

Artigo

Comparação Entre os Parâmetros Obtidos pelas Técnicas Eletroquímicas de DL EPR e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Duplex UNS 31803

Helker, P. V. T.;* Macêdo, M. C. S.; Tavares, S. S. M.; Pardal, J.M.; Ponzio, E. A.; Silva, C. H. P

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (5), 1516-1530. Data de publicação na Web: 1 de outubro de 2018

<http://rvq.sbg.org.br>

Comparison Between the Parameters Obtained by Electrochemical DL EPR Techniques and Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel UNS 31803

Abstract: Stainless steels have wide use in several industrial segments, but when subjected to temperatures above 300 °C can give rise to new phases and precipitates that modify the original characteristics of the material, such as corrosion resistance. This article aims to compare the electrochemical parameters related to localized corrosion obtained through the electrochemical techniques of DL-EPR and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). For this, samples of stainless steel duplex UNS S31803 were heat treated at temperatures of 645 °C, 820 °C and 960 °C for 12 hours. These treatments resulted in the precipitation of intermetallic phases, especially the sigma phase. The corrosion tests were conducted in a 2 M H₂SO₄ + 0.5 M NaCl + 0.01 M KSCN solution, the EIS test being conducted on the open circuit potential (OCP) and on the passivation potential. The presence of intermetallic and sigma phase caused the sensitization of the treated samples at 645 and 820 °C, which was not observed in the treated sample at 960 °C, which presented the recovery effect. The results of each technique were compared and a good relationship between EIS and DL-EPR was observed for the test conducted in the passivation potential, whereas the test conducted in the OCP potential did not match the techniques when comparing the shape simulation parameters isolated

Keywords: Duplex stainless steel, EIS, DL-EPR.

Resumo

Os aços inoxidáveis têm ampla utilização em diversos segmentos industriais, porém quando submetidos a temperaturas superiores a 300°C podem dar origem a novas fases e precipitados que modificam as características originais do material, como por exemplo, a resistência à corrosão. Este artigo tem como objetivo comparar os parâmetros eletroquímicos relacionados à corrosão localizada obtidos através das técnicas eletroquímicas de DL-EPR e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Para isto, amostras do aço inoxidável duplex UNS S31803 foram tratadas termicamente às temperaturas de 645 °C, 820 °C e 960 °C durante 12 horas. Esses tratamentos resultaram na precipitação de fases intermetálicas, sobretudo a fase sigma. Os ensaios de corrosão foram conduzidos em uma solução 2 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl + 0,01 M KSCN, sendo o ensaio de EIS conduzido no potencial de circuito aberto (OCP) e no potencial de passivação. A presença de intermetálicos e fase sigma provocaram a sensibilização das amostras tratadas em 645 e 820 °C, o que não foi observado na amostra tratada em 960 °C, que apresentou o efeito de recuperação. Os resultados de cada técnica foram comparados sendo observada uma boa relação entre EIS e DL-EPR para o ensaio conduzido no potencial de passivação, enquanto que o ensaio conduzido no potencial de OCP não apresentou correspondência entre as técnicas ao comparar os parâmetros de simulação de forma isolada

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex, EIS, DL-EPR.

* Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM, Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil.

✉ pvtoso@hotmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20180103](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180103)

Comparação Entre os Parâmetros Obtidos pelas Técnicas Eletroquímicas de DL EPR e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Duplex UNS 31803

Paulo V. T. Helker,^{a,*} Marcelo C. S. Macêdo,^a Sergio S. M. Tavares,^b Juan M. Pardal,^c Eduardo A. Ponzio,^d Christiano H. P. Silva^a

^a Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM, Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil

^b Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia TCE, Rua Passo da Pátria 156, São Domingos, CEP 24210-240, Niterói-RJ, Brasil

^c Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia – TCE, Rua Passo da Pátria 156, São Domingos, CEP 24210-240, Niterói- RJ, Brasil

^d Universidade Federal Fluminense, Centro de Estudos Gerais, Instituto de Química, Outeiro de São João Batista s/n, Sala 307A, Campus Valonguinho, CEP 24.020-150, Niterói-RJ, Brasil.

