

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELAN GABRIEL FORTESKI

APLICAÇÃO DO MODELO OHMICO NO CONTROLE DO TRANSPORTE DE  
MASSA E CARGA EM SONDA ELETROQUÍMICA APLICADA NA DETECÇÃO DE  
FASES DELETÉRIAS EM AÇOS DUPLEX

CURITIBA

2025

ELAN GABRIEL FORTESKI

APLICAÇÃO DO MODELO OHMICO NO CONTROLE DO TRANSPORTE DE  
MASSA E CARGA EM SONDA ELETROQUÍMICA APLICADA NA DETECÇÃO DE  
FASES DELETÉRIAS EM AÇOS DUPLEX

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, área de Concentração: Engenharia de Superfícies e Materiais Estratégicos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Forteski, Elan Gabriel

Aplicação do modelo Ohmico no controle do transporte de massa e carga em sonda eletroquímica aplicada na detecção de fases deletérias em aços duplex / Elan Gabriel Forteski. – Curitiba, 2025.

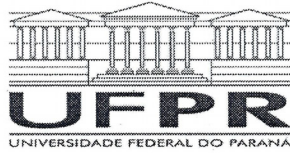
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte

1. Aço inoxidável. 2. Termodinâmica. 3. Perfil Sigma. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Ponte, Haroldo de Araújo. IV . Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
MECÂNICA - 40001016040P5


## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ELAN GABRIEL FORTESKI** intitulada: **APLICAÇÃO DO MODELO ÔHMICO NO CONTROLE DO TRANSPORTE DE MASSA E CARGA EM SONDA ELETROQUÍMICA APLICADA NA DETECÇÃO DE FASES DELETÉRIAS EM AÇOS DUPLEX**, sob orientação do Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 13 de Fevereiro de 2025.

  
HAROLDO DE ARAÚJO PONTE  
Presidente da Banca Examinadora

  
JEFFERSON APARECIDO MORETO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SAO PAULO -USP SAO CARLOS)

  
CÉSAR AUGUSTO DARTORA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

  
ANA CAROLINA TEDESCHI GOMES ABRANTES  
Avaliador Externo (CENTRO UNIVERSITÁRIO INTERNACIONAL)

Em memória de meu pai, Geraldo, cuja paixão pela mecânica foi a inspiração que acendeu em mim o desejo de aprender e crescer. Ainda em vida foi o incentivo para a base da minha formação.

À minha mãe, Ilca, que esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis, oferecendo força e apoio incondicionais. A ela, dedico grande parte desta conquista.

## **Agradecimentos**

Utilizo, com vasto carinho, deste pequeno espaço para agradecer primeiramente a Deus pelo milagre da criação da vida, proporcionando a ela a capacidade de evolução, pela qual busca o aperfeiçoamento da ciência promovendo uma melhor qualidade de vida. Ainda além, agradeço por minha vida e pela daqueles que me acompanham nesta jornada: professora doutora Maria José Jerônimo de Santana Ponte que, com extrema dedicação e incansáveis orientações me apoiou durante a realização deste trabalho; professor doutor Haroldo Araújo Ponte, pelas incessantes orientações técnicas e científicas aprimoradas neste documento.

À Universidade Federal do Paraná, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, por abrir suas portas e oportunizar a realização deste projeto; ao Grupo de eletroquímica Aplicada (GEA) e ao Laboratório de Superfície e Corrosão (LESC) por apoiar e permitir o uso dos equipamentos e materiais laboratoriais necessários; ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) pela realização de ensaios de Microscopia eletrônica e EDS, além do Departamento de Engenharia Mecânica pela disponibilização do laboratório de metalografia e microscopia óptica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001.



## RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex são amplamente utilizados na indústria por suas excelentes propriedades mecânicas, como resistência à fadiga, dureza e elevada resistência à corrosão (uniforme e localizada). Contudo, reações de separação de fases durante processamentos termomecânicos podem gerar fases intermetálicas deletérias, como a fase sigma ( $\sigma$ ), que, por sua dureza, fragilidade e alta concentração de elementos estabilizadores da ferrita, compromete a resistência à corrosão e a tenacidade do material. Eletroquimicamente, a fase sigma apresenta potencial distinto da matriz metálica, favorecendo micro células galvânicas e acelerando corrosão localizada, especialmente intergranular e por pites nas interfaces sigma-matriz. A voltametria de varredura linear (VVL) destaca-se como técnica sensível para identificar pequenas concentrações de fase sigma. Embora usualmente considerada destrutiva, pode ser classificada como ensaio não destrutivo quando realizada sob parâmetros experimentais otimizados, como amplitude de potencial e tempo de análise controlados, evitando alterações significativas no material. Este estudo desenvolveu uma célula eletroquímica baseada no modelo ôhmico de formação de óxidos, explorando a alta concentração de cromo da fase sigma. A sonda eletroquímica foi projetada com conceitos de microeletrodos, um novo eletrodo de referência e uma solução seletiva com aditivos para aumento da viscosidade, assegurando o controle do transporte de massa e carga. Foram produzidas amostras do aço inoxidável duplex UNS S31803 com diferentes teores de fase sigma. Os resultados mostraram que soluções mais viscosas proporcionaram melhor controle na formação dos óxidos, permitindo velocidades de varredura mais altas e maior sensibilidade da técnica. Houve correlação direta entre os parâmetros de corrente de pico ( $I_p$ ) e carga de pico ( $q_p$ ) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) em relação à fase sigma. O modelo proposto possibilitou a detecção de até 0,4% de fase sigma, demonstrando que a abordagem fundamentada no modelo ôhmico consolida a voltametria de varredura linear como um ensaio não destrutivo eficaz e confiável para aplicações industriais.

**Palavras-chave:** Microárea reativa eletroquímica, Crescimento de filme anódico, Análise de fases intermetálicas, Avaliação não destrutiva.

## ABSTRACT

Duplex stainless steels are widely used in industry for their excellent mechanical properties, such as fatigue resistance, hardness, and high corrosion resistance (uniform and localized). However, phase separation reactions during thermomechanical processing can generate deleterious intermetallic phases, such as the sigma phase ( $\sigma$ ), which, due to its hardness, brittleness, and high concentration of ferrite stabilizing elements, compromises the resistance to corrosion and the toughness of the material. Electrochemically, the sigma phase has a potential distinct from the metallic matrix, favoring galvanic microcells and accelerating localized corrosion, especially intergranular and pitting at sigma-matrix interfaces. Linear scanning voltammetry (LSV) is a sensitive technique for identifying small sigma phase concentrations. Although usually considered destructive, it can be classified as non-destructive testing when performed under optimized experimental parameters, such as potential amplitude and controlled analysis time, avoiding significant changes in the material. This study developed an electrochemical cell based on the ohmic model of oxide formation, exploiting the high concentration of chromium in the sigma phase. The electrochemical probe was designed with microelectrode concepts, a new reference electrode, and a selective solution with additives to increase viscosity, ensuring control of mass and charge transport. The duplex stainless steel UNS S31803 samples with different sigma phase contents were produced. The results showed that more viscous solutions provided better control in the formation of oxides, allowing higher scanning speeds and greater sensitivity of the technique. There was a direct correlation between the parameters of peak current ( $I_p$ ) and peak load ( $q_p$ ) with the square root of the scan speed ( $v^{1/2}$ ) concerning the sigma phase. The proposed model enabled the detection of up to 0.4% of the sigma phase, demonstrating that the approach based on the ohmic model consolidates linear scanning voltammetry as an effective and reliable non-destructive test for industrial applications.

**Keywords:** Electrochemical reactive micro-area, Anodic film growth, Intermetallic phase analysis, Non-destructive evaluation.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA CRISTALINA CCC, FERRITICA, COM ADIÇÃO DE NÍQUEL NO DSS, PASSA A ESTRUTURA FCC, AUSTENÍTICA.....	27
FIGURA 2 – DIAGRAMA DE FASE TERNÁRIO FE–CR–NI.....	31
FIGURA 3 – MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO E PROPAGAÇÃO DA FASE SIGMA EM DSS, DEMONSTRANDO A EVOLUÇÃO DA DIFUSÃO DE CR E MO: (A) TEMPO ZERO SEM NUCLEAÇÃO DO INTERMETÁLICO, (B) TEMPO 1, COM NUCLEAÇÃO DA FASE SIGMA NA INTERFACE ENTRE A FASE AUSTENITA/ FERRITA, COM MIGRAÇÃO .....	32
FIGURA 4 – PARÂMETROS DA CURVA ANÓDICA DA EQUAÇÃO DE TAFEL .....	38
FIGURA 5 – VARIAÇÃO DO POTENCIAL ENTRE O METAL/ÓXIDO E ÓXIDO/SOLUÇÃO SENDO: (A) CRESCIMENTO DO FILME DE ÓXIDO EM UM POTENCIAL CONTÍNUO, E (B) ESTABILIZAÇÃO NO CRESCIMENTO DO FILME DE ÓXIDO .....	38
FIGURA 6 A EQUAÇÃO APRESENTADA REPRESENTA UMA SEMIRREAÇÃO DE REDUÇÃO DO CROMO METÁLICO (CR(S)) EM MEIO BÁSICO.....	42
FIGURA 7 O HIDRÓXIDO DE CROMO (II) (CR(OH) <sub>2</sub> ) PODE REAGIR COM MAIS ÍONS HIDRÓXIDO (OH <sup>-</sup> ) EM UM MEIO BÁSICO, LEVANDO À FORMAÇÃO DE UM COMPLEXO SOLÚVEL OU PASSANDO POR OXIDAÇÃO. ....	42
FIGURA 8 SEMI-REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE CROMO (II), EM MEIO BÁSICO, FORMANDO O ÍON CROMATO. ....	42
FIGURA 9 ADIÇÃO DE 4H <sup>+</sup> INDICA A ACIDIFICAÇÃO DO MEIO, LEVANDO À CONVERSÃO DO CROMATO.....	43
FIGURA 10 REDUÇÃO DO ÍON CROMATO A ÓXIDO DE CROMO (III) EM MEIO ÁCIDO.....	43
FIGURA 11 – DIAGRAMA DE PH POTENCIAL DE UM SISTEMA MO-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O.....	49
FIGURA 12 - EDG EQUIPAMENTOS, MODELO FORNO MUFLA 1800 3P INOX, OPERADO EM 220 V, 15 A, 60 Hz.....	56
FIGURA 13 - DIAGRAMA TEMPO-TEMPERATURA, TRANSFORMAÇÃO (TTT) E TRANSFORMAÇÃO SOB RESFRIAMENTO CONTÍNUO PARA O AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 (CURVAS SOBREPOSTAS).....	57

FIGURA 14 – PADRÃO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA SOLDAGEM	58
FIGURA 15 – CÉLULA ELETROQUÍMICA .....	62
FIGURA 16 – MODELO CONSTRUTIVO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA PELO CONCEITO DE CAPILAR DE LUGGIN SENDO: 1 - VOLUME ATIVO DA REAÇÃO; 2 - VOLUME MORTO .....	63
FIGURA 17 CÉLULA ELETROQUÍMICA DESENVOLVIDA PARA O APARATO EXPERIMENTAL .....	64
FIGURA 18 – SENDO: (1 E 2) ELETRODOS DE REAÇÃO ANÓDICA SENDO PLACAS DE AÇO INOX UNS S31803, (3) ELETRODO REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO, (4) ELETRODO REFERÊNCIA DE MOLIBDÊNIO/ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO, (5) FONTE ELÉTRICA COM MEDIDOR DE TENSÃO E CORRENTE, (6) MULTÍMETRO PARA MEDIÇÃO. ....	65
FIGURA 19 – VISCOSIMETRO CANNON-FENSKE TRANSPARENTE .....	69
FIGURA 20 – APARATO EXPERIMENTAL PARA O ENSAIO DE LSV .....	71
FIGURA 21 – ENVELHECIDO A 870°C POR 05 MIN.....	73
FIGURA 22 – ENVELHECIDO A 870°C POR 10 MIN.....	73
FIGURA 23 – ENVELHECIDO A 870°C POR 15 MIN.....	73
FIGURA 24 – ENVELHECIDO A 870°C POR 20 MIN.....	73
FIGURA 25 – ENVELHECIDO A 870° POR 25 MIN. ....	73
FIGURA 26 – ENVELHECIDO A 870° POR 30 MIN. ....	73
FIGURA 27 – ENVELHECIDO A 870°C POR 60 MIN.....	74
FIGURA 28 – ENVELHECIDO A 650°C POR 6 HORAS .....	74
FIGURA 29 – ENVELHECIDO A 800° POR 2 MIN. ....	74
FIGURA 30 – SOLUBILIZADA A 1100°C.....	74
FIGURA 31 – AMOSTRA UTILIZADA PARA MAPEAMENTO DAS FASES APÓS TRATAMENTO TÉRMICO DE 60 MIN. A 870°C .....	75
FIGURA 32 – MAPA GERAL DE ELEMENTOS NA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 60 MIN. A 870°C .....	75
FIGURA 33 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO CARBONO NA AMOSTRA ENVELHECIDA 60M. A 870°C .....	76
FIGURA 34 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO CR NA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 60 MIN. A 870°C .....	76

FIGURA 35 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO FERRO NA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 60 MIN. A 870°C .....	76
FIGURA 36 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO MONA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 60 MIN. A 870°C .....	76
FIGURA 37 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO NÍQUEL NA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 60 MIN. A 870°C .....	76
FIGURA 38 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO OXIGÊNIO NA AMOSTRA ENVELHECIDA 60 MIN. A 870°C .....	76
FIGURA 39– SEQUÊNCIA DE SOLDAGEM PARA 3 PASSES DE SOLDA INCLUINDO ZTA.....	78
FIGURA 40 – M1 .....	79
FIGURA 41 – M2.....	79
FIGURA 42 – M3.....	79
FIGURA 43 – M3 REGIÃO DA SUPERFÍCIE.....	79
FIGURA 44 – M3, ALTA CONCENTRAÇÃO DE FASE SIGMA NA ZONA DA SUPERFÍCIE DO METAL .....	79
FIGURA 45 – POTENCIAL ECS VS POTENCIAL DO Mo/MoO <sub>3</sub> .....	82
FIGURA 46 – VOLTAMOGRAMA EM UNS S31803 NA PRESENÇA DE 2,847% DE FASE SIGMA, ÁREA DE ATAQUE SELETIVO DE 0,002 CM <sup>2</sup> , VELOCIDADE DE VARREDURA 0,5MVS-1, SOLUÇÃO PADRÃO 01. À TEMPERATURA AMBIENTE (25°C).....	85
FIGURA 47 – VOLTAMOGRAMA ILUSTRANDO A VARIAÇÃO NOS PARÂMETROS DE CORRENTE (IP) E POTENCIAL (EP) EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA FASE $\sigma$ . AS ANÁLISES FORAM REALIZADAS COM SOLUÇÃO PADRÃO (1), MANTENDO A VELOCIDADE DE VARREDURA CONSTANTE EM 0,5 MV S <sup>-1</sup> E UMA ÁREA DE ATAQUE DE 0,7854 MM <sup>2</sup> . AS CURVAS 1 E 2 REPRESENTAM AS AMOSTRAS DE CONTROLE (BLANK), ENQUANTO AS CURVAS 3 E 4 CORRESPONDEM À AMOSTRA 7, CONTENDO 1,6934% DA FASE $\sigma$ COM USO DO ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. ....	86
FIGURA 48 – DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO RESULTANTE DA VOLTAMETRIA PARA AMOSTRAS ENVELHECIDAS DE ACORDO COM A TABELA 7. UTILIZANDO UMA ÁREA DE ATAQUE	

	SELETIVO DE 0,002 CM <sup>2</sup> , VELOCIDADE DE VARREDURA 0,5MVS-1, SOLUÇÃO PADRÃO 01. À TEMPERATURA AMBIENTE (25°C)..	87
FIGURA 49 –	DENSIDADE DE CARGA RESULTANTE DA VOLTAMETRIA PARA AMOSTRAS ENVELHECIDAS DE ACORDO COM A TABELA 7. UTILIZANDO UMA ÁREA DE ATAQUE SELETIVO DE 0,002 CM <sup>2</sup> , VELOCIDADE DE VARREDURA 0,5MVS-1, SOLUÇÃO PADRÃO 01. À TEMPERATURA AMBIENTE (25°C).....	87
FIGURA 50 –	VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE PICO EM RELAÇÃO AO PERCENTUAL DE FASE INTERMETÁLICA .....	88
FIGURA 51 –	VARIAÇÃO DA CORRENTE DE PICO EM RELAÇÃO AO PERCENTUAL DE FASE INTERMETÁLICA .....	89
FIGURA 52 –	RESULTADOS DE IP COM VISCOSIDADE AUMENTADA COM AS LINHAS REPRESENTANDO: CINZA – BRANCO; PRETA - FASE SIGMA E EM AZUL ΔIP PARA (A) 1,0 MVS-1, (B) 2,0 MVS-1.....	91
FIGURA 53 –	RESULTADOS DE IP RELACIONADOS A $1/\sqrt{V}$ PARA CADA FAIXA DE VISCOSIDADE, COM AS LINHAS APRESENTANDO: AMOSTRA BRANCA - CINZA; PRETA - FASE SIGMA E NA VERMELHA ΔIP SENDO (A) SEM VISCOSIDADE, (B) 1% DE AGAR, (C) 2% DE AGAR, (D) 3% DE AGAR.....	92
FIGURA 54	BANDA DE AVALIAÇÃO DA LSV SOBRE A JUNTA DE SOLDAGEM COM SUBDIVISÕES DE ZONAS, SENDO: TRÊS ZONAS DE CONCENTRAÇÃO: BRANCO - REGIÃO BASE DO METAL SEM TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS; WELDING FUSION ZONE (WFZ) E ZTA.....	97
FIGURA 55 –	VOLTAMETRIAS DA AMOSTRA SOLDADA VIA MIG COM 1 PASSE DE SOLDA. TRÊS ZONAS DE CONCENTRAÇÃO: BRANCO - REGIÃO BASE DO METAL SEM TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS (AZUL); WELDING FUSION ZONE (WFZ) COM 0.16% DE FASE SIGMA (AMARELO) E ZTA COM CONCENTRAÇÃO DE 0.45% DE FASE SIGMA (ROXO). .....	97
FIGURA 56 –	VOLTAMETRIAS DA AMOSTRA SOLDADA VIA MIG COM 2 PASSES DE SOLDA. TRÊS ZONAS DE CONCENTRAÇÃO: BRANCO REGIÃO BASE DO METAL SEM TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS (AZUL); WELDING FUSION ZONE (WFZ) COM 0.36% DE FASE	

SIGMA (AMARELO), E ZTA COM CONCENTRAÇÃO DE 0.53% DE FASE SIGMA (VERMELHO).....	98
FIGURA 57 – VOLTAMETRIAS DA AMOSTRA SOLDADA VIA MIG COM 3 PASSES DE SOLDA. TRÊS ZONAS DE CONCENTRAÇÃO: BRANCO REGIÃO BASE DO METAL SEM TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS (AZUL); WELDING FUSION ZONE (WFZ) COM 0.47% DE FASE SIGMA (AMARELO), E ZTA COM CONCENTRAÇÃO DE 1.5% DE FASE SIGMA (VERDE). ....	98
FIGURA 58 – VARIAÇÃO DE IP E EP EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DA FASE $\sigma$ NA SOLDAGEM DO DSS VIA MIG COM UM PASSE DE SOLDA..	100
FIGURA 59 – VARIAÇÃO DE IP E EP EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DA FASE $\sigma$ NA SOLDAGEM DO DSS VIA MIG COM TRÊS PASSES DE SOLDA .....	100
FIGURA 60 VARIAÇÃO DE: (A)IP VS CONCENTRAÇÃO DE FASE $\sigma$ , (B) EP VS CONCENTRAÇÃO DE FASE $\sigma$ , EM LSV REALIZADAS COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 0,5 MV S <sup>-1</sup> VS SCE.....	101
FIGURA 61 TENDÊNCIA DE IP VS V1/2 PARA AMOSTRAS DE AÇO UNS S31803 COM DIFERENTES TEORES DE FASE $\sigma$ vs SCE.....	103
FIGURA 62 TENDÊNCIA DE VARIAÇÃO DE DENSIDADE DE CARGA DE PICO PARA AS AMOSTRAS A1, A2 E A3 EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA vs SCE.....	104

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPORÇÕES DE ELEMENTOS NA LIGA DSS.....	26
TABELA 2 – FASES IDENTIFICADAS NA MICROESTRUTURA DO AÇO UNSS31803 .....	29
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO UNS S 31803, ESPECIFICADO PELA NORMA ASTM A 276 – 02 <sup>a</sup> .....	55
TABELA 4 – CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO REALIZADO NO AÇO UNS S 31803.....	57
TABELA 5 – PARÂMETROS DE SOLDAGEM .....	59
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL DE ADIÇÃO UTILIZADO NA SOLDAGEM.....	59
TABELA 7 NOMENCLATURAS DAS AMOSTRAS SOLDADAS .....	60
TABELA 8 REAGENTE UTILIZADO PARA ATAQUES METALOGRAFICOS E AS RESPECTIVAS FASES REVELADAS .....	61
TABELA 9 ESPECIFICAÇÕES DOS REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS PARA REALIZAÇÃO DOS ATAQUES METALOGRAFICOS .....	61
TABELA 10 ADITIVOS PARA AUMENTO DE VISCOSIDADE .....	68
TABELA 11 PERCENTUAL DE FASE $\sigma$ POR UNIDADE DE ÁREA NA AMPLIAÇÃO ÓTICA DE 5X.....	77
Tabela 12 QUANTIFICAÇÃO DA FASE $\sigma$ PRESENTE NAS AMOSTRAS M1, M2 E M3 .....	80
TABELA 13 ANÁLISE DE VARIÂNCIA NA CONDIÇÃO DE 1 MVS <sup>-1</sup> , COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO VISCOSA.....	93
TABELA 14 ANÁLISE DE VARIÂNCIA NA CONDIÇÃO DE 2 MVS <sup>-1</sup> , COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO VISCOSA.....	93
TABELA 15 ANÁLISE DE VARIÂNCIA NA CONDIÇÃO DE 3 MVS <sup>-1</sup> , COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO VISCOSA.....	94
TABELA 16 ANÁLISE DE VARIÂNCIA NA CONDIÇÃO DE 4 MVS <sup>-1</sup> , COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO VISCOSA.....	94
TABELA 17 RESULTADO FINAL DA ANÁLISE ANOVA .....	94
TABELA 18 VARIAÇÃO DAS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO DAS AMOSTRAS 6 E 8 EM RELAÇÃO A AMOSTRA BRANCO PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA.....	102



TABELA 19 VALORES DE DIFERENÇA DE DENSIDADE DE CARGA DE PICO PARA AS AMOSTRAS A2 E A3 RESPEITO DE A1 PARA DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA.....	104
--	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

A – Ampere

A/cm<sup>2</sup> -Densidade de corrente

Cr – Elemento cromo

cSt - centistokes

DSS -Duplex Stainless Steel (Aço inoxidável duplex)

E – Potencial

EDS - Espectroscopia por energia dispersiva

Ep – Potencial de pico

Fe – Elemento Ferro

I – Corrente

Ip – Corrente de pico

J - Densidade de corrente

Jp - Densidade de corrente de pico

KOH – Hidróxido de potássio

LSV - (Linear Sweep Voltammetry) voltametria de varredura linear

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MIG – Soldagem metálica com gás inerte (Metal Inert )

Mn - Elemento manganês

Mo – Elemento molibdênio

Mo / MoO molibdênio/óxido de molibdênio

N – Elemento nitrogênio

Ni – Elemento níquel

O – Elemento oxigênio

PRE - Resistência equivalente de Pite (Piting resistance equivalente)

Si – Elemento silício

V - Volt

V - Volts

V s<sup>-1</sup> – velocidade de varredura

V<sup>1/2</sup>- raiz quadrada da velocidade de varredura

ZTA - zona termicamente afetada

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma$  - Fase sigma

$\chi$  - Fase chi

$\gamma$  - Fase Austenítica

$\gamma_2$  - Fase austenita secundária

$\alpha$  - Fase ferrítica

$\alpha_2$  - Fase ferrítica secundária

$\Delta G_\sigma$  - Variação da energia livre para a fase sigma

$\Delta G_\gamma$  - Variação da energia livre para a fase austenítica

$\Delta G_\alpha$  - Variação da energia livre para a fase ferrítica

$\rho$ : densidade específica do filme formado

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
1.1 HIPÓTESE .....	23
1.2 JUSTIFICATIVA .....	24
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>25</b>
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX .....	25
2.2 DESENVOLVIMENTO DA FASE SIGMA .....	30
2.3 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDO .....	35
2.3.1 Formação do óxido de cromo .....	40
2.4 MECÂNIISMOS DE CONTROLE ELETROQUÍMICO .....	44
2.4.1 Característica do eletrodo de referência de Molibdênio / óxido de Molibdênio .....	47
2.5 USO DA LSV NA DETECÇÃO DE FASE SIGMA .....	50
<b>3 OBJETIVO</b> .....	<b>53</b>
3.1.1 Objetivos específicos .....	53
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>55</b>
4.1 ELETRODOS DE TRABALHO .....	55
4.2 TRATAMENTO TÉRMICO .....	56
4.2.1 Precipitação de fase sigma via envelhecimento .....	56
4.2.2 Precipitação de fase sigma via Soldagem .....	58
4.3 ANÁLISE METALOGRAFICA .....	60
4.4 CONSTRUÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA .....	61
4.4.1 Eletrodo de Referência de molibdênio .....	64
4.5 SOLUÇÃO ELETROLÍTICA SELETIVA .....	65
4.5.1 Aditivo para aumento da viscosidade .....	67
4.6 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR .....	69
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>72</b>
5.1 ANÁLISE METALOGRAFICA .....	72
5.1.1 Microscopias das amostras envelhecidas .....	72
5.1.2 Microscopias das juntas soldadas .....	77
5.2 ESTABILIDADE DO CONTRA ELETRODO DE MOLIBDÊNIO .....	81
5.3 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR .....	83
5.3.1 Dimensionamento da célula eletroquímica .....	84
5.3.2 Avaliação inicial do comportamento eletroquímico do sistema .....	85

5.3.3 Efeito da viscosidade na análise Voltamétrica .....	89
5.3.4 Efeito da viscosidade no comportamento ôhmico .....	91
5.3.5 Aplicação da técnica na análise de juntas soldadas .....	96
5.4 CINÉTICA NO SISTEMA DE MICROELETRODOS.....	100
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>107</b>
6.1 PRODUÇÕES CIENTÍFICAS RELACIONADAS À TESE. ....	109
6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	110
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>111</b>
<b>APÊNDICE 1 - MAPA ESPECTRO GERAL AMOSTRA DSS-S31803 PADRÃO.</b>	<b>117</b>
<b>APÊNDICE 2 - MAPA ESPECTRO GERAL AMOSTRA DSS-S31803 COM PRESENÇA DE 2,8% DE FASE SIGMA .....</b>	<b>117</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a produção dos aços inoxidáveis duplex (Duplex Stainless Steel – DSS) têm uma longa história de quase um século. O consumo anual desses aços gira em torno de 1 milhão de toneladas, um volume relativamente pequeno quando comparado à demanda global de 45 milhões de toneladas para todos os tipos de aços inoxidáveis e 1 bilhão de toneladas para o aço carbono. No entanto, em termos financeiros, esse mercado representa um montante de bilhões de dólares (Mordor Intelligence™, 2025).

Poul-Erik Arnvig (2021), vice-presidente da empresa Outokumpu, pioneira na produção dos DSS, declarou que existem muitas oportunidades de crescimento no uso deste material, já que há ganho de vida útil do material ao substituir a classe austenítica padrão, como SAE 304 ou SAE 316, por um DSS. Exemplo e confirmação disso é a construção da ponte Sheikh Jaber Al-Ahmad no Kuwait. A obra arquitetônica, com 36 km de extensão, utilizou cerca de 1.600 toneladas do DSS 2304 para a sua construção, ou seja: conta com dois por cento de DSS na estrutura, aplicados em pontos estratégicos da construção. Esse dimensionamento poderá estender, de 80 para 300 anos, a vida útil da ponte (Outokumpu, 2021).

O crescimento na utilização dos DSS é explicado pelas várias vantagens sobre os aços inoxidáveis austeníticos convencionais. Dentre elas podem ser destacadas a alta resistência à corrosão sob tensão por cloreto e uma maior resistência mecânica, que resulta em maiores tensões admissíveis, isso viabiliza a aplicação de materiais mais finos e, conseqüentemente, há a economia de materiais e a redução de custos de produção e transporte. Outro ponto economicamente favorável aos DSS é o menor teor de níquel comparado aos tipos austeníticos comuns, uma vez que há pressão comercial, relacionada aos altos preços do níquel nos últimos anos (Nickel Institut, 2020).

O emprego de novas técnicas de fabricação é um fator crucial para a garantia das propriedades ideais dos DSS, pois determinados ciclos térmicos realizados durante a soldagem ou outros tratamentos térmicos, mecânicos e termomecânicos podem desencadear mudanças microestruturais no equilíbrio entre as fases ferríticas e austeníticas, proporcionando a precipitação de fases intermetálicas prejudiciais às propriedades de resistência mecânica e a corrosão, denominadas fases deletérias (Elmer *et al.*, 2007).



É conhecido na literatura que todos os DSS possuem características passivas à formação de fases secundárias intermetálicas, como as fases Sigma ( $\sigma$ ) e Chi ( $\chi$ ), fortemente ligadas às transformações intergranulares nos elementos ferro, cromo e molibdênio (Fe-Cr-Mo). Na faixa de temperaturas entre 650°C e 950°C, em particular, causam um efeito prejudicial nas propriedades mecânicas: redução na tensão limite de resistência e alongamento, além da redução na resistência à corrosão, principalmente na corrosão intergranular ou corrosão por pite. Essas fases consomem cromo e molibdênio, empobrecendo regiões adjacentes e comprometendo a resistência à corrosão. Como resultado, ocorre ataque preferencial nas fronteiras de grão (corrosão intergranular) e perda da capacidade de repassivação do filme de óxido de cromo, favorecendo a nucleação de pites

Llorca-Isern *et al.* (2019) analisaram a detecção de fases secundárias decorrentes do aporte térmico resultante da deformação plástica severa aplicada a um DSS 2207 pelo processo de extrusão angular em canal igual.

Forteski *et al.* (2021a) estudaram a influência do uso de soldas multipasses do tipo MIG/MAG em DSS UNS S31803 para precipitação da fase intermetálica, tendo como enfoque o resultado das variações de concentrações da fase  $\sigma$  pela utilização de sobreposição dos passes de solda, que resultou em uma maior concentração do intermetálico na região superficial da zona termicamente. O mesmo enfoque foi utilizado para analisar a eficiência no uso da ferramenta de ensaio não destrutivo de voltametria de varredura linear (Linear Sweep Voltammetry – LSV) na detecção de baixos teores, 0,45%, do intermetálico por unidade de área.

O estudo em liga AA2524-T3 processada por Friction Stir Welding (FSW) revelou distintas regiões com características eletroquímicas específicas, analisadas por Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET). As regiões identificadas incluem a zona de mistura (nugget), a zona termo mecanicamente afetada (TMAZ) e a zona termicamente afetada (ZTA). Na ZTA, observou-se maior suscetibilidade à corrosão devido à precipitação de fases secundárias e ao empobrecimento local de elementos de liga, resultando em intensa atividade anódica detectada via SVET. Esses efeitos comprometem a resistência à corrosão, ressaltando a importância do controle térmico no processo FSW. (Ferreira *et al.* 2019)

A capacidade de detecção de baixos teores de fases intermetálicas define a qualidade do material empregado. É importante, então, assegurar que o DSS seja aplicado com concentrações do intermetálico  $\sigma$  sempre em volume abaixo do

considerado teor crítico, definido como concentrações entre 1% e 2% no aço. Mesmo que em uma concentração relativamente baixa, essa faixa, denominada como teor crítico proporciona o decaimento de 50% na energia absorvida no ensaio Charpy em relação ao estado original do material UNS S31803-3 (BARBOSA,1976) e uma redução na tenacidade de 250 J/cm<sup>2</sup> para 50 J/cm<sup>2</sup>, (Domínguez-Aguilar; Newman, 2006) resultando diretamente em perda de resistência mecânica. O ensaio de impacto Charpy é realizado para avaliar a tenacidade de um material, ou seja, sua capacidade de absorver energia antes da fratura.

