corrosão são mantidas, por isto é importante na soldagem de revestimento o controle das diluições.

A figura abaixo demonstra as características geométricas principais em um cordão de solda, sendo eles: reforço (R_f), largura (WL) e penetração (Pe), além desses, a letra A representa a área depositada, a letra B representa a área penetrada, e $A+B$ é a área fundida. A Figura 4 mostra a principal diferença entre uma solda com boa resistência na junta soldada e uma solda com propriedades que atendem a necessidade de camada de proteção.

Figura 4 - Perfil geométrico desejado do cordão de solda a) união da junta soldada (aplicações convencionais); b) soldagem de revestimento



Fonte: Adaptado de Kannan e Murugan (2006).

Conhecendo bem as variáveis que são responsáveis por controlar as características finais dos cordões de solda, é possível obter uma qualidade satisfatória na soldagem (WAINER, BRANDI e MELLO, 2016; MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2009).

A velocidade de alimentação do arame é diretamente proporcional a corrente de soldagem, sendo este comportamento linear para baixas velocidades, com a variação da velocidade do arame, a corrente também varia de modo semelhante quando se utiliza uma fonte de soldagem com tensão constante, seus picos de corrente dependem do seu diâmetro e composição química (SCOTTI e PONOMAREV, 2008).

Zumelzu e Cabezas (1996), Sun *et al.* (2003), Moreira (2008), concluíram que as propriedades finais da junta soldada podem ser alteradas diretamente por quaisquer alterações nos parâmetros de soldagem e que devem ser estudados e analisados os processos e principalmente os seus parâmetros. Entretanto, MORAIS *et al.* (2016), encontrou que o parâmetro velocidade de alimentação do arame causou uma maior influência nos cordões de solda resultantes, pois ao variar, proporcionou uma maior alteração quanto a área de diluição, penetração, altura do reforço, área do reforço, energia de soldagem e a corrente.

3.2.2 Soldagem de revestimento

Segundo Murugan e Parmar (1997), tem aumentado muito o emprego da soldagem de revestimento no ambiente industrial, com o objetivo de criar superfícies com características especiais, sendo os aços inoxidáveis os mais frequentes, considerando os mais diversos tipos de materiais de revestimentos. Para estes casos, geralmente os aços inoxidáveis são depositados sobre superfícies de aços de baixa liga ou aços carbono, produzindo uma camada com propriedades anticorrosivas, necessárias para suportar ambientes sujeitos ao alto desgaste por corrosão.

Um revestimento feito por soldagem de deposição sobre um metal base tem sua qualidade relacionada a escolha correta dos parâmetros de soldagem, sendo possível controlar o grau de diluição e a espessura da camada, muito importante em soldagem de deposição que possua a finalidade de aumentar a resistência à corrosão do material.

Portanto, soldagem por revestimento de aço carbono com aços inoxidáveis podem ser aplicadas nas mais diversas indústrias, como, químicas, alimentícias, agrícolas, nucleares, navais, ferroviárias, de construção civil, petrolíferas, entre outras.

Segundo Kannan, Murugan (2006) e Babu *et al.* (2009), a diluição tem grande importância para o processo de revestimento, sendo uma das principais características para assegurar a qualidade final dos revestimentos.

As propriedades e composição dos componentes revestidos são fortemente influenciadas pela diluição. No Processo de revestimento de aços carbono com aços inoxidáveis, o aumento da diluição aumenta o carbono na camada revestida e diminui os elementos de liga, reduzindo as propriedades de resistência à corrosão além de causar outros problemas metalúrgicos. Portanto trabalhos para desenvolver procedimentos que ofereçam uma diluição ótima são muito importantes (SHAHI e PANDEY, 2008).

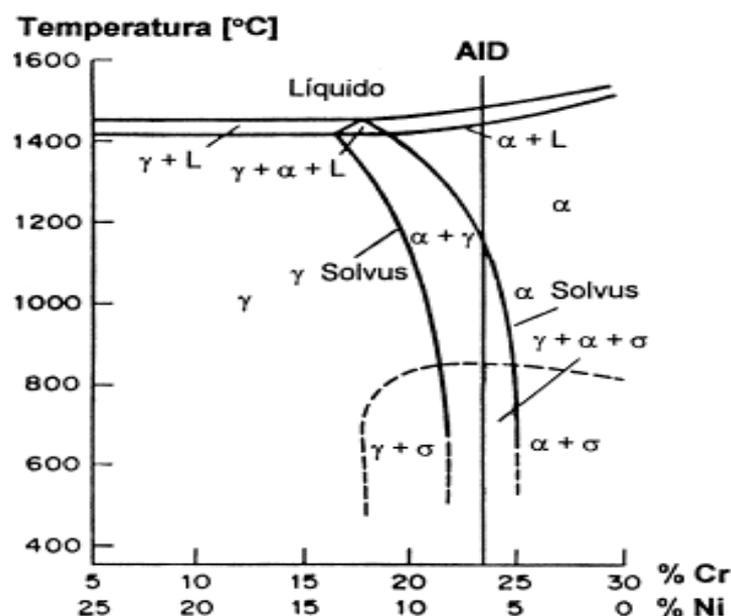
3.2.3 Precipitação nos Aços Inoxidáveis Duplex

Um aço inoxidável duplex laminado, é formado normalmente por lamelas (policristalinas) alternadas de ferrita (α) e austenita (γ). Pode-se avaliar as suas fases usando uma seção vertical com Fe constante do diagrama ternário Fe-Cr-Ni. A Figura 5 mostra esquematicamente a solidificação ferrítica de um AID de composição química típica no diagrama pseudo-binário 70%Fe-Cr-Ni. À medida que avança o resfriamento, parte dessa ferrita se transforma, no estado sólido, em austenita (ATAMERT e KING, 1991).

No trabalho de Cleiton et al (2014), que teve como objetivo avaliar a influência dos parâmetros de soldagem na formação de defeitos em revestimentos por solda com ligas à base de níquel e sua possível eliminação através do correto ajuste dos referidos parâmetros.

A forma como a ferrita vai se decompor em austenita nos AID dependerá da temperatura em que se encontra. Em altas temperaturas (650°C-1200°C), normalmente na fabricação dos AID, é formada por nucleação e crescimento e segue uma curva de cinética em "C". Já em temperaturas menores (300°C-650°C) essa transformação pode ocorrer por um processo atômico tipo martensítico (SOUTHWICK e HONEYCOMBE, 1980). Este processo pode ser visto na figura 5.

Figura 5: Seção vertical com Fe constante (70%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni



Fonte: Adaptado de Lippold e Kotecki (2005).

Esta combinação de propriedades mecânicas nos AID é devida as frações comparáveis de ferrita e austenita, condição que é alcançada mediante tratamento de solubilização, seguido de resfriamento rápido, a fim de evitar a precipitação de outras fases. Esta precipitação, a partir da ferrita, pode levar a uma séria redução da tenacidade e da resistência à corrosão destes aços. A Fragilização de alta temperatura ocorre na faixa de temperatura de 600°C a 1000°C, onde precipitam diversas fases intermetálicas (σ , χ , τ , R, Cr₂N...).(SOLOMON e DEVINE, 1983; NORBERG, 1986).

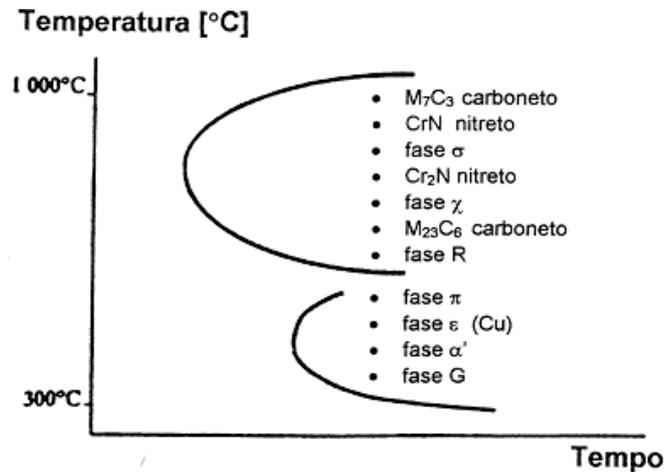
Por outro lado, a fragilização em temperatura elevada geralmente acontece durante a fabricação e/ou tratamento térmico pós-soldagem do equipamento.

A precipitação das fases intermetálicas, da α' e da γ_2 também pode causar uma importante diminuição na resistência à corrosão dos AID, comprometendo o desempenho do material (RAVINDRANATH e MALHOTRA 1995; BERNHARDSSON 1991).

A ampla utilização que os AID vem tendo nas últimas décadas deve-se principalmente a sua excelente resistência à corrosão localizada (pites e frestas) e a corrosão sob tensão (SOLOMON e DEVINE, 1983; BERNHARDSSON, 1991; NILSSON, 1992; NICHOLLS, 1994), aliada às suas propriedades mecânicas. Entre a grande variedade de AID disponíveis hoje no mercado, tem-se ligas com uma gama de resistência à corrosão similar a dos aços inoxidáveis austeníticos tradicionais, ligas com Mo elevado e mesmo algumas ligas à base de Ni (BAVAY, BOULET e CASTEL, 1986).

Tanto as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade e as de resistência à corrosão podem ser prejudicadas de diversas formas, dependendo da fase presente. A figura 6 apresenta as possíveis fases precipitadas.

Figura 6 - Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos AID



Fonte: (CHARLES, 1994).

Dentro destas fases destacam-se: Os nitretos (devido a vasta e comum presença nas soldas dos AIDs); a fase sigma (pelos seus perniciosos efeitos na tenacidade e na resistência à corrosão dos materiais); e por último, γ_2 intragranular (a qual precipita durante o reaquecimento de regiões da ZF ou ZAC com elevados teores de ferrita).

3.2.3.1 Nitretos de Cromo (Cr_2N e CrN)

Os nitretos de cromo precipitam por nucleação e crescimento, seguindo uma curva de cinética em "C". A nucleação se dá nas discordâncias, inclusões, contornos de grão (α/α) e interfaces (α/γ) (RAMÍREZ e BRANDI, 1998) e também pode precipitar a partir da austenita ou da ferrita. Nos AIDs por meio de bastonetes de Cr_2N , ou plaquetas de CrN precipitam a partir da ferrita (RADEMAKERS, 1991).

Mesmo que em condições propícias de resfriamento pudessem formar a austenita, o Cr_2N é termodinamicamente estável a temperaturas abaixo de 900°C (NILSSON, JONSSON e WILSON, 1994), e permanecendo nestas temperaturas por um longo período de tempo, é esperado a formação de nitretos.

A diminuição da resistência à corrosão dos AIDs pode ocorrer devido a precipitação de nitretos de cromo, pois pode-se iniciar um tipo de corrosão localizada ao redor destes precipitados (KAJIMURA, OGAWA e NAGANO, 1991; UME *et al.*, 1987).

A matriz ferrítica adjacente aos nitretos possui, aproximadamente, 3% menos cromo

que no restante da matriz (UME et al., 1987). Mas esta diferença tende a diminuir para velocidades de resfriamento menores durante a soldagem, pois a difusão do cromo na ferrita é facilitada. A priori, este pequeno empobrecimento em cromo não justifica totalmente a corrosão localizada gerada nestas regiões. Existem outros fenômenos que contribuem para que a corrosão localizada aconteça, tais como a corrosão galvânica entre a zona empobrecida e a matriz, o desarranjo interfacial nítreto-matriz ou os esforços internos (ATAMERT e KING, 1992).

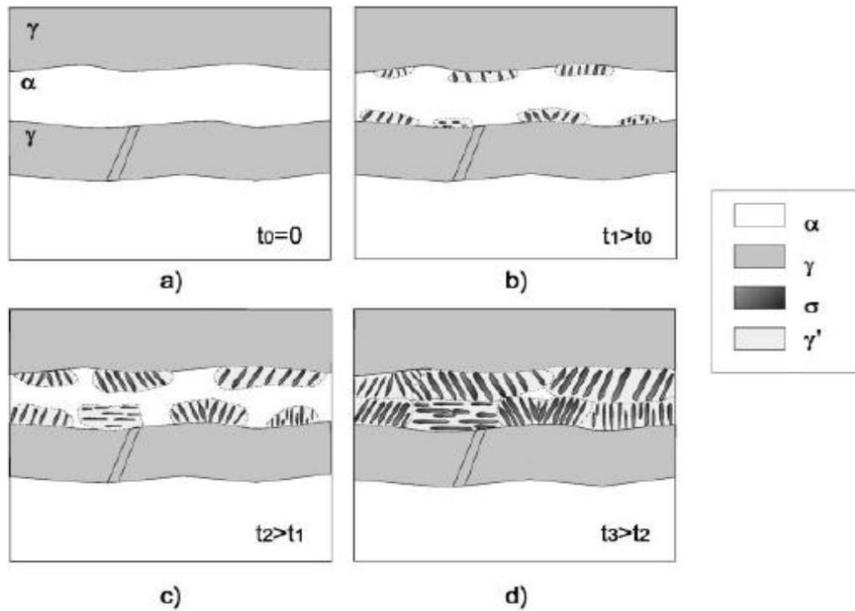
3.2.3.2 Fase σ (Sigma)

Geralmente encontra-se na faixa de temperatura de 600°C a 950°C, sua precipitação depende da composição química da liga. Nos AIDs, na faixa de temperatura de precipitação da fase sigma a ferrita é termodinamicamente metaestável (NILSSON, JONSSON e WILSON, 1994).

A ferrita possui também um teor mais elevado de elementos formadores de fase sigma, tais como Cr e Mo. Assim a decomposição da fase sigma acontece principalmente pela decomposição da ferrita. Esta decomposição ocorre geralmente através de uma reação eutetóide, formando sigma e austenita, a qual possui teores mais baixos dos elementos Cr e Mo.

A fase sigma inicia a nucleação na austenita e cresce para a ferrita como consequência do pequeno desarranjo atômico que gera a relação de orientação adotada entre a sigma e a austenita (SRUTT e LORIMER, 1986), como visto na figura 7.

Figura 7 - Diagrama esquemático da formação de fase sigma por decomposição eutetóide da fase ferrita



Fonte: PADILHA, PLAUT e RIOS (2007)

3.2.3.3 Fase χ (Chi)

A fase Chi (χ) apresenta características parecidas à fase σ , como a diminuição da tenacidade ao impacto e da resistência à corrosão. Sua formação se dá em temperaturas entre 700°C e 900°C. (POH, STORZ e GLOGOWSKY, 2007; ESCRIBA *et al.*, 2009).

