

Avaliação da Técnica de Voltametria Linear para Determinação Quantitativa de Fase Sigma no Aço Inoxidável Duplex UNS S31803

Hudson Loch Haskel¹, Luciana Schimidlin Sanches², Paulo Roberto Stocco Zempulski², Haroldo de Araújo Ponte³

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, PR, Brasil.

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PG-Mec, Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, PR, Brasil.

³ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, PR, Brasil.

Recebido: 27 Jun., 2015

Aceito: 23 Set., 2015

E-mail: hudsonhaskel@hotmail.com
(HLH)

Resumo: A precipitação de fases intermetálicas nos aços inoxidáveis duplex constitui um problema no que diz respeito à utilização destes materiais em determinadas faixas de temperatura, desta forma, fazem-se necessários métodos de quantificar, de forma não destrutiva, a presença de alterações microestruturais decorrentes de aporte térmico. Neste trabalho, ensaios eletroquímicos de voltametria linear, de tração e de microdureza Vickers foram realizados no aço inoxidável duplex UNS S31803 para avaliação da presença da fase intermetálica sigma na microestrutura do material. Amostras deste aço foram envelhecidas isotermicamente a 870 °C, em tempos de até 3600 segundos para induzir a precipitação de diferentes teores desta fase. Os ensaios de voltametria linear foram conduzidos em solução eletrolítica de 5% KOH, em uma célula eletroquímica de $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ de área, com eletrodo de referência do tipo Calomelano Saturado e eletrodo auxiliar de fio de platina. Os resultados desta técnica apresentaram sensibilidade para detectar teores de fase sigma maior que 1% no material viabilizando sua aplicação como um Ensaio Não Destrutivo (END).

Palavras-chaves: Aço duplex; Fases deletérias; Fase sigma; Voltametria linear.

Linear Voltammetry Assessment to Quantitative Determination of the Sigma Phase in Duplex Stainless Steel UNS S31803

Abstract: Precipitation of intermetallic phases in duplex stainless steels constitute a problem regarding the use of such materials in certain temperature ranges, in this way, are necessary methods to quantify, non-destructively, the presence of microstructural changes due to thermal contribution. In this work, electrochemical tests of linear voltammetry, tensile and Vickers hardness were performed in duplex stainless steel UNS S31803 for evaluation of the intermetallic sigma phase presence in the microstructure of the material. Samples of this steel were isothermally aged at 870 °C for times up to 3600 seconds to induce the precipitation of different grades of this phase. Linear voltammetry tests were conducted in 5% KOH electrolyte solution in an electrochemical cell $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, with a reference electrode of the type Saturated Calomel and auxiliary electrode of platinum wire. The results of this technique showed sensitivity to detect sigma phase content greater than 1% in the material enabling its application as a Non-Destructive Testing (NDT).

Key-words: Duplex steel; Deleterious phases; Sigma phase; Linear voltammetry.

1. Introdução

Os aços inoxidáveis duplex foram estudados extensivamente ao longo dos anos por apresentarem boas características em relação à resistência mecânica e a corrosão. Estas características se devem a sua microestrutura balanceada de ferrita e austenita, onde a resistência mecânica se deve a boa correlação das propriedades individuais destas fases, e a resistência à corrosão ao cromo em sua estrutura, formando um filme passivador [1].

No entanto, componentes fabricados a partir deste material que operem em determinadas faixas de temperatura ou que sejam submetidos a algum gradiente térmico durante a fabricação, tal como ocorre na conformação a quente ou durante o processo de soldagem, podem sofrer alterações metalúrgicas em sua microestrutura e, conseqüentemente, perda das propriedades originais [2-4]. Estas alterações metalúrgicas dizem respeito à precipitação de fases intermetálicas, como a fase sigma, que se presente, mesmo em pequenas quantidades, leva a efeitos deletérios em relação às propriedades



mecânicas e de resistência à corrosão. Existem duas faixas de temperaturas que podem levar a precipitações nos aços inoxidáveis duplex, sendo elas a temperatura de 475 °C que é responsável pela precipitação da fase alfa linha (α') e a faixa de temperatura entre 600 e 900 °C na qual precipitam fases tais como a sigma (σ), chi (χ), austenita secundária (γ_2), carbeto tais como o M_7C_3 e o $M_{23}C_6$ e o nitreto Cr_2N [5-8].

A presença de fases secundárias pode ser detectada por ensaios mecânicos, no entanto estes são destrutivos e logo não são indicados para monitorar a presença de fases intermetálicas durante a operação ou em processos que envolvam soldagem, como por exemplo, no processo de união de tubos para dutos [9]. Desta forma, estudos apontam para a necessidade da criação de um Ensaio Não Destrutivo (END) que possa ser utilizado para quantificar, preferencialmente em campo, a presença de fase sigma em aços duplex [10-15].

Entre estas propostas, a detecção magnética, também conhecida como ferritoscopia apresenta a possibilidade de detectar esta fase de modo não destrutivo. No entanto esta técnica apresenta algumas limitações no que diz respeito à capacidade de diferenciar as fases geradas durante a exposição do material em determinadas faixas de temperatura [16,17]. Tal falta de sensibilidade na obtenção dos resultados se deve ao fato da ferritoscopia se basear na indução magnética, onde um campo magnético gerado por uma bobina interage com as fases magnéticas da amostra e as mudanças no campo magnético induzem uma voltagem proporcional ao conteúdo da fase ferromagnética [17]. Esta voltagem fornece então o sinal que é avaliado para quantificar a quantidade de fase ferromagnética. A fase σ é paramagnética, logo sua precipitação deverá causar uma queda no sinal obtido [17]. No entanto, os problemas relacionados à sensibilidade dos resultados advêm do fato que o decréscimo do sinal obtido não se deve apenas à precipitação de fase σ , mas também a outros microconstituintes paramagnéticos, tais como nitratos e carbeto de cromo e principalmente de austenita secundária [16]. Além disso, outro fator limitante se dá pelo fato de que para longos períodos de exposição em temperaturas elevadas, a fase sigma também pode precipitar da fase austenita (não magnética), não sendo detectada pelo método [18]. Ademais, propriedades magnéticas utilizadas para avaliação, tal como a permeabilidade magnética, também são sensíveis a outros fatores microestruturais como aqueles causados pela deformação plástica e também pelo tamanho de grão da fase ferrítica [12].

Atualmente o método de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica com Ciclo Duplo, EPR-DL, é o método mais empregado para determinar o grau de sensitização da microestrutura devido à presença de fases secundárias [11]. Este método ganhou especificações pela norma ISO 12732 "*Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Measurement Using the Double Loop Method*" [19]. Esta técnica oferece uma oportunidade de medida não destrutiva do grau de sensitização de diferentes tipos de aços inoxidáveis com simplicidade [20]. Dados recentes mostram resultados para detecção de fase sigma em campo, através de uma sonda desenvolvida para este método, porém a detecção ainda limita-se a frações de sigma maiores que 8%, para as quais a microestrutura do material já encontra-se fragilizada [21].

Frente o cenário atual, surge a necessidade de implementação de técnicas sensíveis a detecção de fase sigma em pequenos teores. O presente trabalho, mostra a correlação entre propriedades eletroquímicas e mecânicas do aço UNS S31803 e desta correlação tem-se a possibilidade de implementação da técnica de voltametria linear para a detecção de fase sigma com boa sensibilidade a pequenas quantidades deste precipitado.