O emprego de técnicas não destrutivas para análise microestrutural dos aços pode representar um avanço para o desenvolvimento de tecnologia e aumento de confiabilidade de processos metalúrgicos, prezando pela qualidade e pela viabilidade econômica industrial das ligas metálicas, além do aprimoramento de metodologias para detecção de fases, sem causar degradação na microestrutura.

A LSV tem se apresentado como uma ferramenta eficiente na detecção da fase  $\sigma$  em DSS, capaz de detectar teores de fase  $\sigma$  e  $\chi$ , da ordem de 0,04% por unidade de área (Forteski, 2022). Todavia, a aplicação dessa técnica em campo demanda refinamentos que possibilitem a replicação dos resultados alcançados dentro do cenário industrial.

Para a detecção seletiva de fases deletérias em aços duplex, é fundamental compreender os principais mecanismos que influenciam a formação de filmes passivos nessas regiões. Para isso, o desenvolvimento de uma célula eletroquímica capaz de controlar com precisão os processos de transferência de carga e transporte de massa é essencial. A aplicação do modelo ôhmico nesse controle permite aprimorar a sensibilidade da sonda eletroquímica, viabilizando a detecção de baixos teores de fases intermetálicas e tornando sua utilização em campo mais eficiente.

## 1.1 HIPÓTESE

A formação e estabilização do filme passivo em ligas de aço inoxidável duplex são diretamente influenciadas pela concentração de cromo retida na fase  $\sigma$ , que altera a disponibilidade desse elemento na formação do filme protetor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A aplicação do modelo ôhmico para o crescimento de filmes passivos permite avaliar, de forma cinética e termodinâmica, o efeito da difusão da hidroxila na solução reativa e sua relação com a formação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sólido sobre a fase deletéria, por meio da análise do comportamento da corrente de pico ( $I_p$ ) e da carga de pico ( $q_p$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ). Esse processo pode ser determinado quantitativamente com maior precisão a partir da proposta de uma célula eletroquímica com geometria configurada, projetada para otimizar o controle do transporte de massa das espécies reativas envolvidas. Viabilizada por uma técnica eletroquímica não destrutiva, capaz de fornecer uma análise quantitativa confiável para baixos teores de fase  $\sigma$ , um aspecto crítico, dada a relevância industrial do aço inoxidável duplex e as limitações dos métodos tradicionais na detecção dessa fase deletéria.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

A formação de fases intermetálicas deletérias, como  $\sigma$  e  $\chi$ , representa um desafio significativo às metodologias de proteção de metais especiais, afetando negativamente a resistência mecânica e a durabilidade dos aços.

Embora técnicas não destrutivas, como a LSV, tenham avançado na avaliação dessas degradações, sua aplicação em ambientes industriais ainda requer aprimoramentos para garantir maior precisão, reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados.

Diante disso, o desenvolvimento de uma metodologia robusta para essa ferramenta de detecção é essencial para minimizar riscos operacionais. A criação de uma célula eletroquímica com controle aprimorado sobre os mecanismos eletroquímicos possibilita a detecção seletiva das fases  $\sigma$  em concentrações críticas. Para isso, propõe-se uma abordagem que integra o controle preciso do transporte de massa e da resistência à transferência de carga, correlacionando esses fatores às variações na composição dos elementos mais reativos presentes nas fases deletérias.

Assim, a pesquisa não apenas contribuirá para o avanço das técnicas de monitoramento da corrosão e da caracterização de fases deletérias, mas também promoverá maior confiabilidade e eficiência na aplicação industrial desses materiais, garantindo a integridade estrutural e a longevidade dos componentes metálicos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Das distintas fases presentes na microestrutura dos DSS, a fase  $\sigma$  é uma fase deletéria que pode ser formada durante tratamentos térmicos e processos de fabricação, como a soldagem. Esses processamentos resultam em uma abrupta redução das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (Zheng *et al.*, 2018). A presença desse intermetálico nos DSS representa um problema preocupante para a indústria e a aplicação deste material, pois reduz a vida útil do material metálico.

Os problemas relacionados à diminuição da longevidade do metal geram prejuízos em escala mundial, uma vez que a classe dos DSS é utilizada como componentes no ramo de indústrias petroquímicas, de papel e celulose, tratamento de água e efluentes, e aeroespacial, dentre outras (Jebaraj *et al.*, 2017).

Devido à alta demanda do uso da classe dos DSS e seus respectivos processos de manufatura, a tendência atual sobre o melhoramento da qualidade dos aços leva à necessidade do uso de ferramentas de detecção das propriedades dos materiais a fim de garantir um eficiente uso da liga metálica.

O desenvolvimento de ferramentas com ensaio não destrutivo (END) aplicado na detecção de fase  $\sigma$  é exaustivamente estudado e representado na literatura, como uma alternativa aos ensaios destrutivos. O avanço de técnicas com propriedades de detecção representa um avanço na tecnologia de materiais e processos industriais (Biezma *et al.*, 2021).

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Desenvolvidos pela primeira vez na Alemanha e Reino Unido, nas primeiras décadas do século XX, os aços inoxidáveis têm quase um século de aprimoramento de características de resistência à corrosão, resistências mecânicas, alívio de peso e barateamento nos custos de produção (Gunn, 1997).

Um exemplo desses materiais são as ligas desenvolvidas com o equilíbrio de boas propriedades mecânicas obtidas de fases ferríticas ( $\alpha$ ), associadas à resistência à corrosão, provenientes de fases austeníticas ( $\gamma$ ), que deram origem a uma classe de aços denominados Aços Inoxidáveis Duplex, os DSS (Gunn, 1997). Trata-se de ligas metálicas com proporções de ferrita e austenita em volumes equivalentes com excelentes propriedades mecânicas de moldabilidade associadas às características

já conhecidas de todo aço inoxidável (Alvarez-Armas, 2008). Essa classe de aços apresenta facilidade em gerar, na sua superfície, uma fina camada de óxidos, conhecida como filme de passivação, formada basicamente por óxidos de cromo, dificultando a interação do metal com o meio. A característica deste filme de passivação é a autorregeneração, que garante as propriedades de resistência a corrosão no material (Olsson; Landolt, 2003).

A interação entre as fases ferrítica ( $\alpha$ ) e austenítica ( $\gamma$ ) gera uma característica de estabilidade mecânica ligada às boas propriedades de resistência a condições de oxidação prolongadas. Para atingir tais propriedades, os DSS recebem, além do Ferro (Fe) como base, a adição dos elementos de liga – níquel (Ni), manganês (Mn), nitrogênio (N), cromo (Cr), molibdênio (Mo) e silício (Si) – de forma que altera a resistência equivalente de Pite (Pitting Resistance Equivalent – PRE), e possibilita a manipulação da microestrutura por processamento termomecânico para produzir uma liga com alta resistência mecânica.

A TABELA 1 descreve os elementos que compõem o balanço químico do DSS. O próprio Fe completa a composição, gerando o equilíbrio na microestrutura.

TABELA 1 – PROPORÇÕES DE ELEMENTOS NA LIGA DSS

<b>Elemento</b>	<b>Proporção</b>
Cromo	24% a 27%
Níquel	2% a 8%
Molibdênio	3% a 5%
Manganês	1,6%
Nitrogênio	0,2% a 0,4%
Carbono	0,03%

FONTE: O autor (2025)

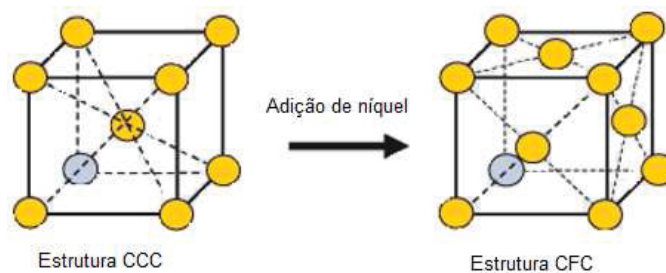
Algumas ligas podem ou não utilizar adição de cobre e/ou tungstênio em até 2%. Estes elementos são aplicados para controlar o equilíbrio microestrutural entre as ligações ternárias como Fe-Cr-Ni, a fim de preservar as propriedades mecânicas e de proteção contra a corrosão (Weisbrodt-Reisch *et al.*, 2006).

A adição de Ni nos aços inoxidáveis em geral favorece a formação da fase austenita pelo equilíbrio na ligação Fe-Ni. Utilizado em altos teores, o Ni aumenta a ductilidade, a resistência mecânica, a soldabilidade do aço e, ao ser associado ao Cr, melhora a resistência à corrosão do aço inoxidável (Wang *et al.*, 2019).



O Ni permite uma transformação nas ligas com elevados teores de Cr, atuando na estabilidade da fase intermetálica  $\sigma$ , provocando seu deslocamento até regiões com menores quantidades de Cr. A adição do elemento a este material altera a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), ferrítica, para a estrutura cúbica de face centrada (CFC), austenítica (Poul *et al.*, 2007)., conforme ilustra a FIGURA 1.

FIGURA 1 – ESTRUTURA CRISTALINA CCC, FERRÍTICA, COM ADIÇÃO DE NÍQUEL NO DSS, PASSA A ESTRUTURA CFC, AUSTENÍTICA



FONTE: o autor (2025)

Assim como o Ni, o Mn é utilizado para manter a microestrutura austenítica desde a região criogênica até o ponto de fusão. Este material é um importante aditivo para diminuir as concentrações do próprio Ni facilitando a produção dos DSS em todas as temperaturas do processo industrial. O Mn, em teores de até 5 %, também é um importante elemento para a resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo nos DSS (Raj *et al.*, 2022).

O Nitrogênio gera alterações expressivas na resistência mecânica da microestrutura do duplex, estabilizando a fase austenítica de forma a inibir a formação das fases  $\sigma$  e  $\chi$  em altas temperaturas (1050 °C). Essa alteração forma estruturas baseadas em  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Contudo, esse composto causa sensibilização à corrosão em temperaturas menores, próximas àquela em que ocorre a formação da fase  $\sigma$ . (Zucato, 2002)

Outro aditivo da fase austenítica é o Si que, mesmo em baixas concentrações, é suficiente para postergar a transformação da austenita em ferrita e posteriormente em  $\sigma$ . A inibição dessa transformação é de grande importância, sabendo-se que a fase ternária  $\sigma$  se forma em Fe-Cr-Si (Miodownik *et al.*, 2002).

A utilização do elemento Mo melhora o fator PRE. No entanto, também promove redução no teor da austenita na microestrutura. Devido à alteração nas proporções das fases ao se utilizar apenas 3 % do elemento, ocorre o aparecimento

da fase indesejada  $\sigma$  em temperaturas abaixo de 875°C, além de fase  $\chi$  abaixo de 800°C. Esse fenômeno ocorre favorecido pelo Mo ser tanto estabilizador da fase ferrítica quanto facilitador de formação de  $\sigma$  em elementos de estabilização, como o Cr. (Miodownik *et al.*, 2002).

A adição de Cromo fornece à liga metálica propriedades associadas a alta resistência à corrosão, o que pode ajudar a proteger a liga metálica contra a oxidação e a corrosão. Sendo um elemento endurecedor de liga, o cromo pode aumentar a dureza e a resistência mecânica da liga metálica – tornando-a mais resistente ao desgaste e à deformação. Uma das características do cromo é sua alta resistência ao calor, o que pode ajudar a manter a estabilidade térmica da liga metálica em altas temperaturas e reduzir a tendência de expansão térmica e contração, diminuindo a tenacidade e a soldabilidade do DSS (Alvarez-Armas, 2008).

O mecanismo de oxidação do Cr na microestrutura DSS, como em todos os aços inoxidáveis, se dá pela formação de uma película fina e uniforme de óxido de cromo sobre toda superfície do aço (D'Alkaine *et al.*, 2004). Essa, chamada de camada de passivação, é, tipicamente, contínua e de alta resistividade elétrica e iônica nos meios corrosivos em geral (Örnek *et al.*, 2019).

Além da perda das propriedades superficiais de resistência à corrosão, as alterações nas ligações do Cr à microestrutura favorecem o aparecimento de fases intermetálicas, também conhecidas como deletérias, que prejudicam as propriedades mecânicas do DSS e a resistência do material contra a corrosão nos interstícios dos grãos (Sampaio *et al.*, 2020).

Na literatura é demonstrado que em todos os DSS existe uma alta tendência à condição da precipitação de fases secundárias consideradas intermetálicas de característica ternária entre os metais Fe-Cr-Mo. As principais fases prejudiciais da precipitação são a  $\sigma$  e  $\chi$ , além de nitretos de Cr (CrN, Cr<sub>2</sub>N), carbonetos e fases como a  $\pi$ -estágio (García-Rentería *et al.*, 2014). Dessas fases intermetálicas, a condição comum para o seu surgimento está associada às transformações térmicas ou mecânicas, entre as temperaturas de 650°C e 950°C. A precipitação desses intermetálicos proporciona um efeito prejudicial nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão nos DSS (Karlsson, 2012).

Devido à grande quantidade de elementos de liga, os DSS apresentam um comportamento de precipitação de fases bastante complexo. O efeito sobre as propriedades mecânicas e corrosivas de várias precipitações pode ser extenso e

dinâmico. Esse mecanismo é favorecido pela distribuição diferencial dos elementos de liga na fase ferrítica e austenítica (Magnabosco, 2009).

A precipitação de diversas fases pode ser verificada na TABELA 2. Os dados foram coletados por Dos Santos (2013) a partir de tratamentos térmicos de envelhecimento em amostras de aço UNS S31803, realizados entre as temperaturas de 700°C e 900°C e quantificada via microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X (Chen e Yang, 2001).

TABELA 2 – FASES IDENTIFICADAS NA MICROESTRUTURA DO AÇO UNSS31803

<b>Temperatura de envelhecimento</b>	<b>Tempo</b>	<b>Fases identificadas</b>
700°C	10 min.	$\alpha + \gamma$
	06 h.	$\sigma + \chi + \alpha + \gamma + Cr_2N$
	360 h.	$\sigma + \chi + \alpha + \gamma + Cr_2N$
750°C	10 min.	$\sigma + \alpha + \gamma + Cr_2N$
	06 h.	$\sigma + \chi + \alpha + \gamma + Cr_2N$
	360 h.	$\sigma + \chi + \gamma + Cr_2N$
800°C	10 min.	$\alpha + \gamma$
	01 h.	$\sigma + \chi + \alpha + \gamma + Cr_2N$
	360 h.	$\sigma + \chi + \gamma + Cr_2N$
850°C	10 min.	$\sigma + \alpha + \gamma + Cr_2N$
	40 min.	$\sigma + \alpha + \gamma + Cr_2N$
	36 h.	$\sigma + \alpha + \gamma + Cr_2N$
	360 h.	$\alpha + \gamma + Cr_2N$
900°C	10 min.	$\alpha + \gamma$
	01 h.	$\sigma + \alpha + \gamma + Cr_2N$
	360 h.	$\sigma + \gamma + Cr_2N$
950°C	10 min.	$\delta\alpha + \gamma + Cr_2N$
	36 h.	$\sigma + \alpha + \gamma + Cr_2N$
	360 h.	$\sigma + \alpha + \gamma + Cr_2N$

FONTE: Dos Santos, 2013.

## 2.2 DESENVOLVIMENTO DA FASE SIGMA

Dentre os intermetálicos existentes no DSS, o de maior interesse para a literatura é a fase  $\sigma$ . Essa fase deletéria, mesmo em pequenas concentrações, leva à diminuição da ductibilidade do aço devido à sua característica frágil, além de ocasionar o aumento da suscetibilidade à corrosão localizada, também conhecida como corrosão por pite. (Lee *et al.*, 1998; Magnabosco e Alonso-Falleiros, 2005).

O empobrecimento de regiões ferríticas pelo deslocamento dos elementos estabilizadores para a vizinhança, devido à maior difusão de elementos como o Cr da ferrita para a fase intermetálica  $\sigma$ , leva a microestrutura DSS a condição de baixa resistência à corrosão, normalmente, na matriz ferrítica (Argandona *et al.*, 2014).

Para conhecer melhor a característica final da fase intermetálica  $\sigma$  e suas consequências nas condições do aço, é preciso conhecer o mecanismo de seu surgimento. Baseado no sistema ternário Fe-Cr-Ni estudado por Beverskog e Puigdomenech (1999), várias fases deletérias de característica secundária surgem nos processos de transformações térmicas, sendo a fase  $\sigma$  a mais prejudicial. Essa fase pode ter como precursora, no processo de nucleação, a fase  $\chi$ , que precipita inicialmente nos contornos da matriz ferrítica (Babakr *et al.*, 2008).

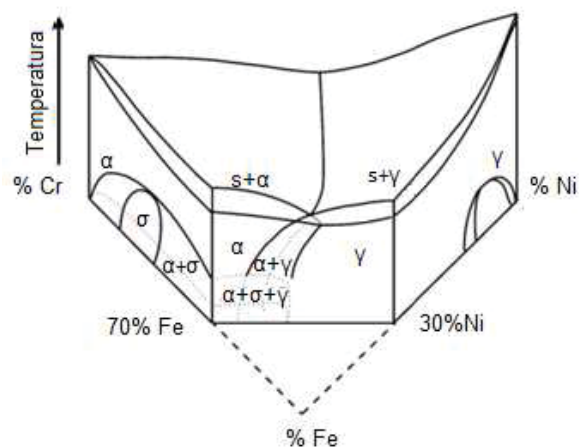
A fase intermetálica  $\sigma$  no DSS tem seu ápice de transformação em uma temperatura de 870°C (Granjon, 1991). Porém, a nucleação desta fase pode ocorrer desde de 650°C até 1000°C. Um dos caminhos para a formação da fase  $\sigma$  é a decomposição do eutetóide ferrita, transformando-se em austenita.

Pelo diagrama TTT, (Tempo-Temperatura-Transformação) qual é uma ferramenta fundamental na metalurgia para entender a cinética das transformações de fase em materiais metálicos, especialmente durante resfriamentos controlados, ele fornece informações sobre a formação de microestruturas específicas ao longo do tempo quando uma liga é mantida a determinadas temperaturas. É avaliado o processo, de um desarranjo no diagrama podendo avaliar a fase deslocada do padrão duplex vem a se tornar uma fase conhecida também como paramagnética, intermediária da transformação ferrita/austenita no DSS (Argandona *et al.*, 2016).

Os grãos nucleados da fase  $\sigma$ , em quase sua totalidade, são da matriz ferrítica e o crescimento do intermetálico se dá sempre pelo contorno de grão. Esse efeito do desenvolvimento do grão intermetálico ocorre a partir dos núcleos na interface ferrita e austenita ou diretamente em ferrita com ferrita (Wang, 2016).

Para Poul (2007), além das propriedades térmicas, o arranjo de distribuição dos elementos de liga na estrutura duplex está relacionado à formação das fases intermetálicas, como representa a FIGURA 2. Nessa condição, há a formação termodinamicamente estável de fase  $\sigma$  na região de alta concentração em Cr do diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni. Nesse sistema, a precipitação do intermetálico ocorre pela transformação eutetóide da ferrita em austenita em uma característica terciária ( $\gamma_3$ ) além da fase intermetálica  $\sigma$ .

FIGURA 2 – DIAGRAMA DE FASE TERNÁRIO FE–CR–NI



Fonte: POUL *et al.*, 2007

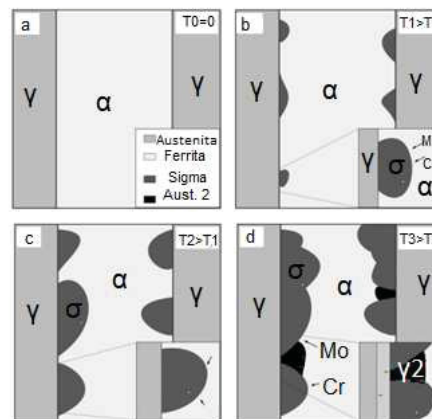
A nucleação e propagação de fase  $\sigma$  no DSS são demonstradas na FIGURA 3, na qual se ilustra a difusão de Cr e Mo crescendo além do contorno de grão de austenita, em um mecanismo de nucleação e propagação através da migração de Mo e Cr para formar a fase  $\sigma$ . O mecanismo, quando associado ao tempo, além de propagar a fase  $\sigma$ , desenvolve também a fase  $\gamma_2$ , formando assim uma região fortemente empobrecida de Cr (Biezma *et al.*, 2021).

Determinados estudos, que buscam explicações relacionadas ao desenvolvimento da fase  $\sigma$ , relatam que a propagação do intermetálico pode ocorrer além de pontos triplos de interseção dos grãos e de pontos ricos em Cr e Mo, em regiões específicas de contornos do grão pré-favorecidos com a existência de carbonetos e outros intermetálicos como nitretos. Esse efeito foi observado por Llorca-Isern *et al.* (2016).

Magnabosco *et al.* (2009) observou nucleação de fase  $\sigma$  nas interfaces, como precipitados intragranulares na fase ferrítica, resultando em uma forma mais

compacta da estrutura do intermetálico, como consequência do aumento da temperatura e porcentagem da fase pela laminação a frio aplicados em aço UNS S31803.

FIGURA 3 – MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO E PROPAGAÇÃO DA FASE SIGMA EM DSS, DEMONSTRANDO A EVOLUÇÃO DA DIFUSÃO DE CR E MO: (A) TEMPO ZERO SEM NUCLEAÇÃO DO INTERMETÁLICO, (B) TEMPO 1, COM NUCLEAÇÃO DA FASE SIGMA NA INTERFACE ENTRE A FASE AUSTENITA/ FERRITA, COM MIGRAÇÃO



FONTE: Biezma *et al.*, (2021)

A propagação da fase  $\sigma$  nos DSS pode também ser favorecida pelo uso de processos mecânicos como a laminação a frio, pois aumenta a taxa de decomposição eutetóide  $\sigma$  através da redução de temperatura inicial de formação (M'Eszaros, 2018).

A difusão melhorada de elementos de liga promove uma redução da nucleação da fase  $\sigma$ , principalmente no crescimento do intermetálico em grãos ferríticos. O efeito sobre a difusão desses elementos também apresenta influência na cinética relacionada à fase  $\chi$  e a alguns tipos de nitretos em temperaturas a partir de 700°C (Podany *et al.*, 2015).

Na fase austenítica, a propagação da fase  $\sigma$  tem um processo de precipitação muito lento, devido à estabilidade entre os átomos de soluto, resultante da forte sinergia entre as fases Cr, Mo e Si, elementos capazes de promover o desenvolvimento do intermetálico  $\sigma$  dentro da fase austenita entre as temperaturas de 700°C a 900°C (Rios e Padilha, 2002)

A nucleação do intermetálico  $\sigma$  na própria estrutura austenítica é lenta devido à sua difusividade, uma vez que esta é uma estrutura cristalina complexa composta por 30 átomos. Tais fatores dificultam a precipitação das interfases da microestrutura DSS e demonstram que, na fase austenítica, a propagação da fase  $\sigma$  é acima de 100



vezes mais lenta que na fase ferrítica, ou seja, com a possibilidade de, muitas vezes, levar centenas de horas para ocorrer (Barick, 1988).

Granjon (1991) demonstra que o máximo desenvolvimento da fase  $\sigma$  em aços do tipo duplex é obtido pelas mudanças microestruturais que ocorrem em um aço de padrão industrial em uma temperatura de envelhecimento de 870°C.

Em todos os casos de formação do intermetálico  $\sigma$ , a fase aparece como consequência de uma decomposição eutetóide de ferrita na transição da ferrita para austenita, formando-se em uma proporção de austenita secundária e da própria fase deletéria,  $\sigma$  (Melo e Magnabosco, 2017). Nessa transformação, a nucleação e o crescimento do intermetálico são processos controlados por difusão. A sua cinética pode ser descrita através do modelo do tipo Johnson – Mehl – Avrami (JMA), em que a minimização da energia aplicada ao material, para uma desorientação cristalográfica, desempenha um papel mínimo na nucleação da fase  $\sigma$  (William *et al.*, 1939).

Visto que a precipitação de fases intermetálicas afeta todos os tipos de aços inoxidáveis, o foco maior de estudos está nas ligas DSS e super DSS (SDSS) e, recentemente, nos Hiper (HDSS). Em ligas de HDSS, ao se estudar o efeito do nitrogênio em juntas soldadas em SAF 2707HD, Anis *et al.* (2013) observaram que ao utilizar um aporte de calor superior a 0,6 kJ mm<sup>-1</sup> foi obtido um percentual da fase  $\sigma$  na região da Zona Termicamente Afetada (ZTA), bem como no metal de solda, desenvolvendo um desequilíbrio entre as fases do material (Granjom, 1991).

Em estudo específico para o aço UNS S31803, Forteski *et al.* (2021a) analisaram o efeito da soldagem na precipitação de fases intermetálicas. Utilizando tensões e correntes elétricas iguais para todos os cordões de solda, foram soldadas três diferentes amostras com um, dois e três passes de solda sobrepostos. Em todos os cenários foram obtidas concentrações do precipitado  $\sigma$  tanto na poça de solda como na ZTA. A segunda estando em maior concentração, uma vez que a ZTA apresenta melhor condição para a precipitação do intermetálico.

No processo de soldagem, especialmente no último passe de solda, observa-se uma maior cinética de transformação das fases metálicas devido ao aumento da temperatura e à subsequente resolidificação do material. Isso favorece o desenvolvimento da fase  $\sigma$  em maior quantidade, especialmente na Zona Termicamente Afetada (ZTA) do último passe, que corresponde à região mais próxima da superfície da solda (Forteski *et al.* 2021).

Independentemente do número de passes aplicados, a análise revelou que a ZTA do último passe de solda, que é a região imediatamente afetada pela última aplicação térmica, apresentou uma concentração mais alta da fase  $\sigma$  em comparação ao volume presente nas regiões mais profundas ou interiores do cordão de solda. Esse fenômeno ocorre porque a temperatura mais elevada do último passe acelera a precipitação da fase  $\sigma$ , que é sensível a faixas de temperatura específicas, tipicamente entre 650°C e 950°C. A maior cinética de transformação térmica no último passe de solda, portanto, resulta em uma maior formação de fases intermetálicas na ZTA, o que pode afetar negativamente a resistência mecânica e a resistência à corrosão do material soldado, devido à fragilidade associada à presença da fase  $\sigma$  (Forteski *et al.* 2021).

No ensaio realizado por Forteski *et al.* (2021) em amostras soldadas pelo processo Metal Inert Gas (MIG), observou-se que o desenvolvimento da fase  $\sigma$  ocorreu em maior quantidade na região do último passe de solda realizado, independentemente do número de passes aplicados. Concluiu-se que a ZTA do último passe de solda, equivalente à superfície da região, continha uma maior concentração do intermetálico, em comparação ao volume da fase  $\sigma$  presente no interior. Desta forma, pela análise da superfície de uma ZTA, poder-se-ia prever a condição crítica de teor de fase deletéria.

A alteração nas concentrações de fase  $\sigma$  para as diferentes regiões analisadas em cada passe de solda, resultou em menores volumes do intermetálico em passes internos comparados ao último realizado. No estudo realizado pelos autores, foram consideradas tais mudanças como um fenômeno resultante das transformações de fases, descrito como uma possível solubilização de fases previamente transformadas, mantendo, desta forma, um percentual de intermetálico com maior evidência na última faixa de transformação térmica aplicada no material.

Dentre as transformações possíveis de serem visualizadas nos DSS, todas, com maior ou menor evidência, estão relacionadas às precipitações do intermetálico. Logo, é nítida a necessidade e a importância de detectar, com precisão suficiente, a presença da fase  $\sigma$ , para evitar falhas de serviço dos componentes de DSS, devido ao impacto ambiental e econômico. Uma correta determinação da presença e quantidade da fase intermetálica  $\sigma$  pode resultar na garantia das propriedades importantes do material.

Dentre as diversas formas de detecção da fase  $\sigma$ , tanto para Haskel (2019) como para Forteski *et al.* (2021a), a LSV é uma ferramenta com grande sensibilidade de detecção, já sendo capaz de detectar até 0,04% da presença do intermetálico por unidade de área. A técnica em desenvolvimento é considerada um ensaio de superfície não destrutivo.

### 2.3 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DOS FILMES DE ÓXIDO

A fim de compreender o fenômeno da interação eletroquímica do ensaio com a formação dos filmes de óxido dos DSS durante a realização da varredura de LSV, é preciso conhecer os mecanismos de formação dos diferentes tipos de óxidos do material, em particular do óxido referente à fase  $\sigma$ .

O mecanismo de formação e crescimento do filme de óxido nos DSS parte da reação de fenômenos físicos e químicos na superfície do aço em contato com a solução eletrolítica, quando é aplicado um potencial capaz de retirar o metal do equilíbrio eletroquímico. Esse processo compreende o ajuste sobre a forma da superfície analisada, as molaridades dos eletrólitos reativos seletivos de cada classe de fases e a aplicação de potenciais capazes de promover a formação ideal de um modelo de crescimento dos filmes óxidos (Rios *et al.*, 2023).

O controle do processo da formação dos filmes de óxidos, descrito por Momeni *et al.* (2015), condiciona a formação do filme de óxido como uma reação termodinâmica controlada eletroquimicamente pelo fluxo de carga sobre o potencial elétrico do metal. Esse processo é influenciado pelas interfaces entre o metal, sua película e o filme de óxido que se sobrepõe à solução eletroquímica.

De todos os processos de precipitação de fase  $\sigma$ , o ponto em comum se refere à matriz de formação do intermetálico, sempre relacionado ao deslocamento dos elementos Cr e Mo para o contorno do grão ferrítico.

Tendo o Cr como principal agente da reação de formação dos filmes de óxido passivante na superfície dos DSS, é preciso desenvolver a análise focada no óxido de Cr presente na fase  $\sigma$ , uma vez que, na fase do intermetálico, o elemento passivante vem exercer uma função que evidencia as reações eletroquímicas na fase deletéria.

Das teorias existentes sobre a formação dos filmes de óxido, a da passivação apresenta um modelo através da dissolução – precipitação, considerando que a

reação entre a superfície do aço e a solução que envolve o metal leva a formação da película do filme de óxido. O mecanismo da transformação é controlado por um processo de ativação por meio da carga iônica dispersa para o meio de imersão, levando à formação de um filme inicialmente de hidróxido. Durante o tempo em que este filme permanecer polarizado, este processo leva o filme a uma condição de saturação, na qual o hidróxido precipita se transformando num óxido mais estável e aderido à superfície do metal ou do eletrodo (Ogura, 1980).

Considerado como um filme fino, o óxido de Cr passivante nos DSS é descrito por D'Alkaine *et al.* (2002) como um filme anódico com espessura nanométrica, disposto de forma contínua sobre a superfície do metal e ocorrido de forma imediata, mesmo antes de quaisquer procedimentos eletroquímicos seguintes.

Quando se realiza uma medida de polarização, como no caso da técnica de LSV aplicada à superfície de aços inoxidáveis duplex (DSS), é possível determinar diversos parâmetros eletroquímicos importantes relacionados ao comportamento do material frente à corrosão e à formação do filme passivo. Os principais parâmetros que podem ser determinados incluem:

Corrente de Corrosão qual está diretamente relacionada à taxa de corrosão do material. Ela é obtida a partir da região de polarização onde a corrente está em equilíbrio com o potencial de corrosão. A corrente de corrosão é uma medida importante para entender a resistência à corrosão do material.