3.2.3.4 Austenita Secundária (γ_2)

Durante o resfriamento a partir do campo ferrítico parte da ferrita transforma-se em austenita primária (γ_1), mas se este resfriamento for muito rápido, a formação de γ_1 pode ser prejudicada, se tornando uma microestrutura metaestável com elevados teores de ferrita. Desta forma a austenita secundária (γ_2) precipita a partir da ferrita, seja por um tratamento isotérmico ou por reaquecimento devido ao processo de soldagem.

Segundo Nilsson, Karlsson e Andersson (1994), no metal de solda de AID encontramos dois tipos de austenita secundária, sendo uma delas formada nas interfaces α/γ , na faixa de temperatura de 800°C a 900°C, a partir do crescimento

das partículas preexistentes de γ , porém com diferente composição química, e o outro tipo, na forma de finas partículas aciculares, formado no interior da ferrita, na faixa de temperatura de 800°C a 1000°C.

Segundo o autor, o processo de nucleação e crescimento desta austenita acicular mostra uma cinética de curva em “C”, que indica que a transformação é controlada por difusão. A nucleação intragranular ocorre nas discordâncias e inclusões (SOLOMON, 1983; ATAMERT e KING, 1991; RAMIREZ, BRANDI e LIPPOLD, 2000).

Estudos mostram que a formação de γ_2 na zona afetada pelo calor em soldas multipasse do AID SAF 2507 está intimamente relacionada com a dissolução dos precipitados de Cr_2N . Com o nitrogênio liberado da dissolução de Cr_2N na faixa de temperatura entre 1000°C e 1200°C, ele atua como elemento estabilizador da austenita, promovendo a formação de γ_2 (BRANDI, LIPPOLD e LIN, 1997; LIPPOLD e AL-RUMAIH, 1997). Por outro lado, outro estudo realizado com a mesma liga, submetida a tratamentos isotérmicos (700°C-900°C), mostrou a precipitação cooperativa de γ_2 e pequenas partículas equiaxiais (menores de 1 μm) de Cr_2N nas interfaces α/γ_1 . Estes nitretos exercem o efeito de ancoramento (*Zener pinning*) da interface α/γ_1 , quando do crescimento da γ , na forma de γ_2 (NILSSON e WILSON, 1993).

Estudos mostram que a austenita secundária é pobre em cromo e isenta de molibdênio, o que explica a sua severa corrosão seletiva (KOBAYASHI e WOLYNEC, 1999).

3.3 Corrosão Localizada

No geral, corrosão localizada está somente associada a ligas metálicas, e a explicação mais aceita para sua ocorrência está relacionado à precipitação de componentes da liga preferencialmente no contorno de grão. Devido a sua composição, aços inoxidáveis são extremamente susceptíveis a esse tipo de corrosão.

Corrosão intergranular nos aços inoxidáveis geralmente é resultado da sensibilização, termo usualmente empregado para descrever tratamentos térmicos

que podem tornar uma liga susceptível à corrosão intergranular (MAGRI e ALONSO, 1995).

Os carbonetos ricos em cromo nos contornos de grãos são os responsáveis por ocasionar a sensitização dos aços inoxidáveis. O crescimento destes carbonetos faz surgir nas suas adjacências uma zona empobrecida em cromo. Caso estes permaneçam na faixa de 550°C a 850°C por um determinado tempo, ficam susceptíveis ao ataque preferencial num meio corrosivo (oxidante) (SHREIR, 1996).

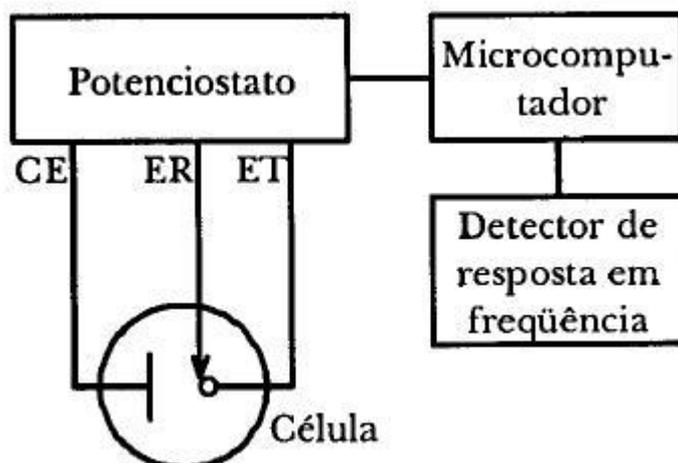
Os aços inoxidáveis quando submetidos a certa temperatura crítica, devido à diferença nas velocidades de difusão do cromo e do carbono na austenita, ocorre precipitação de carbonetos na região de contorno de grão, gerando uma deficiência em cromo nessas regiões. Como o cromo é o principal responsável pela formação da película protetora nos aços inoxidáveis, a depleção desse elemento na região de contorno de grãos leva à quebra do filme passivo, tornando esses aços mais susceptíveis à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão (SEDRIKS, 1996).

3.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica que fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução. Através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é possível realizar caracterização elétrica, permitindo estudar o comportamento geral de um sistema, mesmo que possua inúmeros processos inter-relacionados ocorrendo em velocidades diferentes (LASIA, 1999).

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na aplicação de uma tensão (ou corrente) variável (em frequência f) e medida da impedância V/I . O sistema eletroquímico é modelado como um conjunto capacitor/indutor/resistor e a variação de comportamento em função da frequência f revela os mecanismos eletroquímicos. Os resultados são apresentados através de dois tipos de gráficos. O primeiro, usualmente denominado gráfico de Nyquist, relaciona a parcela imaginária da impedância com a parcela real. O segundo, usualmente denominada gráfico de Bode, relaciona a parte real da impedância e o ângulo de fase com a frequência, em escalas logarítmicas (WOLYNEC, 2003). A figura 8 apresenta um arranjo experimental para ensaio de EIS.

Figura 8 - Arranjo experimental típico para medida de impedância em sistemas eletroquímicos



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

As medições são realizadas em uma célula eletroquímica composta por: eletrodo de referência, contra-eletrólito e eletrodo de trabalho e eletrólito (WOLYNEC, 2003).

Segundo Wolyneec (1996), a EIE possui uma série de vantagens em relação aos métodos, tais como:

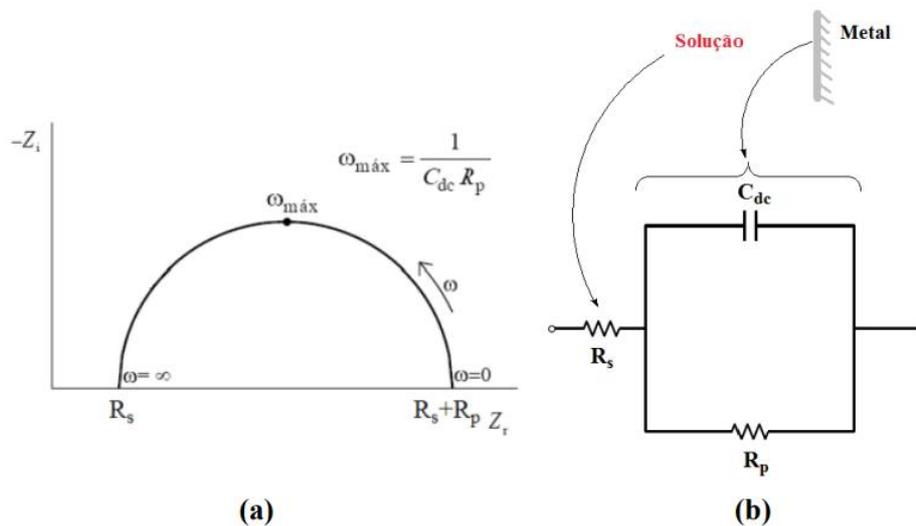
- Utiliza sinais de perturbação muito pequenos que não alteram as propriedades do eletrodo, não interferindo nas condições estacionárias;
- Possibilita o estudo de reações de corrosão e medidas de taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- Possibilita determinar em uma mesma medida a resistência ôhmica, a resistência à polarização e a capacitância da dupla camada.

3.4.1 Representações gráficas

Para visualizar melhor e analisar os dados dos experimentos, se utiliza as representações gráficas como Diagramas de Nyquist e diagramas de Bode, que são as mais utilizadas. Uma desvantagem da representação de Nyquist é que não é possível visualizar a dependência da frequência. Quando utilizamos o diagrama de Bode, é possível ver com mais clareza a funcionalidade no que diz respeito à frequência, onde a mesma é representada geralmente em uma escala logarítmica para mostrar o comportamento importante visto em baixas frequências. (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008; WOLYNEC, 2003).

O diagrama de Nyquist visto na figura 9, é composto com os valores experimentais das componentes $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$ de um sistema eletroquímico, num gráfico de $-Z_i$ em função de Z_r . Na Figura 9 podemos observar o diagrama de Nyquist (com grandezas associadas) correspondente a este circuito, onde R_s é a resistência da solução e R_p é a resistência à polarização e C_{dc} é a capacitância de dupla camada associada com a interface metal/solução e o circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução (MCCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2003).

Figura 9 - Representação do (a) Diagrama de Nyquist correspondente e (b) circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução.

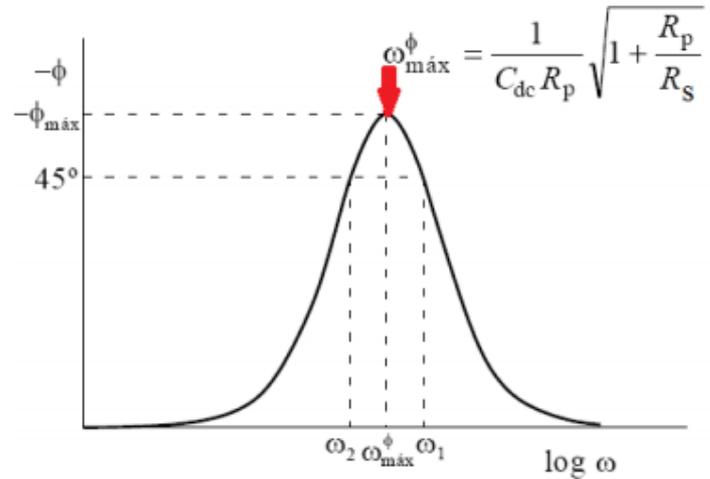


Fonte: Wolyneec (2003) e Mccafferty (2010).

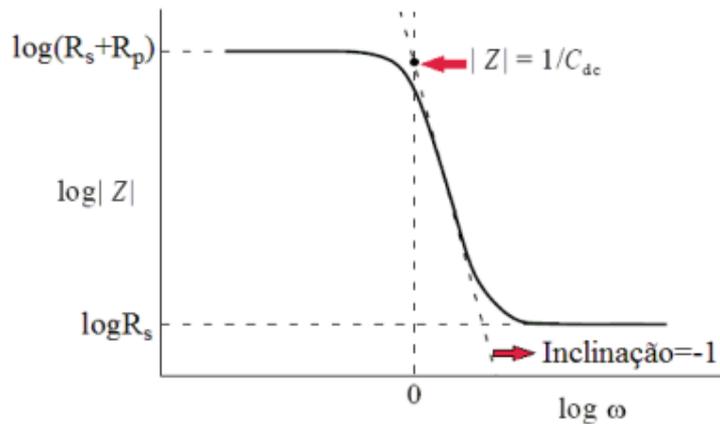
Deste modo, observa-se pela figura anterior que a impedância do sistema é dada pela resistência da solução (R_s) para altas frequências, e para frequências mais baixas a impedância é obtida pela soma das resistências da solução e de polarização ($R_s + R_p$) (WOLYNEC, 2003).

As representações de Bode são diagramas que utilizam ângulo de fase (ϕ) e o logaritmo do módulo de impedância ($|Z|$) em função do logaritmo da frequência (ω). A figura 10 a seguir apresenta os diagramas de Bode e grandezas associadas para o circuito da figura 3.4 (a) (WOLYNEC, 2003).

Figura 10 - Representações dos Diagramas de Bode (a) ângulo de fase versus logaritmo da frequência e (b) logaritmo do módulo de impedância ($|Z|$) versus logaritmo da frequência



(a)



(b)

Fonte: Wolyneec (2003).

3.4.2 Circuito Equivalente

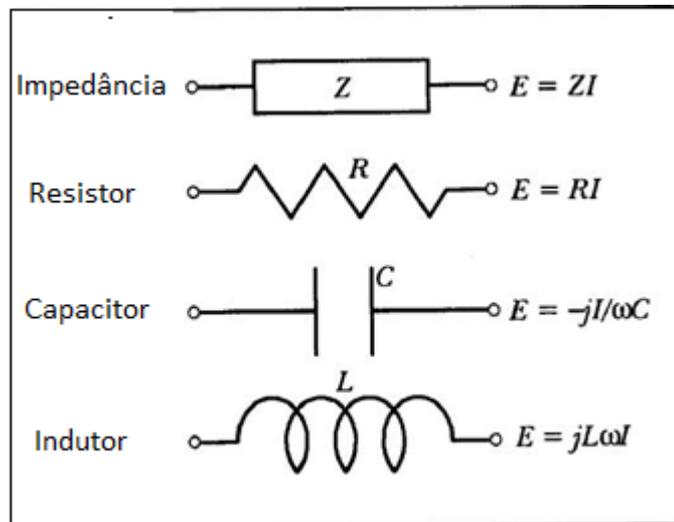
Segundo Wolyneec (2003), um dado processo físico possui uma razoável correlação com um elemento de circuito. Em um processo corrosivo ocorrem diversos processos físicos simultâneos, e seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos de circuito, basicamente elementos tais como resistor (R), capacitor (Qc) e indutor (L), que podem ser representativos dos processos reais. A correlação entre os processos físicos e os elementos de circuito podem ser visto na tabela 1 e a figura 11 a representação típica destes elementos.

Tabela 1 - Correlação entre processos físicos e os elementos de circuito elétrico.

Processo Físico	Elemento do Circuito
Transferência de Carga	Resistores R_c e R_p
Dupla camada Elétrica	Capacitor C_{dc}
Camada superficiais dielétricas (revestimentos orgânicos e óxidos)	Capacitor Q_c
Adsorção	Pseudocapacitor C_o e Resistor R_o
Transporte de massa	Pseudocapacitor C_w e Resistor R_w

Fonte: (adptado de WOLYNEC, 2003)

Figura 11 - Representação típica dos elementos com seus respectivos valores de impedância.