2. Materiais e Métodos

O material utilizado foi um aço inoxidável duplex UNS S31803, cuja composição química foi obtida por análise química quantitativa utilizando diferentes métodos normatizados para a quantificação de cada elemento, após a dissolução da amostra por ataque ácido. Este aço foi fornecido em formato de chapas com dimensões de 0,275 m \times 0,1 m \times 0,005 m e submetido ao tratamento térmico de envelhecimento cujas condições de aquecimento são mostradas na Tabela 1. A escolha da temperatura de tratamento térmico (870 °C) foi realizada utilizando o diagrama de Temperatura, Tempo e Transformação mostrado na Figura 1. A temperatura escolhida compreende aquela que corresponde a maior cinética de precipitação de fase sigma, ou seja, nesta temperatura a precipitação se daria de modo mais rápido levando a uma maior quantidade de precipitados desta fase em relação às demais temperaturas para um dado intervalo de tempo.

Para a obtenção das propriedades mecânicas, foram realizados os ensaios de dureza por microimpressão e tração. As propriedades eletroquímicas foram obtidas pela técnica de voltametria linear e a presença da fase sigma na microestrutura do aço foi obtida pela técnica de difração de raios X e por metalografia quantitativa.

Tabela 1. Tratamentos térmicos os quais as amostras foram submetidas.

AMOSTRAS	TRATAMENTO TÉRMICO
AMOSTRA 1	SOLUBILIZAÇÃO A 1050 °C
AMOSTRA 2	870 °C-300 s
AMOSTRA 3	870 °C-600 s
AMOSTRA 4	870 °C-900 s
AMOSTRA 5	870 °C-1200 s
AMOSTRA 6	870 °C-1500 s
AMOSTRA 7	870 °C-1800 s
AMOSTRA 8	870 °C-3600 s

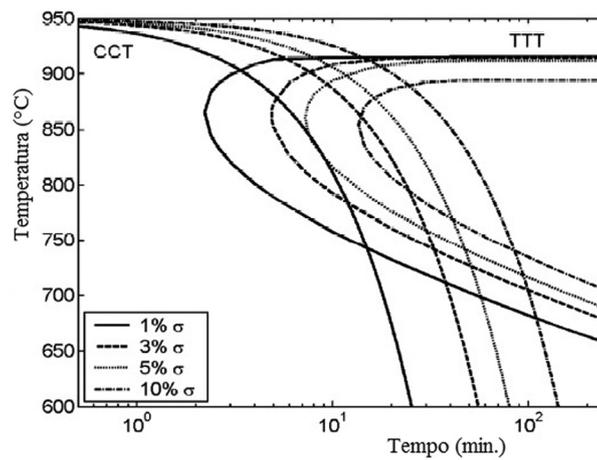


Figura 1. Diagrama Tempo-Temperatura, Transformação (TTT) e Transformação sob resfriamento contínuo para o aço inoxidável duplex UNS S31803 (curvas sobrepostas). Fonte: Referência [1].

Os corpos de prova para obtenção de propriedades mecânicas foram cortados conforme mostra a Figura 2a e então submetidos ao tratamento térmico conforme as condições mostradas na Tabela 1.

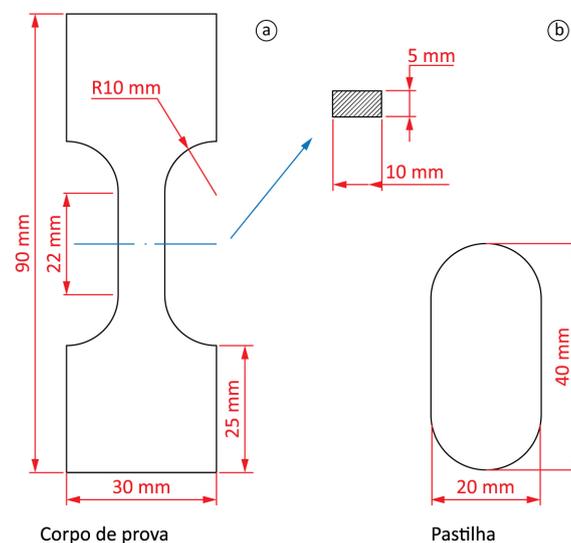


Figura 2. Metodologia utilizada para retirada dos corpos de prova: (a) ensaio de tração, (b) metalografia e difração de raios X.

O método utilizado para realizar os cortes foi o corte a laser que visa minimizar problemas microestruturais decorrentes de gradientes térmicos na peça.

Para cada duas amostras de ensaio de tração, foi retirada uma pastilha (Figura 2b) a qual serviu de base para a retirada de corpos de prova para ensaio de difração de raios X e de análises metalográficas.

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina EMIC modelo DL 10000 com capacidade máxima de carga de 10.0000 N, todos os corpos de prova apresentando uma distância útil para tração de 0,022 mm e foram tracionados por uma força crescente com a velocidade de $1,66 \cdot 10^{-4}$ m/s.

Posteriormente ao tratamento térmico, foram retiradas das pastilhas as amostras para a realização de ensaios de dureza por microimpressão e para análise metalográfica, estas amostras foram embutidas, lixadas até a granulometria de 1200 e polidas com solução de alumina. Para a determinação da dureza por microimpressão utilizou-se um durômetro da marca Wilson modelo MO. Para a observação da microestrutura foi realizado um ataque eletrolítico com uma solução de KOH 10%, submetendo a uma tensão de 2V em corrente contínua durante 60 segundos. A observação das imagens foi realizada em um microscópio óptico da marca OLYMPUS, MODELO BX-51M, e o tratamento destas imagens foi feito pelo software analySIS 5.0.

Para a realização do ensaio de difração de raios X utilizou-se o difratômetro PW-1830 da marca PHILIPS ANALITICALS em uma faixa de ângulos de $30-120^\circ$ com uma velocidade de varredura de $1^\circ/\text{minuto}$.

A voltametria linear foi realizada em uma célula de três eletrodos com capacidade de $5 \cdot 10^{-6}$ m³ de eletrólito, sendo o eletrodo de trabalho o aço UNS S31803, o eletrodo de referência de Calomelano Saturado e como contra eletrodo o fio de platina. Foram realizadas voltametrias em diferentes pontos das amostras, as dimensões do ponto de ataque, conforme mostra a Figura 3, são as mesmas da célula eletrolítica (3,3 mm²). O ataque que ocorre sobre a área citada não modifica a estrutura do material ensaiado tratando-se, portanto, de um Ensaio Não Destrutivo. Foi utilizada uma solução eletrolítica de KOH, na concentração de 5% e uma taxa de varredura de 5mV/s, de $-0,7$ a $0,7$ mV e na temperatura de 25 °C. Ao final de cada medida, foi realizada a troca do eletrólito e a mudança na posição do eletrodo de trabalho possibilitando a realização de medidas em diferentes pontos de ataque. Em cada amostra as medidas foram realizadas em triplicatas. A escolha desse reagente se deve a seletividade do mesmo perante a revelação de fase sigma, a qual é utilizada na literatura para revelar as características microestruturais desta fase [22]. O aparato experimental utilizado é mostrado na Figura 4. O equipamento utilizado para a realização da voltametria linear neste trabalho foi um potenciostato microquímica MQPG-01 da marca microquímica e automação LTDA.