* pvtoso@hotmail.com

Recebido em 13 de junho de 2018. Aceito para publicação em 13 de setembro de 2018

1. Introdução
2. Experimental
3. Resultados
4. Discussão
5. Conclusões

1. Introdução

Os aços inoxidáveis são conhecidos por sua boa resistência à corrosão em meios agressivos ao aço carbono, e isto se deve a formação de um filme passivo capaz de limitar a cinética da reação de oxidação deste material, sendo que a formação deste filme está associada a um teor mínimo de 11% em massa de Cr na liga¹. Dentre as diversas ligas existentes, os aços inoxidáveis duplex, cuja

microestrutura consiste aproximadamente de 50 % de fase austenita e 50 % da fase ferrita, apresentam como principal característica a boa resistência à corrosão, sobretudo por pites, além de uma boa resistência mecânica uma vez que combinam propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos respectivamente.²⁻³ Após a sua fabricação, estas ligas provavelmente irão passar por alguma exposição à temperatura considerável durante serviço, deste modo, os aços inoxidáveis duplex quando submetidos a

processos de tratamentos térmicos, soldagem ou altas temperaturas de operação, podem dar origem a precipitação de carbonetos e nitretos, bem como outras fases além de ferrita e austenita, sendo várias delas deletérias a sua resistência mecânica e a resistência à corrosão, como as fases chi e sigma, dentre diversas outras,⁴⁻⁵ justificando assim a necessidade de conhecer o comportamento destes materiais em diferentes condições. Em geral, estas novas fases e/ou precipitados são ricos em Cr, provocando assim a redução do teor deste elemento nas adjacências dos contornos de grãos, deixando o material mais susceptível à corrosão intergranular, condição denominada sensibilização.⁶

Alguns ensaios eletroquímicos não destrutivos podem ser utilizados para estimar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex, dentre eles, o de polarização eletroquímica de reativação de ciclo duplo (DL-EPR), que é capaz de estimar o grau de sensibilização (GDS) de uma liga de forma rápida, ao relacionar as correntes de ativação e reativação.⁷ Já a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), também não destrutiva, fornece uma quantidade maior de informação, ao avaliar a ocorrência dos fenômenos na interface sólido-líquido, sendo uma técnica mais poderosa que o DL-EPR para avaliar a resistência à corrosão.⁸

GAO *et al*⁹ avaliaram a resistência à corrosão de um aço inoxidável lean duplex 2101, utilizando DL-EPR e espectroscopia de impedância eletroquímica após realizar tratamento térmico por até 100 h. Devido aos tratamentos térmicos realizados, houve a formação de pequenas quantidades de fase sigma, uma vez que os baixos teores de molibdênio desta liga não favorecem a formação de teores mais elevados desta fase, porém os autores foram capazes de identificar uma redução da resistência à corrosão, possivelmente relacionada a esta nova fase, bem como observaram boa correspondência

entre os resultados obtidos nas técnicas de DL-EPR e EIS. Já Chaves *et al.*¹⁰ estudaram a resistência à corrosão localizada do aço UNS 31803 tratado termicamente por até 30h em 750 °C e 850 °C, também por meio das técnicas de DL EPR e EIS, porém perceberam uma discordância dos resultados obtidos entre as técnicas, uma vez que a técnica de DL-EPR indicava que o aumento de fração volumétrica de fase sigma provocava um aumento da sensibilização e consequentemente redução da resistência à corrosão, enquanto a técnica de EIS identificou que a amostra tratada em 850 °C que continha considerável fração volumétrica de fase sigma apresentava melhor resistência à corrosão em relação à amostra solubilizada.

O objetivo deste trabalho é comparar os parâmetros eletroquímicos obtidos através das técnicas de DL-EPR e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) relacionados a resistência à corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS 31803 quando submetido a tratamentos térmicos de 12h nas temperaturas de 645, 820 e 960 °C, de forma a buscar qual parâmetro melhor representa a resistência à corrosão bem como observar se existe boa correspondência entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas.

2. Experimental

Os experimentos foram realizados utilizando o aço inoxidável duplex UNS 31803 solubilizado pelo fabricante à 1050 °C por 30 minutos e resfriado em água, cuja composição química nominal é exibida na tabela 1. O material recebido em chapas de 10 cm x 10 cm x 1,2 mm foi cortado em discos com diâmetro de 1,2 cm e tratado termicamente por 12 horas nas temperaturas de 960, 820 e 645 °C e resfriados ao ar para favorecer a formação de fase sigma.