Fonte: (adaptada de WOLYNEC, 2003)

3.4.2.1 Elementos do Circuito

Resistor

- É um elemento linear e sua impedância não está condicionada à frequência;
- Sua impedância é uma resistência ôhmica;
- No diagrama de Nyquist aparece somente como um ponto sobre o eixo real (abscissa).

Capacitor

- Armazena energia em um campo elétrico, acumulando um deslocamento interno de carga elétrica;
- Armazena cargas iguais e opostas, tendo a carga total nula.

Indutor

- Armazena energia na forma de campo magnético.

Resistência do Eletrólito (R_{el})

- Resistência associada ao fluxo de corrente no eletrólito (condutor iônico);
- Depende da solução iônica (espessura e tipo da membrana), da concentração de íons, do tipo de íons e da temperatura.

Resistência de Transferência de Carga (R_{ct})

- Relacionada à densidade de corrente faradaica para transferência eletrônica e a concentração iônica dos reagentes e produtos na interface eletrodo-eletrólito em um determinado momento t ;
- Passagem de corrente elétrica através da interface eletrodo-eletrólito sempre leva a uma reação eletroquímica, onde reagentes se transformam em produtos (lei de Faraday).

Elemento de Fase Constante

- Gera um deslocamento de fase entre corrente e potência, condicional frequência;
- Útil para descrição da dupla camada elétrica de um eletrodo de camada irregular;
- Na célula real, temos a capacitância da dupla camada elétrica como um CPE e não como um capacitor.

Dupla Camada Elétrica

- Representa a interação na interface metal/solução

- Pode ser representada por um capacitor

Impedância de Warburg

- Controle parcial ou total do transporte de massa nos processos corrosivos em uma célula eletroquímica, quando por difusão;
- Caso especial de difusão linear semi-infinita.

3.4.2.2 Verificação da qualidade dos dados da EIS empregando-se as transformações K-K: linearidade, causalidade e estabilidade.

A análise de impedância possui um grande problema, que é a validação dos dados experimentais, no sentido de sua interpretação em termos de modelos lineares baseados em análogos elétricos. Mas como dito por Macdonald e Urquidí-Macdonald este problema pode ser solucionado usando as transformações de Kramers -Kronig (K-K) (ou de Bayard-Bode) (SILVA, 2013).

As transformações K-K são baseadas no teorema de Cauchy e, que define um sistema causal onde cada perturbação caracteriza uma única resposta correspondente. Então se um sistema eletroquímico pode ser representado por um análogo elétrico ele deve ser transformável via K-K., apesar de serem artifícios puramente matemáticos e não refletirem nenhuma característica física particular do sistema (SILVA, 2013).

Ao analisar os sistemas eletroquímicos além da linearidade vemos que a causalidade e a estabilidade são, as condições de maior interesse verificadas pelas transformações K-K.

A estabilidade implica que o sistema perturbado relaxe ao seu estado original após a remoção da perturbação e a causalidade demanda que a resposta não pode preceder a perturbação. Para aplicar o teste K-K em estudos de EIS pode-se utilizar software que combinará elementos passivos com comportamento linear, onde o número de elementos está relacionado com o número de pontos experimentais. Com esse circuito sempre linear, um bom ajuste deste circuito aos dados experimentais resulta na satisfação das condições de linearidade, reciprocidade e causalidade (SILVA, 2013).

Pode-se verificar a qualidade dos dados experimentais observando chi-quadrado (χ^2) onde na maioria dos casos valores de $\chi^2 < 10^{-3}$ são indicativos de um bom ajuste, concluindo que existe uma representatividade física do modelo empregado, frente ao sistema sob investigação, pode-se dizer que o mesmo descreve com grande precisão o sistema investigado (SILVA, 2013).

3.4.3 Aplicações da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é muito útil para estudantes e profissionais nas áreas físico-química, física, ou ciências dos materiais, que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e dielétricos) e dispositivos eletrônicos.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica muito utilizada no estudo de corrosão, capaz de caracterizar desde sistemas simples e homogêneos a sistemas multifásicos (SHIH e MANSFELD, 1989).

As técnicas eletroquímicas geralmente apresentam uma resposta relativamente rápida e são livres de dificuldades associadas com os testes de perda de massa, como longos períodos de testes e grandes quantidades de amostras. Os métodos eletroquímicos têm sido empregados para monitoramento de dispersões coloidais não aquosas, óleos lubrificantes, polímeros, petróleo e derivados (LVOVICH, SMIECHOWSKI, 2006; SHEU, MULLINS, 2004; SJOBLOM *et al.*, 2009, ARUTUNOW e DAROWICKI 2008).

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é muito adequada para monitorar a situação da degradação de metais revestidos com polímeros na exposição atmosférica e para meios aquosos agressivos. Medições de EIE tornaram possível monitorar a absorção do eletrólito aquoso circundante na tinta e simultaneamente determinar a extensão da quebra da tinta, sendo possível classificar em termos da eficácia de suas propriedades anticorrosivas (FERRAZ, CAVALCANTI e DI SARLI, 1995; AMIRUDIN e THIENY, 1995)

4 METODOLOGIA E ESENVOLVIMENTO

4.1 Material

O presente trabalho apresenta o estudo do aço inoxidável duplex UNS S39209, conhecido também como ER 2209 ou AWS A-5.9/A5.9M. Este aço foi utilizado como metal de adição por meio de soldagem TIG em chapas de aço ASTM A36. As tabelas 2 e 3 apresentam as composições químicas do metal de adição e do metal base respectivamente, fornecidas pelos fabricantes.

Tabela 2 - Composição do metal de adição aço inoxidável UNS S39209 (%)

	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	N	Cu	PREN
AWS ER2209	0,01	22,7	8,5	3,0	1,4	0,4	0,01	0,001	0,15	0,06	35

Tabela 3 - Composição química do metal base (%)

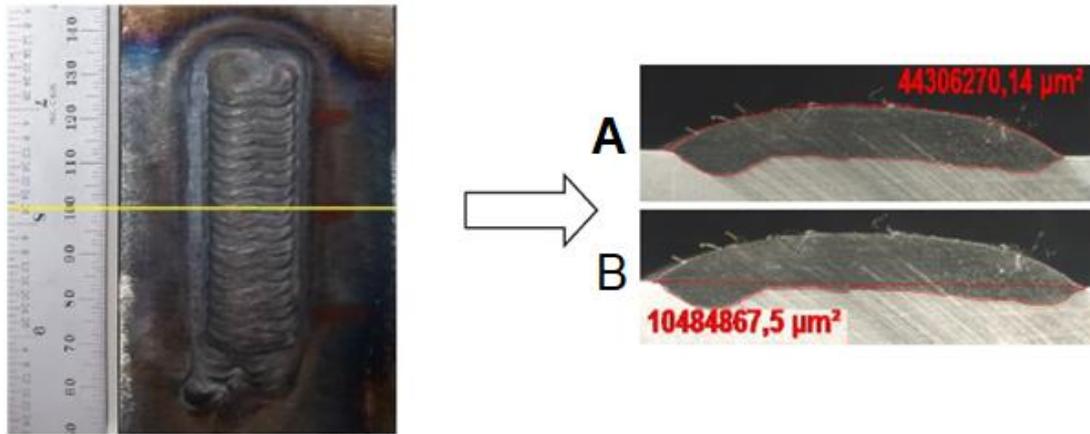
	C	Fe	Ni	Cr	Al	Mn	Si
ASTM A36	0,23	Bal.	0,02	0,02	0,03	0,67	0,09

Este estudo é continuação do trabalho desenvolvido por Canal (2017), que investigou efeitos da taxa de varredura e da concentração do depassivador HCl na relação entre correntes de ativação e reativação, quantificando a resistência à corrosão e a solução ótima em amostras de aço inoxidável duplex UNS S39209 depositado por soldagem TIG em metal base aço ASTM A36.

O processo de soldagem foi realizado por Lima e Corteletti (2015) no Laboratório de Soldagem do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo. Foi utilizado arame com diâmetro de 1,20 mm, chapas de aço carbono com dimensões de 200 X 63 X 9,5 mm e argônio puro (99,99%) como gás de proteção. As amostras utilizadas foram retiradas do cordão de solda e usinadas no topo, para obter uma altura de reforço igual em todas as amostras e eliminar o problema de uma possível diferença de composição química com a variação da altura do reforço, possuem aproximadamente 20x 15 mm e 1,5 mm de altura.

A Figura 12 a seguir, mostra de forma esquemática como as amostras foram recebidas para a realização de ensaios de corrosão e caracterização microestrutural e como foi obtida as áreas para o cálculo da diluição geométrica por Lima e Corteletti (2015).

Figura 12 – Esquemático mostrando o corte da chapa que originou a amostra



Fonte: Adaptado de Lima e Corteletti (2015).

A equação 2 apresenta como foi calculado a diluição das amostras. Sendo a letra D a diluição das amostras, a letra A área total (área fundida) e a letra B a área penetrada no metal base.

$$D = \frac{B}{A} \quad (2)$$

A seguir a tabela 4 com a diluição de cada amostra utilizada neste trabalho, que tem origem em Canal (2017).

Tabela 4 – Diluição geométrica

Amostra	Diluição geométrica
D5	4,8
D14	14,14
D23	23,66

Fonte: Canal (2017).

A nomenclatura utiliza a letra "D" para representar diluição, seguida do número mais próximo do seu real valor de diluição.

A Tabela 5 mostra os parâmetros que foram utilizados em cada uma das amostras.

Tabela 5 - Parâmetros de soldagem das amostras.

Amostra	D5	D14	D23
Corrente (A)	280	280	300
Velocidade de soldagem (cm/min)	8	8	8
Velocidade de alimentação do (cm/min)	3	2	2

Fonte: Canal (2017).

A equação 3 a seguir apresenta como foi calculado a energia de soldagem. Sendo a corrente representada por I , a voltagem por V , a velocidade de soldagem por v e o rendimento é η .

$$\text{Energia de soldagem} = \frac{I * V}{v} * \eta \quad (3)$$

Na tabela 6 estão os resultados do cálculo para cada amostra. Foi considerado nos cálculos uma tensão média de 20 V e um rendimento de 65% no processo de soldagem Tig.

Tabela 6 – Energia de soldagem

Amostra	D5	D14	D23
Energia de soldagem (KJ)	25,2	25,2	27

Fonte: autoria própria

4.2 Preparação para Ensaios Eletroquímicos (EIE)

As amostras foram lixadas com lixas #80, #180, #220, #320 e #600, em seguida lavadas com água destilada, borrifadas com álcool e secas com ar quente. Antes de cada ensaio os equipamentos foram lavados com água destilada e secos.

Os ensaios de impedância eletroquímica (EIS) foram realizados no laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo, utilizando o potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N.

Componentes do ensaio:

- Potenciostato: dispositivo eletrônico que controla a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência presentes em uma célula eletroquímica

- Eletrodo de trabalho: amostra a ser estudada apresentada na Figura 13

Figura 13: Amostra



Fonte: Autoria própria

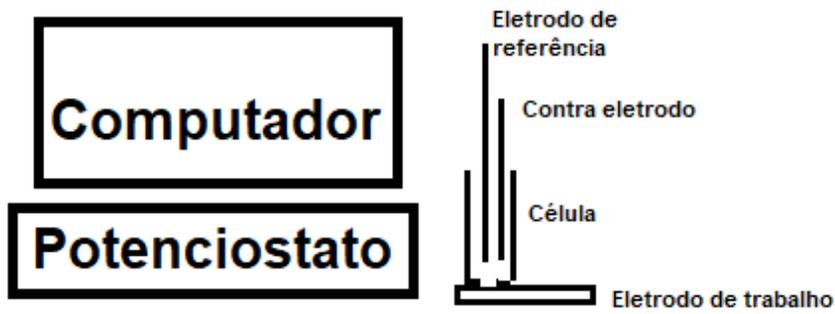
- Eletrodo de referência: Eletrodo de Calomelano Saturado. Fornece um potencial elétrico fixo e definido, usado como o parâmetro principal para comparação com o eletrodo de trabalho
- Contra eletrodo (Eletrodo de platina): Atuam como fontes ou depósito de elétrons transferidos do sistema.
- Eletrólito: solução 33% H_2SO_4 + 0,5% HCl

Dentro da célula foram posicionados eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de Calomelano Saturado e um contra eletrodo de platina, submersos em um eletrólito (solução ácida).

Os ensaios foram realizados em célula eletroquímica utilizando 20ml de solução por ensaio (descartada após cada ensaio).

A Figura 14 apresenta a disposição do sistema de ensaio.

Figura 14 - Esquema do Potenciostato e célula eletroquímica



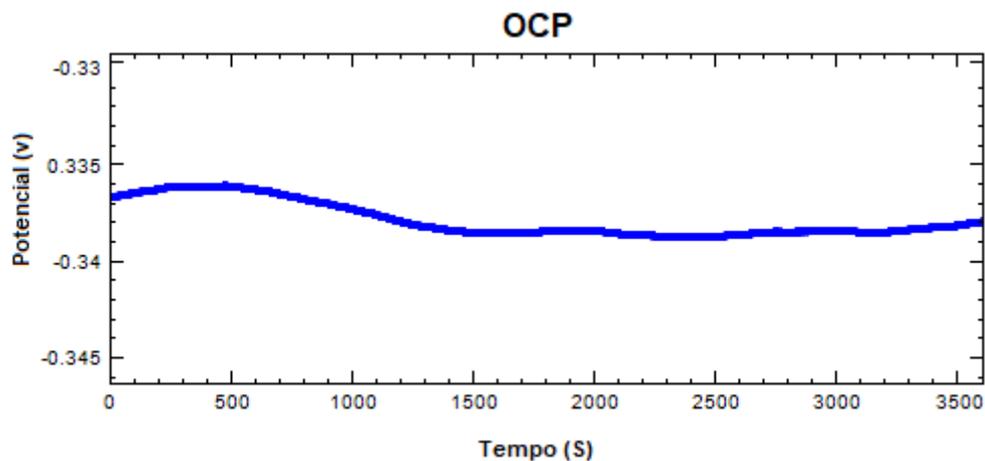
Fonte: Autoria própria

O potenciostato aplica uma diferença de potencial elétrico no eletrodo de trabalho (WE) em relação ao eletrodo de referência (RE). O equipamento mede uma resposta que é uma corrente elétrica que circula através da célula eletroquímica, entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo (eletrodo de platina).