A área sob a curva do gráfico densidade de corrente [A/cm²] versus potencial [V] dividido pela taxa de varredura [mV/s] fornece um importante parâmetro de análise, a densidade de carga, ou seja, a quantidade de carga em Coulombs por unidade área. O processo de formação de um filme de óxido envolve etapas distintas conforme indicado na Figura 5a, sendo elas a dissolução ativa da espécie oxidada, a nucleação e crescimento do filme e a densidade de corrente de pico, processo no qual o filme está completamente formado. Para o cálculo da densidade de carga foi utilizada apenas a área da primeira metade do pico, uma vez que conforme pode ser observado, representa a carga de crescimento e nucleação do filme.

O procedimento adotado para fazer este cálculo foi traçar uma linha de base do início da região de varredura até o final do pico, e então a linha de base foi subtraída resultando na área do pico, conforme indicado na Figura 5b. O procedimento adotado foi utilizar apenas a primeira metade do pico e multiplicar por 2, conforme indicado pelo esquema da Figura 5b.

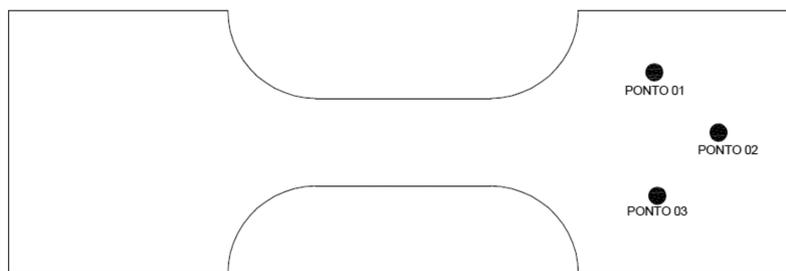


Figura 3. Representação esquemática dos pontos onde foi realizada a voltametria linear.

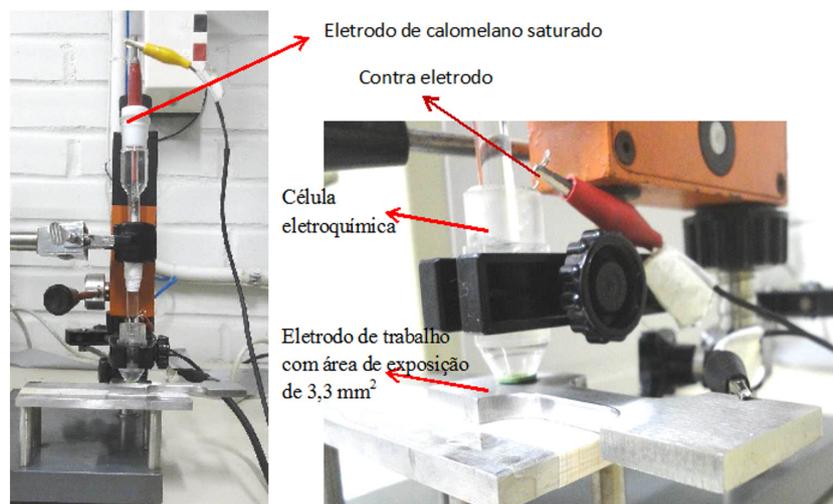


Figura 4. Disposição dos eletrodos para a realização de voltametria linear.

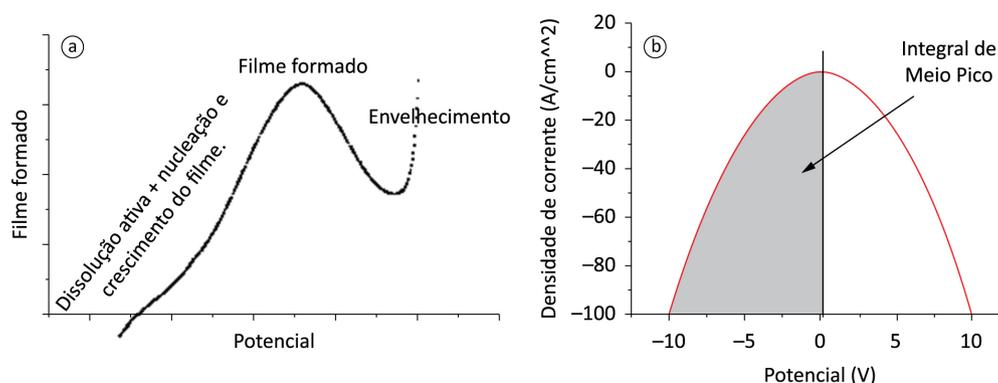


Figura 5. Representações esquemáticas para o cálculo da densidade de carga: (a) curva conforme o obtido, (b) após o tratamento.

3. Resultados e Discussões

3.1. Análise química

A Tabela 2 mostra a composição química obtida por análise química quantitativa do material em questão. Nota-se que apesar do método utilizado não ser capaz de detectar o elemento nitrogênio, os teores dos elementos Carbono, Cromo, Molibdênio e Níquel encontram-se dentro das especificações para o aço UNS S 31803, conforme a norma ASTM A276-02a [22].

Tabela 2. Análise química quantitativa do material.

Elemento químico	Teor em % ou (g/100 g)
Carbono	0,02
Silício	0,34
Manganês	1,44
Fósforo	0,03
Enxofre	0,00
Cobre	0,24
Cromo	22,6
Níquel	5,66
Molibdênio	3,13

3.2. Análise microestrutural

A Figura 6 mostra a microestrutura do aço UNS S31803 juntamente com a condição de tratamento térmico, nestas micrografias, devido à seletividade do reagente para revelar a fase sigma, a austenita e a ferrita não são atacadas de forma que somente a fase sigma (em escuro) é observada.