Tabela 1. Composição química nominal em massa do aço inoxidável duplex UNS31803

Composição química do DUPLEX 2205 (% em massa)									
C	Mn	S	Ni	Cr	Mo	P	Si	N	PREN
< 0,03	< 2	< 0,01	5	22	3,2	< 0,030	< 0,75	0,18	> 33,2

Os ensaios de polarização eletroquímica de reativação de ciclo duplo (DL EPR) e impedância eletroquímica foram efetuados com o auxílio do potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N de modo que o equipamento foi configurado para utilização em uma célula eletroquímica formada pelo eletrodo de trabalho (WE), um contra eletrodo de platina (CE) e um eletrodo de referência de calomelano saturado (RE), submersos em um eletrólito 2 M H₂SO₄ + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl cuja temperatura foi de 24 °C com variação de 1 °C. As superfícies das amostras foram preparadas com lixas de granulometria #600 sendo a área geométrica das amostras expostas na solução de 0,8 cm².

O ensaio de DL-EPR foi realizado com a taxa de varredura de 1,67 mV/s, até atingir um potencial de 750 mV_{SCE} acima do potencial de circuito aberto (OCP) medido. O OCP é determinado após 30 minutos de imersão na solução de maneira a garantir condições estacionárias e de linearidade. Os ensaios de EIS ocorreram com uma perturbação de 10 mV na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, e 10 pontos por década de frequência sendo realizados no potencial de OCP e no potencial da região de passivação, 750 mV acima do OCP. As análises de simulação e os resultados foram ajustados utilizando o software NOVA 1.8. Os ensaios de corrosão foram repetidos por no mínimo três vezes em cada amostra a

fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados.

3. Resultados

Os tratamentos térmicos realizados nas temperaturas de 820 °C e 960 °C por 12 horas precipitam considerável fração volumétrica de intermetálicos e fase sigma¹¹⁻¹³, na ordem de 30 % e 15 % respectivamente, enquanto em temperaturas próximas a 645 °C promovem a precipitação de nitretos, carbonetos e alguma fase sigma em teores inferiores a 10 %.^{14,11}

A figura 1 mostra as curvas típicas dos ensaios de DL-EPR para as amostras CR, 645, 820 e 960. Nota-se que somente as amostras 645 e 820 apresentaram picos de reativação após inversão do sentido de varredura, enquanto a amostra solubilizada CR e a amostra 960 não apresentaram nenhuma reativação. A reativação durante a inversão da varredura está associada à quebra do filme passivo nas regiões onde ocorreu a depleção de Cr/Mo devido ao aparecimento de precipitados e/ou fases deletérias.^{7,14}

O grau de sensibilização (GDS) medido pela razão Ia/Ir é mostrado na tabela 2 em função da temperatura de tratamento térmico.