A solução utilizada nos ensaios eletroquímicos, foi a 33% H_2SO_4 + 0,5% HCl, solução otimizada encontrada por Canal (2017), tendo temperatura de 25°C com variação de 1°C para mais ou menos.

Antes de realizar o ensaio, todos os equipamentos são devidamente conectados ao computador e a amostra junto aos eletrodos ficam submersos na solução por 30 minutos, com os equipamentos apenas fazendo medições, sem aplicar tensão ou corrente. Este tempo foi estipulado de acordo com testes anteriores, como mostrado no Gráfico 1. Que é tempo necessário para que a reação se estabilize, sendo o último valor medido utilizado como potencial de corrosão, ou OCP (Open Circuit Potential – Potencial de circuito aberto).

Gráfico 1- OCP (potencial de Circuito aberto)



Fonte: autoria própria.

Após 30 minutos o ensaio de impedância eletroquímica tem início no potencial de OCP. Os parâmetros utilizados no ensaio de impedância eletroquímica foram perturbações na ordem de $\pm 10\text{mV}$ variando a frequência de 100Khz até 10mhz e 10 pontos por década variando no potencial.

Cada amostra foi ensaiada 3 vezes para que pudesse garantir repetitividade e a após cada ensaio a área da amostra era medida com um paquímetro.

Os resultados dos ensaios foram analisados usando o software NOVA 1.8 e comparados com simulação feita no mesmo software.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo será dividido em três partes. Na primeira serão tratados os resultados referentes à caracterização e na segunda serão tratados os resultados dos ensaios eletroquímicos. Finalizando, na terceira parte (Correção pela fração de ferrita/austenita) será proposto o ajuste do modelo.

5.1 Caracterização do Material Depositado

Inicialmente foram feitas medições da fração volumétrica de ferrita e austenita utilizando o Software SVRNA. Para realizar as medições, foram feitas imagens com o auxílio do microscópio ótico Nikon Eclipse MA200. Os resultados são apresentados na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7 - Fração volumétrica de Austenita

Amostra	% Austenita	Desvio Padrão
D5	42,04	8,3
D14	53,83	6,65
D23	68,74	6,79

Fonte: Autoria própria

Os resultados encontrados nas medições do balanço volumétrico que estão apresentados na Tabela 7, estão de acordo com o encontrado por Canal (2017). As amostras D23 e D5 foram as que apresentaram maior e menor fração de austenita, respectivamente.

A tabela 8 apresenta os parâmetros de cada amostra.

Tabela 8 – Parâmetros das amostras

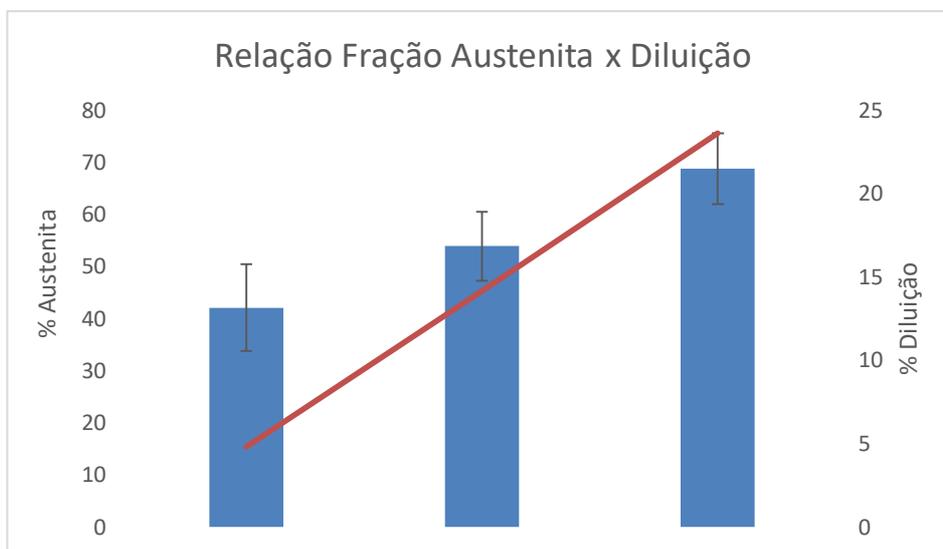
Amostra	D5	D14	D23
Corrente (A)	280	280	300
Velocidade de soldagem (cm/min)	8	8	8
Velocidade de alimentação do (cm/min)	3	2	2
Energia de soldagem (KJ)	25,2	25,2	27
Diluição (%)	4,8	14,14	23,66

Fonte: autoria própria

Percebe-se pela tabela 8 que a energia de soldagem fornecida para as amostras D5 e D14 são iguais (25,2 KJ), porém os valores obtidos de diluição são diferentes. Isto se deve a diferença nas velocidades de alimentação do arame. Como a amostra D5 possui velocidade de alimentação superior a D14, tem-se uma mesma energia para fundir maior quantidade de arame. Isto justifica a amostra D5 possuir diluição menor que amostra D14, com mesma energia de soldagem.

Pode-se verificar que com o aumento do aporte térmico (energia de soldagem), e consequentemente, da diluição, apresentado no Gráfico 2 a seguir, houve aumentos importantes nas frações de austenita. Mesmo estando dentro das proporções aceitáveis encontradas na literatura, de 30 a 70% de ferrita (GUNN, 1997), o estudo teve prosseguimento para investigar a variação da resistência à corrosão.

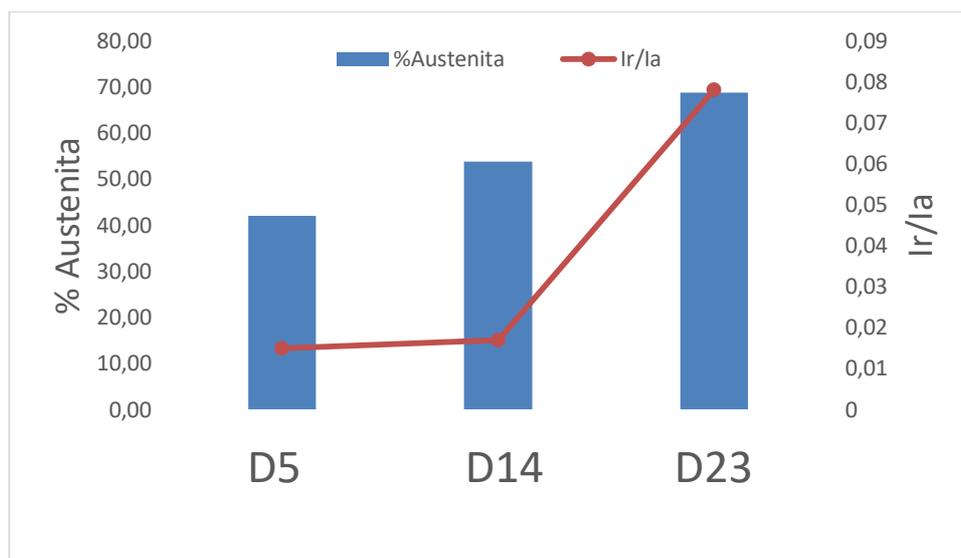
Gráfico 2- Relação Fração de austenita x Diluição.



Fonte: autoria própria.

No Gráfico 2, apesar da diluição da amostra D14 ser mais que o dobro da diluição da D5, sua fração volumétrica não aumentou na mesma proporção. Já a amostra D23 teve diluição 40% maior que a D14, porém teve sua fração de austenita aumentada em 21,7%. Já no Gráfico 3 podemos ver a relação da fração de austenita com Ir/Ia.

Gráfico 3 - Relação entre teor de austenita e Ir/Ia



Fonte: Autoria Própria

Pelo Gráfico 3, podemos observar que o aumento da fração de austenita acompanhou o aumento de Ir/Ia encontrado por Canal (2017).

Fonseca (2016) constatou que com aporte térmico elevado, a velocidade de resfriamento da junta soldada é menor, também encontrado por Pereira (2009), que soldou (SAF 2205) e super duplex (SAF 2507), resultando em um favorecimento da precipitação de austenita, de fases intermetálicas e o crescimento do grão, como a amostra D23. Já a amostra D5 teve um aporte térmico baixo e resultou em uma velocidade de resfriamento elevada, consequentemente, a precipitação de austenita é dificultada e uma fração elevada de ferrita poderá ser formada.

5.2 Análise dos ensaios de Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

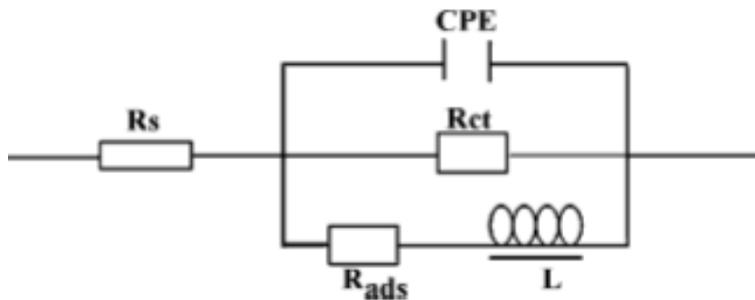
Os ensaios foram realizados com o objetivo de verificar a influência provocada nas amostras devido às diluições diferentes após a soldagem. Para todos os ensaios utilizou-se a solução de 33% H_2SO_4 mais 0,5% de HCl, que segundo Canal (2017), esta solução foi ótima para mostrar resultados nos ensaios de DL-EPR. Os ensaios foram realizados no potencial de circuito aberto (OCP), que foi encontrado após 30 minutos na solução.

Foi utilizado um modelo de circuito eletroquímico equivalente para análise dos resultados experimentais das três amostras de diluições diferentes. Este modelo foi sugerido por Gao et al. (2009), que modelou o circuito para amostras do aço

inoxidável duplex UNS S32101 tratadas termicamente a 700°C de 0,5 a 100 horas, na solução 0,5M H₂SO₄ +0,01M KSCN. Este circuito também foi utilizado com sucesso por Faria (2015).

No Circuito apresentado na Figura 15, tem-se a resistência da solução R_s , CPE o elemento de fase constante, R_{ct} é a resistência de transferência de carga, R_{ads} é a resistência de adsorção e L é a indutância.

Figura 15 - Modelo do circuito elétrico R (QR(RL))



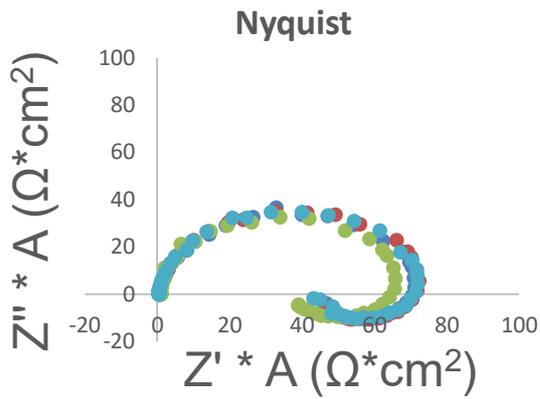
Fonte: (GAO *et al.*, 2009)

Este circuito foi utilizado para simular os gráficos de Nyquist, Bode módulo e Bode fase para os ensaios de EIE no OCP, para as amostras D5, D14 e D23. O circuito também serviu como fonte de dados para a investigação.

5.3 Ensaios de Impedância

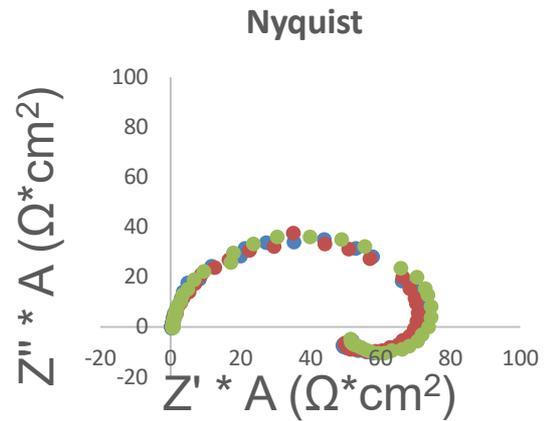
A seguir, os gráficos 4,5 e 6 apresentam as repetições dos ensaios realizados para cada amostra. Pode-se observar que os ensaios tiveram uma boa repetibilidade, o que aumenta o grau de reprodutividade dos resultados.