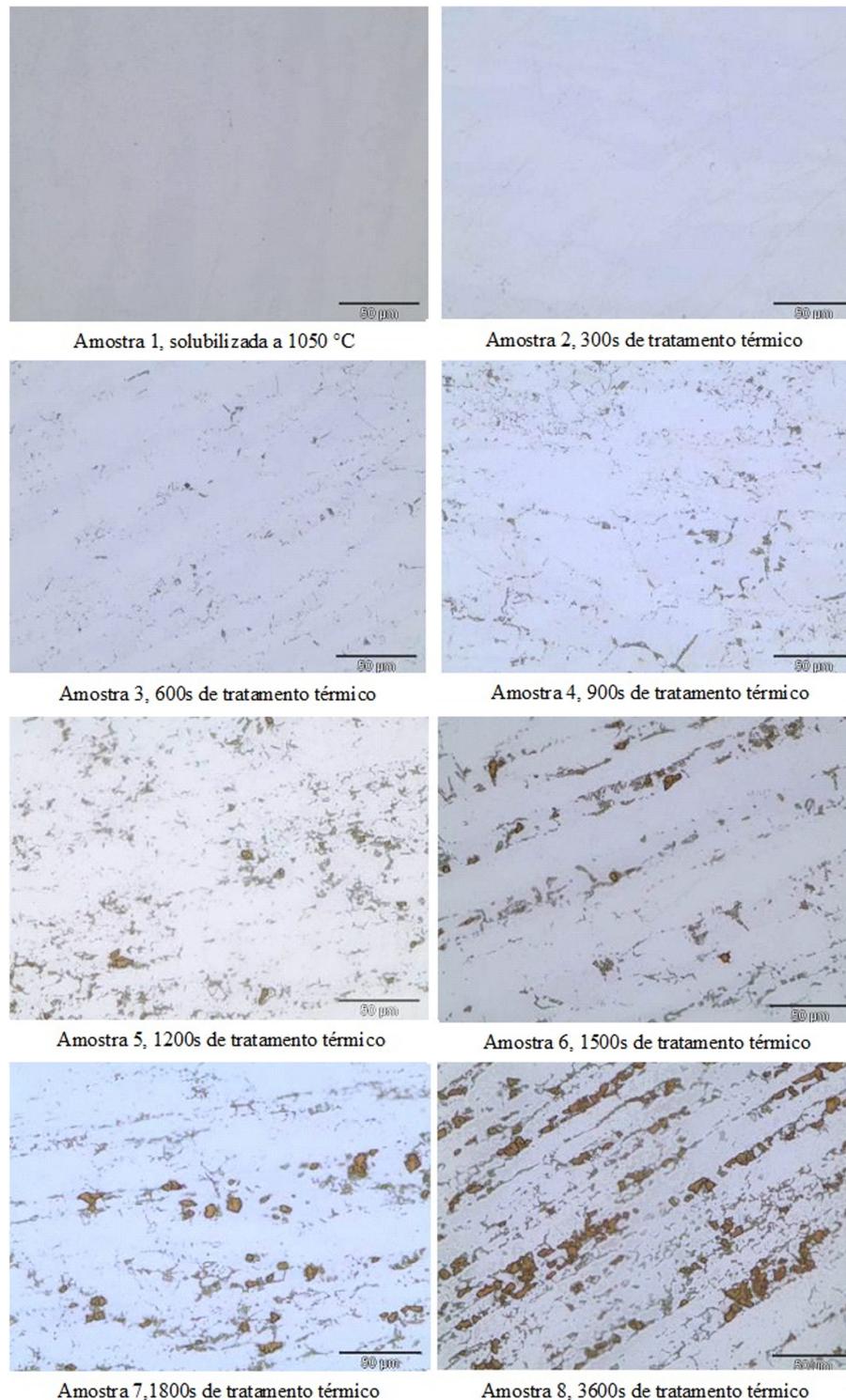


Figura 6. Microestrutura das amostras após o tratamento térmico efetuado a 870 °C.

Conforme o esperado, as micrografias mostram que na medida em que se aumenta o tempo de tratamento térmico, aumenta-se consideravelmente a concentração de precipitados de sigma na superfície de material, estando em concordância com as referências [2,12].

As imagens foram submetidas à análise quantitativa seguindo as recomendações da norma ASTM E1245-03, *Standard practice for determining the inclusion or second phase constituent content of metals by automatic image analysis* [23], para a determinação da porcentagem em área da quantidade de precipitados de fase sigma, na superfície, em virtude do tratamento térmico. Sendo utilizada a ampliação de 200 X e as medidas realizadas no total de 15 campos por amostra. Os resultados encontrados são mostrados na Figura 7. Tal comparação entre as quantidades superficiais também é realizada na literatura para o ensaio de DR-EPL, com o objetivo de correlacionar a presença do precipitado sigma com os picos obtidos pela técnica eletroquímica [11,21].

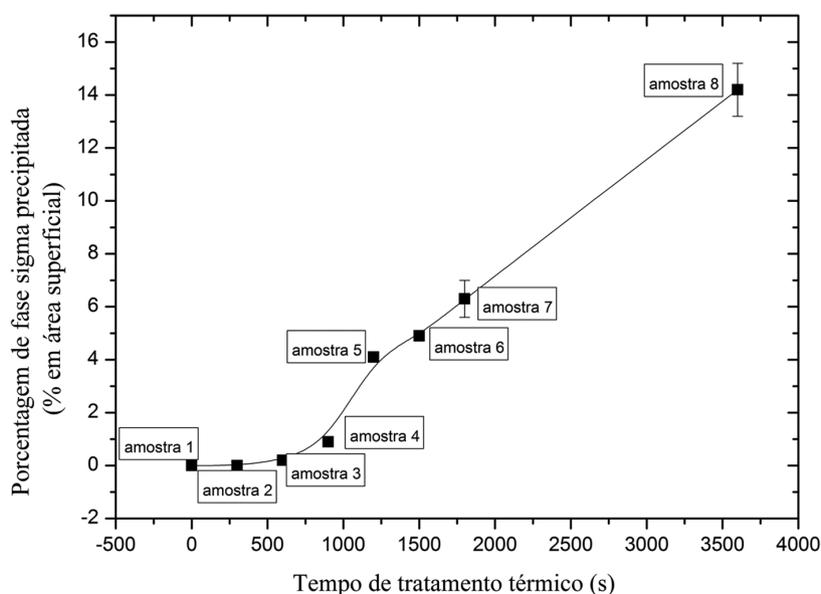


Figura 7. Fração de fase sigma precipitada em função do tempo de tratamento térmico (envelhecimento a 870 °C).

3.3. Difração de raios X

Os difratogramas apresentados mostram uma tendência à redução da intensidade dos picos de ferrita (α) em detrimento do aumento da precipitação da fase sigma (σ), na medida em que o tratamento térmico se dá para tempos mais longos. Tal observação já era esperada uma vez que é bem conhecido na literatura que esta fase precipita-se preferencialmente nos contornos de grãos e cresce consumindo a ferrita onde a difusão dos elementos formadores de sigma (cromo e molibdênio) ocorre com maior facilidade [18]. Notavelmente foi observada a intensificação e surgimento dos picos de sigma da amostra 02 para a amostra 08, conforme mostra a Figura 8.

3.4. Dureza por microimpressão

Os resultados de dureza por microimpressão permitiram a criação de um perfil de dureza de acordo com o teor de fase sigma, o qual é mostrado na Figura 9. Nota-se um aumento da dureza com o acréscimo do tempo de tratamento térmico, vários autores atribuem esse aumento de dureza a precipitação de sigma em contornos de grãos de interfaces ferrita/austenita e ferrita/ferrita. No entanto, como reportado em outros trabalhos, a detecção de fase sigma por ensaios de dureza só é perceptível quando a amostra apresenta teores maiores que 5% desta fase e em teores bem abaixo desta composição já ocorre a deterioração das propriedades mecânicas [5,16]. A baixa sensibilidade deste ensaio pode ser notada observando os ensaios para as amostras 06 e 07, que com quantidade significativa de sigma precipitada em suas microestruturas, apresentaram entre si valores muito próximos e abaixo do valor obtido pela amostra 05. Portanto, esses resultados mostram que o ensaio de dureza por microimpressão não possui sensibilidade adequada para ser utilizado como um ensaio não destrutivo na detecção de fase sigma.