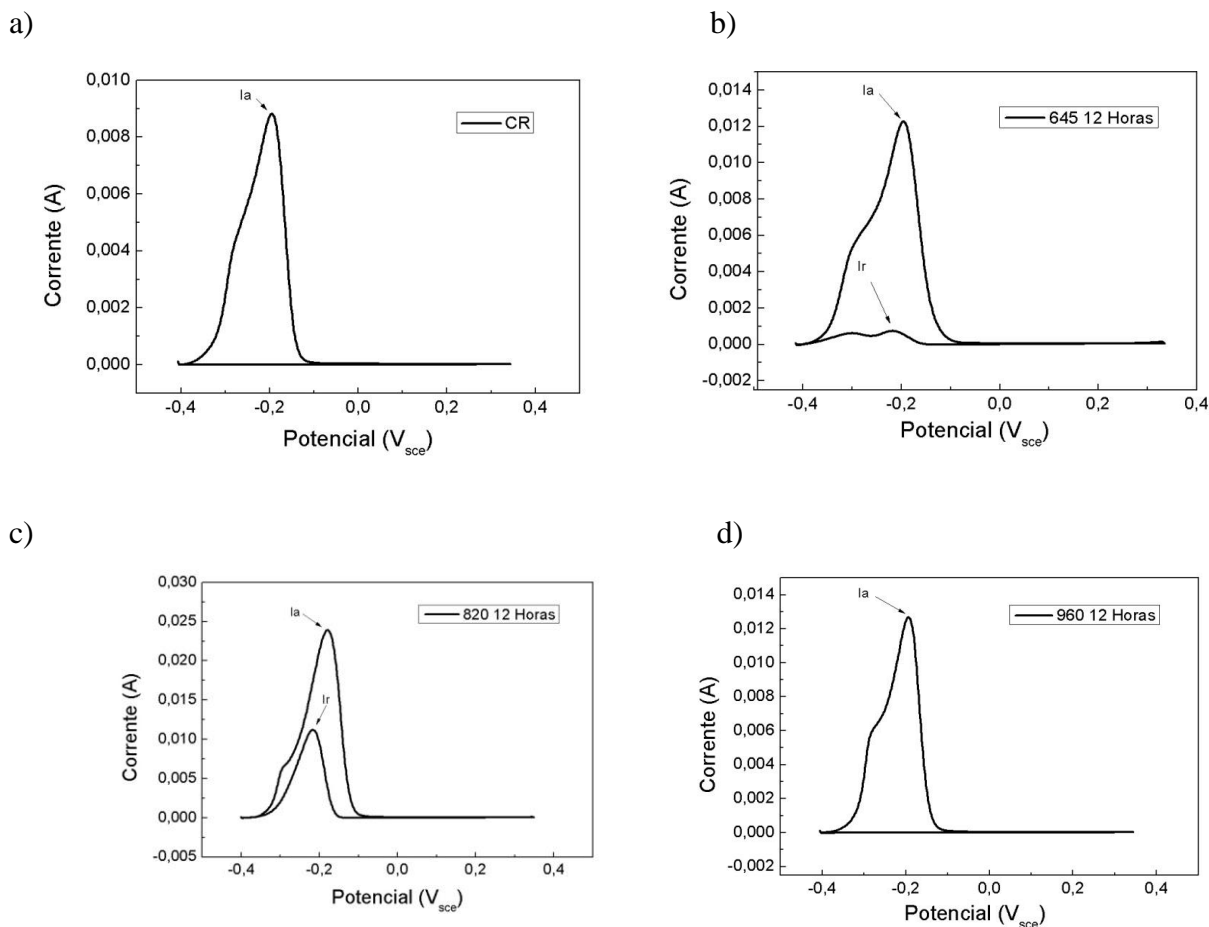


Figura 1. Curvas do ensaio DL-EPR do aço UNS S31803 submetido a 12 horas de tratamento térmico a) CR; b) 645 °C; c) 820 °C; d) 960 °C

Tabela 2. Resultados do ensaio de DL-EPR

Amostras	Ir (A)	Ia (A)	Ir / Ia médio	Desvio Padrão Ir/Ia
CR	1,7641E-5	8,82E-3	2,00E-03	3,98E-04
645	7,3362E-4	1,228E-2	5,98E-02	9,42E-03
820	1,121E-2	2,393E-2	4,68E-01	4,08E-02
960	3,0051E-5	1,268E-2	2,37E-03	4,44E-04

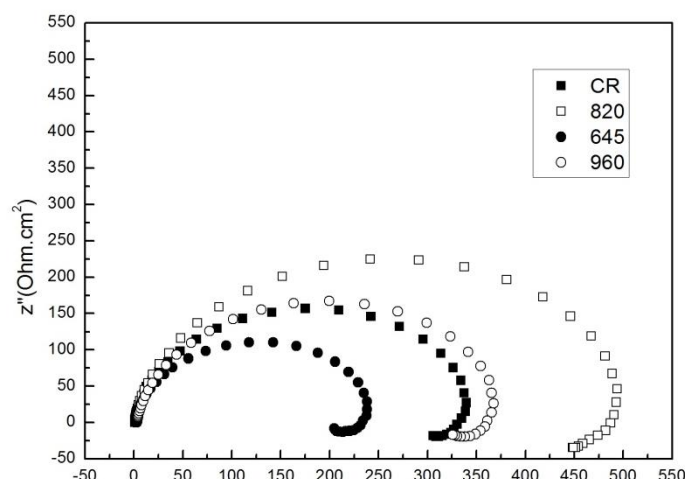
Os ensaios de EIS foram realizados em dois diferentes potenciais, no OCP aproximadamente -0,402 V para todas as amostras e a +0,750 V acima deste, sendo que este último se encontra na região de passivação do material. A figura 2(a) evidencia a representação de Nyquist para as amostras conduzidas no OCP. Observa-se uma forma similar nos diagramas para todas as amostras. As curvas apresentam um semicírculo