Potencial de Corrosão que é o valor de potencial onde a corrente de corrosão é mínima ou nula, indicando o equilíbrio entre os processos de oxidação e redução na superfície do material. Esse parâmetro fornece informações sobre a tendência do material à corrosão, com valores mais negativos indicando maior propensão à corrosão.

Tensão de passivação é o potencial onde o filme de óxido começa a se formar, resultando em uma resistência à corrosão significativamente maior. Esse valor é importante para avaliar a eficiência do filme passivo, como o óxido de cromo, em prevenir a corrosão.

Região de passivação que é a faixa de potencial onde o material permanece protegido por um filme passivo, e a corrente é muito baixa. Quanto maior a largura, melhor é a proteção do material contra a corrosão.

O coeficiente de Tafel pode ser determinado a partir da análise da curva de polarização, na região em que ocorre a variação da corrente de forma linear com o

potencial. Ele está relacionado à cinética da reação de corrosão e fornece informações sobre a velocidade com que o material passa por processos de oxidação e redução. A equação de Tafel é usada para descrever a relação entre o potencial e a corrente na reação de corrosão.

A equação de Tafel, estabelecida em 1905, permite uma avaliação da reação anódica, como o processo de evolução do filme de óxido nos DSS, e é apresentada pela equação 1 juntamente com suas respectivas derivações pelas equações 2 a 4.

$$\eta = b \ln i - a \quad (1)$$

$$a = \frac{RT}{(1-\alpha)z_+F} \ln i_0 \quad (2)$$

$$b = \frac{RT}{(1-\alpha)z_+F} \quad (3)$$

$$i = a' e^{\frac{\eta}{b}} \quad (4)$$

Onde:

$\eta$ : é o parâmetro relacionado à reação eletroquímica, que pode representar o potencial de corrosão ou a diferença de potencial entre a amostra e a solução. Em alguns casos, pode ser o logaritmo da corrente.

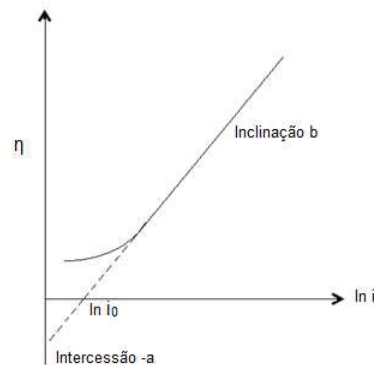
$b$ : O coeficiente de Tafel (geralmente denotado como  $\beta$ ), que descreve a velocidade de reação. O valor de  $b$  está relacionado à constante de Tafel, que depende da natureza da reação e do sistema estudado.

$i$ : A densidade de corrente (em A/cm<sup>2</sup>), que é a corrente medida durante o ensaio de polarização.

$a$ : Um valor constante de ajuste, que pode ser o potencial de referência ou outro parâmetro relacionado à configuração do experimento.

Os dados de análise para a formulação da equação são obtidos pela forma da curva de potencial, representada na FIGURA 4. A equação sugere uma relação linear entre o logaritmo da corrente e o potencial, o que é característico das análises de polarização, onde a equação de Tafel é usada para modelar as regiões em que as reações de corrosão ocorrem. Em um teste de polarização, coletando dados da corrente e potencial, pode usar essa equação para ajustar uma linha aos dados experimentais e, assim, determinar os parâmetros de corrosão e a cinética da reação.

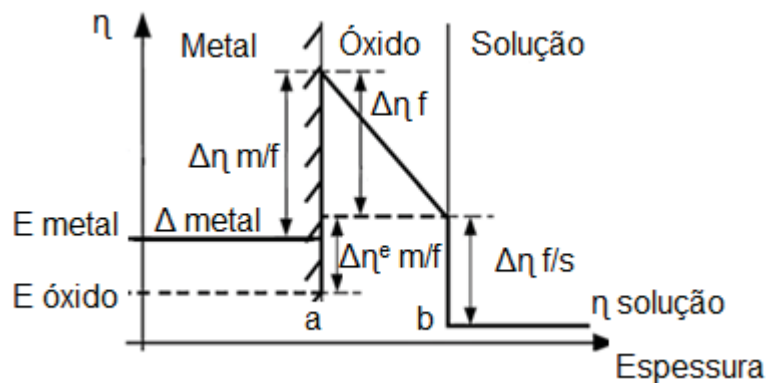
FIGURA 4 – PARÂMETROS DA CURVA ANÓDICA DA EQUAÇÃO DE TAFEL



Fonte: O autor (2025)

Em condições transientes, o filme é desenvolvido por dois caminhos possíveis: com o modelo de filmes ultrafinos, caracterizado por uniformidade entre a parte interna e externa e por possuir baixa espessura, gerado por efeito de alto campo elétrico; ou pode ser formado por uma fina película, porém com defeitos nas interfaces metal/filme e filme/solução conforme pode ser visto na FIGURA 5.

FIGURA 5 – VARIÇÃO DO POTENCIAL ENTRE O METAL/ÓXIDO E ÓXIDO/SOLUÇÃO SENDO: (A) CRESCIMENTO DO FILME DE ÓXIDO EM UM POTENCIAL CONTÍNUO, E (B) ESTABILIZAÇÃO NO CRESCIMENTO DO FILME DE ÓXIDO



FONTE: O autor (2025)

Na formação dos filmes de óxido através de processos voltamétricos, sobre a superfície do metal, tanto para condições transientes do óxido ou filmes finos uniformes, a equação de Tafel pode descrever a condição de sobrepotencial. A relação entre esse potencial e a densidade de corrente no sistema, através do processo de crescimento do filme, pode ser obtida pela lei de ohm.

O cálculo da resistência ôhmica do sistema, quando é conhecido o potencial de pico e o valor do sobrepotencial do filme na condição de pico, pode corrigir o fenômeno de queda de potencial através do filme. Logo, essa relação entre densidade de corrente e o sobrepotencial para sistemas ôhmicos na interface metal/filme pode ser calculada em diferentes velocidades de varredura voltamétrica, através da corrente ou do logaritmo da corrente, em funções de transferências de carga, conforme a equação de Butler-Volmer.

O crescimento dos filmes de óxido através do método eletroquímico de varredura por voltametria linear foi estudado por D'Alkaine *et al.* (2002), pela reprodução de transientes de densidades de corrente e carga, considerando a resistividade iônica do filme formado. Tratado como um mecanismo ôhmico do crescimento de um filme de oxido, correspondente a um estado sólido de nucleação, o pico de intensidade de potencial e corrente é relacionado com a velocidade de varredura pela equação 05.

$$ip = \frac{1}{(v_f \rho_f)^{1/2}} v_a^{1/2} \quad (5)$$

Quando aplicada a varredura anódica numa voltametria, inicialmente ocorre um aumento na densidade de corrente. Entretanto, com o aumento da queda ôhmica devido ao filme formado, ocasionado pelo aumento da resistividade iônica e o consequente aumento da espessura, ocorre uma redução na polarização da interface metal/filme, gerando um decréscimo na corrente.

A análise eletroquímica para mensurar o efeito dos óxidos sobre os aços podem ser realizadas utilizando técnicas de microeletrodos, possibilitando uma leitura de potenciais e densidades de corrente e carga na ordem de microamperes. Essa faixa de leitura permite que técnicas como a voltametria de varredura linear possam alcançar a detecção de fases deletérias, como a  $\sigma$  e  $\chi$ , em aços inoxidáveis duplex e superduplex, devido à sensibilidade da técnica sobre os óxidos formados sobre a superfície desta fase deletéria (Haskel, *et al.* 2019) (Forteski *et al.*, 2021).

Rios *et al.* (2023) analisaram os modelos de Resistência de Camada Porosa (LPR) e ôhmico para a estimativa quantitativa de conteúdo de superfície de fase deletéria. No ensaio realizado, os parâmetros voltamétricos de  $E_p$  e  $I_p$ , potencial de pico e intensidade de corrente, foram avaliados para diferentes taxas de varredura de

testes realizados para amostras de aço inoxidável duplex UNS S31803 (BRUNETTI *et al.*, 1999).

A formação do óxido de cromo, na verdade, é um processo dinâmico que depende de vários fatores, como a composição do material, o ambiente eletrolítico e a aplicação de potenciais específicos. Além disso, a formação do filme de óxido pode ser influenciada por tratamentos térmicos ou pelas condições de resfriamento, e o processo de passivação nem sempre é tão imediato quanto sugerido. O uso de técnicas eletroquímicas como a LSV permite observar a evolução dessa passivação e entender melhor o comportamento do material sob diferentes condições.

No estudo, pela aplicação da técnica LSV, foi observado um efeito importante do processo de formação do filme de óxido sobre a fase intermetálica, no qual o perfil do parâmetro de  $E_p$  com  $v^{1/2}$  sugere o crescimento de um filme rico em conteúdo de Fe e Cr, que pode ser correlacionado com o nível de fase  $\sigma$  e com direta dependência de  $E_p$  na taxa de varredura, de forma que essa relação pode ser considerada um parâmetro para detectar pequenos níveis de fase  $\sigma$  para uma taxa de varredura específica. Logo, a dinâmica de crescimento da camada de filmes de óxido sobre a fase intermetálica  $\sigma$  pôde ser associada aos modelos de crescimento dos filmes de óxido por resistência ôhmica e da camada porosa.

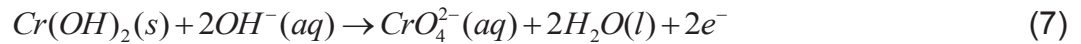
### 2.3.1 Formação do óxido de cromo

A formação de filmes sobre cromo em meio de KOH, trata-se de um processo eletroquímico complexo que envolve várias etapas desde sua nucleação até o recobrimento do filme sobre a fase rica em Cr, como o caso da fase  $\sigma$ . Neste processo ocorre a oxidação do cromo, a dissolução de espécies intermediárias e a precipitação de compostos insolúveis. A primeira etapa se dá pela oxidação do cromo metálico (Cr), exposto a uma solução de KOH, segundo um processo de oxidação conforme equação 6.



Neste estágio da reação, o cromo metálico se converte, inicialmente, em hidróxido de cromo (II), que é insolúvel e forma uma camada sobre a superfície do cromo. Posteriormente o hidróxido de cromo (II) passa por um processo de dissolução parcial formando espécies solúveis.





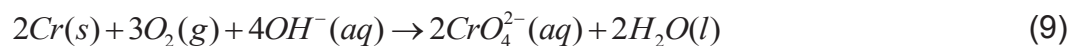
O íon cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$  formado, que é uma espécie solúvel, pode ser reoxidado por oxigênio dissolvido na solução ou pela aplicação de um potencial externo do processo eletroquímico.

Quando as condições anteriores são atingidas, ocorre a formação do filme passivo, que numa condição de potencial suficiente anódico, o íon cromato pode precipitar na forma de óxidos de cromo estáveis, formando um filme passivo de maior estabilidade. A formação do filme passivo pode envolver a formação de óxido de cromo (III) ou misturas de óxidos de cromo do tipo:

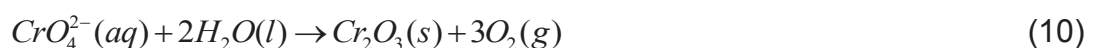


Após a formação do filme passivo, ocorre uma estabilização do mesmo, constituído predominantemente de óxido de cromo (III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que é muito estável e adere bem à superfície do cromo. Esta camada de ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) é fina, mas densa o suficiente para reduzir significativamente a taxa de oxidação e corrosão adicional do cromo metálico subjacente. Este óxido é do tipo anfotérico, podendo reagir tanto com ácidos quanto com bases, mas no meio fortemente alcalino (como a solução de KOH concentrada), ele tende a ser bastante estável.

De modo geral a equação 9 que representa a formação do filme passivo pode ser escrita pela expressão apresentada por Zhang et al. (2019) como:

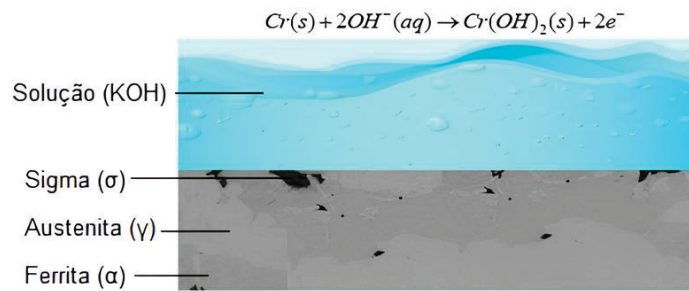


Seguido pela precipitação e formação do filme de óxido:



Essa metodologia aplicada ao um material com presença de cromo, excepcionalmente com regiões com variações de concentração do Cr reação pode ser apresentada uma primeira reação A equação apresentada representa uma semirreação de redução do cromo metálico ( $\text{Cr}(\text{s})$ ) em meio básico FIGURA 6.

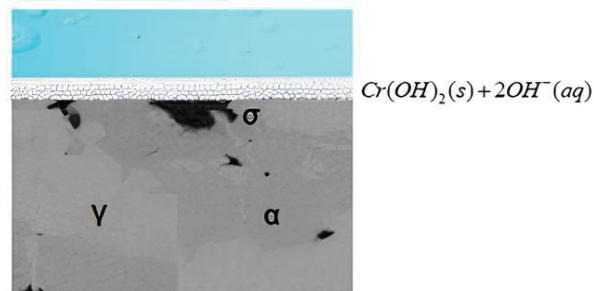
FIGURA 6 A EQUAÇÃO APRESENTADA REPRESENTA UMA SEMIRREAÇÃO DE REDUÇÃO DO CROMO METÁLICO (CR(S)) EM MEIO BÁSICO.



Fonte: O auto (2025)

Em sequência da formação de um gel superficial uniforme de  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  pode haver a reação com mais íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) em um meio básico, levando à formação de um complexo solúvel ou passando por oxidação FIGURA 7.

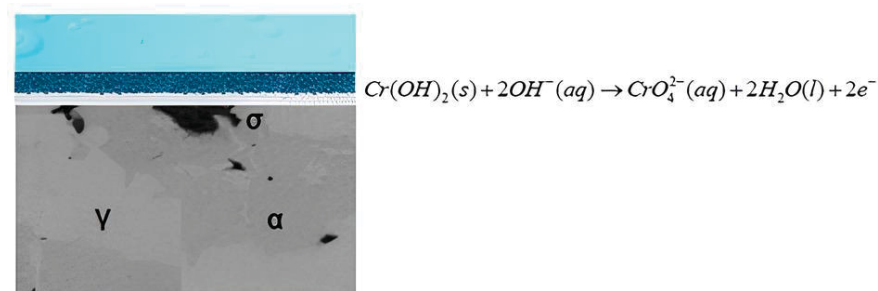
FIGURA 7 O HIDRÓXIDO DE CROMO (II) ( $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ) PODE REAGIR COM MAIS ÍONS HIDRÓXIDO ( $\text{OH}^-$ ) EM UM MEIO BÁSICO, LEVANDO À FORMAÇÃO DE UM COMPLEXO SOLÚVEL OU PASSANDO POR OXIDAÇÃO.



Fonte: O auto (2025)

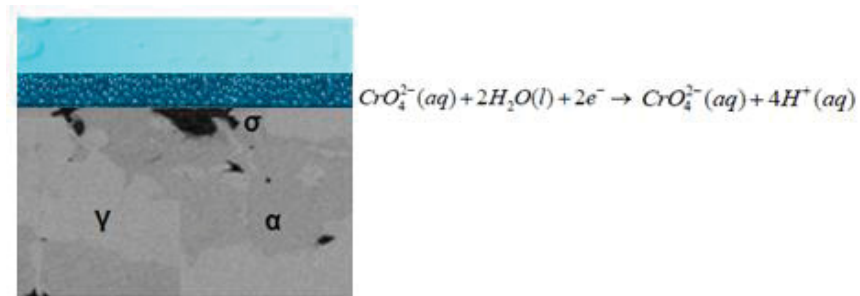
A dissolução do hidróxido em solução, que representa uma semirreação de oxidação do  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  (s), em meio básico, forma íons cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) com a liberação de elétrons, caracterizando um processo de oxidação em meio básico, FIGURA 8, e sua transformação final para de oxidação do cromo e mudanças no meio reacional (de básico para ácido) FIGURA 9.

FIGURA 8 SEMI-REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE CROMO (II), EM MEIO BÁSICO, FORMANDO O ÍON CROMATO.



Fonte: O auto (2025)

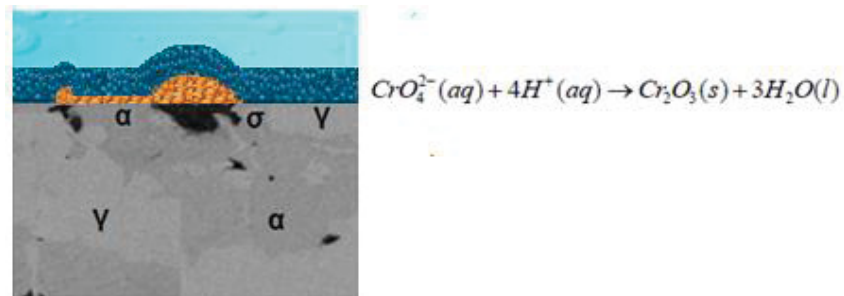
FIGURA 9 ADIÇÃO DE  $4H^+$  INDICA A ACIDIFICAÇÃO DO MEIO, LEVANDO À CONVERSÃO DO CROMATO



Fonte: O auto (2025)

A formação final do oxido representa uma semirreação de redução  $CrO_4^{2-}$  em meio ácido, formando o  $Cr_2O_3$  em um processo redox de maior intensidade sobre a reação em fases de alta concentração de cromo, conforme FIGURA 10 .

FIGURA 10 REDUÇÃO DO ÍON CROMATO A ÓXIDO DE CROMO (III) EM MEIO ÁCIDO



Fonte: O auto (2025)

Desta forma, a formação do filme de oxido sobre a fase desejada, ou seja, a fase  $\sigma$  mais rica em concentração de cromo, em meio com a solução de KOH é um exemplo clássico onde o mecanismo de precipitação dos óxidos, por deter muitos passos, está sujeito a diversos efeitos do mecanismo de troca iônica e o transporte de massa desempenha papel crucial na formação e evolução dos filmes de óxido. A influência desses mecanismos pode acelerar ou retardar as reações envolvidas no processo de passivação (Min et al.2020) de fases deletérias interferindo na sensibilidade da técnica em sua quantificação.

O aumento da cinética da reação, pelo mecanismo de Troca Iônica, ocorre com a maior movimentação de íons entre o metal e a solução de KOH. Esse processo é fundamental para as reações de oxidação e precipitação que formam o filme de óxido

de cromo. Estas reações podem ser controladas pela disponibilidade de Íons  $\text{OH}^-$ , que em reação entre solução e a superfície do cromo facilita a oxidação do cromo metálico e a formação de  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , enquanto a diminuição do transporte por migração de Íons Cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), da superfície do cromo para a solução, acelera a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , contribuindo para a formação do filme passivo.

Outros efeitos resultantes de interferência no transporte de massa, que estão associados ao movimento de espécies químicas (íons e moléculas) na solução e na superfície do cromo, podem ser a difusão e a convecção. A difusão dos íons  $\text{OH}^-$  da solução para a interface óxido/solução na zona de formação do  $\text{CrO}_4^{2-}$  pode aumentar a taxa da reação de oxidação e precipitação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Com relação à convecção, o fluxo convectivo na interface óxido/solução na zona de formação de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , pode reduzir a concentração dos íons reativos  $\text{CrO}_4^{2-}$  na interface solução/metálico, dificultando a formação da camada passiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Uma concentração alta de  $\text{KOH}$  aumentaria a disponibilidade de íons  $\text{OH}^-$ , acelerando a oxidação inicial do cromo e a formação de  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ . Já a condição de estagnação da solução na interface metal/solução, obtida com o aumento da viscosidade do eletrólito, pode favorecer à formação da camada passiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## 2.4 MECANISMOS DE CONTROLE ELETROQUÍMICO

O mecanismo de controle eletroquímico é regido pela equação de Butler-Volmer, a qual descreve a cinética das reações eletroquímicas. Essa equação relaciona a taxa de reação eletroquímica com o potencial elétrico aplicado ao eletrodo, a concentração das espécies envolvidas na reação eletroquímica e as constantes de taxa da reação. A taxa de reação é associada a corrente elétrica, isto é, a um controle pela transferência de cargas na superfície do eletrodo. Para maiores taxas de transferência de carga, obtidas quando se pretende reduzir o tempo do processo de análise, o controle do processo de redução ou oxidação de espécies eletroquímicas envolvidas pode passar a ser influenciado pelo transporte de massa das espécies eletroativas, desviando o eletrodo do seu potencial de equilíbrio. Entretanto, para reações que envolvem mais de duas etapas, o transporte de massa das espécies, da

superfície de reação para o seio da solução, pode ser um fator importante para aumento da sensibilidade de processos analíticos.

Para um melhor condicionamento das espécies eletroativas, são utilizados conceitos fundamentais da eletroquímica sobre a área de reação das espécies: os microeletrodos. Com dimensões reduzidas, em geral na faixa de micrômetros, esses eletrodos são utilizados na eletroquímica para investigar processos em escalas muito pequenas e em sistemas de baixo volume de solução eletrolítica, o que permite aumentar a sensibilidade das medidas eletroquímicas, viabilizando a análise em microdomínios de amostra.

Quando se delimita o condicionamento construtivo da célula eletroquímica como forma de definir um controle sobre o processo de análise pela LSV para detecção de teores de fase intermetálica nos DSS, a utilização do conceito de microeletrodo representou melhoria nos resultados sobre a sensibilidade de detecção de baixos teores do intermetálico (Haskel, 2019; Forteski, 2021).

O termo microeletrodo foi utilizado inicialmente por Laitinen e Kolthoff (1939) para descrever o papel do eletrodo sob pequenas condições I/E, buscando analisar as alterações do sistema, em vez de efetuar mudanças de composição sobre sua superfície.

A definição de microeletrodo tem como base a utilização da menor escala construtiva, de forma que esse parâmetro é a chave para sua utilidade em experimentações especiais, onde se demanda analisar um fluxo de corrente, relativamente baixo, na faixa de nano-amperes até de femto amperes em alguns casos. O sobrepotencial de transferência de massa e transferência de carga também são fatores importantes quando se tem altas densidades de corrente (Bard e Faulkner, 2000).

Em alguns casos, os microeletrodos são definidos pela área de reação - definida como dimensão crítica - onde quase sempre são encontrados limites em relação a outros parâmetros, como por exemplo a relação nas regiões lineares em que  $v^{1/2}/\text{área}$  é grande e a região de estado estacionário quando  $v^{1/2}/\text{área}$  é pequeno. Isso afunila e direciona os resultados para uma classificação analítica mais precisa (D'Alkaine, 1993).

Para a análise entre o microeletrodo de trabalho e o eletrodo de referência associado com baixas taxas de corrente aplicada, os efeitos relacionados ao sobrepotencial de reação podem não interferir na medição do potencial do eletrodo de

referência. Dessa forma, uma possível metodologia de ensaio pode ser testada com o uso de uma célula em uma condição que apenas dois eletrodos sejam utilizados para determinar as curvas de potenciais.

Todavia, existem condições de ensaios em que são relatadas altas interferências de resistência de corrente, associadas à célula construída ou prejudicadas pelo uso de soluções com baixa condutividade. Neste caso, é necessário o uso de três eletrodos. Com essa configuração, a corrente passa entre o eletrodo de trabalho e um contraeletrodo, comumente utilizando um fio de platina.

O potencial do eletrodo de trabalho é monitorado em relação a um eletrodo de referência. Essa disposição permite absorver, inclusive, correntes com alta impedância de entrada, de modo que não há perda de correntes não capturadas pelo eletrodo de referência. Logo, o potencial aplicado permanece constante em seu valor de circuito aberto sendo, então, o modelo de maior utilização. (Bard E Faulkner, 2000).

O grande desafio sobre a construção de uma célula eletroquímica ideal tem como foco a redução do termo  $iR_s$ , feita pela leitura do dispositivo de medição de potencial,  $iR_s$  representa a resistência de solução ( $R_s$ ) multiplicada pela corrente de densidade ( $i$ ). Esse termo está diretamente relacionado à resistência à passagem da corrente através da solução eletrolítica que circunda o eletrodo. A resistência de solução pode gerar um erro significativo nos experimentos de polarização, especialmente quando se trabalha com correntes baixas ou sistemas de alta resistência, como em materiais com filmes passivos.

O potencial em uma célula real depende de fatores como formas dos eletrodos, geometria, e condutância da solução. Mesmo que a ponta do eletrodo de referência seja projetada de forma muito próxima ao eletrodo de trabalho, configuração alcançada com maior eficiência pelo uso de uma ponta fina, chamada capilar de Luggin-Haber, alguma resistência não compensada geralmente permanece no sistema (Forteski *et al.*, 2022).

O capilar de Luggin-Haber é utilizado para minimizar os erros de medição devido à difusão de espécies eletroativas e a resistividade iônica do eletrólito. Como a taxa de transferência de elétrons é afetada pela difusão da espécie eletroativa, a sua concentração em torno do eletrodo pode ser diferente da concentração na solução eletrolítica. Isso pode levar a erros de medição significativos.

O conceito do capilar de Luggin-Haber tem como parâmetro construtivo e referência um diâmetro de ponta  $d$ , como área de reação, distanciados em  $2d$  da

superfície do eletrodo de trabalho. Esta configuração de eletrodo faz com que a corrente de reação seja distribuída de forma mais uniformes na superfície do eletrodo que para um eletrodo planar.

A resistência atribuída ao modelo construtivo do capilar de Luggin foi apresentado por Bard e Faulkner (2000) através da equação 11 para um eletrodo planar e a equação 12 para um eletrodo esférico, em que  $x$  é a distância da ponta do capilar ao eletrodo,  $A$  é a área do eletrodo,  $k$  é a condutividade da solução, e  $r$  é o raio de um eletrodo esférico. O último termo afeta de forma particularmente grave os micros eletrodos esféricos.

$$R = \frac{x}{kA} \quad (11)$$

$$R = 1 - \frac{1}{4\pi kr} \left( \frac{x}{x-r} \right) \quad (12)$$

No eletrodo, especificamente, a maior parte da queda resistiva ocorre próxima ao eletrodo. A relevância deste parâmetro construtivo sobre a resistência demonstra que, em um eletrodo de referência colocado a apenas um raio de distância do eletrodo de trabalho, a resistência já é metade do valor da ponta colocada infinitamente distante.

#### 2.4.1 Característica do eletrodo de referência de Molibdênio / óxido de Molibdênio

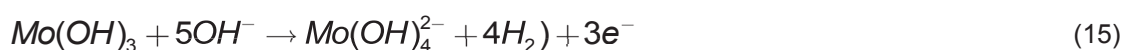
O Fio de Mo, utilizado como eletrodo de referência, foi selecionado por meio da análise dos tipos de óxido, corrosão metálica e filmes anódicos. Nessa escolha, o pH da solução foi o fator mais decisivo quando associado à estabilidade do filme de óxido de Mo.

O molibdênio é um metal que forma um filme passivo de óxido em soluções básicas, tornando-o resistente à corrosão e estável. A estabilidade do filme passivo de molibdênio em soluções básicas depende de vários fatores, como a concentração de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e outros na solução e a sua temperatura (Lützenkirchen-Hecht, 2001).

Em soluções básicas com pH superior a 9, o molibdênio forma um filme passivo de óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) que o protege contra a corrosão. Esse filme passivo é

estável em uma ampla faixa de pH básico, desde que a concentração de íons hidroxila não seja muito alta. No entanto, em soluções muito alcalinas com alta concentração de íons hidroxila, o filme passivo pode se dissolver e a corrosão do molibdênio pode ocorrer, uma vez que a alta concentração de íons hidroxila na solução pode dissolver o filme passivo, expondo o metal subjacente à corrosão.

Wang *et al.* (1998) empregaram um método voltamétrico de decapagem catódica para determinar a dissolução de Mo dependente do potencial. A taxa de dissolução do Mo a -0,60 V em solução básica de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH foi de 8×10<sup>-8</sup> g.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>, enquanto o valor correspondente em solução neutra foi de 2,1 ×10<sup>-6</sup> g cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>. As vias de mecanismo passíveis à dissolução anódica de Mo em eletrólitos KOH em baixas sobretensões na faixa de -0,3 a 0,2 V vs. Hg/HgO como sugerido por Hull (1972) são descritas pelas equações 13 a 15.



Em estudos associados à corrosão eletroquímica do Mo em soluções básicas, foi demonstrada, inicialmente, uma oxidação reversível de espécies de óxidos ou hidróxidos Mo<sup>III</sup> altamente hidratados e superficiais, seguidos de formação das espécies Mo<sup>IV</sup> e Mo<sup>VI</sup>. Entretanto, nenhum dos produtos de oxidação foi suficiente para proteção contra corrosão.

No caso de corrosão em filmes finos de Mo revestidos com o próprio óxido, a superfície do metal estava sempre coberta por um filme passivo. No entanto, a corrosão ainda ocorreu e a dissolução dos óxidos iniciais foi provavelmente acompanhada por uma subsequente formação de um novo filme. A densidade de corrente de corrosão foi encontrada como uma função direta do pH da solução (Bolat, 2013).

Estudo de Bolat (2013) demonstrou que, para uma solução básica de pH 12, um ensaio de potencial de circuito aberto (OCP) ativo tão alto quanto -0,6 V foi capaz



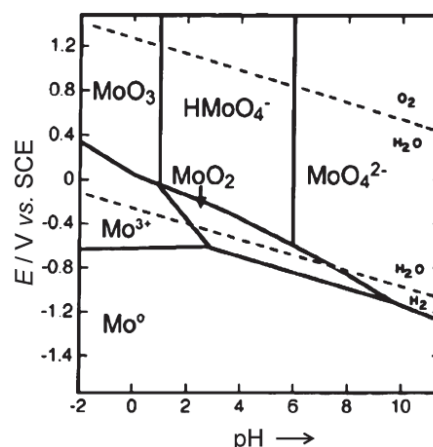
de gerar uma corrente de corrosão, enquanto para uma solução ácida de pH 2 o OCP ocorreu acima: 0,05 V (vs. O eletrodo de calomelano saturado (SCE - Saturated Calomel Electrode)). Um grande número de estudos está disponível sobre corrosão e passivação do Mo e suas ligas (Galvele, 1978; Wegrelius, 1999).

Quando analisado, o fenômeno de dissolução transpassiva dos óxidos de Mo ocorre, independentemente do pH, pela oxidação de compostos passivos de baixa valência a  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  e com a subsequente dissolução química (WIKSTROM, 1969). No caso, o filme passivo insolúvel se transforma em espécies solúveis do  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  por meio de uma sequência de reação em várias etapas. Além das reações eletroquímicas na interface, o processo de difusão, bem como as espécies dissolvidas, determina a taxa total de reação (Itagaki, 1997).

No eletrodo referência aplicado no sistema, o elemento Mo apresenta muitas características eletroquímicas, como corrosão e passividade superficial do Mo, estabilidade e dissolução de óxidos passivos/transpassivos, transições redox de óxidos superficiais, pseudo-capacitância, formação de hidrogênio, redução catalítica e deposição catódica (Saji *et. al*, 2012).

Os mecanismos que tornam o Mo passível para uma dissolução anódica em eletrólitos KOH em baixas sobretensões (-0,3 a 0,2 V vs. Hg/HgO), como sugerido por Hull (1972), são mostrados pela FIGURA 11.