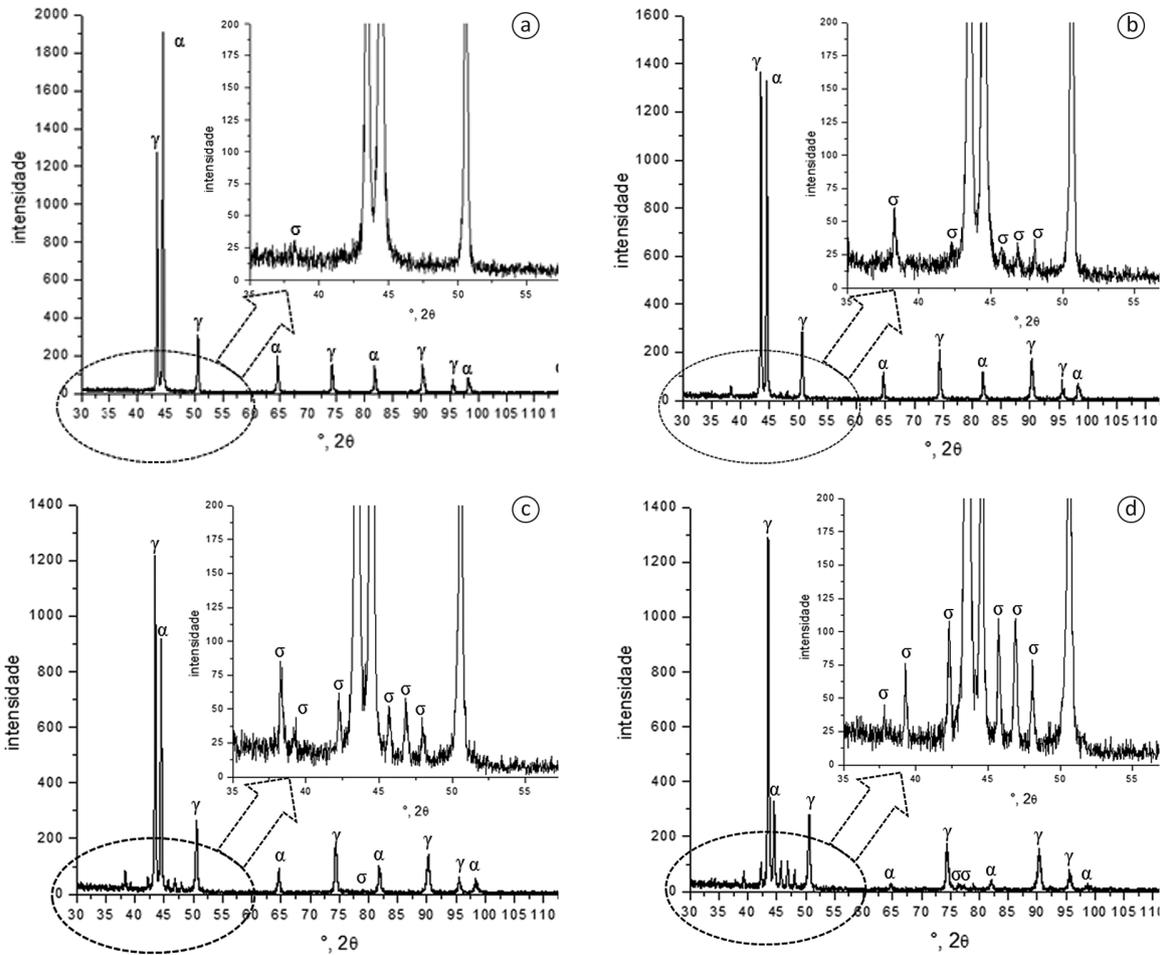


Figura 8. Resultados de difração de raios X: (a) amostra 02, (b) amostra 04, (c) amostra 06, (d) amostra 08.

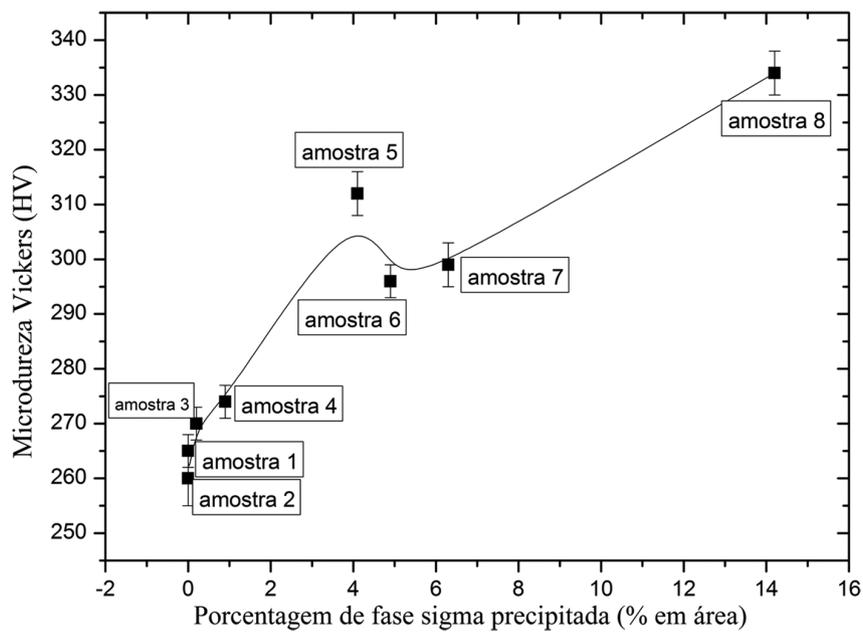


Figura 9. Perfil de dureza em relação à porcentagem de fase sigma das amostras.

3.5. Ensaio de tração

A Figura 10 mostra os resultados de ensaio de tração, nota-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico, ocorreu a diminuição da tenacidade e ductilidade e o aumento do limite de resistência que são características conhecidas pela presença de sigma que é dura e frágil [5]. Obviamente, o ensaio de tração não pode ser pensado como um ensaio não destrutivo para a detecção de fase sigma, todavia, ele se mostra uma boa ferramenta, permitindo correlacionar a presença de tal fase com as propriedades mecânicas, conforme mostra a Tabela 3.

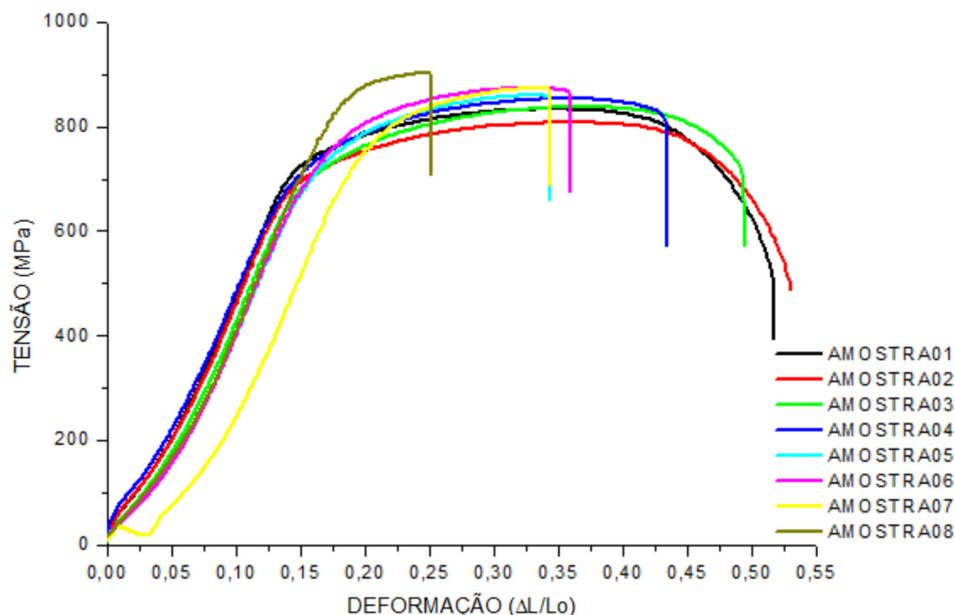


Figura 10. Curvas de tensão x deformação realizadas nos corpos de prova de cada amostra.

Tabela 3. Valores das propriedades mecânicas obtidas pelo ensaio de tração.