capacitivo achatado na alta frequência, e um semicírculo indutivo na baixa frequência com valores negativos no eixo da impedância imaginária. O mecanismo de corrosão foi o mesmo para todas as amostras. Em geral, um arco capacitivo na alta frequência está relacionado a um processo de transferência de carga enquanto um arco indutivo na região de baixa frequência pode ser atribuído a adsorção dos produtos de corrosão na

superfície do eletrodo.⁹ Na figura 2(b) são apresentados os diagramas de Nyquist para as amostras conduzidas no potencial de passivação. Observa-se que os diagramas das amostras são muito similares. As formas das curvas apresentadas indicam boa

correspondência de ligas ferro-cromo completamente passivadas, pois estas são caracterizadas por elevados valores de impedância e comportamento capacitivo não-ideal.¹⁵

(a)



(b)

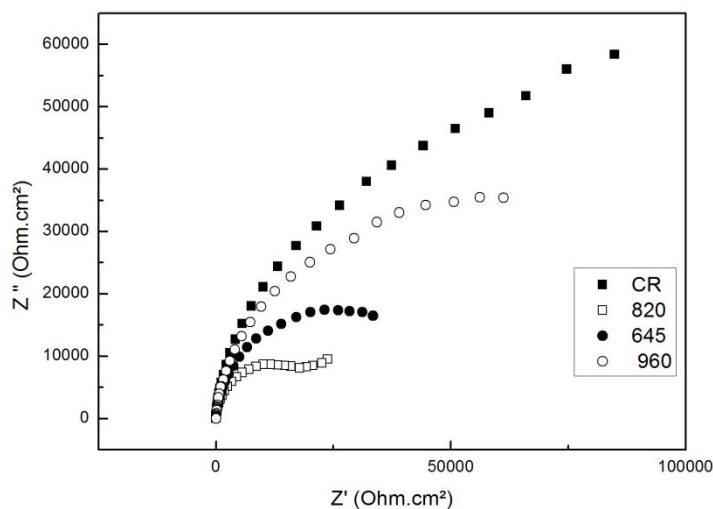


Figura 2. (a) Comparação dos diagramas de Nyquist para as amostras conduzidas no OCP. (b) Comparação dos diagramas de Nyquist para as amostras passivadas

Os resultados dos ensaios de impedância também foram simulados utilizando os circuitos eletrônicos equivalentes (CEE) da figura 3(a) e 3(b), sendo o primeiro para os ensaios realizados no potencial de circuito aberto (OCP) e o segundo para os ensaios realizados no potencial de passivação.

Em relação aos circuitos da figura 3(a), a interface entre eletrodo e solução pode ser modelada com o circuito $R(QR(RL))$, onde R_{el} é a resistência do eletrólito, CPE é o elemento de fase constante, R_{ads} a resistência de um intermediário adsorvido, L a indutância e R_{ct} a resistência à transferência de carga. Vale ressaltar que R_{ct} representa duas resistências

em paralelo, sendo a resistência das áreas depletadas de cromo e molibdênio e a resistência das demais áreas não depletadas destes elementos. Como a resistência das áreas depletadas é muito menor, numa associação em paralelo, a outra resistência correspondente as áreas não depletadas pode ser omitida.⁹

Já no circuito da figura 3(b), a interface eletrodo/solução pode ser representada pelo circuito R(QR)(QR), onde R_{ei} é a resistência do eletrólito, CPE1 e CPE2 são os elementos de fase constante e a resistência total R_t , é a soma entre a resistência de transferência de carga R_{ct} e da resistência do filme R_{film} . R_{ct} representa a interface entre a superfície do

aço inoxidável e o filme passivo, enquanto R_{film} a interface entre o filme passivo e o eletrólito.¹⁶

O parâmetro referente a impedância do CPE é dado por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^\alpha}$$

Onde Z_{CPE} é a impedância do elemento de fase constante (Ohm.cm^2), ω é a frequência angular da tensão alternada AC (rad.s^{-1}), Y_0 é a admitância do CPE ($\text{Ohm.cm}^{-2}.\text{s}^{-\alpha}$), e α o termo exponencial.