FIGURA 11 – DIAGRAMA DE PH POTENCIAL DE UM SISTEMA MO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>O



FONTE: HULL (1972).

## 2.5 USO DA LSV NA DETECÇÃO DE FASE SIGMA

Técnicas de análises através de métodos eletroquímicos foram desenvolvidas a fim de avaliar determinadas características na microestrutura de materiais metálicos. As técnicas têm a capacidade de medir a reatividade individual de determinadas fases ou falhas de fases, por meio de uma relação entre o sinal de resposta do método, baseada nas características microestruturais e das reações dos eletrodos computados pelos métodos analíticos.

Na análise metalográfica via métodos eletroquímicos, as características microestruturais do metal são levadas à uma condição de reação controlada pelo potencial ou corrente, associada a um parâmetro de ajuste na agressividade do eletrólito reativo seletivo para cada particularidade do material. Dessa forma, a resposta do sistema se reporta às espécies reagentes presentes no metal (Agostinho, 2004).

Os problemas relacionados ao uso desses métodos eletroquímicos, considerados como END ficam relacionados à deficiência em informações diretas sobre a natureza das espécies reagentes para desenvolver um limite ideal para aplicação da técnica. Esses problemas são frequentemente associados às sensibilidades da técnica para reação com baixas quantidades de material seletivo dissolvido na microestrutura, bem como ao desenvolvimento de células eletroquímicas adequadamente projetadas.

Por meio da busca pelo desenvolvimento de uma ferramenta de análise END, foram desenvolvidas diversas formas de detecção em ensaios eletroquímicos, dentre eles o método de ensaio via Voltametria de Varredura Linear (LSV), uma técnica que, com eletrodos seletivos, apresenta alta sensibilidade na detecção de baixas concentrações de fases intermetálicas, tais como  $\sigma$  e  $\chi$ .

A técnica de LSV é baseada na diferença de potenciais entre o eletrodo de trabalho e eletrodo de referência. Em uma célula eletroquímica, os eletrodos operam imersos em uma solução de eletrólito. Essa configuração já foi estudada por Haskel *et al.* (2019) e Forteski *et al.* (2022) na análise de precipitados das fases intermetálicas  $\sigma$  e  $\chi$  no DSS UNS S31803, de forma que a técnica se apresentou eficaz na detecção dessas fases em até 0,04% do intermetálico por unidade de área – frisando que a técnica é considerada um END pois analisa a superfície do material.

Considerando que os DSS representam uma grande faixa dos metais utilizados na indústria e que o emprego da LSV como técnica de detecção de fases deletérias vem demonstrando-se eficaz na detecção dos intermetálicos nessa classe de aço, o aprimoramento dos parâmetros eletroquímicos da técnica e o desenvolvimento de elementos aplicáveis à técnica desencadeiam vários ramos de pesquisa para o desenvolvimento experimental.

Um dos ramos de desenvolvimento da técnica está associado ao efeito sobre o volume efetivo da célula, de acordo com estudos previamente desenvolvidos por Forteski *et al.* (2022). Os estudiosos avaliaram o efeito da área de contato entre eletrólito-solução na detecção de fase  $\sigma$  em aço inoxidável via voltametria de varredura linear. Para isso, utilizaram uma concentração de KOH de  $4 \text{ mol L}^{-1}$  e uma velocidade de varredura de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ . Tais concentrações resultaram em melhorias nas condições dos efeitos sobre variação da densidade de carga quando conduzido com a área de contato eletrólito-eletródo de trabalho de  $0,3318 \text{ mm}^2$ .

Na condição estudada por Forteski *et al.* (2021) e posteriormente em Forteski *et al.* (2022), o modelo replicado para a montagem do aparato experimental e os parâmetros de aplicação da LSV resultaram em efeitos que influenciaram, positivamente, na determinação quantitativa do teor de precipitado da fase intermetálica  $\sigma$ . Os resultados obtidos foram correlacionados a cálculos diretamente de potencial e corrente de reação medidos no ensaio.

Nesse caso, a concentração da fase intermetálica próxima do teor crítico de 1%, apresentou uma variação da carga de 3,32 C para o eletródo com área de  $0,7854 \text{ mm}^2$ . Por outro lado, o eletródo com área de exposição de  $0,3318 \text{ mm}^2$  resultou em uma variação da carga de 47,0 C, considerando o efeito de que áreas de reação eletroquímica menores resultam diretamente na melhora da sensibilidade da técnica (Forteski *et al.*, 2022).

Passando a atribuir efeitos diretos sobre os cálculos de carga, Forteski (2022) descreve que os volumes superficiais das fases intermetálicas podem ser mensurados diretamente pela variação dos parâmetros Corrente de pico ( $I_p$ ) e Potencial de Pico ( $E_p$ ). Assim, os resultados obtidos pela técnica tornam-se de mais fácil análise e, por conseguinte, permitem associar as altas condições de sensibilidade e a fácil correlação dos cálculos, o que se torna um fator decisivo na relevância da técnica como uma ferramenta de END para a determinação quantitativa dos intermetálicos.

Tendo como análise todos os atributos que levam o ensaio de LSV a ser uma ferramenta ideal para a detecção de propriedades prejudiciais no aço, surge a demanda em preparar o aparato experimental num arranjo que garanta a alta sensibilidade já demonstrada em laboratório, associada a um menor custo de montagem e a um fácil manuseio, a fim de que possa ser replicado em escala aplicável à indústria e em campo.

### 3 OBJETIVO

Avaliar a aplicabilidade do Modelo Ôhmico no controle do transporte de massa de espécies reativas  $\text{OH}^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$ , na formação do filme passivo em aços inoxidáveis duplex (DSS), visando a determinação quantitativa do teor de fase deletéria, como a fase  $\sigma$ . Para isso, o estudo pretende aprimorar a técnica eletroquímica de LSV, permitindo a quantificação precisa da fase  $\sigma$  através de análises eletroquímicas não destrutivas.

A pesquisa buscará correlacionar as propriedades eletroquímicas com o teor de fases intermetálicas, estabelecendo um padrão de referência que facilite o monitoramento e controle dos efeitos dessas fases em DSS, contribuindo para a compreensão e a melhoria da performance de materiais avançados em aplicações industriais.

#### 3.1.1 Objetivos específicos

Desenvolver a geometria da célula eletroquímica com alta sensibilidade na medição de corrente e potencial voltamétrico, integrando o controle sobre o modelo ôhmico. Essa célula deve favorecer a troca iônica e o efeito de transferência de massa, promovendo a formação seletiva de filmes de óxido de cromo reativo em superfícies contendo a fase  $\sigma$ , conforme os fenômenos descritos na seção 2.4.

Avaliar o uso de um novo eletrodo de referência baseado em fio metálico de molibdênio/óxido de molibdênio, em substituição ao tradicional eletrodo de calomelano saturado. Avaliar sua estabilidade eletroquímica e resistência em soluções de alto pH, mantendo alta sensibilidade na detecção de baixas concentrações da fase  $\sigma$ .

Investigar o uso de soluções eletrolíticas com viscosidade aumentada para eliminar falhas operacionais, como vazamentos, e avaliar sua aplicação em diferentes condições. Estudar a influência da viscosidade sobre os mecanismos de transporte de massa, bem como os efeitos da concentração de eletrólitos e velocidades de varredura na formação de filmes passivantes de óxido de cromo seletivos para a fase  $\sigma$ , a fim de identificar as condições ideais para maximizar a sensibilidade e reduzir o tempo de análise.

Avaliar as correlações entre os parâmetros de pico de corrente ( $I_p$ ) e o potencial de pico ( $E_p$ ) com a presença e concentração da fase  $\sigma$ . Definir condições experimentais específicas para a aplicação da técnica de LSV, confirmando sua aplicabilidade em análises de alta precisão na detecção da fase  $\sigma$  e outras fases deletérias.

Desenvolver propostas de análises morfológicas e estruturais, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) para interpretar os dados obtidos, compreender os mecanismos de corrosão envolvidos e propor soluções para o controle da formação de fases deletérias, como a fase  $\sigma$ .

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desenvolvida para o projeto encontra-se descrita neste item, de forma que os parâmetros avaliados resultantes do desenvolvimento do método de análise e quantificação da fase  $\sigma$ , por meio da construção da célula eletroquímica específica, possa ser aplicado em condições laboratoriais bem como em condição de ensaio de campo.

### 4.1 ELETRODOS DE TRABALHO

Tendo como foco a precipitação de fase  $\sigma$  em DSS, foi utilizado o aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) laminado a quente. As amostras do aço foram cortadas nas dimensões de 15 mm x 10 mm x 5 mm e, posteriormente, solubilizadas em temperatura de 1100°C por 10 minutos, a fim de proporcionar uma homogeneidade nas frações das fases ferrita e austenita originais do aço.

O material selecionado apresenta certificação química equivalente aos valores admissíveis conforme a norma padrão para barras e chapas de aços inoxidáveis ASTM A 276-02a (*Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes - ASTM International, 2023*), e apresentada na TABELA 3.

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO UNS S 31803, ESPECIFICADO PELA NORMA ASTM A 276 – 02<sup>a</sup>

Elemento	C	Cu	Cr	Mo	Mn	Ni	P	S	Si
%	0,03	0,24	21-23	2,5-3,0	2,00	4,5-6,5	0,03	0,02	1,00

FONTE: Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes (2025)

O resultado da composição química foi obtido por análise via espectroscopia de energia dispersiva. A aferição das características do aço seguiu os procedimentos padrões para o ensaio, que foi realizado pelo Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

## 4.2 TRATAMENTO TÉRMICO

### 4.2.1 Precipitação de fase sigma via envelhecimento

Dentre as amostras preparadas, foram selecionadas vinte peças, destinadas à análise geral do trabalho. Destas, foram dispostas em duplicata e levadas ao processo de tratamento térmico de envelhecimento em diversas temperaturas e tempos de exposição, objetivando desenvolver níveis diferentes de precipitação de fase  $\sigma$ , para corroborar os resultados eletroquímicos com diferentes concentrações do intermetálico na amostra.

O tratamento térmico via envelhecimento foi feito em forno elétrico do tipo mufla, conforme FIGURA 12. As amostras tiveram a estabilização da precipitação da fase  $\sigma$  com o resfriamento imediato em água numa temperatura de 25°C, sem agitação.

FIGURA 12 - EDG EQUIPAMENTOS, MODELO FORNO MUFLA 1800 3P INOX, OPERADO EM 220 V, 15 A, 60 Hz



Fonte: O autor 2025

As faixas de tratamento térmico são apresentadas pela TABELA 4.



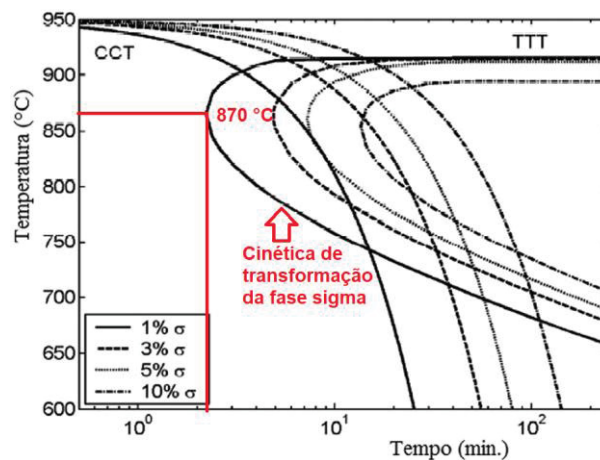
TABELA 4 – CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO REALIZADO NO AÇO UNS S 31803

AMOSTRAS	TRATAMENTO TÉRMICO
Tipo 1	Solubilizado a 1100°C por 10 min.
Tipo 2	Envelhecido a 870°C por 5 min.
Tipo 3	Envelhecido a 870°C por 10 min.
Tipo 4	Envelhecido a 870°C por 15 min.
Tipo 5	Envelhecido a 870°C por 20 min.
Tipo 6	Envelhecido a 870°C por 25 min.
Tipo 7	Envelhecido a 870°C por 30 min.
Tipo 8	Envelhecido a 870°C por 60 min.
Tipo 9	Envelhecido a 800°C por 2 min.
Tipo 10	Envelhecido a 650°C por 6 h.

Fonte: O autor (2025).

Conforme discutido no subitem 2.1, a temperatura em que os DSS têm maior tendência para a precipitação da fase  $\sigma$  está na faixa de 850°C a 900°C. Em específico para o DSS S31803, a temperatura escolhida para o envelhecimento foi na faixa de 870°C, pois representa o ponto com maior cinética de precipitação de fase  $\sigma$ . O envelhecimento nessa condição já foi debatido anteriormente por Haskell (2019) conforme FIGURA 13 .

FIGURA 13 - DIAGRAMA TEMPO-TEMPERATURA, TRANSFORMAÇÃO (TTT) E TRANSFORMAÇÃO SOB RESFRIAMENTO CONTÍNUO PARA O AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 (CURVAS SOBREPOSTAS).



Fonte: Adaptado Haskell (2019)

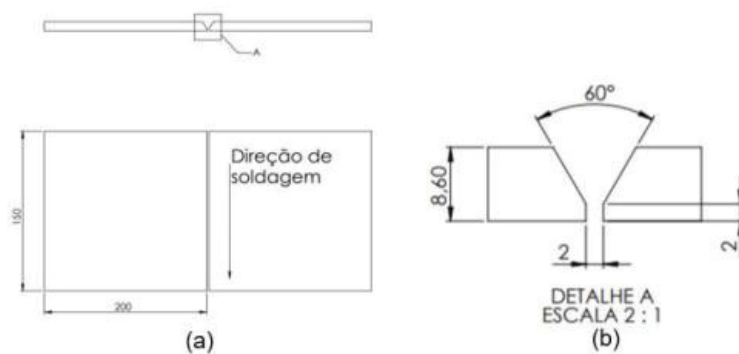
Foram estabelecidos diversos procedimentos de tratamentos térmicos com foco em obter amostras com diferentes características de fases deletérias. Para

precipitar a fase  $\chi$  ( $\chi$ ), a qual é a predecessora da fase  $\sigma$ , baseado nos ensaios aplicados por Jackson *et al.* (1993), foi realizado um envelhecimento a 650°C por um período de 6 horas. Também foi realizado envelhecimento em temperatura de 800°C, durante um tempo de 2 minutos. No primeiro caso o longo período de exposição leva a amostra a precipitar unicamente a fase  $\chi$ , já para a última temperatura aplicada pode ser obtido o início da precipitação de nitretos de Cromo em pequeno volume e da própria fase  $\chi$  (Herbsleb e Schwaab, 1983).

#### 4.2.2 Precipitação de fase sigma via Soldagem

O processo de preparação das amostras para obtenção de concentrações da fase intermetálica  $\sigma$  via processo de soldagem foi realizado por meio do corte das placas nas dimensões de 150 mm x 50 mm e o lixamento para realização do chanfro em V com uso de esmerilhadeira de disco abrasivo. Baseado no padrão para soldagem descrito por Moteshakker e Danaee (2016) e ilustrado pela FIGURA 14, foram produzidos seis pares de amostras.

FIGURA 14 – PADRÃO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA SOLDAGEM



FONTE: O autor (2025)

As amostras preparadas foram previamente solubilizadas à temperatura de 1100°C para eliminar quaisquer alterações das propriedades originais do aço.

Segundo Karlsson (2012), ao realizar a soldagem de aços inoxidáveis duplex, é necessário aplicar uma faixa específica de energia em forma de calor absorvido, que varia entre 0,5 kJ/mm e 2,5 kJ/mm no metal base. Além disso, é crucial manter a temperatura de interpasse adequada para esse tipo de aço, que deve situar-se entre 150°C e 250°C.

Para o processo executado, o aporte de energia de soldagem foi mantido acima de 1,5 kJ/mm com propósito de favorecer o mecanismo de formação da fase  $\sigma$  nas juntas soldadas. Esse parâmetro foi calculado por intermédio da Equação 16, onde “Q” é a energia de Soldagem (KJ/mm), “U” é a tensão do Arco (V), “I” intensidade de corrente de soldagem, “ $\eta$ ” a eficiência térmica e “s” a velocidade de soldagem.

$$Q = \eta \cdot \frac{U \cdot I}{S} \quad (16)$$

Os parâmetros de soldagem utilizados são apresentados pela TABELA 5.

TABELA 5 – PARÂMETROS DE SOLDAGEM

Tensão	15-20 [V]
Intensidade de corrente	65-85 [A]
Velocidade de soldagem	0,61[mm/s]
Eficiência térmica	0,75
Energia de Soldagem	1,57- 1,60 [kJ/mm]
Gás de Proteção	Argônio 99,9%
Temperatura de pré aquecimento	100 [°C]
Temperatura interpasses	150-200 [°C]
Material de Adição	ER 2209
Número de Passes	1, 2, 3

FONTE: O autor (2025)

A composição química do material de adição utilizado no processo de soldagem é apresentada na TABELA 6..

TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL DE ADIÇÃO UTILIZADO NA SOLDAGEM

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N
%	0,03	0,9	0,5-2,0	21,5-23,5	7,5-9,5	2,5-3,5	0,75	0,08-0,2

FONTE: O autor (2025)

As amostras foram nomeadas de acordo com o procedimento de soldagem e o número de passes de solda aplicados. A TABELA 7 identifica as nomenclaturas utilizadas para as amostras.

TABELA 7 NOMENCLATURAS DAS AMOSTRAS SOLDADAS

Número de passes de solda	Amostra
1	M1
2	M2
3	M3

FONTE: O autor (2025)

### 4.3 ANÁLISE METALOGRAFICA

Para quantificação das propriedades atingidas no aço pelo tratamento térmico, as amostras foram preparadas para microscopia ótica, partindo do embutimento em resina sintética baquelita, seguido de lixamento até 2000 *mesh*, e finalizadas com polimento em feltro com solução de alumina na granulometria de 0,3 micron.

Para evidenciar as fases presentes nas amostras, facilitando assim a análise metalográfica, foi realizado um ataque eletroquímico com uso de solução eletrolítica de KOH a 1,5 mol L<sup>-1</sup>, com um potencial de 2 V em corrente contínua, aplicado durante 40 segundos na superfície do metal. Essa condição foi baseada na metodologia descrita por Chan e Tjong (2014). Para a realização do ensaio, foi utilizada uma fonte da marca Minipa MPL 1305M, os eletrodos utilizados para desenvolvimento do filme de óxido foram um catodo de aço inox 302 em contato anódico com o aço através de um fio de platina.

A metodologia do ataque reativo seletivo é melhor descrito na TABELA 8 enquanto a descrição sobre o reagente utilizados na preparação da solução para os ataques na metalografia estão na TABELA 9.

Após o processo de revelação das fases pelo ataque eletroquímico, as amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), utilizando um equipamento do modelo VEGA3 LMU, do fabricante TESCAN.

As micrografias obtidas foram analisadas pelo software de processamento binário de imagens IMAGE J<sup>TM</sup>. O sistema é capaz de quantificar a variação de cores da imagem via contagem superficial, concedendo o percentual real de cada fase presente no aço.

TABELA 8 REAGENTE UTILIZADO PARA ATAQUES METALOGRAFICOS E AS RESPECTIVAS FASES REVELADAS

Reagente	Tipo de ataque	Concentração	Tempo de ataque	Potencial	Fase revelada
KOH	Potenciostático	10%	40 segundos	2.5 V	Sigma

FONTE: O autor (2025)

TABELA 9 ESPECIFICAÇÕES DOS REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS PARA REALIZAÇÃO DOS ATAQUES METALOGRAFICOS

Nome	Hidróxido de potássio
Formula	KOH
Marca	Êxodo Científica
% Pureza	85
Peso molar (P.M.)	56,11

FONTE: O autor (2025)

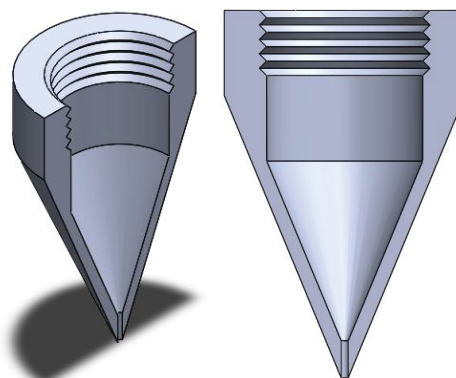
#### 4.4 CONSTRUÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

Para construção da célula foi utilizado como material base um tarugo de Teflon (PTFE) aditivado com Mo e fibra de vidro. Na matriz de PFTE, foi adicionado um teor de 15% de fibra de vidro, resultando num ganho de resistência mecânica no material, e 5% de Mo. O material foi produzido pela empresa UNIFLON e é classificado pelo modelo PTFE-15 FV-15 Mo5 S2LFMF515GML, produzido pelo lote 21080277003.

Essa classificação de PTFE foi escolhida por ser quimicamente inerte em contato com KOH. Ao adicionar Mo, essa classe de PTFE oferece excelentes propriedades de isolamento elétrico e dielétrico comparado a outras classes do mesmo material. Essas características são descritas pelo próprio fabricante, que atribui ao material excelente condição para aplicação na indústria eletroquímica.

As células foram desenhadas e dimensionadas através do software SolidWorks. A usinagem foi realizada por empresa especializada em usinagem de precisão a fim de garantir tolerância dimensional da célula construtiva, conforme demonstrada na FIGURA 15.

FIGURA 15 – CÉLULA ELETROQUÍMICA



FONTE: O autor (2025)

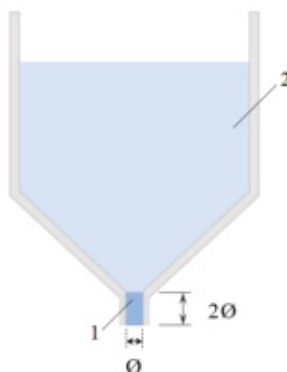
A tolerância dimensional visa garantir que a célula operacional respeite as dimensões construtivas baseadas na teoria de microeletrodos (Bard and Faulkner, 2001). Para isso, a célula eletroquímica desenvolvida seguiu o modelo da célula capilar de Luggin. Para Forteski (2022), a melhoria da sensibilidade da detecção da LSV está associada ao volume ativo da célula.

O capilar de Luggin é uma estrutura cilíndrica com um diâmetro interno pequeno, uma extremidade aberta que é colocada em contato com o eletrodo de trabalho. A extremidade oposta é conectada a um tubo que permite a passagem de eletrólito para dentro do capilar. A geometria do capilar de Luggin cria um volume restrito de eletrólito que está em contato direto com o eletrodo de trabalho, permitindo a medição da diferença de potencial através de uma pequena distância. O volume definido por essa geometria é denominado como volume ativo de reação.

O volume ativo da célula eletroquímica por capilar de Luggin é um fator importante na reação, pois afeta a sensibilidade da técnica. Um volume ativo muito grande pode diluir a espécie eletroquímica em excesso, reduzindo a sensibilidade da medida. Por outro lado, um volume ativo muito pequeno pode aumentar a resistência ôhmica, o que, associado aos resultados apresentados por Rios *et al.* (2023), pode afetar positivamente a resolução da medida na detecção da fase intermetálica no DSS.

O volume ativo da célula leva em relação a área de contato entre o eletrólito e a amostra de DSS e a distância de prolongamento da superfície entre os eletrodos. O esquema construtivo é mostrado na FIGURA 16. O efeito do volume morto da célula eletrolítica foi desconsiderado (Bard and Faulkner, 2001).

FIGURA 16 – MODELO CONSTRUTIVO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA PELO CONCEITO DE CAPILAR DE LUGGIN SENDO: 1 - VOLUME ATIVO DA REAÇÃO; 2 - VOLUME MORTO



FONTE: O autor (2025)

O volume efetivo da célula eletroquímica foi definido baseado nos resultados apresentados por Forteski (2020) e Forteski *et al.* (2022), em que o uso de menores áreas de ataque eletroquímico, menor diâmetro do furo  $0,0033 \text{ cm}^2$ , proporcionaram maior eficácia na detecção da fase intermetálica  $\sigma$ . Dessa forma, o uso de micro brocas com  $0,4 \text{ mm}$  de diâmetro proporcionou produzir dimensões com mesma ordem de grandeza. Sendo, dessa forma, produzida uma célula com  $0,0033 \text{ cm}^2$  de área de reação.

Também foi testada uma condição com uma área ainda menor de  $0,002 \text{ cm}^2$ , com o objetivo de avaliar a influência da área no desempenho do método em condições mais restritivas. Essa abordagem complementa os resultados apresentados por Forteski (2020) e Forteski *et al.* (2022). Os ensaios iniciais foram realizados com essa configuração reduzida, permitindo o reaproveitamento da célula em uma etapa posterior, na qual seria empregada uma condição com maior diâmetro de furação.

O método construtivo da célula eletroquímica para detecção das fases intermetálicas nos DSS até então utilizava eletrodo de referência de Calomelano saturado e um contra eletrodo inerte de fio de platina como instrumentos da voltametria para garantir a medição precisa e confiável de correntes eletroquímicas.

A fim de realizar a redução de custos de produção e viabilizar a sua aplicação em condições de campo (industriais), além de custos referentes à manutenção de eletrodos de referência, uma vez que ambos são partes de alto valor agregado, foi feito o teste de outro eletrodo de referência e contra eletrodo. Como contra eletrodo, em substituição ao fio de platina, uma análise foi realizada utilizando um fio de aço

inoxidável da classe ASTM F138, comercialmente conhecido na área da medicina cirúrgica como fios de Kirschner. O material foi escolhido por ser um metal de baixo custo e boa estabilidade eletroquímica.

Para o eletrodo de referência, em substituição ao eletrodo de calomelano saturado, foi escolhido um metal puro consistindo em Mo PA-99,99%. Isso caracteriza um eletrodo do tipo molibdênio/óxido de molibdênio (Mo / MoO). Por ser um fio fino, suas características construtivas permitem posicionar o eletrodo o mais próximo da relação de 2 vezes o diâmetro da área de ataque e, assim, garante o critério estabelecido para uma configuração de célula do tipo Capilar de Luggin-Haber.

FIGURA 17 CÉLULA ELETROQUÍMICA DESENVOLVIDA PARA O APARATO EXPERIMENTAL



FONTE: O autor (2025)

#### 4.4.1 Eletrodo de Referência de molibdênio

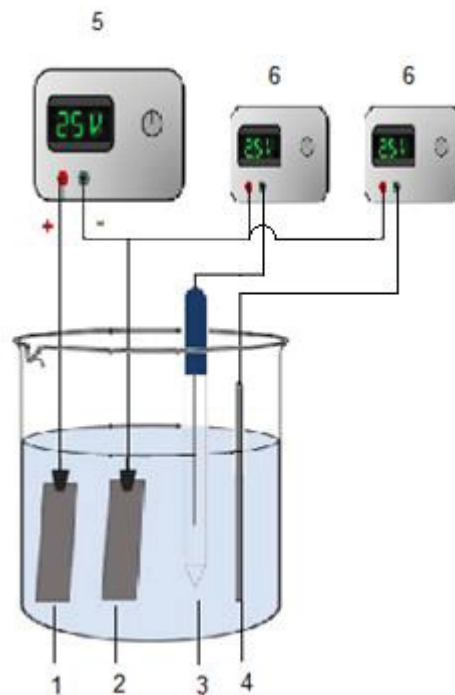
Em busca de verificar o efeito do Mo como metal de reação eletroquímica, foram realizadas medições de potencial para acompanhar o comportamento eletroquímico do metal e seus óxidos na solução do eletrólito de suporte  $4 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH, comparado à mesma reação ocorrida para o eletrodo de Calomelano saturado. Este estudo foi realizado nas condições de ensaio de maior sensibilidade avaliadas por Forteski (2022), tratando do Mo como metal de reação e seu comportamento associado ao eletrodo de trabalho, o aço UNS S31803.

Para avaliar a estabilidade eletroquímica do eletrodo de molibdênio e utilizá-lo como referência em ensaios, foi montado um aparato experimental apresentado na



FIGURA 18, e medida a relação entre os potenciais do eletrodo calomelano saturado e do eletrodo de molibdênio/óxido de molibdênio. Esse método permitiu uma compreensão mais precisa do comportamento eletroquímico do eletrodo de molibdênio, viabilizando sua utilização como eletrodo de referência em experimentos subsequentes.

FIGURA 18 – SENDO: (1 E 2) ELETRODOS DE REAÇÃO ANÓDICA SENDO PLACAS DE AÇO INOX UNS S31803, (3) ELETRODO REFERÊNCIA DE CALOMELANO SATURADO, (4) ELETRODO REFERÊNCIA DE MOLIBDÊNIO/ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO, (5) FONTE ELÉTRICA COM MEDIDOR DE TENSÃO E CORRENTE, (6) MULTÍMETRO PARA MEDIÇÃO.



FONTE: O autor (2025)

#### 4.5 SOLUÇÃO ELETROLÍTICA SELETIVA

Como solução eletrolítica, foi utilizada uma concentração de eletrólitos constituída por hidróxido de Potássio, KOH, (90,7%, Reatec – CAS 1310-58-3) a  $4 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa condição foi estabelecida como a de melhor eficácia na seletividade e sensibilidade eletroquímica, para quantificação de fases deletérias, conforme o planejamento experimental do tipo fatorial  $2^k$  realizado por Forteski (2021), no qual o uso desta concentração, associada às baixas velocidades de varredura ( $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ ),

demonstrou uma melhor condição para detecção de fases intermetálicas nos DSS S31803.

No planejamento experimental conduzido por Forteski (2020), em amostra de DSS contendo  $3.0\% \pm 0.2\%$  de fase  $\sigma$ , a melhor condição experimental detectou uma sensibilidade de leitura da densidade de corrente de pico de  $1.80 \text{ A cm}^{-2}$ , na condição de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  e  $4 \text{ mol L}^{-1}$ . Este resultado indicou que para elevadas concentrações de eletrólito, associadas às baixas velocidades de varredura, conseguia-se uma maior eficiência na sensibilidade do sistema.

Para minimizar os efeitos relacionados à queda ôhmica e, conseqüentemente, atuar na diminuição do ruído de medição, foram adicionados eletrólitos suporte com concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de potássio e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de etilenoglicol. Os dois eletrólitos desempenharam efeitos diretos sobre a cinética do processo.

Sobre os efeitos da viscosidade da solução eletrolítica, Forteski (2020) descreve os problemas associados ao vazamento da solução eletrolítica, que resultam da posição de assentamento da célula sobre a superfície de aço e da rugosidade do aço após o lixamento prévio à aplicação do ensaio de voltametria linear.

A fim de minimizar os problemas relacionados ao vazamento da solução eletrolítica e garantir que tal efeito possa ser eliminado no emprego industrial e de campo da técnica, foram utilizados elementos auxiliares para aumentar a viscosidade. No entanto, vale lembrar que os elementos utilizados para alterar a viscosidade devem garantir a não ocorrência de alterações na sensibilidade da técnica.

Além do efeito de minimização do vazamento da solução eletrolítica, a viscosidade da solução pode interferir diretamente no mecanismo de transporte eletroquímico de massa, o qual está relacionado ao movimento de íons da solução em contato com a superfície do metal. Essa interferência não se restringe apenas à formação da camada passivante sobre a fase  $\sigma$ , mas também envolve a transferência de íons e elétrons na interface metal/óxido/solução.

A resistividade iônica de uma solução eletroquímica é uma medida da dificuldade que os elétrons encontram ao atravessá-la. À medida que a viscosidade da solução aumenta, a resistividade iônica também aumenta, uma vez que a solução oferece maior resistência ao transporte de íons.

Uma solução mais viscosa pode apresentar uma camada limite mais espessa e, como consequência retardar, a difusão de espécies eletroativas da interface eletrodo/óxido/solução para o seio da solução. Isso pode resultar, para o caso de

reações de segunda ordem, em uma cinética de reação mais favorável, devido à interferência no transporte de massa das mesmas.