AMostras	Teor de fase sigma	Limite de resistência a tração	Tensão de escoamento	ALONGAMENTO [em 22 mm]
	% em área	(MPa)	(MPa)	(%)
AMOSTRA 01 (Solubilizado 1050 °C)	0	834	682	51,7
AMOSTRA 02 (870 °C por 300 s)	0	809	646	53,1
AMOSTRA 03 (870 °C por 600 s)	0,2	838	638	49,3
AMOSTRA 04 (870 °C por 900 s)	0,9	854	641	43,4
AMOSTRA 05 (870 °C por 1200 s)	4,1	861	646	34,2
AMOSTRA 06 (870 °C por 1500 s)	4,9	874	644	35,5
AMOSTRA 07 (870 °C por 1800 s)	6,3	875	671	33,9
AMOSTRA 08 (870 °C por 3600 s)	14,2	904	716	24,8

A dependência da ductilidade com o teor de fase sigma é evidenciada na Figura 11, onde nota-se a considerável perda de ductilidade em função do teor de fase sigma. Com exceção da amostra 2, a qual foi submetida a 5 minutos de tratamento térmico, que apresentou maior valor de alongamento em relação a amostra 1 (solubilizada), esta amostra, também apresentou valor de dureza por microimpressão menor que a amostra 1. Estes resultados são explicados pelo fato que em tempos de até 10 minutos de tratamento térmico em temperaturas próximas a 870 °C, pode ocorrer um período de incubação, onde ocorre o reequilíbrio entre as fases ferrita e austenita, com diminuição da fração de ferrita e aumento de austenita, o que explicaria o aumento da ductilidade e diminuição da dureza para esta amostra [18].

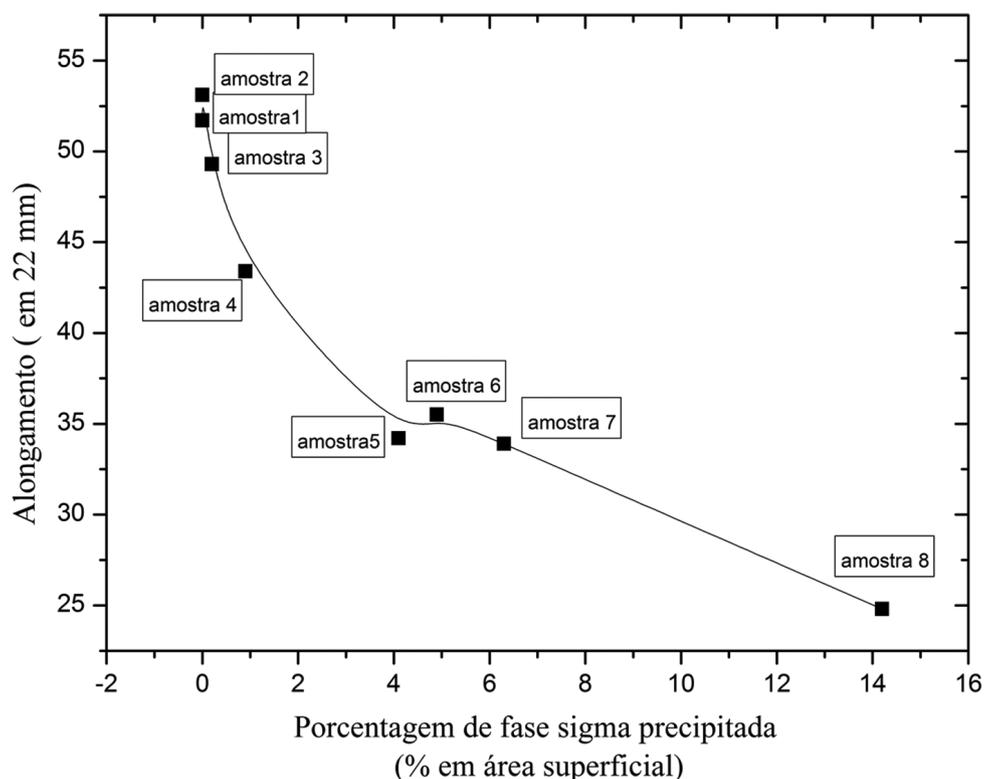


Figura 11. Redução da ductilidade em função do percentual de fase sigma.

3.6. Voltametria linear

As amostras submetidas à técnica de voltametria linear em soluções de KOH em 5% apresentaram resultados significativos no que diz respeito à detecção de sigma. Os voltamogramas mostram picos de dissolução em potenciais de aproximadamente 0,20 V. Estes picos apresentam uma tendência de aumento da densidade de corrente com o aumento do tempo de tratamento térmico, ou seja, com o aumento do teor de fase sigma. Os voltamogramas das amostras 1, 7 e 8 (solubilizada a 1050 °C, envelhecida a 870 °C-1800 s, 870 °C-3600 s, respectivamente) são mostrados na Figura 12, bem como a sobreposição destas curvas. Para cada condição foram avaliados três pontos distintos na amostra.

Os voltamogramas obtidos mostram que as curvas apresentam valores de densidade de corrente de pico muito próximos e o perfil do voltamograma foi o mesmo para cada amostra. A sobreposição destas curvas mostra a tendência ao aumento da densidade de corrente com o acréscimo do teor de precipitado de sigma (Figura 12d). No entanto não foi possível diferenciar as amostras 1 e 4 (0 e 0,9% de fase sigma respectivamente).