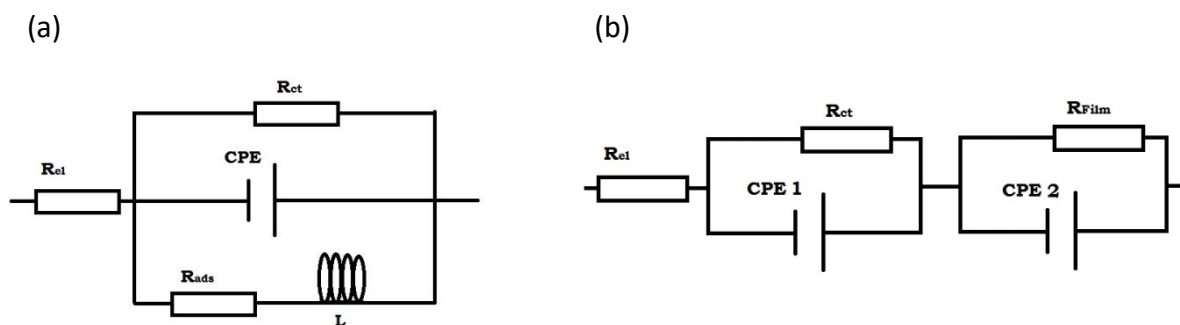


Figura 3. Modelos de circuito eletroquímico equivalente: amostra no OCP (a), amostras passivas (b)

As tabelas 3(a) e 3(b) fornecem os parâmetros de simulação para ensaios realizados no OCP e realizados no potencial de passivação respectivamente, todos em função da área exposta da amostra. A tabela 4 exhibe os valores de qui-quadrado (χ^2), sendo este a medida da discrepância existente entre frequências observadas e esperadas, valores próximos a zero indicam que o ajuste da simulação está adequado aos resultados experimentais.

Os parâmetros Y_0 , R_{ct} , R_{ads} e L não devem ser usados isoladamente para avaliar a taxa de dissolução, pois dependem da área atacada no contorno de grão, então um produto entre Y_0 e R_{ct} e outro entre R_{ads} e L deve ser realizado, para que deste modo, os produtos representem respectivamente a constante de

tempo da reação de transferência de carga e a constante de tempo do processo de adsorção do intermediário, sendo assim, na tabela 3(a) foram acrescentados os valores referentes a este produto. O inverso destes produtos expressa a taxa da reação de transferência de carga e a taxa da reação de adsorção de um intermediário respectivamente.¹⁷

Tabela 3. (a) Parâmetros obtidos para amostras ensaiadas no OCP Circuito R(QR[RL]) (b) Parâmetros obtidos para amostras ensaiadas em + 350 mV circuito R(QR)(QR)

(a)

	CR		960 °C		820 °C		645 °C	
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
$R_{el}(\Omega)$	0,979	0,349	2,276	0,797	0,896	0,419	1,067	0,434
$Y_o(\mu \Omega^{-1}s^{-n}cm^{-2})$	534	87	439	41	261	19	571	16
n	0,925	0,005	0,921	0,002	0,918	0,004	0,924	0,002
$R_{ct}(\Omega)$	359	12	384	40	533	20	255	5
$Y_o * R_{ct}$	0,191	0,025	0,169	0,017	0,139	0,005	0,146	0,001
$L(H)$	10438	804	7810	600	14232	907	3590	121
$R_{ads}(\Omega)$	1772	112	1775	138	2300	372	1087	65
$L * R_{ads}$	1,85E+07	2,39E+06	1,39E+07	2,18E+06	3,27E+07	5,72E+06	3,91E+06	3,53E+05

(b)