Gráfico 4 - Ensaio da amostra D5



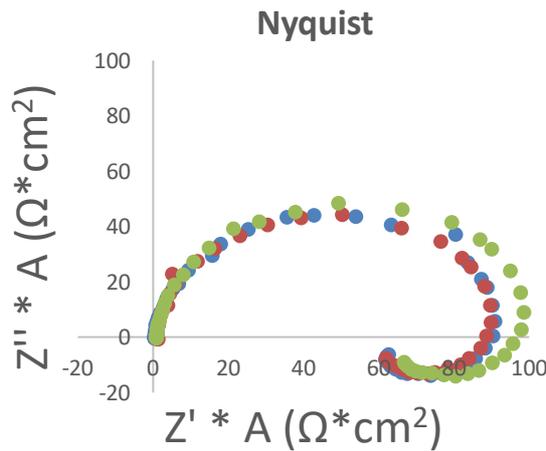
Fonte: Autoria Própria

Gráfico 5 - Ensaio da amostra D14



Fonte: Autoria Própria

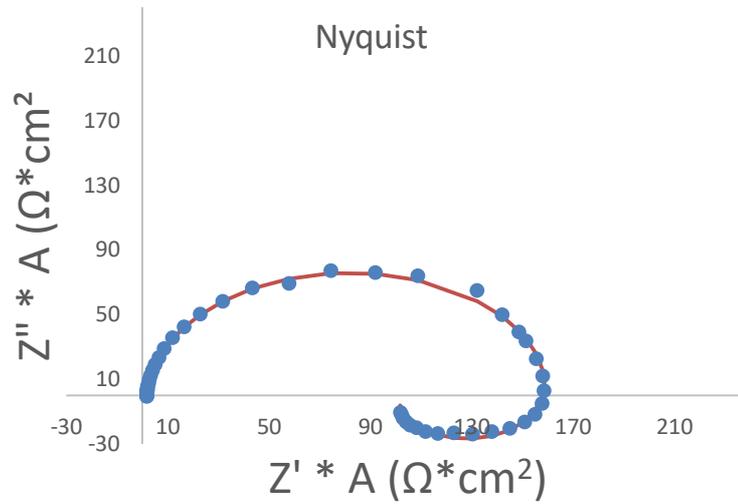
Gráfico 6 - Ensaio da amostra D23



Fonte: Autoria Própria

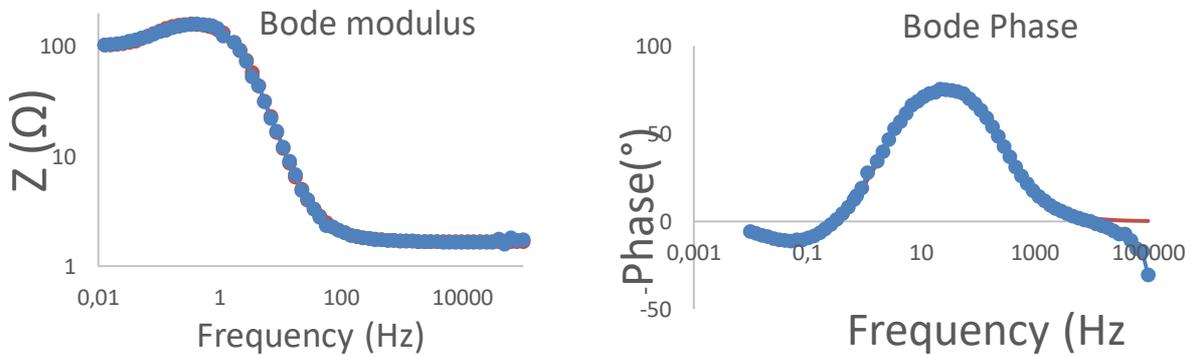
Nas curvas de Nyquist apresentadas a seguir nos gráficos 7, 9 e 11, podemos concluir que o mecanismo de corrosão foi o mesmo para as três amostras, pois as curvas estão similares. Todas possuem, na alta frequência, um semicírculo capacitivo um pouco achatado, e na baixa frequência, um semicírculo na parte negativa da impedância imaginária. Nos gráficos 8,10 e 12 os gráficos de Bode.

Gráfico 7 - Curvas Nyquist (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D5.



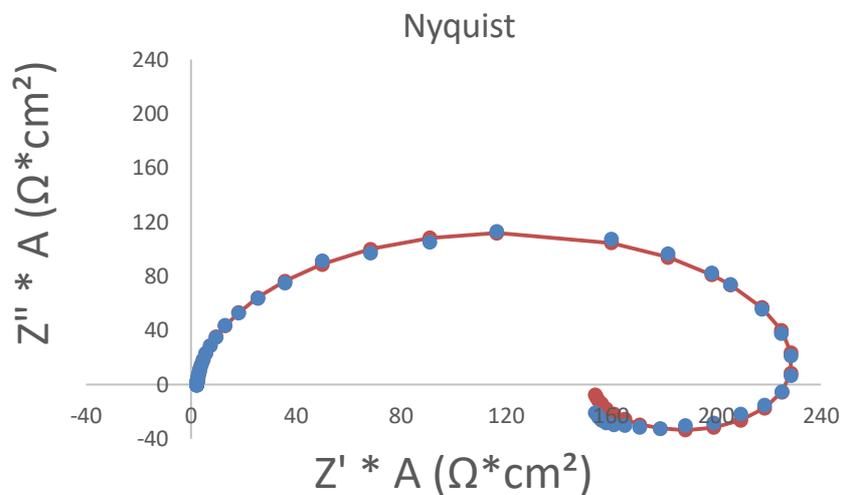
Fonte: autoria própria

Gráfico 8 - Curvas Bode modulo e Bode fase (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D5.



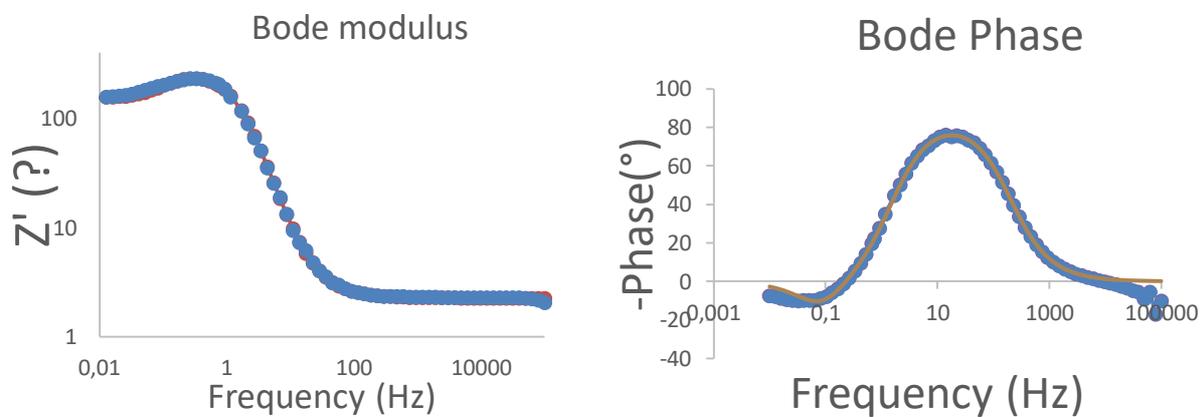
Fonte: autoria própria

Gráfico 9 - Curvas Nyquist (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D14.



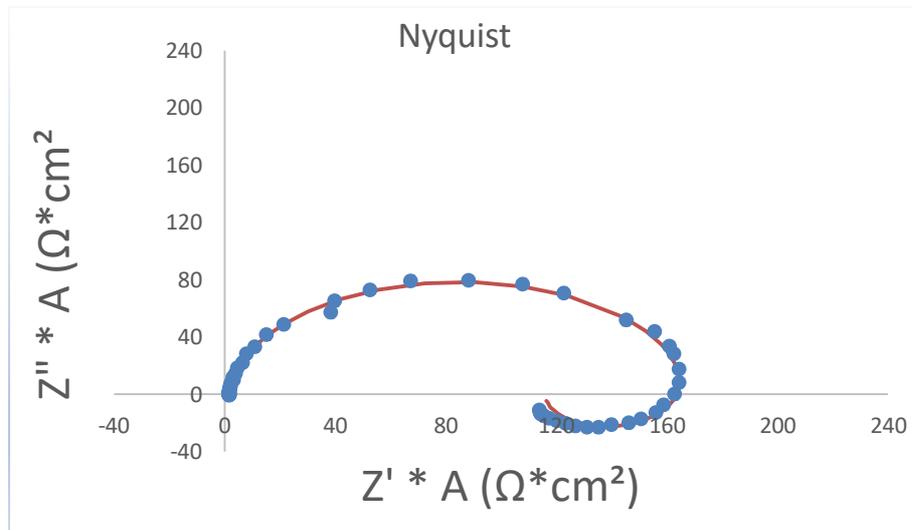
Fonte: Autoria própria.

Gráfico 10 - Curvas Bode modulo e Bode fase (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D14.



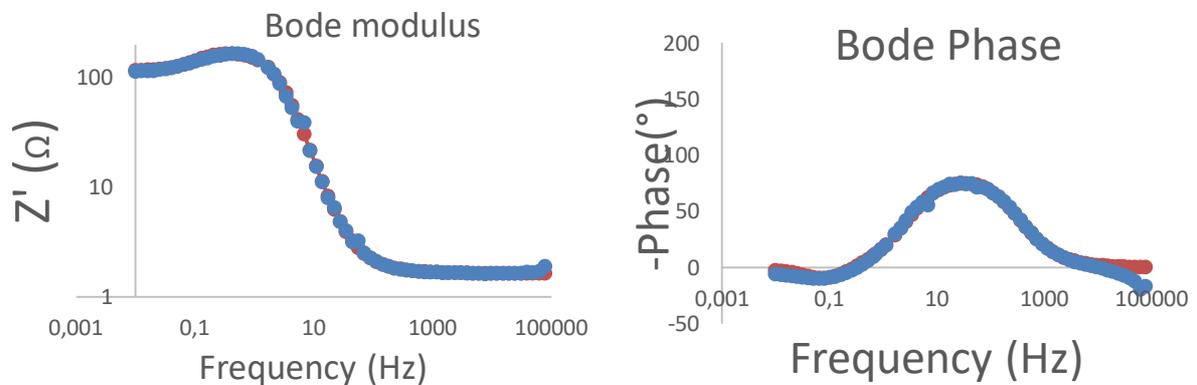
Fonte: autoria própria

Gráfico 11 - Curvas Nyquist (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D23.



Fonte: autoria própria

Gráfico 12 - Curvas Bode fase e Bode modulo (pontos) com suas respectivas simulações (linhas) feitas pelo circuito para a amostra D23.

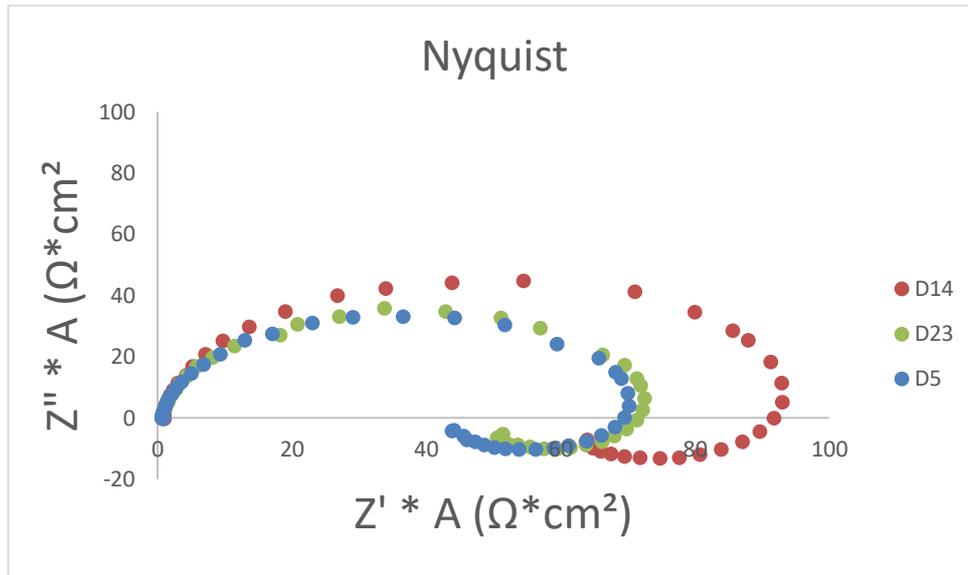


Fonte: autoria própria

Os gráficos 7 a 12 apresentados estão corrigidos pelas suas respectivas áreas, afim de compensar a diferença das áreas expostas do eletrodo de trabalho durante cada amostra em cada ensaio e poder comparar com os resultados da simulação.

Ao analisarmos as curvas de Nyquist, podemos observar que o diagrama de cada amostra possui um diâmetro diferente, isto se deve a variação da fração de austenita e da formação de fases deletérias (GAO *et al.*, 2009). No Gráfico 13, podemos ver as três curvas sobrepostas e comparar seus arcos capacitivos.

Gráfico 13 - Curvas Nyquist comparativas.



Fonte: autoria própria.

Pelo Gráfico 13 podemos ver que a amostra D14 obteve o maior diâmetro, significando que apresentou a maior resistência à corrosão (Leiva-Garcia *et al.*, 2015). Já as amostras D5 e D23 no Gráfico 13 apresentaram diâmetros similares, consequentemente possuem resistência à corrosão similar. Estes resultados não estão de acordo com o encontrado por Canal (2017), que por meio de ensaio DL-EPR encontrou que a amostra D5, que possui menor diluição e menor sensibilização, apresentou maior resistência à corrosão intergranular. Além disso, não estão coerentes com as frações de austenitas apresentadas no início deste capítulo onde a D23 apresentou a menor quantidade de ferrita.

No diagrama de Nyquist o semicírculo indutivo de baixa frequência está associado diretamente à adsorção de compostos químicos intermediários na superfície do eletrodo de trabalho (GAO *et al.*, 2009). Assim, é produzido um campo magnético no eletrodo, que está associado a um indutor (HARRINGTON e DRIESSCHE, 2011).

Existe uma relação entre o semicírculo capacitivo de alta frequência e a capacitância da dupla camada elétrica (SANTOS, 2007). A capacitância da dupla

camada pode ser representada por um elemento de fase constante (CPE), que é um componente que descreve capacitâncias não ideais, que normalmente estão relacionadas com superfícies heterogêneas (LEBRINI *et al.*, 2011). Já o diâmetro do arco está relacionado a resistência à transferência de carga (R_{ct}). (GAO *et al.*, 2009).

A equação 4 a seguir é da impedância do elemento de fase constante (CPE):

$$Z_{cpe} = \frac{1}{Y_o(j\omega)^n} \quad (4)$$

Onde, ω é a frequência angular (rad/s) e Y_o a magnitude da admitância ($1/(\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^\alpha)$).

Observa-se da equação 4 que, quando ocorre um aumento de Y_o , aumenta o transporte de íons através da dupla camada. Assim um material apresentará menor resistência à corrosão seletiva quando possui elevada capacitância somado ao baixo R_{ct} . Assim, quando se formam zonas deplegadas em molibdênio e Cromo, acabam por melhorar o transporte de íons, reduzindo a resistência à corrosão.

A seguir, a tabela 9 apresenta os parâmetros com os valores médios e seus desvios padrão para os resultados de impedância, baseados no circuito equivalente R (QR (RL)) proposto por Gao *et al.* (2009).