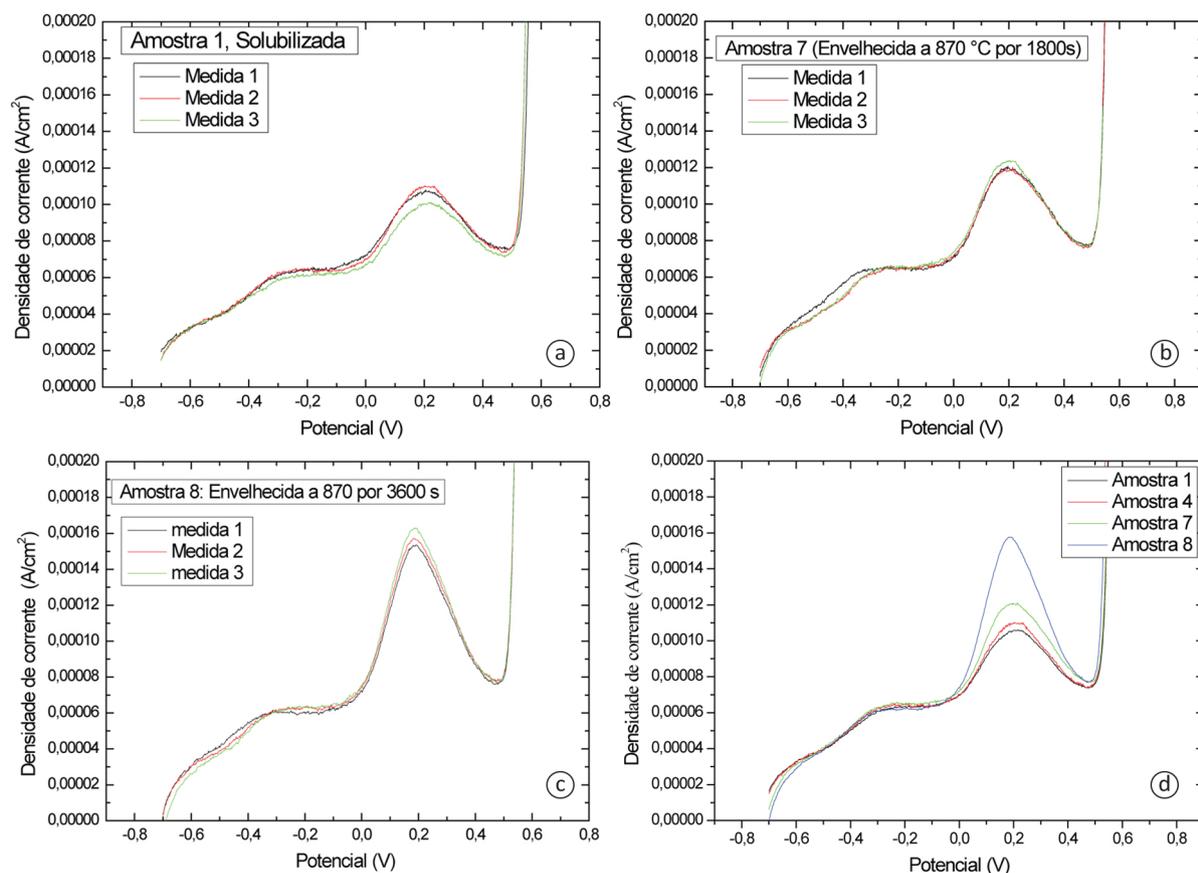


Figura 12. Voltamogramas para o aço inoxidável duplex em diferentes condições de tratamento térmico: (a) amostras 1 (solubilizada), (b) amostra 07 (envelhecido a 870 °C por 1800 s), (c) amostra 8 (envelhecido a 870 °C por 3600 s), (d) sobreposição das curvas referentes as amostras 1, 4, 7 e 8.

Integrando a área do voltamograma até o pico de corrente e dividindo esta área pela velocidade de varredura utilizada na realização das medidas é possível obter a densidade de carga (C/cm^2). Os resultados obtidos por esta integral são mostrados nas Figura 13a, b. Verificou-se que a correlação entre a densidade de carga de meio pico calculada e o aumento de teor de fase sigma precipitada não se deu de forma linear (Figura 13b). Entretanto estes resultados mostram que já a partir da amostra 4, com aproximadamente 0,9% de fase sigma em área superficial, o ensaio de voltametria se mostrou eficiente na detecção de precipitados de sigma. Este resultado indica a viabilidade de utilização da técnica como uma proposta de Ensaio Não Destrutivo –END.

A correlação entre as propriedades mecânicas obtidas pelo ensaio de tração (alongamento) e eletroquímicas (densidade de carga) obtidas pela técnica de voltametria linear estão apresentadas na Figura 14. Esta relação mostra que a perda de ductilidade devido ao aumento do teor de fase sigma, conforme mostrado na Figura 11 é acompanhada do aumento da densidade de carga, sendo este parâmetro, portanto, a melhor forma de avaliar a presença de fase sigma na estrutura do aço inoxidável duplex.

Desta forma, os resultados aqui expostos mostram que o tratamento térmico de envelhecimento realizado a 870 °C levou a precipitação diferentes teores de fase sigma, os quais foram verificados pelas análises de microscopia ótica e difração de raios X. Além disso, a presença de fase sigma levou a redução das propriedades mecânicas e foi detectada pela técnica de voltametria de varredura linear.

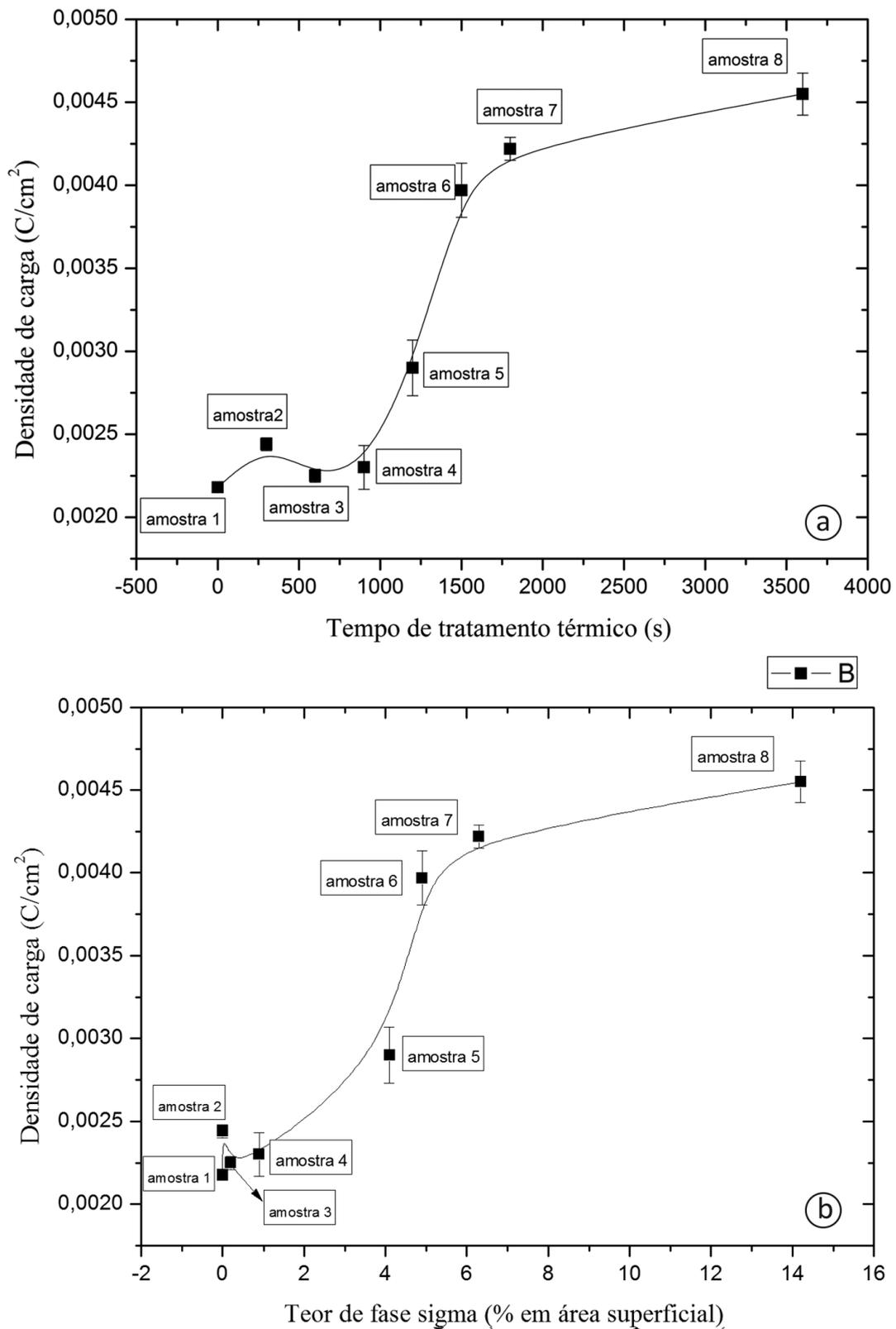


Figura 13. Densidade de carga das amostras: (a) em função do tempo de tratamento térmico, (b) em função do percentual de fase sigma.