	CR		960 °C		820 °C		645 °C	
	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
$R_{el}(\Omega)$	1,07	0,31	1,77	0,001	1,12	0,02	1,17	0,01
$Y_{oct}(\mu \Omega^{-1}s^{-n}cm^{-2})$	69	7	57	1	91	3	111	2
n_{ct}	0,929	0,002	0,929	0,001	0,946	0,004	0,935	0,001
$R_{ct}(k\Omega)$	22,1	2,8	22,4	1,5	12,9	2,1	13,8	1,6
$R_{film}(k\Omega)$	119,3	35,5	72,4	8,5	15,9	2,4	31,7	8,1
$Y_{ofilm}(\mu \Omega^{-1}s^{-n}cm^{-2})$	106	48	114	8	558	70	206	16
n_{film}	0,944	0,002	0,943	0,002	0,939	0,025	0,946	0,002

Tabela 4. χ^2 - parâmetro indicador da qualidade dos ajustes de simulação aos dados experimentais

Amostras	χ^2 - OCP	χ^2 - Passivação
CR	0,0130	0,0027
645	0,0108	0,0009
820	0,0136	0,0035
960	0,0058	0,0220

4. Discussão

Os tratamentos térmicos realizados produziram significativas frações volumétricas de fases intermetálicas favorecidas pelo aumento da temperatura. Os resultados do ensaio de DL EPR mostram que as amostras 645 e 820 sofreram considerável sensitização, podendo ser observada através da relação I_r/I_a da tabela 3, uma vez que o aumento da intensidade da corrente de reativação está diretamente relacionada ao aumento da sensitização.^{7,14} As amostras após o tratamento térmico que originaram a maior quantidade de intermetálicos, sobre tudo fase sigma, ficaram mais sensitizadas, ou seja, mais susceptíveis a corrosão intergranular.^{9,14} Porém, na amostra 960 apesar da presença de fases intermetálicas como sigma, não foi observada corrente de reativação indicando que esta amostra não está sensitizada possivelmente devido ao efeito “healing” (cura ou de-sensitização) que está relacionado a uma redistribuição por difusão de Cr na matriz, favorecida pela maior temperatura e que dificulta a quebra do filme passivo.^{18,19}

Os resultados de EIS podem ser avaliados observando os valores dos parâmetros de simulação obtidos através dos CEE. Para o ensaio conduzido no potencial de OCP, o arco capacitivo está relacionado com os parâmetros Y_o e R_{ct} de maneira a representarem o efeito da dissolução do metal. O diâmetro do arco capacitivo está diretamente relacionado ao parâmetro R_{ct} , já Y_o relaciona o transporte de íons ao longo da dupla camada elétrica.^{9,14} Desta maneira é possível perceber que altos valores de Y_o e/ou baixos para o parâmetro R_{ct} devem indicar baixa resistência à corrosão.^{9,14}

Avaliando a figura 2(a) e os parâmetros da tabela 3(a), nota-se que o arco capacitivo da amostra 820 apresenta o maior diâmetro e por isso apresenta o maior valor de R_{ct} , também é a amostra com o menor valor para Y_o o que a caracteriza como a amostra de melhor resistência à corrosão localizada ao avaliar estes parâmetros. Este resultado é conflitante com o obtido por outros autores^{9,14} e também com aquele obtido pela técnica de DL EPR, uma vez que a maior resistência à corrosão era esperada para a amostra CR que não sofreu tratamento térmico resultando no aparecimento da fases intermetálicas ou sigma, bem como não apresenta severa sensitização. Este resultado inesperado e pouco provável foi observado por outro autor,¹⁰ onde a amostra com maior valor de R_p , também continha teores de fração volumétrica de fase sigma. Assim, análise gráfica relacionando o tamanho do arco capacitivo ao parâmetro R_{ct} em amostras sensitizadas contendo grandes teores de fase sigma, não representou de forma adequada a relação de amostras com maior resistência à corrosão, se comparado a técnica de DL-EPR.

O parâmetro Y_o apresenta grande dispersão, de maneira que as amostras CR, 645 e 960 não possam ser diferenciadas pelo mesmo, assim este parâmetro isolado não foi útil para avaliação da resistência à corrosão.