Todos os efeitos relacionados ao aumento da viscosidade da solução eletrolítica representam fatores positivos em relação ao modelo de formação do filme de óxido sobre a fase intermetálica  $\sigma$  – modelo de resistência ôhmica, por exemplo, como a formação do filme por LRPM conforme os ensaios descritos por Rios *et al.* (2023).

A formação do filme de óxido sobre a fase  $\sigma$ , que apresenta maior teor de cromo, ocorre em meio alcalino contendo KOH e envolve mecanismos complexos de troca iônica e transporte de massa. A interação entre os íons da solução e a superfície metálica influencia diretamente a cinética das reações eletroquímicas envolvidas na oxidação e precipitação do óxido de cromo. Fatores como a disponibilidade de íons  $\text{OH}^-$  e a migração de íons cromato, como visto na seção 2.3.1, desempenham um papel crucial na estabilização do filme passivo, afetando a eficácia da técnica na quantificação das fases deletérias. Assim, compreender os fenômenos de transporte, incluindo difusão e convecção, e sua influência na formação e evolução dos óxidos é essencial para otimizar as condições experimentais e aprimorar a seletividade da técnica eletroquímica na detecção de fases deletérias em aços duplex.

Desta forma, é importante compreender as reações relacionadas ao mecanismo de formação dos óxidos de cromo, baseando-se em modelos como o de resistência ôhmica e de formação do filme por LRPM para um melhor controle das reações de formação do filme passivante sobre a fase deletéria desejada para quantificação.

#### 4.5.1 Aditivo para aumento da viscosidade

Dentre os elementos conhecidos na literatura que possibilitam aumentar a viscosidade da solução, foram utilizadas soluções padrão de Agar Bacteriológico Europeu, descrito como um agente gelificante hidrocoloide natural extraído de várias espécies de algas. A principal vantagem do ágar é a ausência de inibidores de crescimento de microrganismos que poderiam interferir no processo de dissolução e formação dos filmes sobre a fase  $\sigma$ . Além disso, apresenta excelente transparência,

alta histerese e reprodutibilidade muito confiável, sendo empregado em concentrações de 1,2% a 1,6%.

Também foi avaliada a adição de outro composto capaz de alterar as condições de viscosidade da solução, como o polimetacrilato de sódio (Palhares, 2017) e o polimetacrilato de potássio, sendo o último escolhido com o intuito de associar o elemento base da solução eletrolítica com o mecanismo de elevação da viscosidade. Os três aditivos foram utilizados em concentrações conforme descrito na tabela 10.

Para a medição da viscosidade do fluido, foi utilizado um capilar de Cannon-Fenske – um tubo capilar graduado com uma escala específica de viscosidade. Durante o ensaio, um banho com controle térmico foi empregado para manter a temperatura do líquido em 20°C, garantindo condições consistentes, com auxílio de um cronômetro para medir o tempo de escoamento do líquido.

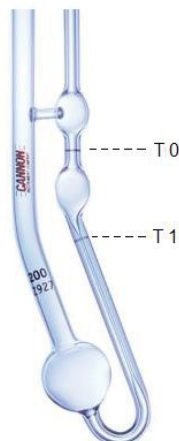
TABELA 10 ADITIVOS PARA AUMENTO DE VISCOSIDADE

Promotor de aumento da viscosidade	Descrição	Concentração
European Bacteriological Agar	Kasvi 800-1100 g/cm <sup>2</sup> CAT: K25-1800	1% a 5%
Polimetacrilato de Sódio	Sigma-Aldrich PA-94,04 CAS: 9003.04-7	1% a 3 %
Polimetacrilato de potássio	Sigma-Aldrich 0,4 g/ml CAS: 25608-12-2	1% a 8%

FONTE: O autor (2025)

O capilar de Cannon-Fenske foi preenchido com o líquido a ser medido, eliminando-se quaisquer bolhas de ar. Em seguida, foi permitido o líquido escoar livremente na vertical, com ambas as extremidades superiores abertas. O tempo de escoamento foi cronometrado e está associado à passagem do líquido entre as marcas T0 e T1 no menisco do capilar, conforme ilustrado na FIGURA 19.

FIGURA 19 – VISCOSIMETRO CANNON-FENSKÉ TRANSPARENTE



FONTE: O autor (2025)

O procedimento de medição do tempo de escoamento foi realizado duas vezes para garantir precisão. A viscosidade foi determinada usando a escala de viscosidade específica do capilar de Cannon-Fenske, que permite converter o tempo de escoamento medido em viscosidade cinemática. Esse método baseia-se na medição do tempo de escoamento do fluido através do capilar sob condições controladas de temperatura. A partir desse tempo, é possível converter diretamente o valor obtido em viscosidade cinemática, geralmente expressa em centistokes (cSt), utilizando as constantes de calibração fornecidas pelo fabricante.

Em seguida, essa viscosidade cinemática foi convertida em absoluta por meio da correlação com o peso específico da solução. Esse método possibilita uma determinação precisa dessa importante propriedade física, fornecendo informações essenciais sobre o comportamento do fluido.

#### 4.6 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

Para a aplicação da voltametria, foi empregado o planejamento experimental fatorial do tipo 2k, conforme descrito por Forteski (2021), mencionado no subitem 4.5. Nesse contexto, a utilização da velocidade de 0,5 mV/s gerou condições de eletrólito para melhor definição de sensibilidade.

Neste trabalho, todos os potenciais estão referenciados ao potencial do eletrodo de referência de Calomelano Saturado.

No procedimento das voltametrias, a região de análise dos eletrodos de trabalho foi inicialmente submetida a um tempo de condicionamento de 8 segundos a

um potencial catódico de  $-0,1\text{ V}$  (vs  $\text{MoO}_3$ ). Esse processo visa realizar uma decapagem eletroquímica na superfície do DSS, removendo óxidos ou outras impurezas que possam prejudicar a sensibilidade do ensaio. Especificamente neste ensaio, o objetivo é eliminar quaisquer impurezas que possam ter se acumulado entre o processo de lixamento e o início da realização da LSV.

Em seguida, as LSV foram conduzidas numa temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , na faixa de potencial de  $-0,1\text{ V}$  a  $0,7\text{ V}$ , representando um processo anódico – sentido de evolução do oxigênio. A velocidade do ensaio foi mantida, constante, em  $0,5\text{ mV s}^{-1}$  para todas as variações de eletrólito de suporte.

Após determinada a melhor condição de eletrólito para controle da viscosidade da solução eletrolítica, um estudo abordando o tempo de início e término da aplicação do potencial durante o ensaio foi conduzido. A análise do tempo de execução do ensaio é crucial, uma vez que, conforme estudado por Forteski (2022), o ensaio realizado com uma solução de baixa viscosidade e mesma velocidade aplicada tem uma duração de aproximadamente 26 minutos estando, portanto, sujeita a vazamentos e conseqüente alteração de condições hidrodinâmicas e de área de reação.

Considerando que os voltamogramas obtidos por Forteski *et al.* (2021) revelaram que o potencial de pico de reação está na faixa de 400 a 600 mV, houve a necessidade de ajustes no valor inicial do potencial com redução da faixa de varredura de  $-0,1\text{ V}$  a  $0,7\text{ V}$  para  $0,3\text{ V}$  a  $0,7\text{ V}$ . Essa modificação foi realizada com o intuito de diminuir o tempo necessário para a realização do ensaio, sem comprometer a sensibilidade do sistema.

A montagem do aparato experimental foi realizada com um suporte de fixação da célula eletroquímica posicionado idealmente para o trabalho, onde a alavanca é responsável pelo contato e liberação da célula com o aço em teste. Para garantir o contato entre os eletrodos, a célula compacta possui um volume interno para troca da solução eletrolítica, a qual é injetada no volume ativo de reação.

Devido à característica de maior viscosidade do eletrólito utilizado, o vazamento do líquido pela força normal de escoamento é, significativamente, inibido durante os períodos em que não há contato entre a célula e o metal, mantendo, assim, o volume de solução interna sempre completo e sem entrada de ar na ponte da célula.

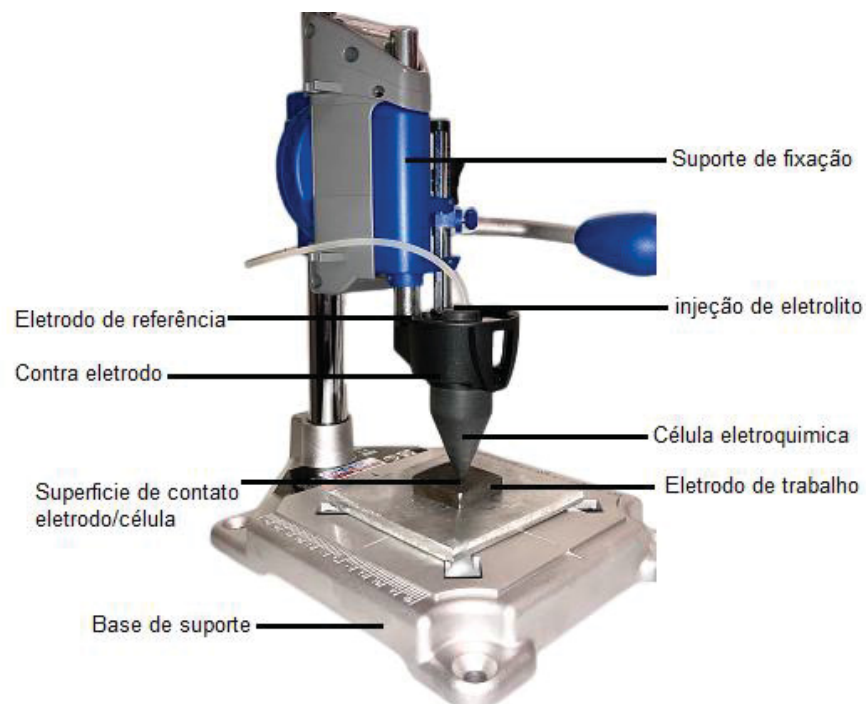
Após cada rodada de ensaios, um novo volume de solução pode ser injetado na célula, expelindo a solução retida no volume ativo da célula (região 1 da figura 9)

utilizada no ensaio performed anteriormente. Esse processo garante condições consistentes ao longo do experimento, pois renova a solução eletrolítica a cada voltametria realizada.

O eletrodo de referência e contra eletrodo ficam sempre imersos na solução e não necessitam manuseio entre cada etapa realizada. Já o eletrodo de trabalho em cada rodada de ensaios é removido e preparado para retornar ao processo de medição.

Os contatos elétricos do eletrodo de referência e auxiliar estão posicionados externamente e podem ser acoplados ao microcomputador através do equipamento de interface eletroquímica PalmTrace. O modo construtivo da célula completa é demonstrado pela FIGURA 20

FIGURA 20 – APARATO EXPERIMENTAL PARA O ENSAIO DE LSV



FONTE: O autor (2025)

## 5 RESULTADOS

Dos resultados obtidos, durante a fase de doutorado, foi possível desenvolver o estudo relacionado à caracterização do material, à construção dos modelos pontuais e, por varredura de potencial utilizando a célula eletroquímica, à realização das análises eletroquímicas para a correlação de parâmetros cinéticos da formação de filmes passivante sobre as fases deletérias com o teor percentual das mesmas.

### 5.1 ANÁLISE METALOGRAFICA.

As amostras obtidas após o processo de envelhecimento foram preparadas para a quantificação de fases com coleta de imagens realizadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a qual as amostras foram previamente lixadas até granulometria 1200 e finalizadas com polimento em solução de pasta de alumina 0,3 micras. Posteriormente foram submetidas ao processo de revelação de fases com o uso da corrente em 2,5 V por 40 segundos sob o ataque eletrolítico em meio de KOH (10% - 1,05 molL<sup>-1</sup>), de modo que a condição foi capaz de desenvolver a seletividade do eletrólito para a interação com o aço em específico, revelando a presença das fases deletérias em sua superfície.

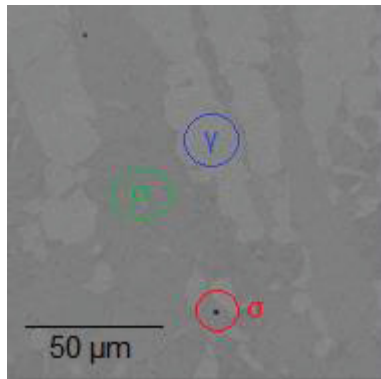
#### 5.1.1 Microscopias das amostras envelhecidas

As micrografias obtidas por MEV apresentaram frações equivalentes de fase  $\sigma$ , através das tonalidades reveladas em cada captura de modo que a coloração cinza claro demonstrou a área superficial da fase austenítica presente no aço, enquanto a área cinza de tonalidade mais escura, próximo ao tom grafite, representa a fase ferrítica. Os pontos de coloração preta são referentes à fração de fase  $\sigma$  presente nas diferentes faixas de tratamento térmico.

No processo, foi possível visualizar o aumento da fase intermetálica com a aplicação das diferentes faixas de envelhecimento e seu respectivo tempo no tratamento térmico, essa condição pode ser vista conforme as FIGURA 21 à FIGURA 30.

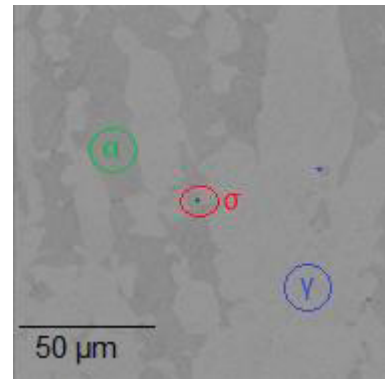


FIGURA 21 – ENVELHECIDO A 870°C POR 05 MIN.



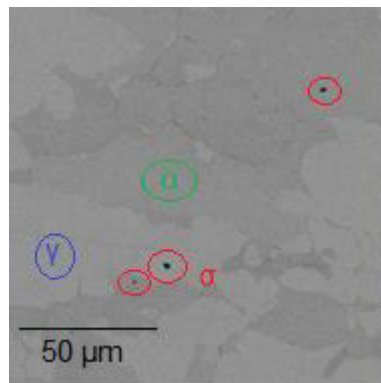
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 22 – ENVELHECIDO A 870°C POR 10 MIN.



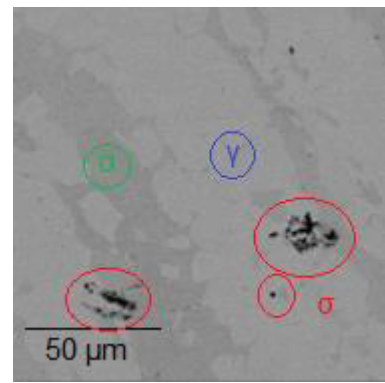
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 23 – ENVELHECIDO A 870°C POR 15 MIN.



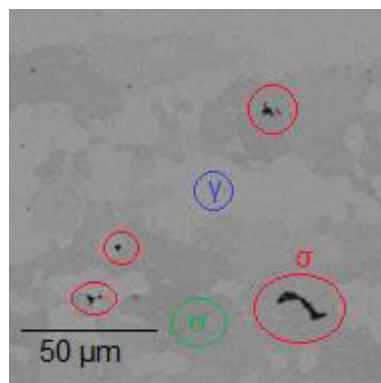
FONTE: O autor (2025).

FIGURA 24 – ENVELHECIDO A 870°C POR 20 MIN.



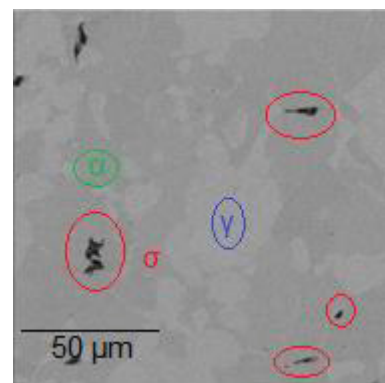
FONTE: O autor (2025).

FIGURA 25 – ENVELHECIDO A 870° POR 25 MIN.



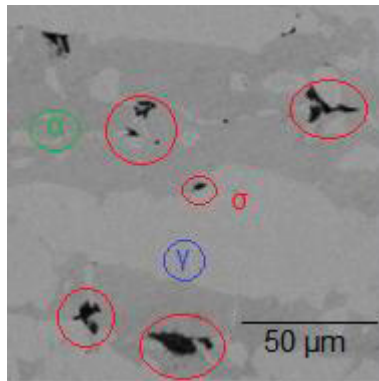
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 26 – ENVELHECIDO A 870° POR 30 MIN.



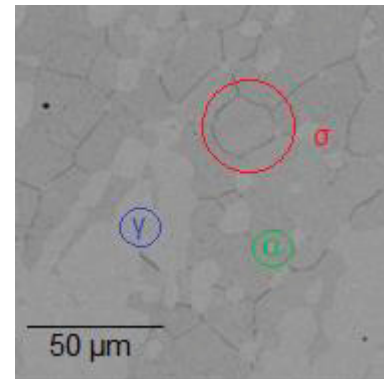
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 27 – ENVELHECIDO A 870°C POR 60 MIN.



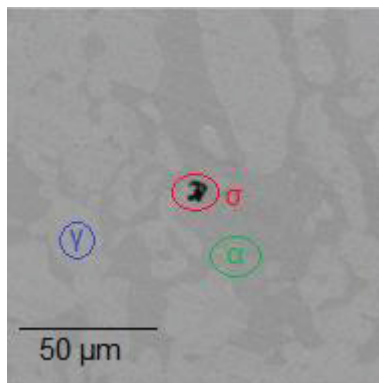
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 28 – ENVELHECIDO A 650°C POR 6 HORAS



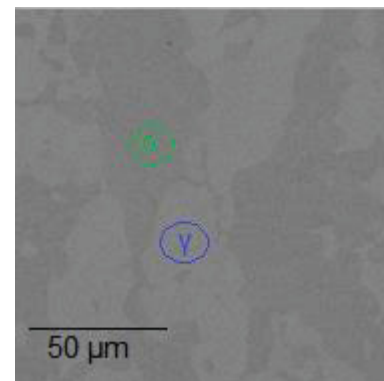
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 29 – ENVELHECIDO A 800° POR 2 MIN.



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 30 – SOLUBILIZADA A 1100°C



FONTE: O autor (2025)

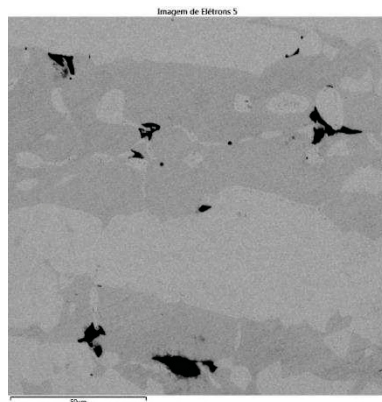
Nas imagens obtidas, foi necessária a confirmação da real estrutura de fase formada. Como visto no subitem 2.2, a fase  $\sigma$  é formada pelo deslocamento de concentrações de elementos como Cr e Mo, uma vez que o decaimento da condição do Cr de uma fase para outra transforma o grão – então ferrítico – nas fases intermetálicas  $\sigma$  e  $\chi$ . Para a aferição da formação da fase intermetálica no aço analisado, uma amostra foi selecionada para contagem de elementos via ensaio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), buscando visualizar as mudanças das concentrações de elementos de liga característicos de cada fase.

Denominado como mapeamento de elementos, o EDS exibe a dispersão dos elementos de liga sobre a superfície do metal. Para o caso em particular do aço UNS S31803, foram observadas duas características pertinentes aos elementos presentes nas fases intermetálicas  $\sigma$  e  $\chi$ . Uma delas é o mecanismo da segregação dos elementos Cr e Mo para o contorno dos grãos e, assim, uma dispersão destes

elementos em comparação à estrutura base do metal na região da fase intermetálica (HAGHDADI *et al.*, 2017). Outro fenômeno está associado à condição na qual a fase paramagnética detém uma característica rica nos referidos elementos, resultando na formação de um filme de óxido de maior espessura nesta região, associado à maior reatividade do eletrólito com o aumento da proporção de Cr, o que conseqüentemente torna a coloração da fase  $\sigma$  ou  $\chi$  em uma tonalidade mais escura (LO *et al.*, 2011).

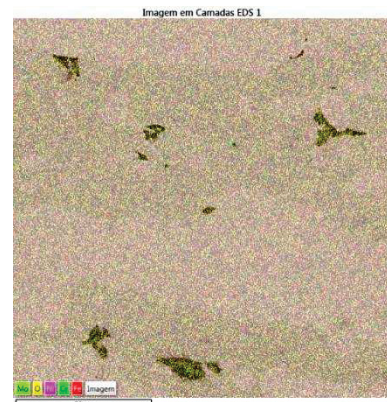
Para realizar a análise da distribuição de elementos via EDS, foi utilizada a amostra com maior teor de fase intermetálica precipitada, ou seja: envelhecida por 60 min a uma temperatura de 870°C. Nesta amostra, a grande concentração da fase intermetálica demonstra que a característica de óxido formado sobre a mesma área está associada à cinética do mecanismo de reação seletiva do ataque eletrolítico de KOH sobre a fase  $\sigma$ . A dispersão de elementos vista pelo mapeamento é observado por meio das FIGURA 31 e FIGURA 32.

FIGURA 31 – AMOSTRA UTILIZADA PARA MAPEAMENTO DAS FASES APÓS TRATAMENTO TÉRMICO DE 60 MIN. A 870°C



FONTE: O autor (2025)

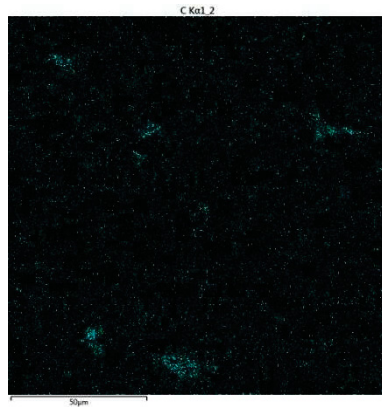
FIGURA 32 – MAPA GERAL DE ELEMENTOS NA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 60 MIN. A 870°C



FONTE: O autor (2025)

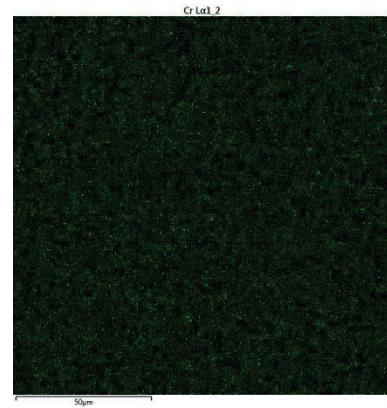
Da amostra selecionada para o mapa de elementos, as figuras de 25 a 30 foram separadas de forma unitária para melhor visualização do mecanismo de transformação de fases ocorridos.

FIGURA 33 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO CARBONO NA AMOSTRA ENVELHECIDA 60M. A 870°C



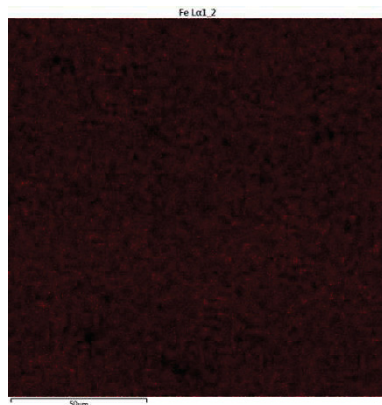
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 34 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO CR NA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 60 MIN. A 870°C



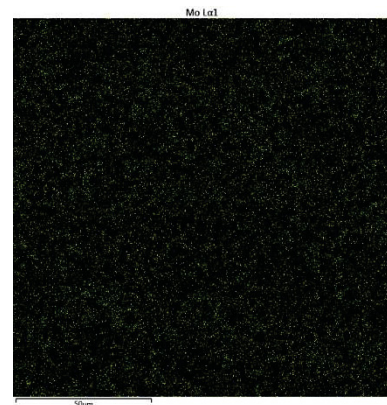
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 35 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO FERRO NA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 60 MIN. A 870°C



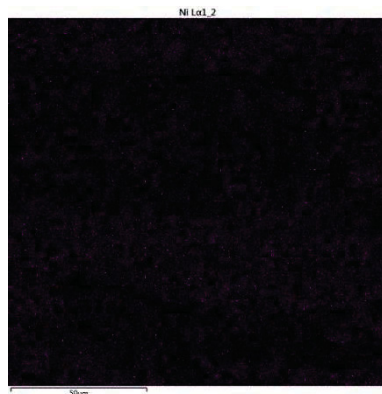
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 36 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO MONA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 60 MIN. A 870°C



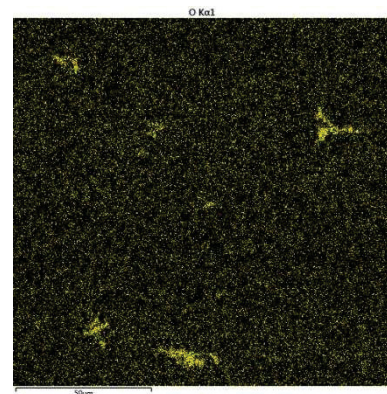
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 37 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO NÍQUEL NA AMOSTRA ENVELHECIDA POR 60 MIN. A 870°C



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 38 – MAPA DA PRESENÇA DO ELEMENTO OXIGÊNIO NA AMOSTRA ENVELHECIDA 60 MIN. A 870°C



FONTE: O autor (2025)



Analisando a composição elementar das fases obtidas pelo EDS, pode-se associar que as regiões demarcadas como sendo a fase intermetálica  $\sigma$  estão, de fato, relacionadas ao deslocamento dos elementos da formação desta fase. A maior espessura de um filme de óxido sobre as fases intermetálicas está relacionada ao fenômeno reativo seletivo do eletrólito de KOH com a formação do filme de óxido sobre a fase  $\sigma$  (Yao *et al.*, 2019).

Todas as imagens obtidas por microscopia passaram pelo processo de aferição do volume de fases presentes na superfície do aço, pelo método de conversão binária de cores, através do software de processamento de imagens: IMAGEJ. As medidas de fração de fase intermetálica foram obtidas para as amostras em escala de ampliação de 20 vezes. Em cada uma das amostras foram realizadas 05 coletas da imagem ampliada em pontos dispersos. O resultado da quantificação foi apresentado na TABELA 11

TABELA 11 PERCENTUAL DE FASE  $\sigma$  POR UNIDADE DE ÁREA NA AMPLIAÇÃO ÓTICA DE 5X

Tempo de envelhecimento (minutos)	% de fase $\sigma$
5	0,04
10	0,31
15	0,44
20	0,87
25	1,14
30	1,69
60	2,84

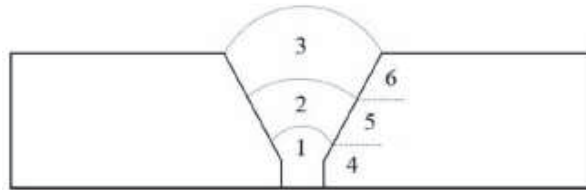
FONTE: Autor (2025)

### 5.1.2 Microscopias das juntas soldadas

Após o processo de soldagem, as amostras foram preparadas para análise metalográfica, tendo a região de fusão de solda e a ZTA como áreas específicas de análise, conforme abordagem de Granjom (1991). A FIGURA 39 apresenta a subdivisão da área de corte – em que as regiões 1, 2 e 3 representam a zona de fusão. A região 1 corresponde ao primeiro passe de solda, a 2 representa o segundo e a 3 refere-se ao terceiro. As regiões 4, 5 e 6 definem a ZTA na faixa de temperatura suscetível à deterioração para cada passe de solda.

A região do metal base afastada da zona de fusão da solda e da ZTA não foi considerada no escopo do presente trabalho porque não foi submetida a gradientes de temperatura significativos que pudessem favorecer a precipitação da fase  $\sigma$ .

FIGURA 39– SEQUÊNCIA DE SOLDAGEM PARA 3 PASSES DE SOLDA INCLUINDO ZTA



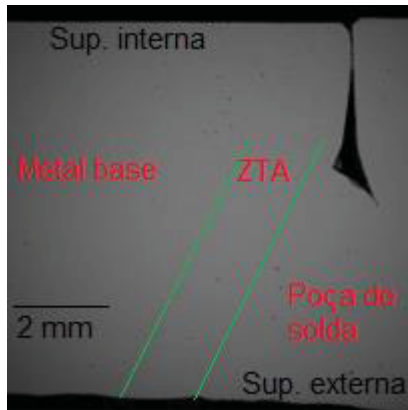
FONTE: o autor (2025)

Conforme apresenta FIGURA 40 abaixo, pelas análises via MEV, observou-se que a amostra M1, que possui apenas um passe de solda, apresentou maior nucleação da fase  $\sigma$ , tanto na ZTA como na zona de fusão da solda, em concentrações similares.

Para a amostra que possui dois passes de solda (M2), observou-se que a ZTA do segundo passe apresentou maior fase  $\sigma$  que a zona de fusão da solda do mesmo passe, conforme FIGURA 41. Por outro lado, ao comparar a formação da fase intermediária em cada passe de solda da amostra M2, observa-se que a concentração da fase  $\sigma$ , na ZTA e na zona de fusão da solda, foi maior no segundo passe de solda quando comparado com o do primeiro passe.

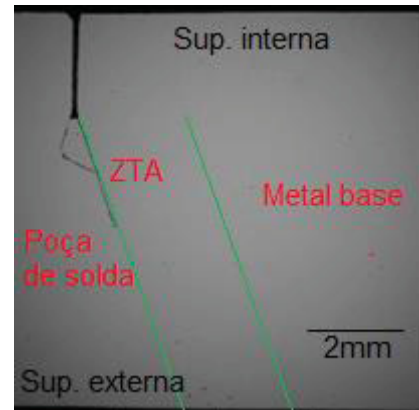
Os resultados da análise da amostra com três passes de solda (M3), mostrados pela FIGURA 42, foram semelhantes aos do caso anterior (M2). Assim, conclui-se que, para o último passe de solda a amostra M3 apresentou maior quantidade de núcleos da fase  $\sigma$  na ZTA quando comparada à região da zona de fusão da solda. Ao comparar a nucleação da fase intermetálica entre o passe de solda interno, observou-se que o terceiro passe de solda contém maior concentração de fase  $\sigma$ , conforme mostrado nas FIGURA 43 e FIGURA 44..

FIGURA 40 – M1



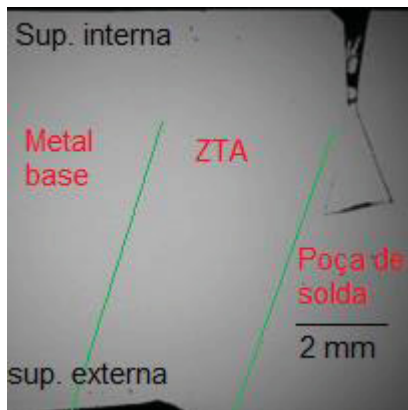
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 41 – M2.



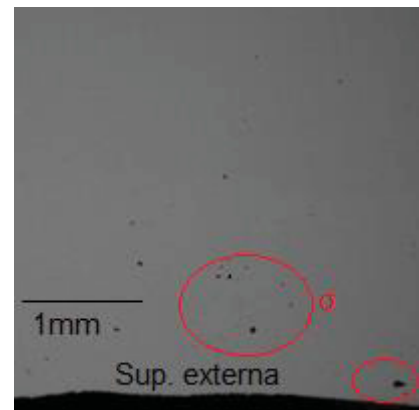
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 42 – M3



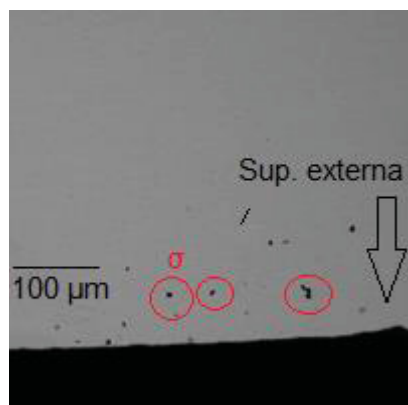
FONTE: O autor (2025)

FIGURA 43 – M3 REGIÃO DA SUPERFÍCIE



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 44 – M3, ALTA  
CONCENTRAÇÃO DE FASE SIGMA  
NA ZONA DA SUPERFÍCIE DO  
METAL



FONTE: O autor (2025)

As amostras M2 e M3 apresentaram maior concentração de fase  $\sigma$  na região do último passe de solda – resultados que podem estar relacionados ao maior tempo

de exposição das amostras à altas temperaturas, o que contribui para o aumento da fase intermetálica na região de o último passe de solda.