Tabela 9 - Parâmetros obtidos a partir do circuito simulado

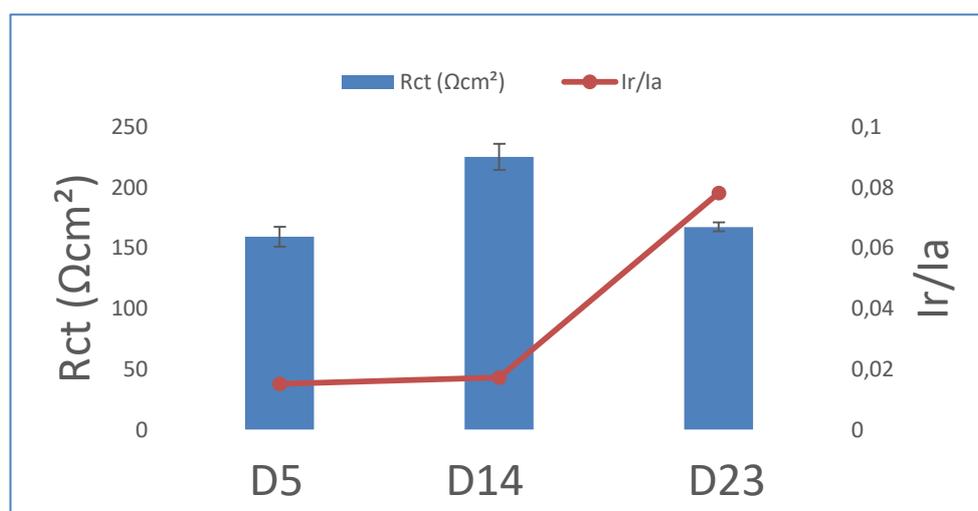
AMOSTRA	D5		D14		D23	
	Media	Desvio padrao	Média	Devio padrão	Média	Desvio padrão
$R_{el} (\Omega\text{cm}^2)$	1,43	0,38	1,9	0,62	1,48	0,22
$C_{pe} Y_o (\mu\Omega^{-1}\text{s}^{-n}\text{cm}^{-2})$	408	118	399	76	336	33
N	0,963	0,015	0,967	0,003	0,956	0,005
$R_{ct} (\Omega\text{cm}^2)$	159	8	225	11	167	3,51
$Y_o * R_{ct}$	64324	16093	90291	20462	56171	5768
$L (\text{kHcm}^2)$	691	73	1015	54	776	47
$R_{ads} (\text{k}\Omega\text{cm}^2)$	256	35	403	13	298	54
$L * R_{ads}$	177997	39554	1608715	2102165	277080	15874
Área (cm^2)	0,45	0,007	0,43	0,005	0,44	0,012

Fonte : Autoria própria.

Ao avaliarmos a tabela 9, podemos observar que apesar de pouco, a área de cada amostra variou, mas os resultados apresentados foram corrigidos de acordo com as áreas expostas de cada eletrodo de trabalho.

Nos gráficos 14 a 19 a seguir, podemos analisar os parâmetros do circuito equivalente R(QR(RL)) utilizado para simular a impedância das três amostras comparados com os resultados de DL-EPR obtidos por Canal 2017.

Gráfico 14 - Rct das amostras x Ir/Ir



Fonte: autoria própria.

Ao observarmos os valores da resistência à transferência de carga das amostras do gráfico 14, vemos que D14 ($225 \Omega\text{cm}^2$) possui o maior valor, sendo quase 25,7% maior que a de D23 ($167 \Omega\text{cm}^2$), mostrando que também possui a maior resistência à corrosão localizada. D5 ($159 \Omega\text{cm}^2$) ficou abaixo de todas, porém semelhante à D23 e dentro da margem de erro.

A seguir os gráficos 15 e 16 apresentam os parâmetros R_{ads} e Indutância.

Gráfico 15 - L x I_r/I_a

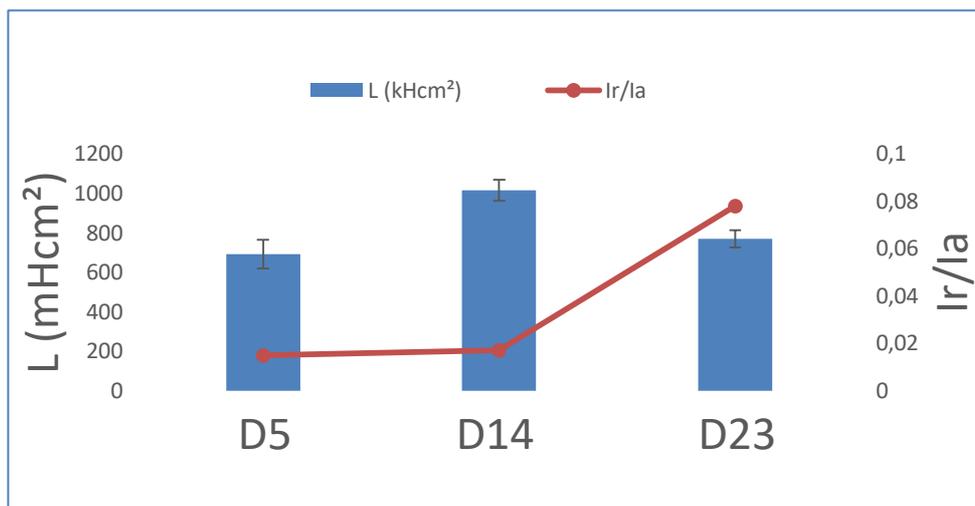
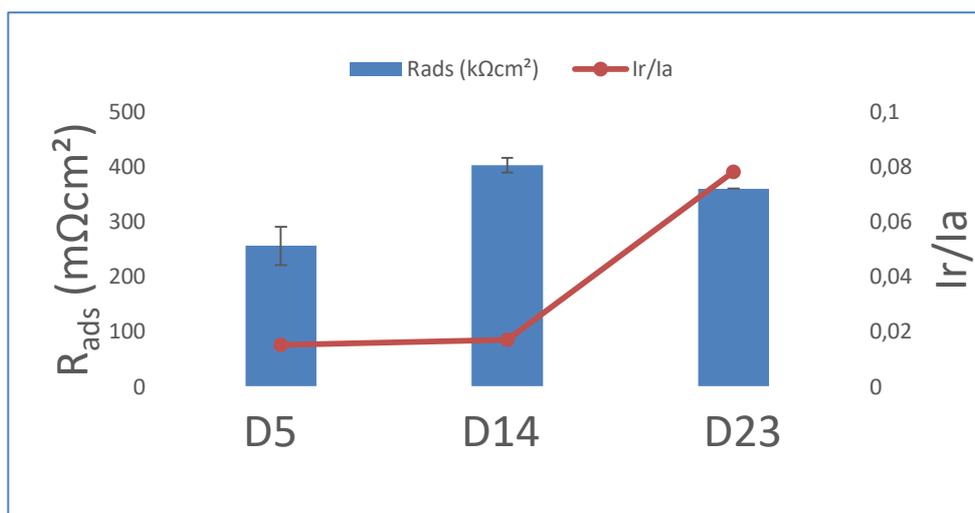


Gráfico 16 - R_{ads} x I_r/I_a

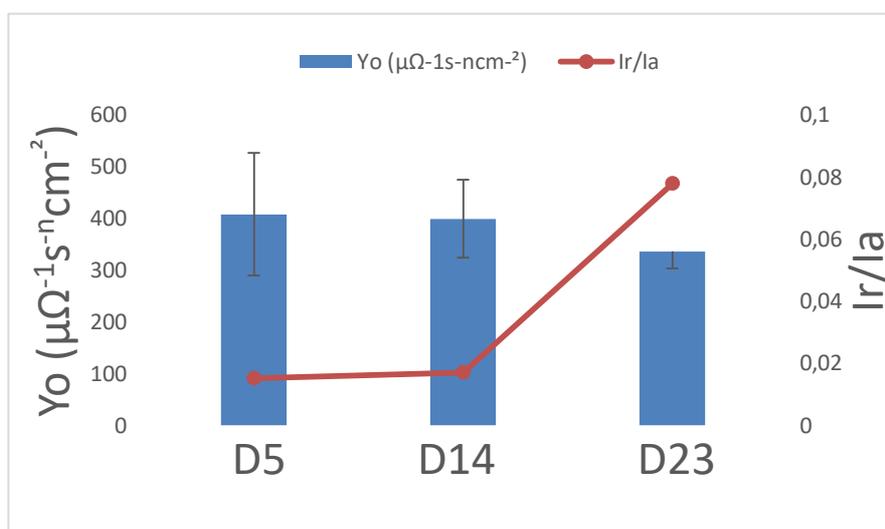


Fonte: autoria própria.

Analisando os gráficos 14 ,15 e 16 referentes à R_{ct} , R_{ads} e Indutância, pode ser observado que estão condizentes, com a amostra D14 possuindo os maiores valores, apresentando a maior resistência à corrosão localizada. De acordo com Gao *et al.* (2009), quanto mais nobre o material, maiores serão os valores do R_{ct} , R_{ads} e da indutância, e observou-se, ainda, que estas variáveis diminuem com o aumento do grau de sensibilização.

O Gráfico 17 a seguir apresenta o parâmetro Y_o .

Gráfico 17 - Y_o x I_r/I_a



Fonte: autoria própria.

Avaliando o parâmetro Y_o , apresentado no Gráfico 17, percebemos que a amostra D5 apresentou o maior valor $408 \mu\Omega^{-1}s^{-n}cm^{-2}$ (desvio padrão $118 \mu\Omega^{-1}s^{-n}cm^{-2}$), o que indicaria que a quantidade de íons transportados através da dupla camada foi maior, tendo menor resistência à corrosão segundo Gao *et al.* (2009). No entanto, a amostra D14 que anteriormente apresentou valores superiores, indicando maior resistência à corrosão, obteve Y_o de $399 \mu\Omega^{-1}s^{-n}cm^{-2}$ (desvio padrão $76 \mu\Omega^{-1}s^{-n}cm^{-2}$), não sendo possível dizer qual foi maior, devido aos seus desvios. Já a amostra D23 apresentou um Y_o igual a 82% da amostra D5, com desvio padrão de $33 \mu\Omega^{-1}s^{-n}cm^{-2}$, mas não condizente pois não possui maior resistência à corrosão.

Os parâmetros das simulações estão de acordo com os apresentados graficamente por Nyquist, exceto Y_o . Mas, de acordo com Arutunow e Darowicki (2008), não se devem analisar separadamente os parâmetros Y_o , R_{ct} , R_{ads} e L

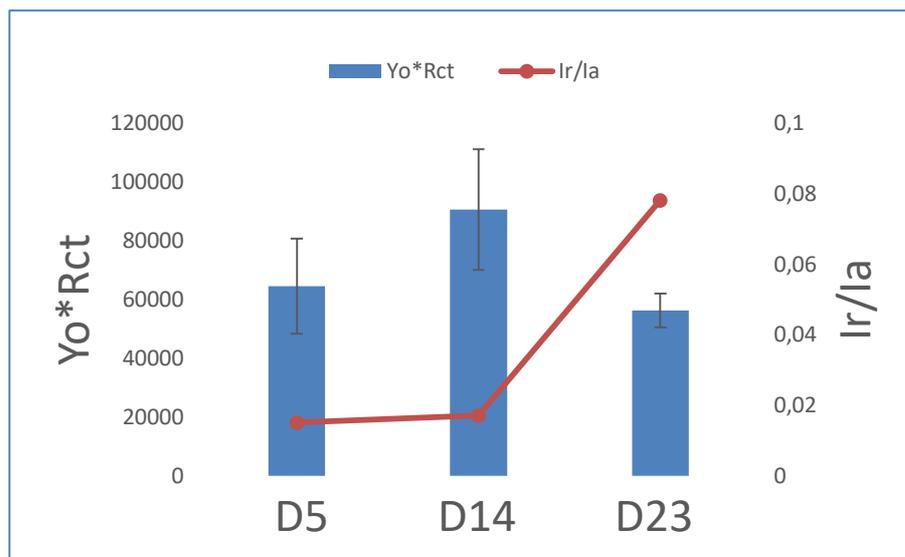
para avaliar a taxa de dissolução, pois estão relacionados com a área atacada no contorno de grão.

No trabalho de Arutunow e Darowickl (2008) foi estudado o processo de dissolução durante a corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 304, em solução de $0.5\text{MSO}_4^{2-} + 0,01\text{MKSCN}$. Utilizou-se ensaios de EIE com perturbações nas freqüências entre 20KHz e 7Hz, com 5 pontos por década em amostras tratadas térmicamente durante 36 horas a 675°C . Estes ensaios possibilitaram obter informações sobre o grau de sensitização.

Como proposta para corrigir este problema, Arutunow e Darowicki (2008) representaram a constante de tempo da reação de transferência de carga e a constante de tempo do processo de adsorção do intermediário como Y_o multiplicado por R_{ct} e outro como R_{ads} multiplicado por L , respectivamente. Já Gao *et al.* (2009) mostrou que os valores destes produtos são inversamente proporcionais aos graus de sensitização.

A seguir os gráficos 18 que apresenta $Y_o \cdot R_{ct} \times I_r/I_a$ e o Gráfico 19 que mostra a relação $L \cdot R_{ads} \times I_r/I_a$.

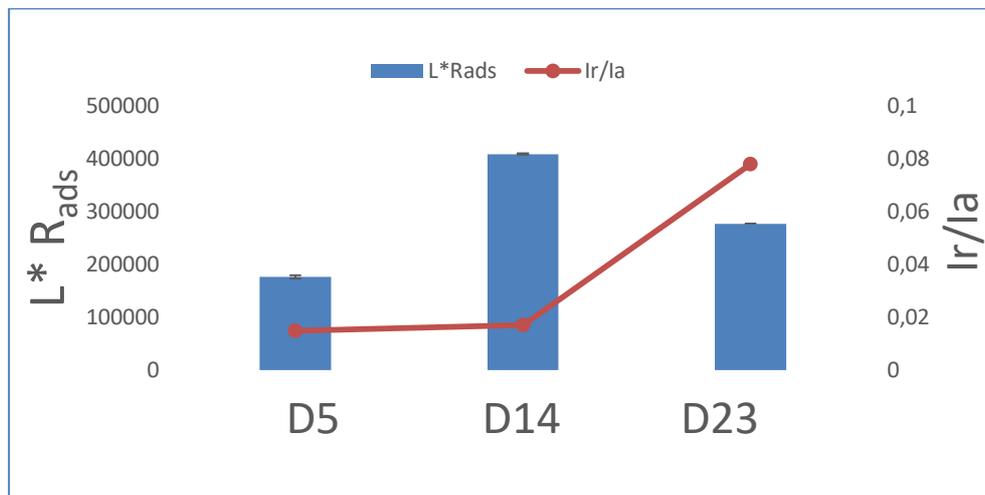
Gráfico 18 - $Y_o \cdot R_{ct} \times I_r/I_a$



Fonte: autoria própria.