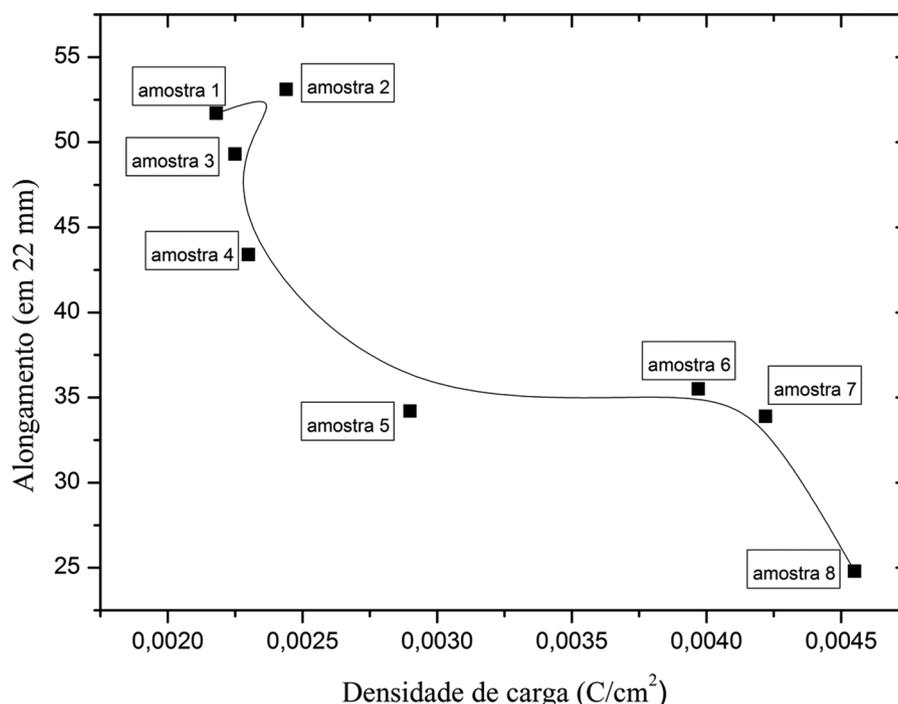


Figura 14. Relação entre a ductilidade e a densidade de carga para o aço inoxidável duplex UNS S 31803.

4. Conclusão

Foi possível correlacionar o comportamento mecânico, metalográfico e eletroquímico do aço inoxidável duplex UNS S31803. O material tratado termicamente a 870 °C mostrou o aumento da fração de fase sigma com o aumento do tempo de tratamento térmico. Verificou-se que a presença de fase sigma, mesmo em pequenas quantidades altera drasticamente o comportamento mecânico do material.

Em termos eletroquímicos constatou-se que, por meio da técnica de voltametria linear, na medida em que se aumenta a precipitação de sigma, geram-se alterações nos picos de densidade de corrente dos voltamogramas do material. Verificou-se ainda, que a melhor forma de avaliá-los é através de suas densidades de carga.

Embora as propriedades mecânicas sejam sensíveis à presença de precipitados de fase sigma, a voltametria linear foi o método que mostrou maior sensibilidade. Por esta técnica foi possível correlacionar os resultados obtidos na análise de imagens, referente à quantidade em percentual de área ocupada por sigma, com os valores encontrados de densidade de carga em cada pico de densidade de corrente.

Assim, conclui-se o presente trabalho mostrando que a voltametria linear pode ser utilizada como um “Ensaio Não Destrutivo” para detectar e quantificar precipitados de sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803, no entanto a técnica necessita de uma série de ajustes que possibilitem a otimização de parâmetros para a validação de tal ensaio.

Referências

- [1] Sedricks AJ. Corrosion of stainless steels. 2. ed. New York: John Wiley & Sons; 1996. p. 47-74.
- [2] Chen T, Weng K, Yang JR. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 2002;338(1-2):259-270.
- [3] Moura VS, Lima LD, Pardal JM, Kina AY, Corte RRA, Tavares SSM. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. *Materials Characterization*. 2008;59(8):1127-1132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2007.09.002>.
- [4] Chandra K, Singhal R, Kain V, Raja VS. Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: correlation between mechanical and electrochemical behavior. *Materials Science and Engineering A*. 2010;527(16-17):3904-3912. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.02.069>.

- [5] Lopez N, Cid M, Puiggali M. Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless. *Corrosion Science*. 1999;41(8):504-520. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00009-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00009-8).
- [6] Magnabosco R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. *Materials Research*. 2009;12(3):321-327. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000300012>.
- [7] Magnabosco R, Santos DC. Intermetallic phases formation during short aging between 850°C and 950°C of a superduplex stainless steel. *Journal of Materials Research and Technology*. 2012;1(2):71-74. [http://dx.doi.org/10.1016/S2238-7854\(12\)70013-3](http://dx.doi.org/10.1016/S2238-7854(12)70013-3).
- [8] Souza CM Jr, Abreu HFG, Tavares SSM, Rebello JMA. The σ phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: texture aspects. *Materials Characterization*. 2008;59(9):1301-1306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2007.11.005>.
- [9] Kotecki JD. Some pitfalls in welding of duplex stainless steels. *Soldagem & Inspeção*. 2010;15(4):336-343. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-92242010000400011>.
- [10] Domínguez-Aguilar MA, Newman RC. Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in alkaline solution. *Corrosion Science*. 2006;48(9):2560-2576. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2005.08.017>.
- [11] Lo KH, Kwok CT, Chan WK. Characterisation of duplex stainless steel subjected to long-term annealing in the sigma phase formation temperature range by the DLEPR test. *Corrosion Science*. 2011;53(11):3697-3703. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.013>.
- [12] Tavares SSM, Pardal JM, Guerreiro JL, Gomes AM, Silva MR. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010;322(17):L29-L33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.055>.
- [13] Gao J, Jiang Y, Deng BO, Zhang W, Zhong C, Li J. Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*. 2009;54(24):5830-5835. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.039>.
- [14] Ortiz N, Curiel FF, Lopez VH, Ruiz A. Evaluation of the intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with thermoelectric power measurements. *Corrosion Science*. 2013;69:236-244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.12.008>.
- [15] Silva EM, Albuquerque VHC, Leite JP, Varela ACG, Moura EP, Tavares JP. Phase transformations evaluation on a UNS S31803 duplex stainless steel based on nondestructive testing. *Materials Science and Engineering A*. 2009;516(1-2):126-130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.03.004>.
- [16] Normando PG, Moura EP, Souza JA, Tavares SSM, Padovese LR. Ultrasound, eddy current and magnetic Barkhausen noise as tools for sigma phase detection on a UNS S31803 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 2010;527(12):2886-2891. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.017>.
- [17] Luiz J, De Castro G, Cortê RRA, Souza VM, Pardal JM. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. *Engevista*. 2006;8(2):77-82.
- [18] Caluscio DSD. Estudo das transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700 °C e 950 °C [tese doutorado]. São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica; 2013.
- [19] International Organization for Standardization. ISO 12732:2006: corrosion of metals and alloys-electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method). Geneva: ISO; 2006.
- [20] Cihal V, Stefec R. On the development of electrochemical potentiokinetic method. *Electrochimica Acta*. 2001;46(24-25):3867-3877. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00674-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00674-0).
- [21] Barreto ADG, Andrade TC, Silva CC, Miranda HC. Utilização do equipamento de ensaio EPR-DL de campo na detecção de fase sigma. *Tecnologia Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2014;11(2):146-154.
- [22] American Society for Testing and Materials. ASTM A276-02a: standard specification for stainless steel bars and shapes. West Conshohocken: ASTM; 2002.
- [23] American Society for Testing and Materials. ASTM E1245-03: standard practice for determining the inclusion or second phase constituent content of metals by automatic image analysis. West Conshohocken: ASTM; 2003.