Também foi observada uma diminuição do teor da fase  $\sigma$  no passe de solda anterior quando o metal base foi submetido a um novo passe de solda. Tal comportamento pode estar associado ao aumento da temperatura da zona de fusão da solda e da ZTA do DSS, devido aos aportes de energia no ciclo térmico. Esse mecanismo, embora não tenha sido aprofundado na análise, pode estar relacionado a um efeito de solubilização da fase intermetálica no passe de solda anterior, por ter sido submetida ao aumento da temperatura local. Considerando esse mesmo princípio, o aumento da concentração da fase  $\sigma$  no último passe de solda pode estar relacionado à ocorrência de altas temperaturas devido ao próprio processo de soldagem, o que favorece a formação da fase intermediária. (ALMEIDA *et al.*, 2019).

Para quantificar a fase  $\sigma$  presente na região afetada pelo processo de soldagem, na zona de fusão da solda e na ZTA, as amostras M1, M2 e M3 foram cortadas em seção transversal na linha de solda. Assim, para mensurar o percentual de fase intermetálica na região de corte foi utilizado o software IMAJE JTM. Os resultados são apresentados na Tabela 12

Tabela 12 QUANTIFICAÇÃO DA FASE  $\sigma$  PRESENTE NAS AMOSTRAS M1, M2 E M3

Amostra	Presença de fase $\sigma$ poça de solda (%)	Presença de fase $\sigma$ ZTA (%)
M1	0.16	0.45
M2 – 1° passe de solda	0.39	0.08
M2 – 2° passe de solda	0.36	0.53
M3 – 1° passe de solda	0.24	0.62
M3 – 3° passe de solda	0.47	1.56

FONTE: O autor (2025)

Conforme Tabela 12, é possível inferir que a técnica superficial END de LSV, empregada na quantificação da fase  $\sigma$ , seria apropriada nesta situação, devido ao fato de que as ZTA na região do último passe de solda consistentemente apresentam a maior concentração da fase deletéria no material. Dessa forma, as concentrações internas dessa fase nos passes de solda anteriores tendem a possuir menores teores de fase  $\sigma$ . Em uma condição contrária, esses menores teores poderiam ocultar os verdadeiros resultados, dificultando a utilização da voltametria de varredura linear. Estes fatores ressaltam a importância de selecionar a técnica de avaliação adequada para a análise da distribuição de fases em materiais soldados, sendo a LSV uma



ferramenta eficaz para identificar e quantificar a presença da fase  $\sigma$  nesta circunstância aplicada.

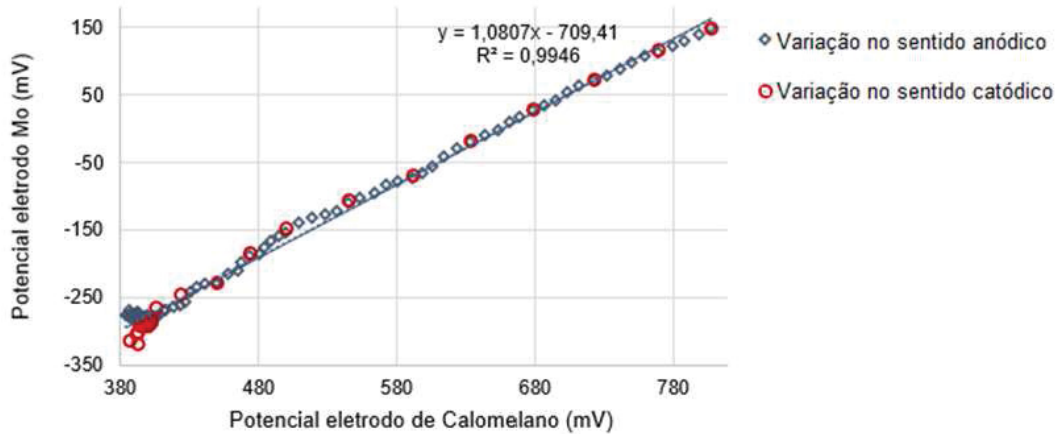
Uma condição plausível de aplicação em juntas soldadas parte de voltametrias desenvolvidas analisando a região da poça de solda, a ZTA e a base de metal – região denominada como “Branco”, obtendo uma varredura transversal na junta soldada do material para as duas diferentes amostras.

## 5.2 ESTABILIDADE DO CONTRA ELETRODO DE MOLIBDÊNIO

Durante um processo de avaliação eletroquímica, é de extrema importância a precisão da medição de potencial de reação. O eletrodo de referência serve como padrão contra o qual o potencial do eletrodo de trabalho é medido. Se o eletrodo de referência não estiver estabilizado adequadamente, poderá introduzir erros na medição, resultando imprecisões na determinação do potencial do eletrodo de trabalho.

Para avaliar a estabilidade eletroquímica do eletrodo de molibdênio e utilizá-lo como referência em ensaios, foi montado um aparato experimental apresentado na FIGURA 18, e medida a relação entre os potenciais do eletrodo calomelano saturado e do eletrodo de molibdênio/óxido de molibdênio durante a polarização de um eletrodo de aço inox UNS S31803.

A FIGURA 45 apresenta a relação do potencial anódico e catódico medido com o eletrodo de Calomelano saturado em comparação com o potencial medido em relação ao eletrodo de molibdênio/óxido de molibdênio, durante polarização entre duas placas de aço inox UNS S31803 de 360,0 mV até 800,00 mV quais são apresentados pela tendência na cor azul para o sentido anódico, e posteriormente aplicado a redução do potencial no sentido catódico nos pontos apresentados na cor vermelho. Verifica-se uma diferença entre os potenciais dos eletrodos Mo/MoO<sub>3</sub> e ECS.

FIGURA 45 – POTENCIAL ECS VS POTENCIAL DO Mo/MoO<sub>3</sub>

FONTE: O autor (2025)

Para garantir a sensibilidade do sistema, era esperado que o uso do eletrodo de molibdênio apresentasse eficiência na detecção das variações de corrente dentro da faixa de potencial na qual o eletrodo de calomelano opera, sem que as características do eletrodo de Mo fossem comprometidas. Em outras palavras, esperava-se que o equilíbrio real de potencial na evolução anódica e catódica não fosse afetado pelo eletrodo previamente utilizado. Ao analisar as relações de potencial apresentadas na FIGURA 37, observa-se um comportamento linear para as reações eletroquímicas na faixa de potencial aplicado, o que credencia o eletrodo de molibdênio como um elemento adequado para a técnica, devido à sua resistência à corrosão e à oxidação e sua estabilidade.

O eletrodo de Mo/MoO mantém um bom equilíbrio na faixa de potencial necessária para a técnica representando uma excelente alternativa na substituição do eletrodo de Calomelano saturado.

Considerando o potencial do eletrodo de molibdênio em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão (EPH). Inicialmente, ao usar o eletrodo de calomelano saturado (SCE), determinou-se que a solução apresentava um potencial de +0,157 V em relação ao EPH. Esse valor foi obtido subtraindo o potencial padrão do SCE (+242 mV) do valor medido com este eletrodo (399 mV). Posteriormente, ao substituir o SCE pelo eletrodo de molibdênio, o potencial medido foi de -353 mV. Para ajustá-lo à escala do EPH, somou-se o valor de +157 mV da solução, resultando em um potencial do molibdênio de aproximadamente -192 mV em relação ao EPH. Esse resultado permite caracterizar o novo eletrodo e entender melhor seu comportamento eletroquímico.

Esse resultado indica um comportamento eletroquímico mais redutivo do eletrodo de molibdênio em comparação ao SCE, o que pode estar associado à sua maior tendência à oxidação ou a características intrínsecas do material, como estrutura cristalina e composição superficial. Esses dados são fundamentais para compreender o desempenho do molibdênio em aplicações eletroquímicas específicas, especialmente em ambientes corrosivos ou em processos eletrocatalíticos.

### 5.3 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

Os estudos conduzidos por Forteski et al. (2021) e Haskel et al. (2019) investigaram de forma abrangente os efeitos eletroquímicos relacionados às densidades de corrente e potencial, além de analisarem as variações na concentração do precipitado na superfície do DSS. Esses trabalhos foram fundamentais para consolidar a técnica analisada como um END confiável para a detecção de fases intermetálicas.

Entre os métodos empregados, destacou-se o Ensaio de LSV, que demonstrou alta sensibilidade ao detectar teores de fase intermetálica de até 0,45% por unidade de área. Esse resultado é particularmente relevante, pois indica que a técnica é capaz de identificar níveis de fase deletéria significativamente abaixo do limite tolerável, estabelecido entre 1% e 2% para o DSS.

Já os ensaios aplicados por Rios *et al.* (2023) demonstraram que os óxidos de altos teores de Cr e Mo, característicos pela formação de um filme reativo seletivo para a fase  $\sigma$ , poderiam ter sua cinética de formação avaliada considerando os modelos de filmes de óxidos de resistência ôhmica e pelo Modelo de Resistência de Camadas Porosas (LRPM).

Assim, o foco do estudo eletroquímico aplicado nesta tese, utilizou a base teórica previamente considerada para analisar os efeitos do projeto de uma célula eletroquímica especificamente construída para a avaliação da formação de filmes de óxido, através do controle dos mecanismos de transporte de massa e de transferência carga que favorecem à detecção de baixos teores de fase intermetálica, melhorando a sensibilidade da técnica. Para tanto, inicialmente, será discutido o efeito do modelo da célula eletroquímica.

### 5.3.1 Dimensionamento da célula eletroquímica

A célula usinada no material de teflon aditivado com molibdênio buscou melhorar a condutividade elétrica do material - fator crucial em aplicações eletroquímicas em que a condução eficiente de corrente é necessária. O material utilizado nos ensaios conduzidos apresentou excelente resistência química para condições corrosivas. O molibdênio da estrutura da célula também foi capaz de aumentar sua resistência mecânica ao desgaste, prolongando, assim, a vida útil do material na aplicação. Os detalhes técnicos construtivos da cela eletroquímica foram apresentados no item 4.4.

No estudo desenvolvido para esta tese, foram conduzidas mais de 500 voltametrias sem a perda estrutural ou deformação da célula, contra a durabilidade de aproximadamente 150 voltametrias aplicadas com a célula anteriormente utilizada por Forteski (2020). Por fim, a estrutura da célula aplicada conseguiu garantir uma conexão elétrica confiável e estável, reduzindo a resistência de contato entre os eletrodos e o material de teflon, melhorando assim a eficiência do sistema eletroquímico.

O design da célula facilitou a montagem e desmontagem do equipamento mantendo os eletrodos fixos e possibilitando a substituição do capilar em caso de danos nos processos de manutenção. Outra vantagem obtida pela configuração de execução do ensaio foi a possibilidade do trabalho com a renovação da solução eletroquímica via injeção de nova solução por bombeamento. Como o volume efetivo da célula é a única parte de solução afetada pela reação no conceito do capilar de Luggin-Haber, o volume de solução excedente no interior da célula não foi afetado e, quando realizado o bombeamento mecânico da solução, o próprio furo, destinado ao contato com o eletrodo de trabalho, passou a ser utilizado como canal de ejeção da solução velha. Desse modo, entre a execução de uma corrida e outra, deixaram de ser necessários o esgotamento, a substituição da solução e o reposicionamento dos eletrodos.

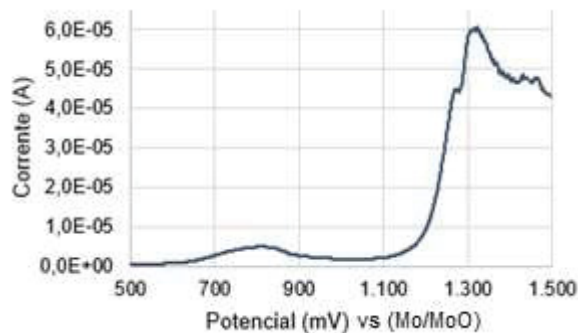
O ganho operacional com o uso da célula isolada e pressurizada não apenas acelerou o processo de execução de várias corridas consecutivas, mas possibilitou o uso da técnica em situações onde, pelo efeito de posição da área de reação, perderia o contato pelo escoamento do líquido. Como aconteceria, por exemplo, na aplicação do ensaio em placas verticais, em que o contato permanecia a 90° em relação ao

horizonte, ou na superfície de tetos e, devido ao efeito gravitacional, a célula perderia completamente o contato da solução com o eletrodo de trabalho.

### 5.3.2 Avaliação inicial do comportamento eletroquímico do sistema

Como parâmetro de velocidade de varredura foi utilizada  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  entre os potenciais anódicos numa faixa de  $+0,500 \text{ mV}$  até  $+1500 \text{ mV}$ . Essa faixa possibilitou a avaliação das condições de corrente e de potencial de pico referente à formação do filme de óxido seletivo para a fase intermetálica  $\sigma$ . O voltamograma obtido para uma amostra contendo 2,85% de fase  $\sigma$  é apresentado pela FIGURA 46 com potencial de pico na faixa de  $1.300 \text{ mV}$ .

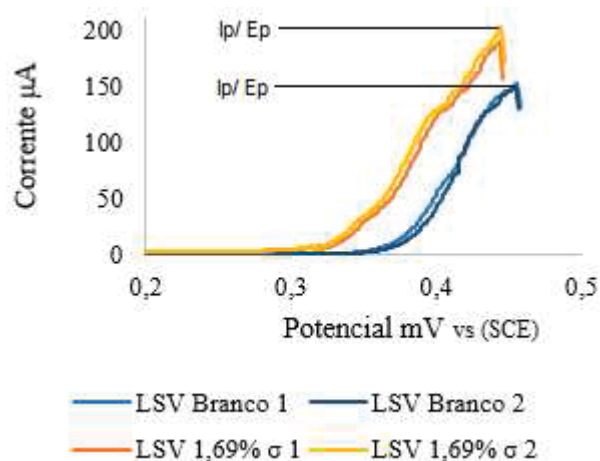
FIGURA 46 – VOLTAMOGRAMA EM UNS S31803 NA PRESENÇA DE 2,847% DE FASE SIGMA, ÁREA DE ATAQUE SELETIVO DE  $0,002 \text{ cm}^2$ , VELOCIDADE DE VARREDURA  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , SOLUÇÃO PADRÃO 01. À TEMPERATURA AMBIENTE ( $25^\circ\text{C}$ )



FONTE: O autor (2025)

A relação de  $I_p$  e  $E_p$  descrita por Forteski *et al.* (2024) apresentada pela FIGURA 47 ilustra os picos de corrente ( $I_p$ ) e potencial ( $E_p$ ) determinados para fins de análise. Observa-se uma variação nesses parâmetros à medida que a concentração da fase intermetálica aumenta. As duplicatas das LSV correspondem ao pico eletroquímico da amostra que contém 1,6934% da fase  $\sigma$  e de uma amostra do tipo Branco. Essa variação nos picos indica um deslocamento para faixas de potencial eletroquímico mais reativas e um aumento na corrente elétrica, considerando os mesmos parâmetros de medição. Isso sugere que a presença da fase  $\sigma$  influencia diretamente o comportamento eletroquímico do material, tornando-o mais suscetível a reações eletroquímicas.

FIGURA 47 – VOLTAMOGRAMA ILUSTRANDO A VARIAÇÃO NOS PARÂMETROS DE CORRENTE (IP) E POTENCIAL (EP) EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA FASE  $\sigma$ . AS ANÁLISES FORAM REALIZADAS COM SOLUÇÃO PADRÃO (1), MANTENDO A VELOCIDADE DE VARREDURA CONSTANTE EM  $0,5 \text{ MV S}^{-1}$  E UMA ÁREA DE ATAQUE DE  $0,7854 \text{ MM}^2$ . AS CURVAS 1 E 2 REPRESENTAM AS AMOSTRAS DE CONTROLE (BLANK), ENQUANTO AS CURVAS 3 E 4 CORRESPONDEM À AMOSTRA 7, CONTENDO  $1,6934\%$  DA FASE  $\sigma$  COM USO DO ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO.

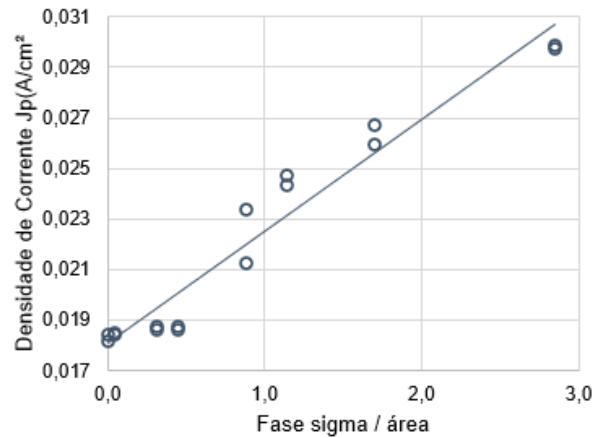


FONTE: Adaptado Forteski et al. (2024)

Os ensaios de voltametria foram conduzidos de forma equivalente para as sete amostras, envelhecidas a  $870^\circ\text{C}$ , com diferentes concentrações da fase intermetálica  $\sigma$  – conforme demonstra a TABELA 11, além da amostra denominada como Branco, que apresenta as características padrão do aço.

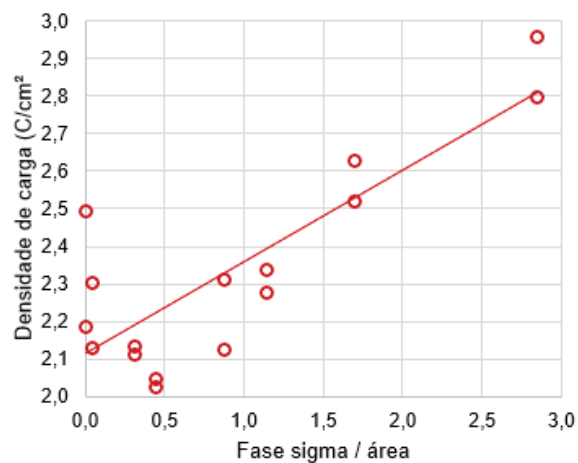
Um efeito positivo de variação de densidade de corrente de pico e densidade de carga, até a condição de pico, foi observado para amostras com teores acima de  $1,0\%$  da fase  $\sigma$ , conforme apresentado na FIGURA 48 e a FIGURA 49. Para concentrações menores que  $1\%$  da fase  $\sigma$ , a avaliação de variação de densidade de corrente de pico e densidade de carga não apresentam resultados significativos de sensibilidade comparados à amostra nula da fase.

FIGURA 48 – DENSIDADE DE CORRENTE DE PICO RESULTANTE DA VOLTAMETRIA PARA AMOSTRAS ENVELHECIDAS DE ACORDO COM A TABELA 7. UTILIZANDO UMA ÁREA DE ATAQUE SELETIVO DE 0,002 CM<sup>2</sup>, VELOCIDADE DE VARREDURA 0,5MVS-1, SOLUÇÃO PADRÃO 01. À TEMPERATURA AMBIENTE (25°C)



FONTE: O autor (2025)

FIGURA 49 – DENSIDADE DE CARGA RESULTANTE DA VOLTAMETRIA PARA AMOSTRAS ENVELHECIDAS DE ACORDO COM A TABELA 7. UTILIZANDO UMA ÁREA DE ATAQUE SELETIVO DE 0,002 CM<sup>2</sup>, VELOCIDADE DE VARREDURA 0,5MVS-1, SOLUÇÃO PADRÃO 01. À TEMPERATURA AMBIENTE (25°C)



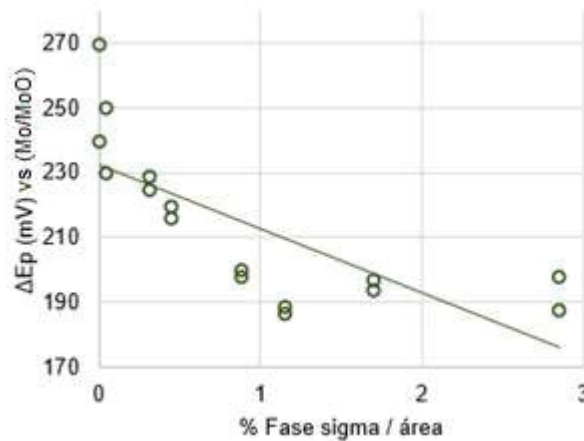
FONTE: O autor (2025)

Outro efeito relacionado à sensibilidade do ensaio com a presença da fase  $\sigma$ , debatido por Forteski (2021), foi a variação do potencial e da corrente de pico como

parâmetros diretos no resultado da análise, ou seja, a obtenção de uma correlação direta entre as variações de  $E_p$  e  $I_p$ , e a presença de fase  $\sigma$ .

No ensaio realizado, o efeito da alteração dos parâmetros de  $E_p$  obtiveram maior influência de variação para as amostras com até 1,0% de fase  $\sigma$ . Em concentrações mais elevadas de fase  $\sigma$ , ocorreu uma faixa de estabilização da variação de potencial, demonstrando que nessa condição o parâmetro deixa de ter relevância quanto à sensibilidade do sistema. O fenômeno descrito é demonstrado pelos resultados apresentados na FIGURA 50.

FIGURA 50 – VARIAÇÃO DO POTENCIAL DE PICO EM RELAÇÃO AO PERCENTUAL DE FASE INTERMETÁLICA

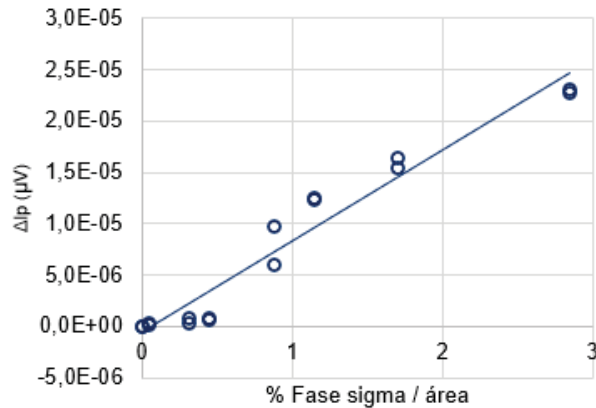


FONTE: O autor (2025)

Efeitos similares à baixa sensibilidade do ensaio conduzido, associados às pequenas concentrações da fase  $\sigma$ , foram visualizados quando relacionados ao parâmetro de alterações da incidência de  $I_p$  na seletividade da fase  $\sigma$ . Na FIGURA 51 está indicado que, abaixo de 1,0% do intermetálico, não ocorreram alterações diretas na variação de corrente de pico, fenômeno este que, para Haskel (2019) e Forteski (2021), apresentava resultados já para pequenas concentrações da fase  $\sigma$ , como na ordem de 0,04% de fase  $\sigma$  por unidade de área.



FIGURA 51 – VARIAÇÃO DA CORRENTE DE PICO EM RELAÇÃO AO PERCENTUAL DE FASE INTERMETÁLICA



FONTE: O autor (2025)

Os primeiros ensaios realizados, mesmo que apresentando baixas taxas de sensibilidade, demonstraram uma característica promissora para as condições aplicadas, uma vez que, inicialmente, foram aplicadas voltametrias de varredura com uso de uma área de ataque eletroquímico de  $0,002 \text{ cm}^2$ . Esta área foi considerada uma área muito pequena comparada aos ensaios aplicados por Forteski (2021) – em que áreas menores que  $0,0033 \text{ cm}^2$  já demonstravam problemas de aplicação da técnica associados à formação de bolhas de ar que inibiam o contato entre o eletrodo de trabalho e a solução eletrolítica.

O ensaio aplicado com uma área de  $0,002 \text{ cm}^2$ , apesar de ter revelado uma baixa faixa de detecção com uma sensibilidade prejudicada, demonstrou que o efeito da viscosidade do eletrólito pode, através da interferência no transporte e massa de espécies envolvidas nas reações de formação do filme passivo, aumentar a eficácia da seletividade da solução para detecção de fase  $\sigma$ .

### 5.3.3 Efeito da viscosidade na análise Voltamétrica

Para análise do efeito da variação de viscosidades da solução eletroquímica, foram adicionadas concentrações do aditivo de viscosidade até que a condição de máxima saturação fosse encontrada, resultando em uma condição limite.

As primeiras voltametrias realizadas foram conduzidas com o uso da solução de  $\text{KOH } 4 \text{ mol L}^{-1} + 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de potássio +  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de etileno glicol (denominada solução Padrão). Esta solução passou a ser utilizada em uma condição

de alta viscosidade associada ao uso de  $3,5 \text{ mol L}^{-1}$  do agente European Bacteriological Agar, denominada como solução padrão 01. A concentração do agente gelificante utilizada foi a que apresentou melhor condição para produção de uma solução em forma de gel dentro do limite de solubilidade.

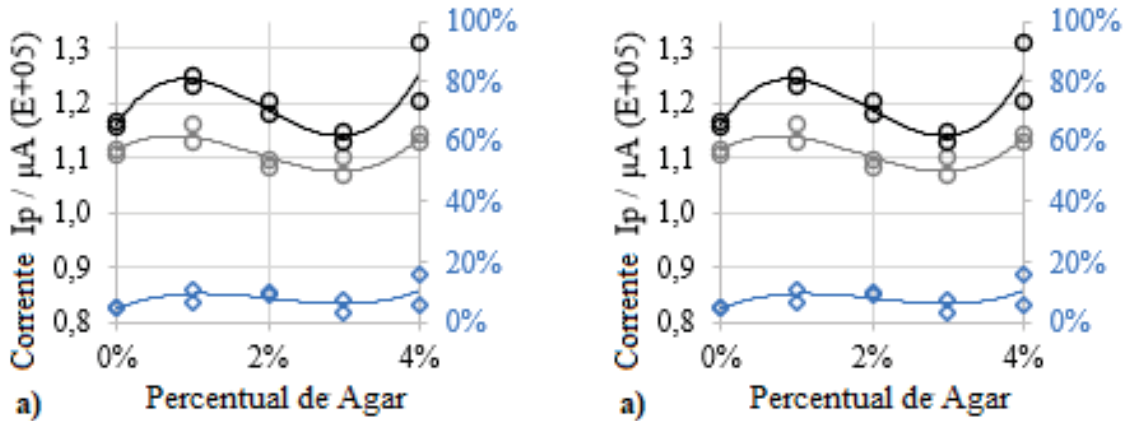
As soluções de polimetilacrilato de sódio e polimetilacrilato de potássio foram testadas, porém, não produziram influência significativa sobre a viscosidade do eletrólito, mesmo em altas concentrações de ambos os aditivos utilizados. Desta forma, o único aditivo utilizado para as análises de fase  $\sigma$  foi o Agar.

Para avaliar isoladamente o efeito da solução aditivada com o Agar, foram realizadas voltametrias com base na melhor condição de ensaio encontrada por Forteski (2021), utilizando uma área de  $0,0033 \text{ cm}^2$ . A partir desse ponto, foram preparadas variações de aplicação sobre a solução padrão. Foram utilizadas soluções com concentrações do aditivo de viscosidade (Agar), variando de 1 cSt para 0% do aditivo, 12 cSt para 1% do aditivo, 118 cSt para 2%, 520 cSt para 3% e 1350 cSt para 4% do aditivo de viscosidade. Essa abordagem permitiu uma análise detalhada do efeito da viscosidade na eficácia da solução eletrolítica. Para tal, foi selecionada uma das amostras envelhecidas a  $870^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, com uma concentração de 1,84 % de fase  $\sigma$  em relação a uma amostra do tipo Branco.

Os resultados obtidos sobre a sensibilidade de  $I_p$  para as diferentes concentrações de solução viscosas são apresentados FIGURA 52, estabelecendo velocidade de varredura ( $v$ ) como parâmetro fixo em cada faixa.

Ao realizar os primeiros experimentos com uso da solução de alta viscosidade, foi observado que, com o aumento da viscosidade da solução, houve uma minimização significativa do problema de vazamento da solução na célula eletrolítica, além de exercer uma influência direta sobre o mecanismo de difusão dos íons metálicos da solução para a superfície do metal. Esse fenômeno é crucial para entender como os íons se movem da solução para a superfície do eletrodo e como ocorrem as reações eletroquímicas. Essa compreensão é fundamental para determinar a cinética das reações eletroquímicas e otimizar a eficiência dos processos eletroquímicos.

FIGURA 52 – RESULTADOS DE IP COM VISCOSIDADE AUMENTADA COM AS LINHAS REPRESENTANDO: CINZA – BRANCO; PRETA - FASE SIGMA E EM AZUL  $\Delta I_p$  PARA (A) 1,0 MVS-1, (B) 2,0 MVS-1.



FONTE: O autor (2025)

A análise da influência do aumento da viscosidade da solução, resultante do aumento da concentração do Ágar, foi realizada em relação ao parâmetro  $I_p$  correlacionando-o à concentração da fase intermetálica. Os efeitos associados à alteração da corrente de pico foram avaliados como  $\Delta I_p$ , que representa a variação de  $I_p$  para a amostra com fase  $\sigma$  em relação à amostra nula em fase  $\sigma$ .

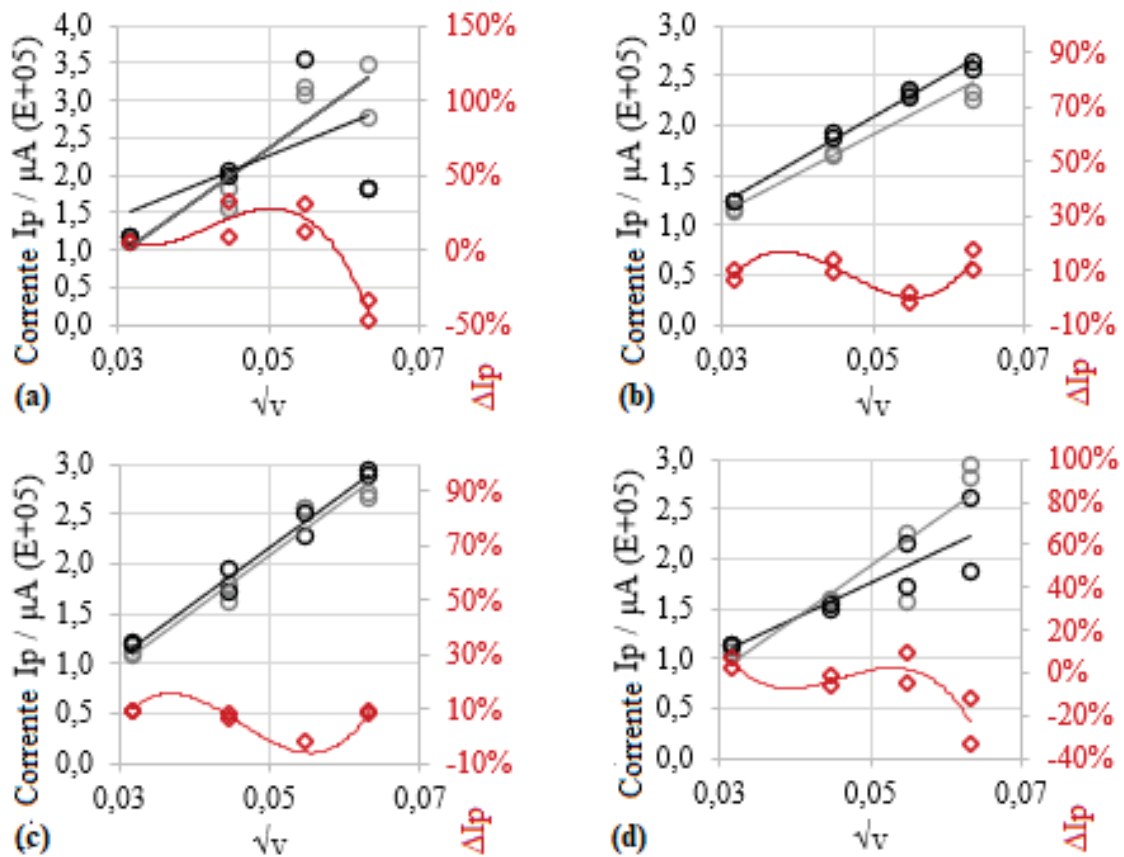
A resposta de  $\Delta I_p$  em relação à viscosidade é mais pronunciada para a condição de 12 cSt para 1% do aditivo Agar e maior velocidade de varredura. Esse resultado, como já discutido no item 4.5.1 (Formação do óxido de cromo) indica uma influência do controle do transporte de massa de OH da solução para a superfície de reação bem como uma maior retenção de íons cromato  $CrO_4^{2-}$ , pela maior viscosidade da solução, na interface metal solução. A conversão do íon cromato  $CrO_4^{2-}$  para  $Cr_2O_3$  é a etapa final e fundamental na formação da camada passiva sobre a fase  $\sigma$ .