Ao analisar o produto $Y_o \cdot R_{ct}$ pode-se perceber que o mesmo continuou seguindo a tendência dos gráficos 14,15 e 16 apresentados anteriormente, sendo a amostra D14 com o maior valor, indicando que apresenta a maior resistência à corrosão. Mas a amostra D23 apresentou no Gráfico 18 o menor produto $Y_o \cdot R_{ct}$, 38% menor que a D14, discordando dos gráficos 13 a 17 onde a amostra D5 apresentou a pior resistência à corrosão.

Gráfico 19 - $L \cdot R_{ads} \times I_r/I_a$



Fonte: autoria própria.

No Gráfico 18 o produto $Y_o \cdot R_{ct}$ mostrou o maior valor para a amostra D14, seguida de D23 e D5, respectivamente, seguindo a tendência geral dos gráficos apresentados. Porém estes não estão de acordo com o apresentado por Gao *et al.* (2009) e com a fração volumétrica de austenita medida.

Discordam também com os resultados de ensaios DL-EPR de Canal (2017), que mostraram que a amostra menos sensibilizada foi a D5, possuindo então maior resistência à corrosão. Os resultados encontrados não permitem uma conclusão coerente entre os dados obtidos por meio da Espectroscopia de impedância eletroquímica e os níveis de sensibilização, obtidos por DL-EPR.

Estas incompatibilidades dos resultados com a fração volumétrica e com os graus de sensibilização encontrados por Canal (2017) utilizando DL-EPR pode ser justificada devido as diferenças entre a área medida e a área realmente atacada, que não foram levadas em consideração nestas simulações apresentadas anteriormente.

5.4 Correção pela fração de ferrita/austenita

Os parâmetros eletroquímicos possuem grande dependência da área atacada no contorno de grão, e os tratamentos térmicos ou processos que induzem altas temperaturas podem gerar grandes mudanças na composição das fases (ARUTUNOW e DAROWICKI, 2008), variando o tamanho das áreas susceptíveis ao ataque no entorno dos contornos de grãos. Estas mudanças podem ter sido grandes o suficiente para impedir a comparação direta entre as amostras.

Para se corrigir esta variação das áreas, foi proposto um modelo que levasse em consideração a fração volumétrica de ferrita/austenita em cada amostra, deste modo as simulações foram refeitas utilizando novamente o circuito equivalente R(QR(RL)).

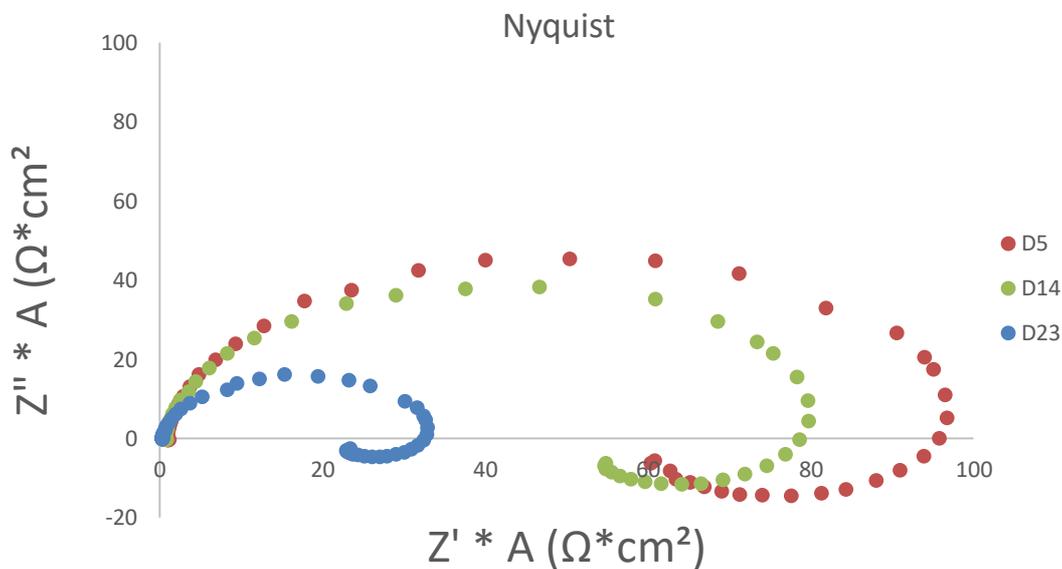
A seguir na Tabela 10 são apresentadas as frações de ferrita e fator de área, que foi calculado pela divisão da fração de ferrita pela fração de austenita, e no Gráfico 20 as curvas de Nyquist, ambos após a correção da área.

Tabela 10 - Fração volumétrica de ferrita e correção de área

Amostra	% Ferrita	Fator Área
D5	57,96	1,37
D14	46,17	0,86
D23	31,26	0,45

Fonte: Autoria própria

Gráfico 20 - Curvas Nyquist comparativas corrigidas



Fonte: autoria própria.

Pelo Gráfico 20, podemos ver que estas novas curvas de nyquist encontradas para as amostras estão coerentes com o que se esperava e com o encontrado por Canal (2017). Quando se observa a amostra D23, percebe-se o menor diâmetro, significando que possui a menor resistência à corrosão (Leiva-Garcia *et al.*, 2015). Esta se encontra, então, de acordo com as frações volumétricas apresentadas e possui a maior diluição e grau de sensitização.

Já as amostras D5 e D14 apresentaram diâmetros dos arcos capacitivos similares, sendo coerentes com as frações volumétricas e com as relações I_r/I_a encontradas por Canal (2017).

Tomando como base os valores de fração volumétricas de ferrita e austenita do aço UNS S39209, foram refeitas as simulações e os dados dos parâmetros estão a seguir na Tabela 11.

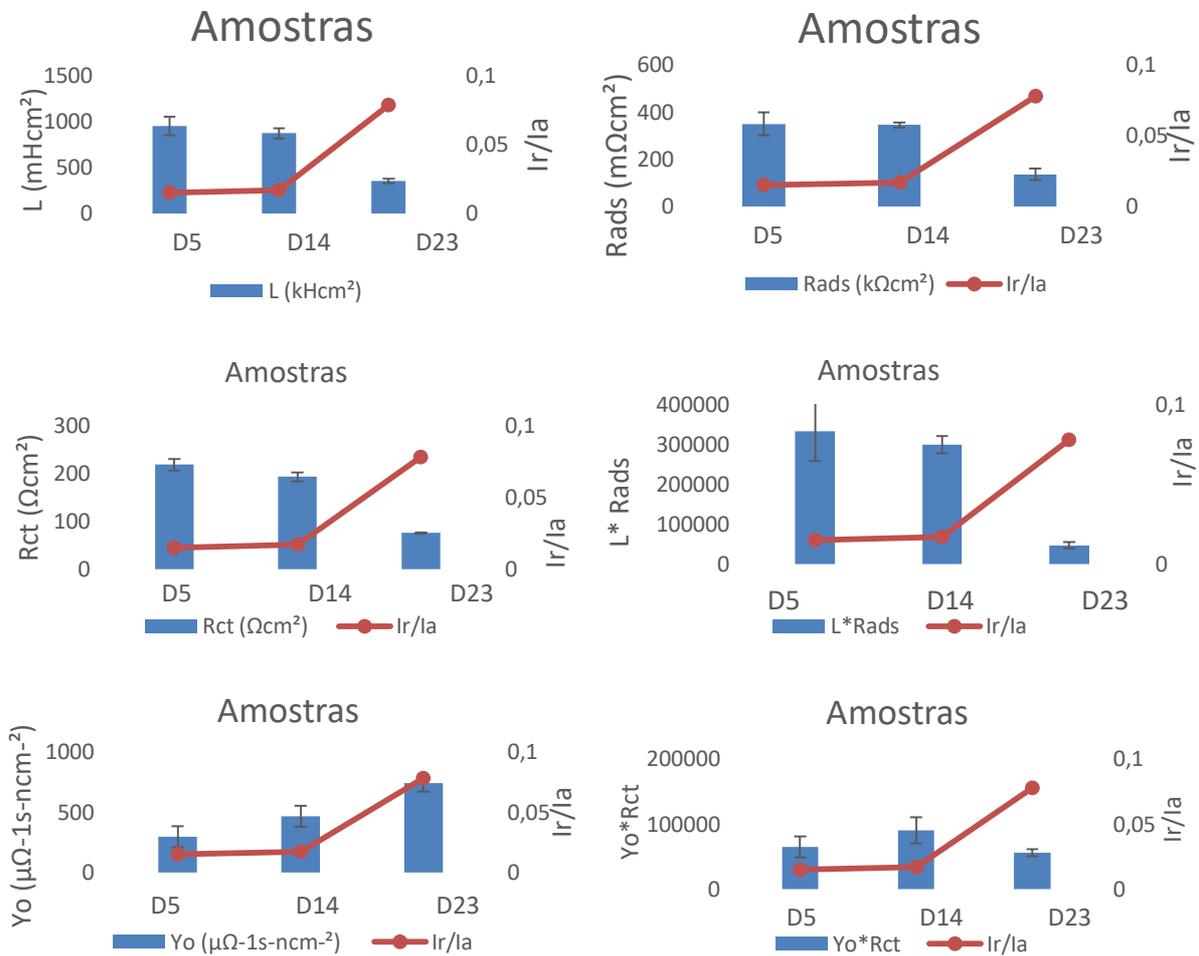
Tabela 11- Parâmetros obtidos a partir do circuito simulado com a correção da área por fração volumétrica de ferrita/austenita.

AMOSTRA	D5		D14		D23	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Rel (Ωcm^2)	1,963	0,527	1,627	0,532	0,673	0,099
Cpe Yo ($\mu\Omega\text{-1s-ncm}^{-2}$)	298	86	466	88	739	72
N	0,963	0,015	0,967	0,003	0,956	0,005
Rct (Ωcm^2)	218	11	193	9	76	2
Yo*Rct	64324	16093	90291	20462	55989	5460
L (kHcm ²)	946	100	871	57	353	22
R _{ads} (k Ωcm^2)	350	48	345	11	135	24
L*R _{ads}	334083	74239	300671	21744	47642	8313
Área (cm ²)	0,613	0,009	0,366	0,006	0,201	0,005

Fonte: autoria própria.

Após a correção da tabela dos parâmetros pela fração de ferrita/austenita, podemos ver no Gráfico 21 que os valores estão condizentes com o esperado e com a literatura apresentada anteriormente.

Gráfico 21- Parâmetros obtidos a partir do circuito simulado com a correção da área por fração volumétrica de ferrita/austenita.



Fonte: Autoria própria.

Ao avaliar os parâmetros do Gráfico 21, que apresentam R_{ct} , R_{ads} e indutância corrigidos pela fração de ferrita/austenita, pode-se observar que a amostra D23 apresentou os menores valores nos três parâmetros, e seu I_r/I_a foi o maior valor. Isto está de acordo com a diluição da amostra, que possui o maior valor, 23,66%. Segundo Gao *et al.* (2009) estes parâmetros diminuem com o aumento do grau de sensitização.

Nos valores de Y_o encontrados para as três amostras, pode-se ver que seguiram a ordem esperada de acordo com o grau de sensitização, representado pela relação I_r/I_a , com a fração volumétrica de ferrita/austenita e da diluição. Já no produto $Y_o \cdot R_{ct}$

a amostra D14 continua apresentando o maior valor, assim como nos gráficos que não levam em consideração a fração volumétrica de ferrita/austenita. A amostra D23 apresentou menor valor, discordando do encontrado anteriormente a correção da área, mas de acordo com o grau de sensitização encontrado por Canal (2017) e sua diluição, indicando a pior resistência à corrosão.

Após a correção da área utilizando a fração volumétrica de ferrita/austenita foi observado que os parâmetros avaliados indicam que a amostra D5 possui a maior resistência à corrosão. Com a amostra D14 em seguida apresentando valores próximos. De acordo com os resultados a amostra D23 possui resistência à corrosão inferior as amostras D5 e D14, como já havia sido demonstrado por Canal (2017) com os valores de I_r/I_a , onde indicava que a amostra D23 estava sensitizada.

6 CONCLUSÃO

Observou-se uma tendência do aumento da diluição e penetração do metal de adição com o aumento da energia de solda.

Deve-se avaliar com cuidado os resultados de ensaios de EIE pois eles dependem fortemente da área atacada, e esta área pode variar de acordo com a microestrutura, mascarando os resultados. A solução 33% H₂SO₄ + 0.5% HCl mostrou-se eficiente também para ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica onde apresentou resultados concordantes com o DL-EPR, considerando os devidos ajustes de área utilizando a fração volumétrica de ferrita/austenita.

A resistência à corrosão encontrada por EIE está relacionada com a diluição do material, conseqüentemente também com a fração volumétrica de austenita. A amostra de menor diluição apresentou a maior resistência à corrosão. O contrário ocorreu com a amostra de maior diluição. Soldagem por deposição se mostrou uma opção eficiente para se aumentar a resistência à corrosão de uma peça.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a resistência localizada das amostras em diferentes alturas do reforço da solda.
- Realizar imagens com Microscopia eletrônica de varredura para identificar o possível surgimento de fases.
- Realizar a soldagem novamente medindo ao longo da amostra as temperaturas atingidas, assim calculando o real aporte térmico.
- Realizar tratamento térmico após a soldagem e comparar o ganho de resistência à corrosão conseguido.

8 REFERÊNCIAS

- AMIRUDIN, A., & THIENY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Progress in Organic Coatings*, 26(1), 1–28. 1995
- ASM METALS HANDBOOK. Properties and Selection Irons, Steel, and HighPerformance Alloy. vol. 1. 2005.
- ATAMERT, S.; KING, J. E. Intragranular nucleation of austenite. *Z. Metallkde.* v. 82, n. 3, p. 230-239. 1991.
- ATAMERT, S.; KING, J. E. Super duplex stainless steels - part 1 heat affected zone microstructures. *Materials Science and Technology.* v. 8, n. 10, p. 896-911. 1992.
- ATAMERT, S.; KING, J.E. Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal. *Acta Metall. Mater.* v.39, n. 3, p. 273-285. 1991.
- BABU, et al. Application of response surface methodology to prediction of dilution in plasma transferred arc hardfacing of stainless steel on carbon steel. *International Journal of Iron and Steel Research*, v. 16, n. 1, p. 44-53, 2009.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Eletrochemical Methods-fundamentals and applications.* [S.I.]: John Wiley e Sons, 1980.
- BAVAY, J. C.; BOULET, J. M.; CASTEL, J. Laboratory tests showing the high corrosion resistance of new cold rolled duplex stainless steels. *Conference Duplex Stainless Steels'86*, Holanda. *Nederlands Institut Voor Lastechniek.* p. 407-415. 1986.
- BERNHARDSSON, S. The corrosion resistance of duplex stainless steels. *Conference Duplex Stainless Steels'91*, França, p. 185-210. 1991.
- BRANDI, S. D.; LIPPOLD, J. C.; LIN, W. The corrosion resistance of simulated multipass welds of duplex and super-duplex stainless steels. *Conference Duplex Stainless Steels'97.* Holanda. p. 411-418. 1997.
- BRANDI, S. D.; RAMÍREZ, A. J. Precipitation of intermetallic phases in the HAZ of multipass welding of duplex and superduplex stainless steels. *International Conference Duplex Stainless Steels'97.* Holanda. KCI, p. 411-418. 1997.
- CALLISTER, W. D. J. *Ciência e engenharia de materiais.* Utah: John Wiley & Sons. 7ª Ed. 2003.
- CANAL, A. Otimização da técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR) para avaliação da resistência à corrosão localizada de *cladding*

de aço inoxidável duplex UNS S39209 em aço carbono. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) UFES. Vitória. 2017.