#### 5.3.4 Efeito da viscosidade no comportamento ôhmico

Para aferir a influência da viscosidade sobre a reação eletroquímica empregada, além da sensibilidade sobre os parâmetros de corrente, foi necessário, assim como os estudos elaborados por *Rios et al.* (2023), avaliar se as condições de viscosidade de solução e velocidade de varredura aplicadas foram favoráveis à

formação de óxidos conforme predito nos modelos de filmes de óxidos de resistência ôhmica e pelo Modelo de Resistência de Camadas Porosas (LRPM).

FIGURA 53 – RESULTADOS DE  $I_p$  RELACIONADOS A  $1/\sqrt{v}$  PARA CADA FAIXA DE VISCOSIDADE, COM AS LINHAS APRESENTANDO: AMOSTRA BRANCA - CINZA; PRETA - FASE SIGMA E NA VERMELHA  $\Delta I_p$  SENDO (A) SEM VISCOSIDADE, (B) 1% DE AGAR, (C) 2% DE AGAR, (D) 3% DE AGAR



FONTE: O autor (2025)

Ao analisar o efeito da viscosidade utilizando a relação  $I_p/\sqrt{v}$ , é evidenciada uma melhor definição da resposta eletroquímica com o aumento da concentração viscosa do eletrólito até 2% de ágar mesmo para taxas de varredura mais altas. Para as amostras com presença da fase  $\sigma$ , os efeitos sobre o transporte de massa, associados à difusão iônica de  $\text{OH}^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$ , se tornam significativos em relação às reações de formação de filme na superfície da fase  $\sigma$ , sendo evidente que a condição considerada na figura 44(b-c) se ajustam aos modelos Ôhmico/LRPM. Esse resultado é consistente com a análise apresentada por *Rios et al.* (2023) sobre o efeito da inclinação das linhas paralelas para o parâmetro  $I_p$  resultante para a amostra na presença da fase  $\sigma$ . Esses resultados enfatizam a importância do controle

da viscosidade da solução eletrolítica na sensibilidade e na interpretação dos dados obtidos por voltametria.

A partir desse ponto, o desenvolvimento de uma célula sonda com eletrólitos de viscosidade controlada contribuiu para os mecanismos de desempenho dos filmes de óxido de resistência ôhmica e na formação de LRPM ao longo da fase  $\sigma$ , devido às reações controladas pelo transporte de massa.

Para compreender o efeito da viscosidade da solução na sensibilidade de determinação do teor de fase  $\sigma$ , foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial anova. Foi feita a análise de variações de velocidade de varredura entre 1 a 4mV.s<sup>-1</sup>, e as 5 variações de viscosidade, demonstrados pelas FIGURA 52 e FIGURA 53. O método estatístico anova (análise de variância) foi escolhido pela capacidade em analisar parte de um experimento fatorial determinando se as diferenças nas médias são estatisticamente significativas. Conforme é apresentado pelas TABELA 13 a TABELA 17.

TABELA 13 ANÁLISE DE VARIÂNCIA NA CONDIÇÃO DE 1 mVs<sup>-1</sup>, COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO VISCOSA.

<b>Velocidade 1 mV.s<sup>-1</sup></b>	<b>1 cSt</b>	<b>12 cSt</b>	<b>118 cSt</b>	<b>520 cSt</b>	<b>1350 cSt</b>	<b>Total</b>
Contagem	2	2	2	2	2	10
Soma	9,161	16,563	18,955	10,001	21,357	76,037
Média	4,5805	8,2815	9,4775	5,0005	10,6785	7,6037
Variância	0,011401	9,614112	0,056785	10,42874	54,50724	14,81121

FONTE: O autor (2025)

TABELA 14 ANÁLISE DE VARIÂNCIA NA CONDIÇÃO DE 2 mVs<sup>-1</sup>, COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO VISCOSA.

<b>Velocidade 2 mV.s<sup>-1</sup></b>	<b>1 cSt</b>	<b>12 cSt</b>	<b>118 cSt</b>	<b>520 cSt</b>	<b>1350 cSt</b>	<b>Total</b>
Contagem	2	2	2	2	2	10
Soma	31,701	33,423	14,132	-8,087	3,193	74,362
Média	15,8505	16,7115	7,066	-4,0435	1,5965	7,4362
Variância	85,9229	10,3831	2,32416	11,4672	61,50514	90,8123
	4	2	8	6		6

FONTE: O autor (2025)

TABELA 15 ANÁLISE DE VARIÂNCIA NA CONDIÇÃO DE 3 mVs<sup>-1</sup>, COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO VISCOSA.

<b>Velocidade 3 mV.s<sup>-1</sup></b>	<b>1 cSt</b>	<b>12 cSt</b>	<b>118 cSt</b>	<b>520 cSt</b>	<b>1350 cSt</b>	<b>Total</b>
Contagem	2	2	2	2	2	10
Soma	43,346	2,385	-12,324	3,45	-39,437	-2,58
Média	21,673	1,1925	-6,162	1,725	-19,7185	-0,258
Variância	189,4236	4,05E-05	37,01441	102,7318	1,672621	236,8877

FONTE: O autor (2025)

TABELA 16 ANÁLISE DE VARIÂNCIA NA CONDIÇÃO DE 4 mVs<sup>-1</sup>, COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO VISCOSA.

<b>Velocidade 4 mV.s<sup>-1</sup></b>	<b>1 cSt</b>	<b>12 cSt</b>	<b>118 cSt</b>	<b>520 cSt</b>	<b>1350 cSt</b>	<b>Total</b>
Contagem	2	2	2	2	2	10
Soma	-81,484	29,939	17,29	-45,355	-20,362	-99,972
Média	-40,742	14,9695	8,645	-22,6775	-10,181	-9,9972
Variância	96,07752	18,65994	5E-05	232,2659	5,333378	500,6895

FONTE: O autor (2025)

TABELA 17 RESULTADO FINAL DA ANÁLISE ANOVA

<b>Total</b>						
Contagem	8	8	8	8	8	
Soma	2,724	82,31	38,053	-39,991	-35,249	
Média	0,3405	10,28875	4,756625	-4,99888	-4,40613	
Variância	739,1722	48,36016	51,90097	182,0261	169,4013	
Anova						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostra	2074,006	3	691,3352	14,87702	2,53E-05	3,098391
Colunas	1326,787	4	331,6966	7,137864	0,000968	2,866081
Interações	5332,62	12	444,385	9,562834	7,56E-06	2,277581
Dentro	929,4002	20	46,47001			
Total	9662,812	39				

FONTE: O autor (2025)

Com os dados obtidos após conduzir a Análise de Variância (ANOVA) para investigar diferenças entre grupos, de dados, ou seja, avaliar a influência do efeito de concentração viscosa sobre eletrólito de suporte, associado as condições de variação de velocidade de varredura, foi aplicado uma análise de Tukey.

O teste de Tukey ou teste de comparações múltiplas, foi aplicada para identificar especificamente quais grupos apresentaram médias significativamente diferentes entre si. Este teste é essencial para evitar o erro de inflação do tipo I, ou seja: capaz de concluir que existe uma diferença significativa entre grupos quando, na verdade, essa diferença não existe na população geral. Essa validação dos resultados com erro tipo I comumente é encontrado em comparações múltiplas, controlando efetivamente o nível global de significância para cada uma das condições aplicadas. Assim, a análise de Tukey foi capaz de garantir que o nível global de significância mantido (0,05) para as diversas comparações realizadas. Identificando as diferenças nas respostas como significativas para o ensaio e não simplesmente resultado de variação aleatória nos dados.

Quando analisado os resultados do p-valor, pela análise Tukey da TABELA 17, pode ser concluído, com 95% de confiança, que os resultados de velocidade de varredura e o aumento da viscosidade da solução eletrolítica influenciam no resultado sobre a sensibilidade de análise do sistema, sobre os efeitos aferidos referente a  $\Delta I_p$  do resultado obtido pelo método ANOVA. Desta forma, para a amostra do DSS contendo 1.69% de fase  $\sigma$ , a melhor condição experimental confirmou o aumento da sensibilidade de leitura da densidade de corrente de pico de 0,12  $\mu A$ , variando próximo de 15% a ocorrência de  $I_p$  entre a amostra com  $\sigma$  e a amostra de controle branco. Essa foi a condição correspondente ao emprego de 2,0mV/s<sup>-1</sup> e 1% da adição de Agar.

Ao analisar o efeito das concentrações da solução viscosa, observa-se que um aumento específico na concentração de ágar não apenas inibe o vazamento da solução, mas também pode ampliar a sensibilidade da variação de corrente ( $\Delta I_p$ ), resultando em uma melhor resolução do END. Conforme discutido por Forteski (2021), o aumento da velocidade de varredura está associado a uma amplificação na amplitude da densidade de corrente, o que resulta em uma definição mais precisa das condições de corrente de pico. Este fenômeno é caracterizado pelo estreitamento do pico em relação ao potencial aplicado e um aumento na densidade de corrente máxima.

Os resultados apresentados na Tabela 17 corroboram essas observações, indicando que um aumento na concentração de ágar para 1% conduziu a uma maior variação de corrente ( $\Delta I_p$ ) em uma velocidade de varredura de 4 mV/s. Isso sugere que o comportamento eletroquímico do sistema pode ser aprimorado pelo uso da

solução viscosa, demonstrando uma conformidade com o modelo ôhmico e a LRPM proposta por Rios et al. (2023).

### 5.3.5 Aplicação da técnica na análise de juntas soldadas

Com base nos dados fornecidos pela Tabela 12, é possível concluir que a técnica de LSV também pode ser empregada na quantificação do teor de fase  $\sigma$  de juntas soldadas. O aporte de energia, durante processo termomecânico envolvidos na soldagem, afeta a microestrutura e as propriedades do material resultante de ciclo térmico.

A técnica desenvolvida, apesar de ser aplicada para uma condição de superfície, torna-se apropriada para a situação já que, na Zona Termicamente Afetada ZTA, na região do último passe de solda tem-se, consistentemente, uma maior concentração da fase deletéria no material. Dessa forma, as concentrações internas dessa fase nos passes de solda anteriores tendem a apresentar menores teores de fase  $\sigma$  que as da superfície.

Juntas soldadas foram analisadas pela técnica de LSV na região da poça de solda (WFZ), a ZTA e a base de metal – região denominada como “Branco”.

Para realizar o ensaio de LSV, foi utilizada a melhor condição baseado nos resultados encontrados na seção 5.3.4, quais com uma solução com viscosidade em 1% de ágar e velocidade de varredura na ordem de 4,0 mV/s garantem maior sensibilidade na detecção da fase intermetálica  $\sigma$ . Assim, na avaliação das juntas soldadas, foi empregada uma solução eletroquímica de KOH 4,0 mol/L com viscosidade aumentada pela adição de um agente gelificante natural, o ágar bacteriológico europeu Kasvi 800-1100 g/cm<sup>2</sup> (CAT: K25-1800), em concentração de 1% na solução padrão, com uso da célula eletroquímica capilar Luggin-Haber, com áreas de contato solução-eletrodo de 0,0033 cm<sup>2</sup>.

Foram executadas varreduras transversais num corte da junta soldada do material para amostras submetidas a três condições de passes: 01 passe, 02 passes e 03 passes. A banda de avaliação do ensaio é ilustrada pela FIGURA 54.



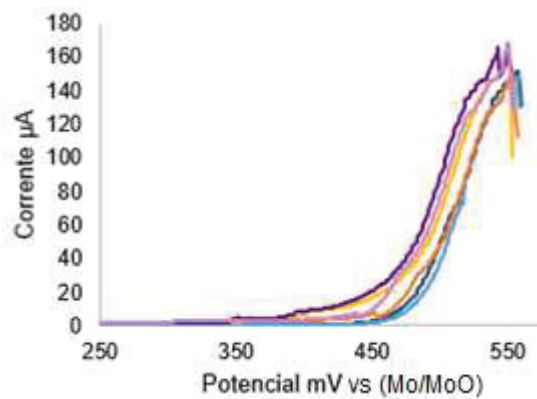
FIGURA 54 BANDA DE AVALIAÇÃO DA LSV SOBRE A JUNTA DE SOLDAGEM COM SUBDIVISÕES DE ZONAS, SENDO: TRÊS ZONAS DE CONCENTRAÇÃO: BRANCO - REGIÃO BASE DO METAL SEM TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS; WELDING FUSION ZONE (WFZ) E ZTA.



FONTE: o autor (2025)

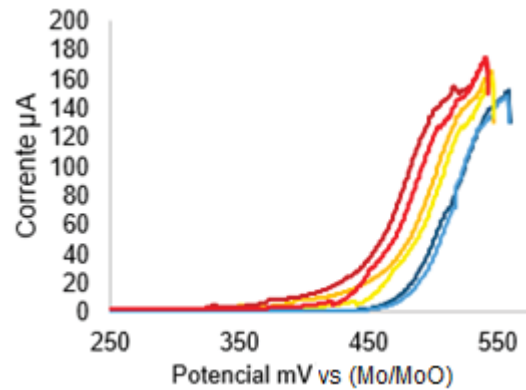
O resultado da aplicação da técnica de LSV para cada amostra analisada está apresentada nas FIGURA 55 a FIGURA 57 para cada região analisada.

FIGURA 55 – VOLTAMETRIAS DA AMOSTRA SOLDADA VIA MIG COM 1 PASSE DE SOLDA. TRÊS ZONAS DE CONCENTRAÇÃO: BRANCO - REGIÃO BASE DO METAL SEM TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS (AZUL); WELDING FUSION ZONE (WFZ) COM 0.16% DE FASE SIGMA (AMARELO) E ZTA COM CONCENTRAÇÃO DE 0.45% DE FASE SIGMA (ROXO).



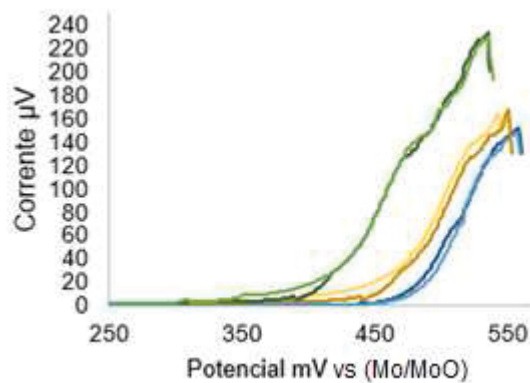
FONTE: o autor (2025)

FIGURA 56 – VOLTAMETRIAS DA AMOSTRA SOLDADA VIA MIG COM 2 PASSES DE SOLDA. TRÊS ZONAS DE CONCENTRAÇÃO: BRANCO REGIÃO BASE DO METAL SEM TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS (AZUL); WELDING FUSION ZONE (WFZ) COM 0.36% DE FASE SIGMA (AMARELO), E ZTA COM CONCENTRAÇÃO DE 0.53% DE FASE SIGMA (VERMELHO).



FONTE: o autor (2025)

FIGURA 57 – VOLTAMETRIAS DA AMOSTRA SOLDADA VIA MIG COM 3 PASSES DE SOLDA. TRÊS ZONAS DE CONCENTRAÇÃO: BRANCO REGIÃO BASE DO METAL SEM TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS (AZUL); WELDING FUSION ZONE (WFZ) COM 0.47% DE FASE SIGMA (AMARELO), E ZTA COM CONCENTRAÇÃO DE 1.5% DE FASE SIGMA (VERDE).



FONTE: o autor (2025)

A partir da avaliação das curvas voltamétricas, fica evidente a diferença de resposta na condição de pico para cada análise, demonstrando a eficácia de sensibilidade da técnica. Os valores de corrente e potencial obtidos indicaram uma sensibilidade do ensaio a níveis de concentração da fase deletéria próxima a 0,36% de fase  $\sigma$  por unidade de área, o que possibilita medir diferentes concentrações desde

o metal de base não afetado até a poça de solda, resultando em um perfil de concentração da fase intermetálica na solda.

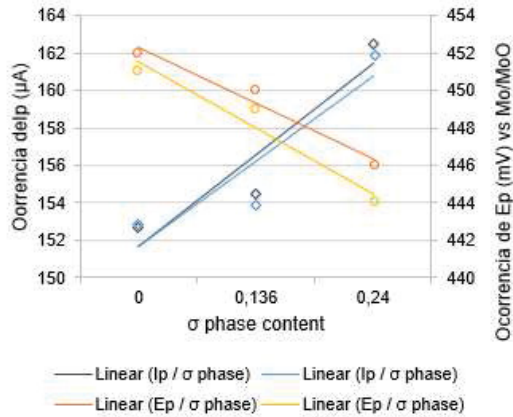
O valor característico dessa sensibilidade é descrito como variações entre o parâmetro de corrente e potencial na condição de pico, em relação à concentração do intermetálico presente na microestrutura analisada. Isso é demonstrado pela análise dos resultados apresentados nas FIGURA 58 e FIGURA 59, onde estão indicados os pontos referentes ao comportamento das variáveis  $I_p$  e  $E_p$  em relação à concentração da fase  $\sigma$  ao longo da microestrutura do DSS soldado.

Os resultados desta análise, para a condição de área de análise de  $0,0033 \text{ cm}^2$ , apresentam uma boa correlação entre o aumento dos valores de  $I_p$  e o aumento do teor da fase  $\sigma$  na ZTA. Esse resultado sobre a corrente de pico já era esperado, uma vez que está associado à cinética eletroquímica da sensibilidade da técnica com a fase  $\sigma$ , mais rica na concentração do elemento cromo (Cr) que favorece à reação eletroquímica seletiva da LSV, contribuindo, dessa forma, para o aumento da corrente de pico.

Além disso, foram observadas alterações sobre o valor de  $E_p$  das amostras: à medida que aumenta o teor da fase  $\sigma$ , o  $E_p$  se desloca para valores mais negativos (mais reativos). Essa tendência também era prevista, pois o elemento Cr presente na fase  $\sigma$  é mais reativo, promovendo o deslocamento do potencial para reações de oxidação mais favoráveis na superfície do metal base durante a LSV. Conforme apresentado na FIGURA 39, a área superficial das amostras de DSS apresentou três regiões com distintas ordens de estabilidade de  $\Delta G$  dada por:  $\Delta G\text{-ZTA} < \Delta G\text{-WFZ} < \Delta G\text{-Branco}$ . Portanto, quanto maior o volume de fase  $\sigma$  presente na microestrutura do aço, menor será a sua estabilidade durante as reações eletroquímicas.

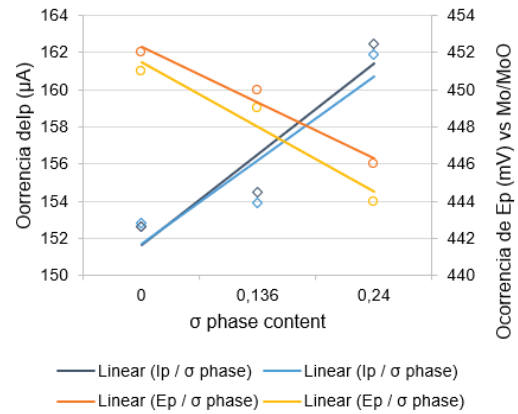
No ensaio realizado, a amostra com um único passe de solda revelou uma variação de  $10 \mu\text{A}$  em corrente e  $7\text{mV}$  de potencial da região de ZTA, contendo  $0,24\%$  de fase  $\sigma$  em relação à região do metal sem influência do processo térmico – Branco. Na amostra com três passes de solda, as interações da fase deletéria com a técnica demonstraram uma variação de  $65\mu\text{A}$  em corrente e  $19\text{mV}$  de potencial da região da ZTA em relação ao Branco, além de uma alteração de  $10 \mu\text{A}$  em corrente e  $6 \text{ mV}$  de potencial referente à WTZ. Esta avaliação se refere à região da superfície do terceiro passe de solda em relação à zona Branco. Isso demonstra a sensibilidade da técnica mesmo que em baixos teores do intermetálico.

FIGURA 58 – VARIAÇÃO DE IP E EP EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DA FASE  $\sigma$  NA SOLDAGEM DO DSS VIA MIG COM UM PASSE DE SOLDA



FONTE: o Autor (2025)

FIGURA 59 – VARIAÇÃO DE IP E EP EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DA FASE  $\sigma$  NA SOLDAGEM DO DSS VIA MIG COM TRÊS PASSES DE SOLDA



FONTE: o Autor (2025)

Com isso, pode-se considerar que o procedimento de ensaios não destrutivos, aplicado na quantificação de fases  $\sigma$ , pode representar um avanço nos processos de qualificação e certificação de juntas soldadas em diferentes procedimentos de soldagem. Esse procedimento pode ser aplicado a uma ampla gama de estruturas de engenharia, levando à redução de custos e riscos na fabricação devido à sua natureza não destrutiva. Isso pode significar um aumento na eficiência do sistema de produção, beneficiando tanto o campo de corrosão petroquímica quanto as aplicações gerais de engenharia.

#### 5.4 CINÉTICA NO SISTEMA DE MICROELETRODOS

As análises conduzidas nas seções anteriores apresentam o impacto da reatividade do sistema eletroquímico em relação à fase deletéria  $\sigma$ . No entanto, é crucial compreender os mecanismos que influenciam na sensibilidade desse sistema. Estes mecanismos podem ser categorizados em dois principais aspectos: o dimensionamento da célula e a aplicação da técnica, esta última definida pela concentração da solução eletroquímica e pelos efeitos da velocidade de varredura.

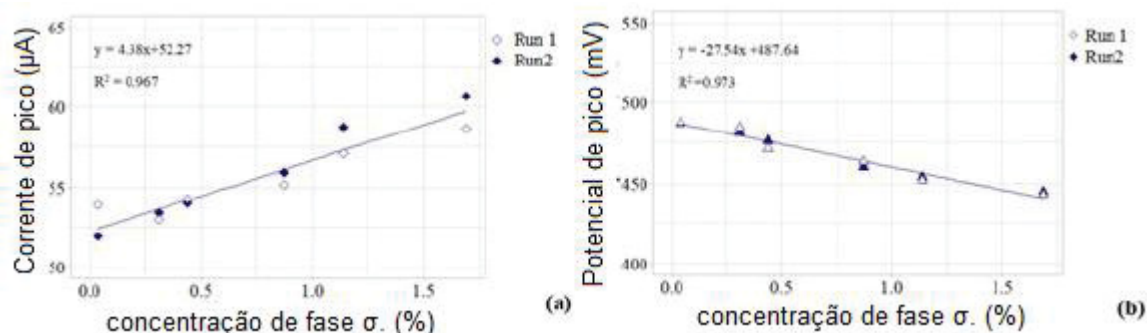
O primeiro fator, relacionado ao dimensionamento da célula, teve sua configuração associada aos resultados descritos na sessão 5.3.1, previamente correlacionados aos experimentos elaborados por Forteski et al. (2024). Nesses experimentos, observou-se que a área de reação eletroquímica e as distâncias entre

os eletrodos de referência e de trabalho influenciam diretamente a resposta do sistema. Essa constatação destaca a importância de uma configuração adequada da célula eletroquímica para garantir resultados precisos e reproduzíveis.

O segundo fator está associado ao próprio mecanismo de formação dos filmes de óxido produzidos pelo ensaio de LSV para detecção da fase  $\sigma$ , conforme descrito por Rios et al. (2023). Esses estudos determinaram que o mecanismo de formação dos filmes de óxido sobre a fase deletéria segue o modelo ôhmico e o modelo LRPM. Esse entendimento do mecanismo subjacente é fundamental para a interpretação dos resultados e para a otimização das condições experimentais visando uma detecção mais precisa e sensível do teor de fase  $\sigma$ .

A aplicação do modelo ôhmico na análise da cinética do processo de formação crescimento e estabilização dos filmes de óxido, numa superfície metálica, em potencial sobre a fase deletéria, é determinada pela relação entre a densidade de carga ou densidade de corrente e a velocidade de varredura voltamétrica. De acordo com os resultados obtidos por Forteski et al. (2024), um dimensionamento adequado da célula eletroquímica permitiu um correlacionamento direto dos efeitos de  $I_p$  (corrente de pico) e  $E_p$  (potencial de pico) com relação à presença da fase  $\sigma$ , conforme pode ser observado na FIGURA 60.

FIGURA 60 VARIAÇÃO DE: (A)  $I_p$  VS CONCENTRAÇÃO DE FASE  $\sigma$ , (B)  $E_p$  VS CONCENTRAÇÃO DE FASE  $\sigma$ , EM LSV REALIZADAS COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE  $0,5 \text{ MV S}^{-1}$  VS SCE.



Fonte: Adaptado de Forteski et al. (2024)

A sensibilidade do sistema, neste caso, pode ser determinada pela relação linear entre  $I_p$  e a raiz quadrada da velocidade de varredura, conforme previsto pelo modelo ôhmico por meio da equação (5).

Para realizar esta análise, três amostras com e sem a presença da fase deletéria foram submetidas ao ensaio de LSV com variação de velocidades de varredura de

potenciais. As amostras selecionadas foram a do tipo 6 (1,14%  $\sigma$ ) e tipo 8 (2,84%  $\sigma$ ) em relação à do tipo 1 “branco” indicadas na tabela (5). Estas condições foram selecionadas em relação a concentração crítica (1% a 2%). Para esse ensaio, foram aplicadas variações de velocidade de varredura de 1,0 mV s<sup>-1</sup>, 2,0 mV s<sup>-1</sup>, 5,0 mV s<sup>-1</sup>, 7,0 mV s<sup>-1</sup> e 10,0 mV s<sup>-1</sup> para todas as amostras.

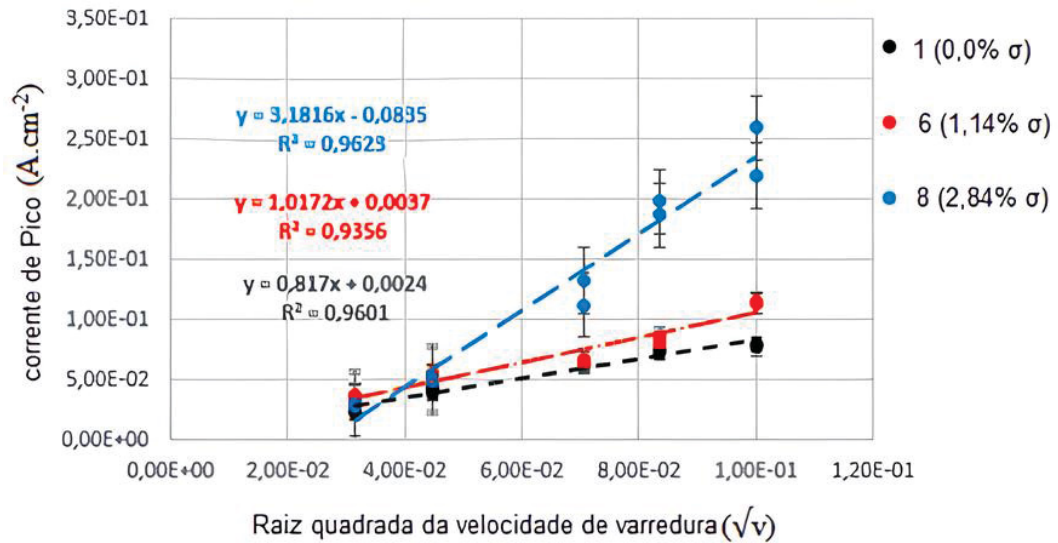
A relação  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$  pode ser observada na figura 52. A variação da referida densidades está indicada na tabela (18). Esses resultados sugerem uma influência significativa da velocidade de varredura sobre os processos de transferência de massa durante formação do filme passivo sobre a fase  $\sigma$ . Este resultado apresenta também uma possível não necessidade de cálculo prévio dos parâmetros de densidade de corrente ou de carga de reação em relação à condição de branco, ou seja, para a condição de não presença de fase  $\sigma$  na microestrutura, podendo simplificar, desta forma, a obtenção matemática de algoritmos de correlações para a resposta eletroquímica: Para a condição de baixas velocidades de varredura, não se observa variação significativa entre a condição de branco e a amostra com fase  $\sigma$ .

TABELA 18 VARIAÇÃO DAS DENSIDADES DE CORRENTE DE PICO DAS AMOSTRAS 6 E 8 EM RELAÇÃO A AMOSTRA BRANCO PARA AS DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA

Velocidade de varredura (mV s <sup>-1</sup> )	$i_{p_2} - i_{p_1}$ (A cm <sup>-2</sup> )	$i_{p_3} - i_{p_1}$ (A cm <sup>-2</sup> )
1,00	1,35E-02 ± 2,25E-04	5,53E-03 ± 8,65E-04
2,00	1,31E-02 ± 2,49E-04	9,61E-03 ± 7,51E-04
5,00	1,20E-03 ± 3,58E-03	5,81E-02 ± 1,62E-02
7,00	9,76E-03 ± 3,22E-03	1,18E-01 ± 8,27E-03
10,00	3,53E-02 ± 2,28E-03	1,61E-01 ± 2,66E-02

FONTE: o Autor (2025)

FIGURA 61 TENDÊNCIA DE  $i_p$  VS  $v^{1/2}$  PARA AMOSTRAS DE AÇO UNS S31803 COM DIFERENTES TEORES DE FASE  $\sigma$  vs SCE.



FONTE: o Autor (2025)

Esta observação é importante pois indica que a velocidade de varredura interfere de forma seletiva no mecanismo de transporte de massa de espécies envolvidas no processo de formação do filme passivo sobre a superfície de fases deletérias. Considerando a relação  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$ , para baixas velocidades de varredura, tem-se menor seletividade. Já para maiores velocidades de varredura, esta seletividade se torna bastante evidente. Desta forma, numa condição de baixa velocidade de varredura, através da avaliação da relação de  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$ , pode ser determinada uma condição correspondente à de branco para uma superfície mesmo que haja presença de fase deletéria.

A ordem micrométrica da distribuição das fases na superfície das amostras e a heterogeneidade do filme formado, podem ser relacionadas com as oscilações nos valores de  $i_p$  indicados na FIGURA 61 a partir de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . As variações de densidade de carga na condição de pico ( $q_p$ ) obtidas para as amostras com concentração de fase  $\sigma$  em relação ao branco são apresentadas na TABELA 19 e sua variação com a velocidade de varredura pode ser observada na

FIGURA 62.