CHARLES, J. Structure and mechanical properties of duplex stainless steels. Conference Duplex Stainless Steels'94. Inglaterra. TWI, paper K1. 1994.

CHARLES, J. Super duplex stainless steels: structure and properties. Conference Duplex Stainless Steels'91. France. p. 3-48. 1991.

CHEN, T. H.; YANG, J. R. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 Duplex stainless steel. Materials Science and Engineering A311. P 28-41. 2001.

CLEITON, et al. Minimização de Defeitos em Revestimentos de Superligas de Níquel Depositada Pelo Processo TIG com Alimentação de Arame Frio. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFC. Fortaleza. 2014.

ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. v. 60, n. 11, p. 1214-1219. 2009.

FARIA, E.S. Efeito do tempo de exposição nas temperaturas de 645°C e 820°C na corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803 avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal do Espírito Santo. 2015.

FARIAS, et al. Dilution Control of Weld Overlay Superalloys Using Taguchi Method. 31st International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering - OMAE2012. New York: American Society of Mechanical Engineers ASME, 2012.

FERRAZ, O., CAVALCANTI, E., & DI SARLI, A. R. The characterization of protective properties for some naval steel/polimeric coating/3% NaCl solution systems by EIS and visual assessment. Corrosion Science, 37(8), 1267–1280. 1995.

FONSECA, C. Influência do aporte térmico sobre a morfologia da austenita e na quantidade das fases em chapas soldadas de aço inoxidável duplex SAF2205. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais 2016.

GAO, J., JIANG, Y., DENG, B., ZHANG, W., ZHONG, C., & LI, J. Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques. Electrochimica Acta, 5830–5835. 2009.

GUNN, R. N. Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications, Cambridge. 1997.

HARRINGTON D. A , Van den DRIESSCHE P. Electrochim. Acta . 2011.

JIMENEZ, J. A., CARSI, M., RUANO, O. A. Characterization of a α/γ Duplex Stainless

Steel. Journal of Materials Science. 2000.

K. Lorenz, G. Medawar, Thyssen Forsch. 1,1969.

KAJIMURA, H.; OGAWA, K.; NAGANO, H. Effects of a/g phase ratio and N addition on the corrosion resistance of Si-bearing duplex stainless steel in nitric acid. ISIJ International. v. 31, n. 2, p. 216-222. 1991.

KANNAN, T.; MURUGAN, N. Effect of flux cored arc welding process parameters on duplex stainless steel clad quality. Journal of Materials Processing Technology. Vol. 176. 2006.

KARLSSON, L. Aços Inoxidáveis: Passado, Presente e Futuro. Revista Solução. ESAB 100 anos, Minas Gerais. 2005.

KELLY, J. Stainless Steel. Mechanical Engineer's Handbook: Materials and Mechanical Design, 3ª Ed. 2006.

KOBAYASHI, D. Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels. Materials Research. v. 2, p. 239-247. 1999.

KOZTOWSKI, R. H. Composite of Austenitic-Ferritic Stainless Steel. Journal of Materials Processing Technology. p 53-239. 1995.

LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications. Nova Iorque. Modern aspects of Electrochemistry. 1999.

LEBRINI, M. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of the Corrosion Behavior of Galvanized Steel and Electroplating Steel. Applied Surface Science, v. 257, p. 3383–3387, 2011.

LEIVA-GARCIA, R. et al. Study of the sensitisation process of a duplex stainless steel (UNS 1.4462) by means of confocal microscopy and localised electrochemical techniques. Corrosion Science, v. 94, p. 327-341, Maio 2015.

LIMA G.F.N; CORTELLETI R.T Parametrização de soldagem de aço Duplex para Revestimento com TIG alimentado. Projeto de Graduação. UFES. 2015

LIPPOLD, J. C.; AL-RUMAIH, A.M. Toughness and pitting corrosion of duplex stainless steel weld heat-affected zone microstructures containing secondary austenite. Conference Duplex Stainless Steels'97. Holanda. p. 1005-1010. 1997.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel. New Jersey, 2005.

LO, K.H. et al. Recent developments in stainless steels. Mat. Sci. Eng. R, v. 65, p. 39-104. 2009.

LVOVICH, V. F., SMIECHOWSKI, M. F. Impedance characterization of industrial lubricants. *Electrochimica Acta*. P 1487-1496. 2006.

MACDONALD, D. D.. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9), 1376–1388.2006.

MAGRI, M.; ALONSO, N. Métodos Eletroquímicos para a Avaliação da Sensitização em Aços Inoxidáveis Martensíticos. 50º CONGRESSO ABM Corrosão e tratamento de superfície. São Paulo, 1995.

MARQUES, P. V.; MODENESI, P. J.; BRACARENSE, A. Q. Soldagem: fundamentos e tecnologia. Belo Horizonte. Editora UFMG, 2009.

MATERIALS, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND. ASTM - A890/A890M-91. Standard practice for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion resistant duplex (austenitic/ferritic) for general application. . V.01.02. Ferr. Easton : Annual Book of ASTM Standards. Easton., pp. 556-569. Vol. 01.1999

MCCAFFERTY, E. Introduction to Corrosion Science. Springer Science. 2010.

MODENESI, P.J. Efeitos mecânicos do ciclo térmico. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG. 2001.

MORAIS, D.; SILVEIRA, E. B.; CORREA, F. C.. A. P. da Silva. Correlação entre a velocidade de soldagem e da alimentação do arame no processo de soldagem GMAW com a geometria, microestrutura e macroestrutura do cordão de solda. Faculdade de Tecnologia de Itaquera. 2016.

MOREIRA, S .Estudo da influência dos parâmetros de soldagem MIG e da morfologia do cordão no comportamento à fadiga de juntas soldadas de um eixo trazeiro veicular. São Paulo.2008

MURUGAN, N.; PARMAR, R. S. Stainless steel cladding deposited by automatic gas metal arc welding. *Welding Journal*, v. 76, p. 391s-403s, 1997.

MURUGAN, N; PARMAR, R. S. Effects of MIG process parameters on the geometry of the bead in the automatic surfacing of stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 41, n. 4, p. 381-398, 1994.

PALANI, P. K. e MURUGAN, N. Development of mathematical models for prediction of weld bead geometry in cladding by flux cored arc welding. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 30, n. 7-8, p. 669-676, 2006.

NELSON, T.; LIPPOLD, J.; MILLS, M. Nature and Evolution of the Fusion Boundary in Ferritic-Austenitic Dissimilar Metal Welds—Part 2: On-Cooling Transformations. *Weld Res Suppl*. 2000.

NICHOLLS, J. M. Corrosion properties of duplex stainless steels: General corrosion, pitting and crevice corrosion. Conference Duplex Stainless Steels'94. Inghilterra. TWI, paper KIII. 1994.

NILSSON, J. O. Superduplex stainless steels. *Materials Sc. and Tech.* v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.

NILSSON, J. O.; JONSSON, P.; WILSON, A. Formation of secondary austenite in superduplex stainless steel weld metal and its dependence on chemical composition. Conference Duplex Stainless Steels'94. Inghilterra. TWI, paper 39. 1994.

NILSSON, J. O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J. O. Formazione ed effetto dell'austenite secondaria nei cordoni di saldatura di acciai inossidabili duplex e superduplex. *L' acciaio Inossidabile.* n. 1, p. 18-22. 1994.

NILSSON, J. O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. *Materials Science and Technology.* v. 9, n. 7, p. 545-554. 1993.

NORBERG, P. Applicability of duplex stainless steels above 300°C. Conference Duplex Stainless Steels'86. Holanda. Nederlands Institut Voor Lastechniek. p. 298-302. 1986.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy.* John Wiley e Sons. EUA. 2008.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Stainless steel heat treatment. apud TOTTEN, G. E. *Steel heat treatment HandBook.* EUA. 2. ed. cap. 12, p. 695-739. 2007.

PALANI, P.K.; MURUGAN, N.; KARTHIKEYAN, B. Process parameter selection for optimizing weld bead geometry in stainless steel cladding using Taguchi's approach. *Materials Science and Technology.* v. 22, n. 10, p. 1193-1200. 2006.

PEREIRA, P. Efeito da energia de soldagem na microestrutura de um aço inoxidável duplex e super duplex. Campos dos Goytacazes, 2009.

PHILLIPS, A. L. *Special Welding Processes and Cutting.* Welding Handbook. London: American Welding Society. 4ª Ed. Vol. 3. 1965.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKY, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials characterization.* v. 58, p. 65-71. 2007.

RADEMAKERS, P. L. F.; VUIK, J. Factors influencing microstructure and properties of weldments in duplex stainless steels. Conference Joining/Welding 2000. Londres.

IIW, p. 253-270. 1991.

RAMÍREZ, A. J.; BRANDI, S. D. Intermetallic phases precipitation in simulated multipass low temperature heat-affected zone of Duplex Stainless Steels. 79th American Welding Society Annual Meeting. EUA. 1998.

RAMIREZ, A.J.; BRANDI, S.D.; LIPPOLD, J.C. H. Secondary austenite formation in duplex stainless steels during multipass welding. 81th Annual AWS Convention. EUA, AWS. 2000.

RAVINDRANATH, K.; MALHOTRA, S. N. The influence of aging on the intergranular corrosion of 22 Cr-5Ni duplex stainless steel. Corrosion Science. v. 37, n. 1, p. 121-132, 1995.

SANTOS, A. R. Análise por impedância eletroquímica "on-line" de conjuntos eletrodo/membrana (mea) de células a combustível a membrana polimérica. ipen. São Paulo. 2007.

SCOTTI, A.; PONOMAREV, V. Soldagem MIG/MAG: melhor entendimento, melhor desempenho. São Paulo. Artliber. 2008.

SEDRICKS, A. J. Corrosion of stainless steels. John Wiley & Sons Inc. New York. 1996.

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

SHAHI, A. S.; PANDEY, S. Modelling of the effects of welding conditions on dilution of stainless steel claddings produced by gas metal arc welding procedures. Journal of Materials Processing Technology, v. 196, n. 1-3, p. 339-344, 2008.

SHEU, E. Y., MULLINS, O. C. Frequency-Dependent conductivity of Utah crude oil asphaltene and deposit. 2004.

SHIH, H., MANSFELD, F. A Fitting Procedure for Impedance Spectra Obtained for Cases of Localized Corrosion. CORROSION. 1989.

SHREIR, L. L. Corrosion. Stainless Steels. 3ª Ed. V. 1, Seção 3.3. Oxford. 1996.

SILVA, C. H. P. E. Estudo do efeito da temperatura de tratamento térmico na corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803. UFES.Vitória. 2014.

SILVA, L. M. Introdução à análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência. UFVJM. P 108. 2013.

SJOBLOM, J. et al. Dielectric Properties of Crude Oil Components. Energy Fuels. P 5596–5602. 2009.

SMIECHOWSKI, M. F., LVOVICH, V. F., Characterization of non-aqueous dispersions

of carbon black nanoparticles by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. P 67–78. 2005.

SOLOMON, H. D. Age hardening in a duplex stainless steel. *Conference Duplex Stainless Steels'82*. EUA. p. 41- 69. 1983.

SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. A tale of two phases. *Conference Duplex Stainless Steels'82*. American Society of Metals. p. 693-756. 1983.

SOUTHWICK, P.D.; HONEYCOMBE, W.K. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel. *Metal Science*. v. 14, n. 7, p. 253-261. 1980.

SRUTT, A. J.; LORIMER, G. W. Structure property relationships of Zeron 100. *Conference Duplex Stainless Steels'86*. Holanda. Nederlands Instituut Voor Lastechniek. p. 310-318. 1986.

SUN, Z., KUO, M., ANNERGREN, I., & PAN, D. Effect of dual torch technique on duplex stainless steel welds. *Materials Science and Engineering: A*, 356(1-2), 274–282. 2003.

UME, K. et al. Influence of thermal history on the corrosion resistance of duplex stainless steel linepipe. *Materials Performance*. v. 26, n. 8, p. 25-31. 1987.

WAINER, E.; BRANDI, E.; MELLO, F. D. H. *Soldagem: Processos e Metalurgia*. São Paulo. Edgar Blucher 2004. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, RN, Brasil. 2016.

WASHKO, S. D.; AGGEN, G. *Wrought stainless steels*. ASM handbook — properties and selection: irons, steels, and high performance alloys, ASM International. 1998.

Welding Handbook AWS - Vol 1: Welding technology, 1991.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. [S.l.]: Edusp, v. 49. São Paulo. 2003.

WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. cap.6: Técnicas de impedância eletroquímica, EPUSP-DEMM. 1996.

WU, J. *Duplex Stainless Steel*. Metallurgical Industry Press. Beijing. 1999 apud DENING et al. Phase Transformation and Its Effects on mechanical properties and Pitting Corrosion Resistance of 2205 Duplex Stainless Steel. *Journal Of Iron and Steel Research International*. 17(11): p 67-72. 2010.

ZANETIC, S. T.; FALLEIROS, N. A. Determinação do grau de sensitização de aços Inoxidáveis Austeníticos pelo método DL-EPR. Fatec. São Paulo. 2001.

ZUMELZU, E., & CABEZAS, C. Study on welding such dissimilar materials as AISI 304 stainless steel and DHP copper in a sea-water environment. Influence of weld metals

on corrosion. *Journal of Materials Processing Technology*, 57(3-4), 249–252. 1996.