No caso da avaliação da variação da densidade de carga com  $v^{1/2}$ , verifica-se um comportamento contrário ao obtido para a relação entre  $i_p$  e  $v^{1/2}$ . Quando considerada a densidade de carga, a maior sensibilidade está relacionada a faixa de menores velocidades de varredura de potenciais. Já para a condição de maiores

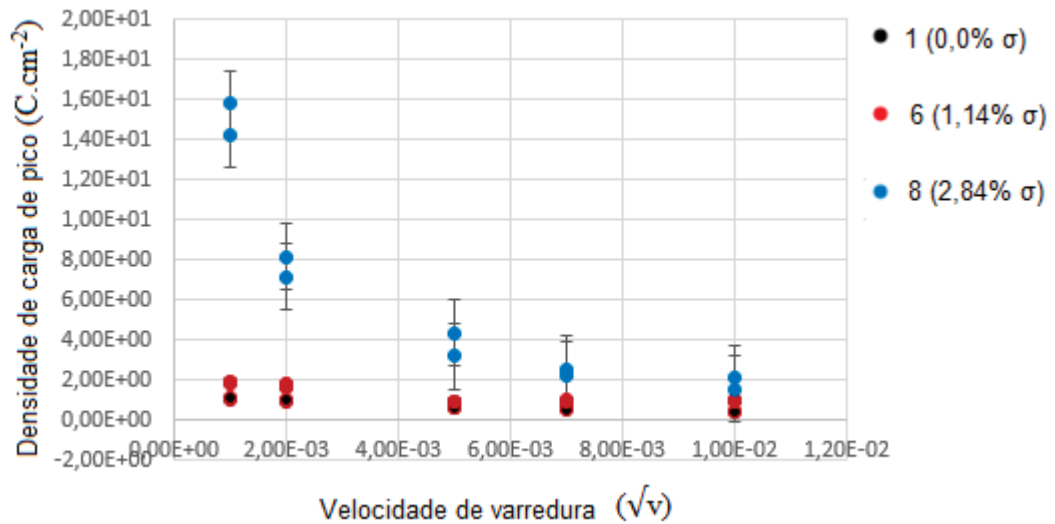
velocidades de varredura, praticamente, não se observa variação significativa entre a densidade de carga de formação de filme sobre a fase ferrita (Branco) e a influenciada pela presença de fase  $\sigma$ . Nesta condição de altas velocidades de varredura, a formação de um filme passivo uniforme e amplamente desenvolvido, dificulta a determinação seletiva de uma carga associada especificamente à formação de um filme sobre a fase  $\sigma$

TABELA 19 VALORES DE DIFERENÇA DE DENSIDADE DE CARGA DE PICO PARA AS AMOSTRAS A2 E A3 RESPEITO DE A1 PARA DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA

Velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$(\text{qpA}_2 - \text{qpA}_1) \text{ C cm}^{-2}$	$(\text{qpA}_3 - \text{qpA}_1) \text{ C cm}^{-2}$
1,00	$8,30\text{E-}01 \pm 5,97\text{E-}02$	$1,39\text{E+}01 \pm 1,07\text{E+}00$
2,00	$7,44\text{E-}01 \pm 5,13\text{E-}02$	$5,70\text{E+}00 \pm 6,83\text{E-}01$
5,00	$3,08\text{E-}01 \pm 7,04\text{E-}02$	$3,14\text{E+}00 \pm 8,05\text{E-}01$
7,00	$4,05\text{E-}01 \pm 7,57\text{E-}02$	$1,84\text{E+}00 \pm 2,04\text{E-}01$
10,00	$5,13\text{E-}01 \pm 1,09\text{E-}02$	$1,37\text{E+}00 \pm 3,57\text{E-}01$

FONTE: o Autor (2025)

FIGURA 62 TENDÊNCIA DE VARIAÇÃO DE DENSIDADE DE CARGA DE PICO PARA AS AMOSTRAS A1, A2 E A3 EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA vs SCE



FONTE: o Autor (2025)

Embora alguns trabalhos, como Sampaio et al. (2020, 2023), descrevam a quantificação de ligas intermetálicas em teores próximos a 4,6% com base em uma relação linear entre a densidade de carga e o teor das referidas fases, a avaliação desse parâmetro sugere que a integração da curva voltamétrica até o pico envolve



diversos outros processos de oxidação, incluindo diferentes espécies como  $\alpha$ , além das fases deletérias.

A análise dos parâmetros, tanto do  $I_p$  quanto da densidade de carga de pico, em condições de variação das concentrações de fases deletérias, permite duas conclusões importantes. Primeiramente, em condições de baixas velocidades de varredura, os cálculos de densidade de carga de pico apresentam uma boa sensibilidade para diferenciar amostras com e sem a presença do intermetálico. Isso ocorre devido ao maior tempo de reação, que favorece a formação de um filme estável, facilitado pelo efeito de difusão de espécies reativas conforme descrito na equação 7.

Em relação ao  $I_p$ , em baixas velocidades de varredura, a alteração do parâmetro com a variação da concentração de fases deletérias não é tão significativa. Contudo, ao aumentar a velocidade de varredura acima de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , observa-se uma grande variação entre a amostra de referência e a presença da fase  $\sigma$ . Esse fenômeno é atribuído a uma maior cinética de transformação de espécies  $\text{CrO}_4^{2-}$  em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sólido, com maior intensidade sobre a fase deletéria de mais alta concentração de Cr. Assim, em altas velocidades, ocorre uma maior separação entre as amostras com e sem a fase  $\sigma$ , já que o tempo reduzido dificulta o mecanismo de transporte de massa por difusão favorecendo a transformação de  $\text{CrO}_4^{2-}$  em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  estável.

Um aspecto crucial dessa análise é que as variações significativas de  $I_p$  em função da velocidade de varredura permite a calibração do sistema em baixas velocidades. Isso significa que, como a concentração da fase  $\sigma$  não altera significativamente a relação entre a  $I_p$  e a  $v^{1/2}$ , para condição de baixas velocidades de varredura, é possível realizar uma calibração inicial com  $I_p$  para a amostra de referência (Branco). Em seguida, a aplicação de uma alta velocidade de varredura resultará em um aumento do  $I_p$ , permitindo uma avaliação mais precisa da quantificação do teor de fases deletérias.

Em suma, os resultados apresentados na Figura 52 corroboram essas observações. A amostra Tipo 1 (nula de fase  $\sigma$ ) não apresenta variações significativas de  $I_p$  em velocidades de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $2,0 \text{ mV s}^{-1}$  ou  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . De forma semelhante, ao comparar a amostra Tipo 1 com a Tipo 8 (2,48% de fase  $\sigma$ ), em baixas velocidades ( $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ ), também não é observada variação significativa de  $I_p$ , indicando que  $I_p$  é semelhante à condição de referência. Entretanto, ao aumentar a

velocidade para  $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ , uma variação expressiva de  $I_p$  é detectada, evidenciando uma significativa correlação com o teor de fase  $\sigma$ . Dessa forma, mesmo em amostras com alta concentração de fases deletérias, a técnica desenvolvida permite a calibração para condição de zero  $\sigma$  e correlação direta com a concentração de fase deletéria. A questão da influência da rugosidade da superfície na medição do valor de densidade de corrente de pico, decorrente do processo de lixamento ou polimento, fica minimizada já que ambas as medidas do valor de padrão (baixas velocidades de varredura) e do valor de determinação de fase  $\sigma$  (altas velocidades de varredura), ocorrem numa mesma condição de rugosidade.

Outro fator decisivo para a melhora da sensibilidade da técnica é a condição de viscosidade. Forteski *et al.* (2020) demonstraram que, para determinar uma concentração de 0,4% da fase intermetálica  $\sigma$ , era necessário aplicar uma velocidade de varredura de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ . Contudo, ao adicionar ágar à solução eletrolítica em uma concentração de 1%, a mesma sensibilidade foi alcançada com uma velocidade de varredura de  $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ . Assim, quanto maior a velocidade de varredura, menor o tempo necessário para determinar o teor da fase  $\sigma$ , aumentando a viabilidade da técnica para aplicação em condição de campo.

## 6 CONCLUSÃO

O aprimoramento da técnica pela metodologia empregada atingiu os objetivos propostos, demonstrando que, quando considerado o Modelo Ôhmico para crescimento de filme passivo, tem-se uma maior eficácia na detecção de teor de fases deletérias como a fase  $\sigma$ . No estudo realizado, diversos fatores analisados demonstraram uma influência positiva do controle de transporte de massa de espécies reativas na sensibilidade da técnica como um todo.

A célula eletroquímica projetada demonstrou resultados mais sensíveis para a medição de corrente e potencial de pico de formação do filme passivo. Os dados calculados para densidade de corrente e de carga demonstraram que a geometria do capilar com área de  $0,0033 \text{ cm}^2$  proporcionou um melhor controle sobre o mecanismo ôhmico na realização do ensaio de LSV. O melhor controle dos mecanismos de transporte de massa, referentes à formação do filme de óxido de cromo, aumentou a seletividade na quantificação do teor de fase  $\sigma$  na superfície do DSS.

O uso do eletrodo de referência de molibdênio/óxido de molibdênio em substituição ao eletrodo de calomelano saturado, demonstrou boa estabilidade eletroquímica no sistema, além de resistência do metal sem ocorrência de uma solubilização pela imersão na solução de alto pH. Os resultados obtidos neste estudo evidenciam que o eletrodo de molibdênio com óxido de molibdênio apresenta um potencial eletroquímico de aproximadamente  $-0,192 \text{ V}$  em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão (EPH). O eletrodo foi capaz de medir alteração de corrente e potencial mesmo para baixas concentrações, na ordem de  $0,4\%$ , de fase  $\sigma$ , como na ZTA da amostra soldada M1. Isso reforça a eficiência na sensibilidade da técnica LSV tendo a utilização do molibdênio como eletrodo de referência.

O uso das soluções eletroquímica, associadas ao aumento de sua viscosidade, resultou em uma diminuição de falhas operacionais na realização do ensaio pela minimização de vazamento da solução durante a aplicação com conseqüente redução na dispersão de resultados, em determinadas aplicações. Uma concentração de  $1\%$  o Agar adicionado ao eletrólito possibilitou um aumento na sensibilidade da técnica, sendo importante ressaltar que o aditivo de viscosidade se manteve inerte à reação de oxidação. O efeito viscoso na solução proporcionou uma alteração no mecanismo de transporte de massa, com diminuição da difusão do  $\text{CrO}_4^{2-}$  solúvel, favorecendo a

reação de sua oxidação, para a condição  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sólido, sobre a fase  $\sigma$ . Deste modo, foram obtidas condições de sensibilidade para detecção e quantificação de baixas concentrações de fase  $\sigma$  (0,4%). Outro resultado positivo foi que, com o aumento da viscosidade da solução, pela adição de 1% do ágar, foi possível aumentar a velocidades de varredura de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  para uma velocidade de varredura de  $2,0 \text{ mV s}^{-1}$  tornando o ensaio mais rápido, sem perda de sensibilidade.

Além do uso de soluções eletrolíticas com aumento de viscosidade, o ganho de sensibilidade esteve associado à maior concentração do eletrólito e velocidade de varredura. O uso do KOH em  $4,0 \text{ Mol L}^{-1}$  está associado à disponibilidade de alta concentração do reativo  $\text{OH}^-$  seletivo para a oxidação do Cr na fase  $\sigma$  para  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  na primeira fase do processo de formação do filme de óxido desejado. Já a velocidade de varredura, atuou no hidróxido de cromo (II) dissolvido que, como espécie solúvel ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), é oxidado para a condição final de formação do filme passivo na forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sólido

Para uma condição de maior velocidade de varredura voltamétrica, num meio de maior viscosidade, há o favorecimento do aumento de concentração do  $\text{CrO}_4^{2-}$  na região de interface metal/solução permitindo medições mais sensíveis a baixas concentrações da fase  $\sigma$ .

A avaliação dos resultados obtidos, considerando o preposto pelo Modelo Ôhmico de formação de filmes, para as condições aplicadas, destacou a importância da técnica desenvolvida por permitir, numa mesma amostra, tanto a determinação de um padrão de referência quanto a correlação direta com a presença de fases deletérias. No caso específico da correlação de  $I_p$  com  $v^{1/2}$ , a técnica confirmou a não dependência significativa de  $I_p$  com teor de fase  $\sigma$ , em baixas velocidades, possibilitando o estabelecimento de uma condição de padrão de referência de  $\sigma$  zero mesmo na presença de fase  $\sigma$ . Ao mesmo tempo, foi possível identificar uma variação expressiva de  $I_p$  em velocidades mais altas de varredura voltamétrica ( $10,0 \text{ mV s}^{-1}$ ), possibilitando uma correlação direta de sua variação com o teor da fase deletéria. Essa capacidade de obter um valor de padrão de teor de fase  $\sigma$  bem como de  $I_p$  decorrentes da variação do teor de fase deletéria, numa mesma condição de área de reação, em uma única análise, reforça a relevância da metodologia como uma ferramenta prática e robusta para caracterização de materiais, especialmente em contextos que exigem alta precisão e confiabilidade.

## 6.1 PRODUÇÕES CIENTÍFICAS RELACIONADAS À TESE.

Artigos completos publicados em periódicos

- ***Brazilian Journal of Development (2023)*** - Evaluation of voltametric profiles for quantitative estimation of sigma phase ( $\sigma$ ) content in duplex stainless steel UNS S31803: an ohmic and layers porous resistance models (LPRM) analysis” ( DOI:10.34117/bjdv9n2-060 )
- ***Materials Research. (2024)*** - Sigma Phase Detection in Duplex Stainless Steel Based on Correlation to Current and Potential in Micro Electrode Electrochemical of Surface (DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0541>)

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- ***COBEM (2021)*** - EVALUATION OF THE SIGMA PHASE CONTENT IN MULTI-PASS WELDING OF STAINLESS-STEEL DUPLEX UNS S31803 VIA LINEAR SWEEP VOLTAMMETRY TECHNIQUE.
- ***CONEMI (2021)*** - APPLICATION OF LINEAR SWEEP VOLTAMMETRY FOR DETECTION OF LOW SIGMA PHASE CONTENTS IN DUPLEX STAINLESS STEEL
- ***CONEM (2022)*** - AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ÁREA DE CONTATO ENTRE ELETRÓLITO-SOLUÇÃO NA DETECÇÃO DE FASE SIGMA EM AÇO INOXIDÁVEL VIA VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR
- ***INTERCORR (2023)*** - Experimental Approach Via Linear Sweep Voltammetry For Detection Of Sigma Phase In Duplex Stainless Steels: Effect Of The Increase Of Viscosity In The Electrolytic Solution.
- ***RIO OIL AND GÁS (2024)*** Detection and Quantification of Deleterious Phases Generated by TIG Welding in Duplex Stainless steel via Linear Sweep Voltammetry.
- ***CBECIMAT (2024)*** Evaluation of the Ohmic model for the quantitative determination of deleterious phases in UNS S31803 duplex steel.

## 6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando o avanço da técnica obtido até então, pode ser definidos objetivos para serem aprofundados nesta técnica posteriormente, sendo descritos como:

Projeto de uma célula eletroquímica multipontos acoplada a um sistema multiplexador, permitindo a realização simultânea de medições em diferentes velocidades de varredura em uma única medição.

Desenvolvimento de algoritmos preditivos para descrever a cinética das reações eletroquímicas. Correlação entre variações na composição de elementos reativos (como cromo e molibdênio) e a formação de fases deletérias, utilizando aprendizado de máquina para prever teores críticos.

Implementação da sonda eletroquímica em ambientes industriais para monitoramento em tempo real da formação de fases deletérias durante processos de soldagem e tratamento térmico.

Aplicação da metodologia desenvolvida em outros tipos de aços inoxidáveis, como superduplex e aços martensíticos.

Utilizar a célula desenvolvida em diferentes processos eletroquímicos como Implementação de técnicas eletroquímicas complementares, como voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

## REFERÊNCIAS

- ALVAREZ-ARMAS, Iris. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 51-57, 2008.
- ARGANDONA, G. et al. Detection of secondary phases in UNS S32760 superduplex stainless steel by destructive and non-destructive techniques. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 25, p. 5269-5279, 2016.
- ARGANDONA, Gorka et al. Study Of The Influence Of Different Percentages Of Sigma Phase In The Resistance To Pitting Corrosion Of A Duplex Stainless Steel. In: **EUROCORR 2014**. 2014. p. 1-9.
- AGOSTINHO, Silvia ML et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química nova**, v. 27, p. 813-817, 2004.
- BABAKR, A. M. et al. Sigma phase formation and embrittlement of cast iron-chromium-nickel (Fe-Cr-Ni) alloys. **Journal of minerals and materials characterization and engineering**, v. 7, n. 02, p. 127, 2008.
- BARD, Allen J. et al. Fundamentals and applications. **Electrochemical methods**, v. 2, n. 482, p. 580-632, 2001.
- BARBOSA C.A. et al. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico- ferrítico. **Metalurgia & Materiais**, v.32, n.227, p 669-73, 1976
- BARCIK, J. Mechanism of  $\sigma$ -phase precipitation in Cr–Ni austenitic steels. **Materials Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 5-15, 1988.
- BEVERSKOG, B.; PUIGDOMENECH, I. Pourbaix diagrams for the ternary system of iron-chromium-nickel. **Corrosion**, v. 55, n. 11, p. 1077-1087, 1999.
- BIEZMA, M. V. et al. Non-destructive techniques for the detection of sigma phase in duplex stainless steel: a comprehensive review. **Engineering Failure Analysis**, v. 122, p. 105227, 2021.
- BOLAT, G. et al. Investigation of the electrochemical behaviour of TiMo alloys in simulated physiological solutions. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 470-480, 2013.
- BRUNETTI, V.; VILLULLAS, H. M.; TEIJELO, M. López. Potentiodynamic growth of anodic silver chromate layers. **Electrochimica acta**, v. 44, n. 26, p. 4693-4700, 1999.
- CALANDRA, Alfredo J. et al. Potentiodynamic current/potential relations for film formation under OHMIC resistance control. **Electrochimica Acta**, v. 19, n. 12, p. 901-905, 1974.
- CHEN, T. H.; YANG, J. R. Effects of solution treatment and continuous cooling on  $\sigma$ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 311, n. 1-2, p. 28-41, 2001.

CHAN, Kai Wang; TJONG, Sie Chin. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. **Materials**, v. 7, n. 7, p. 5268-5304, 2014.

D'ALKAINE, C. V.; TULIO, P. C.; BERTON, M. A. C. Quantitative Ohmic model for transient growths of passivating films: The voltammetric case. **Electrochimica acta**, v. 49, n. 12, p. 1989-1997, 2004.

DE SAMPAIO, Marcelo TG et al. Sigma and Chi phases analysis in UNS S32750 superduplex stainless steel by optimized linear sweep voltammetry in alkaline medium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 10, p. 101507, 2020.

D'ALKAINE, C. V.; DE SOUZA, L. M. M.; NART, Francisco Carlos. The anodic behaviour of niobium—III. Kinetics of anodic film growth by potentiodynamic and galvanostatic techniques—general models, equations and their applications. **Corrosion science**, v. 34, n. 1, p. 129-149, 1993.

DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M.A.; NEWMAN, R.C. Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in alkaline solution. **Corrosion Science**. v. 48, p. 2560-2576, 2006.

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, Eliot D. Direct observations of sigma phase formation in duplex stainless steels using in-situ synchrotron X-ray diffraction. **Metallurgical and materials transactions A**, v. 38, n. 3, p. 464-475, 2007.

FERREIRA, M. O. A. ; SANTOS, M. S. ; EURIDICE, W. A. ; CARVALHO, G. S. ; BOSE FILHO, W. W. ; Moreto, J.A. . Estudo da propagação de trincas por fadiga na liga AA2524-T3 de alta resistência soldada por Friction Stir Welding (FSW). In: **Jornada Integrada de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFTM (JIEPE), 2019**, Uberaba. Jornada Integrada de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFTM (JIEPE), 2019.

PALHARES, Luciana Boaventura. Estudo da estabilidade e comportamento de suspensões aquosas de pó de ardósia para aplicação em processamento cerâmico. 2017.

Forteski, E.G, Muraro, L. O. R., Pires, C. M. G., Ponte, H. A., and Ponte, M. J. J. S, 2021a, "Evaluation of the sigma phase content in multi-pass welding of stainless steel duplex UNS S31803 via linear sweep voltammetry technique". In *Proceedings of 26th International Congress of Mechanical Engineering*. ABCM, Virtual Conference.

Forteski, E.G, Pires, C. M. G., Ponte, H. A., and Ponte, M. J. J. S, 2021b, "Application of linear sweep voltammetry for detection of low sigma phase contents in duplex stainless steel". In *Proceedings XXI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica e Industrial*. Conferência virtual.

GARCÍA-RENTERÍA, M. A. et al. Improvement of localised corrosion resistance of AISI 2205 Duplex Stainless Steel joints made by gas metal arc welding under electromagnetic interaction of low intensity. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 252-260, 2014.

GALVELE, J. R.; LUMSDEN, J. B.; STAEHLE, R. W. Effect of molybdenum on the pitting potential of high purity 18% Cr ferritic stainless steels. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 8, p. 1204, 1978.



GRANJON, Henry et al. **Fundamentals of welding metallurgy**. Abington, 1991.

GUNN, Robert (Ed.). **Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications**. Woodhead publishing, 1997.

HERBSLEB, Günter; SCHWAAB, Paul. Darstellung des Gefüges von hochlegierten CrNi-, CrNiW-und CrNiCoW-Stählen durch Tiefätzung/Delineation of the Microstructure of High Alloy CrNi, CrNiW and CrNiCoW Steels by Deep Etching. **Practical Metallography**, v. 20, n. 2, p. 53-63, 1983.

HAGHDADI, N. et al. Austenite-ferrite interface crystallography dependence of sigma phase precipitation using the five-parameter characterization approach. **Materials Letters**, v. 196, p. 264-268, 2017.

HULL, Michael N. On the anodic dissolution of molybdenum in acidic and alkaline electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p. 143-157, 1972.

HASKEL, Hudson Loch; SANCHES, Luciana Schmidlin; PONTE, Haroldo de Araujo. A New methodology of Nondestructive Testing for Quantitative Evaluation of Sigma Phase in Duplex Stainless Steels. **Materials Research**, v. 22, 2019.

ITAGAKI, M.; SUZUKI, T.; WATANABE, K. Channel flow double electrode study on anodic dissolution of molybdenum in sulfuric acid solution. **Electrochimica acta**, v. 42, n. 7, p. 1081-1086, 1997.

JEBARAJ, A. Vinoth et al. Weldability, machinability and surfacing of commercial duplex stainless steel AISI2205 for marine applications—A recent review. **Journal of advanced research**, v. 8, n. 3, p. 183-199, 2017.

JACKSON, EMLEM; DE VISSER, P. E.; CORNISH, L. A. Distinguishing between Chi and Sigma phases in duplex stainless steels using potentiostatic etching. **Materials characterization**, v. 31, n. 4, p. 185-190, 1993.

KARLSSON, Sofia et al. Alkali induced high temperature corrosion of stainless steel: the influence of NaCl, KCl and CaCl<sub>2</sub>. **Oxidation of metals**, v. 78, p. 83-102, 2012.

LAITINEN, H. A.; KOLTHOFF, I. M. A study of diffusion processes by electrolysis with microelectrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 61, n. 12, p. 3344-3349, 1939.

LÅNGBERG, Marie et al. Redefining passivity breakdown of super duplex stainless steel by electrochemical operando synchrotron near surface X-ray analyses. **npj Materials Degradation**, v. 3, n. 1, p. 22, 2019.

LEE, Y. H. et al. Effects of W substitution on  $\zeta$  and  $\chi$  phase precipitation and toughness in duplex stainless steels. **Materials science and technology**, v. 14, n. 8, p. 757-764, 1998.

LLORCA-ISERN, Núria et al. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v. 112, p. 20-29, 2016.

LLORCA-ISERN, Núria et al. Influence of severe plastic deformation in phase transformation of superduplex stainless steels. **Journal of materials science**, v. 54, n. 3, p. 2648-2657, 2019.

LO, K. H.; KWOK, C. T.; CHAN, W. K. Characterisation of duplex stainless steel subjected to long-term annealing in the sigma phase formation temperature range by the DLEPR test. **Corrosion Science**, v. 53, n. 11, p. 3697-3703, 2011.

LÜTZENKIRCHEN-HECHT, Dirk; FRAHM, Ronald. Corrosion of Mo in KOH: Time resolved XAFS investigations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 41, p. 9988-9993, 2001.

MAGNABOSCO, Rodrigo. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Materials Research**, v. 12, p. 321-327, 2009.

MAGNABOSCO, Rodrigo; ALONSO-FALLEIROS, Neusa. Sigma phase formation and polarization response of UNS S31803 in sulfuric acid. **Corrosion**, v. 61, n. 08, 2005.

MELO, Elis Almeida; MAGNABOSCO, Rodrigo. Influence of the heterogeneous nucleation sites on the kinetics of intermetallic phase formation in aged duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 48, p. 5273-5284, 2017.

MÉSZÁROS, I.; BÖGRE, B. Microstructural and magnetic investigations of duplex steel. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2018. p. 012034.

MIN, Dae Wi et al. Cr (VI) formation via oxyhalide-induced oxidative dissolution of chromium oxide/hydroxide in aqueous and frozen solution. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 22, p. 14413-14421, 2020.

MIODOWNIK, A. P.; SAUNDERS, N. Modelling of materials properties in duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 18, n. 8, p. 861-868, 2002.

MOMENI, Mojtaba; BEZTAIN, Mehran; WREN, Jungsook Clara. Mcb (Mass and Charge Balance) Model Simulation of Corrosion of Co-Cr Alloy Stellite-6. In: **ECS Meeting Abstracts**. IOP Publishing, 2015. p. 710.

Mordor Intelligence Tamanho do mercado de aço inoxidável duplex e análise de participação – Tendências e previsões de crescimento (2024 – 2029) disponível em: << <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/duplex-stainless-steel-market>>> acesso em 10. Fev.2025

Nickle institute. **Practical guide to using duplex stainless steels A GUIDE TO THE USE OF NICKEL-CONTAINING ALLOYS** Second Edition Published 2020.

Outokumpu. **Duplex in reinforcing bars** . Disponível em<< <https://www.outokumpu.com/en/expertise/2020/duplex-90-years/reinforcing-bar>>>

OLSSON, C.-OA; LANDOLT, Dieter. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. **Electrochimica acta**, v. 48, n. 9, p. 1093-1104, 2003.

OGURA, Katsuyuki; FUJITA, Makoto; IIDA, Hirotada. A two-phase reaction catalyzed by a protein—asymmetric oxidation of formaldehyde dithioacetals with aqueous sodium metaperiodate. **Tetrahedron Letters**, v. 21, n. 23, p. 2233-2236, 1980.

ÖRNEK, Cem; LEYGRAF, Christofer; PAN, Jinshan. On the Volta potential measured by SKPFM—fundamental and practical aspects with relevance to corrosion science. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 54, n. 3, p. 185-198, 2019.

PODANY, Pavel; KOVER, M.; DLOUHY, J. Effect of ageing on phase evolution and precipitation behaviour of duplex steel. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2015. p. 012021..

POUL, Michael; STORZ, Oliver; GLOGOWSKI, Thomas. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials characterization**, v. 58, n. 1, p. 65-71, 2007.

RAJ, P. Nithin et al. Effect of Manganese on Synergistic Erosion–Corrosion Characteristics of A890 7A Hyper Duplex Stainless Steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 31, n. 1, p. 11-23, 2022.

RIOS, Jorge Omar et al. Evaluation of voltametric profiles for quantitative estimation of sigma phase ( $\sigma$ ) content in duplex stainless steel UNS S31803: an ohmic and layers porous resistance models (LPRM) analysis. **Brazilian Journal of Development**, v. 9, n. 2, p. 7032-7044, 2023.

RIOS, P. R.; PADILHA, Angelo Fernando. Análise da cinética de recristalização de uma liga de alumínio por meio do método do caminho microestrutural. In: **Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)**. 2002. p. 2191-2195.

SAJI, Viswanathan S.; LEE, Chi-Woo. Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry. **ChemSusChem**, v. 5, n. 7, p. 1146-1161, 2012.

WANG, Kang; LI, Ying-Sing; HE, Peixin. In situ identification of surface species on molybdenum in different media. **Electrochimica acta**, v. 43, n. 16-17, p. 2459-2467, 1998.

WANG, Y. et al. Thermal ageing on the deformation and fracture mechanisms of a duplex stainless steel by quasi in-situ tensile test under OM and SEM. **Materials Science and Engineering: A**, v. 666, p. 184-190, 2016.

WANG, Zuocheng et al. Mechanisms of Cr and Mo enrichments in the passive oxide film on 316L austenitic stainless steel. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 232, 2019.

WEISBRODT-REISCH, A. et al. Influence of temperature, cold deformation and a constant mechanical load on the microstructural stability of a nitrogen alloyed duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 416, n. 1-2, p. 1-10, 2006.

WIKSTROM, L. L.; NOBE, Ken. The electrochemical behavior of molybdenum. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 116, n. 4, p. 525, 1969.

WILLIAM, Johnson; MEHL, Robert. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. **Trans. Metall. Soc. AIME**, v. 135, p. 416-442, 1939.

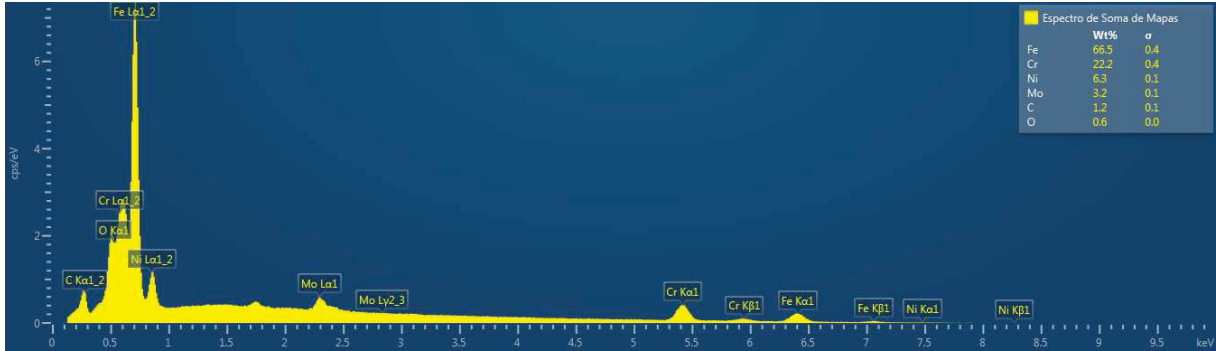
YAO, Jizheng; MACDONALD, Digby D.; DONG, Chaofang. Passive film on 2205 duplex stainless steel studied by photo-electrochemistry and ARXPS methods. **Corrosion Science**, v. 146, p. 221-232, 2019.

ZHANG, Li-nan et al. Atomic modeling for the initial stage of chromium passivation. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 26, p. 732-739, 2019.

ZHENG, Chengsi et al. Failure Analysis of Duplex Stainless Steel in an Atmospheric Tower. In: **Pressure Vessels and Piping Conference**. American Society of Mechanical Engineers, 2018. p. V005T09A006.

ZUCATO, Igor et al. Microstructural characterization and the effect of phase transformations on toughness of the UNS S31803 duplex stainless steel aged treated at 850 C. **Materials Research**, v. 5, p. 385-389, 2002.

**APÊNDICE 1 - MAPA ESPECTRO GERAL AMOSTRA DSS-S31803 PADRÃO**



**APÊNDICE 2 - MAPA ESPECTRO GERAL AMOSTRA DSS-S31803 COM PRESENÇA DE 2,8% DE FASE SIGMA**