Os parâmetros relativos ao arco indutivo que ocorre na região de baixa frequência, L e R_{abs} , estão associados à adsorção de compostos químicos intermediários na superfície do eletrodo de trabalho⁹, de tal modo a conferir um campo magnético ao eletrodo,²⁰ quanto maior o campo magnético, mais espessa é a camada adsorvida tornando a reação na interface eletrodo/eletrolito mais lenta. Observando os resultados da tabela 3(a), a amostra 820 é quem apresenta os

maiores valores de L e R_{abs} , novamente indicando que a maior resistência à corrosão acontece na amostra sensibilizada e que contém maior teor de fase sigma, deste modo, L e R_{abs} também não correspondem ao resultado observado pela técnica de DL-EPR.

Os parâmetros eletroquímicos R_{ct} , R_{abs} , L e Y_o quando utilizados para avaliação de

espécimes sensibilizadas dependem da área atacada de contornos de grão, deste modo, não devem ser utilizados diretamente para avaliar a taxa de dissolução.¹⁷ Para isto é considerado o recíproco do produto entre eles, de maneira que a taxa da reação de transferência de carga é representada por $\text{Log } 1/(Y_o \times R_{ct})$ e a taxa da reação de adsorção por $\text{Log } 1/(L \times R_{ads})$.¹⁷

Tabela 5. Taxa da reação de transferência de carga e taxa da reação de adsorção para amostras do aço inoxidável UNS31803 obtidas por EIS no OCP

Amostras	$\text{Log}(1/(Y_o \times R_{ct})) (s^{-1})$	$\text{Log}(1/(L \times R_{ads})) (s^{-1})$
CR	0,724	-7,263
645	0,837	-6,590
820	0,858	-7,506
960	0,775	-7,137

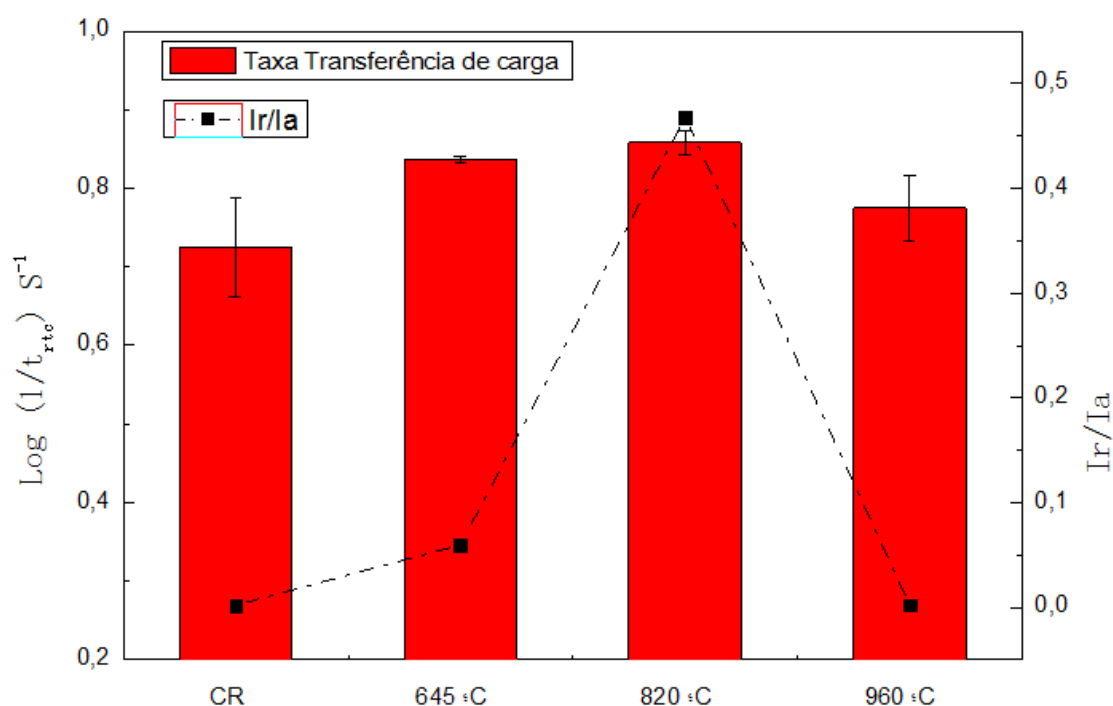


Figura 4. Gráfico relacionando as taxas de reação de transferência de carga com a relação I_r/I_a obtida pela técnica de DL-EPR

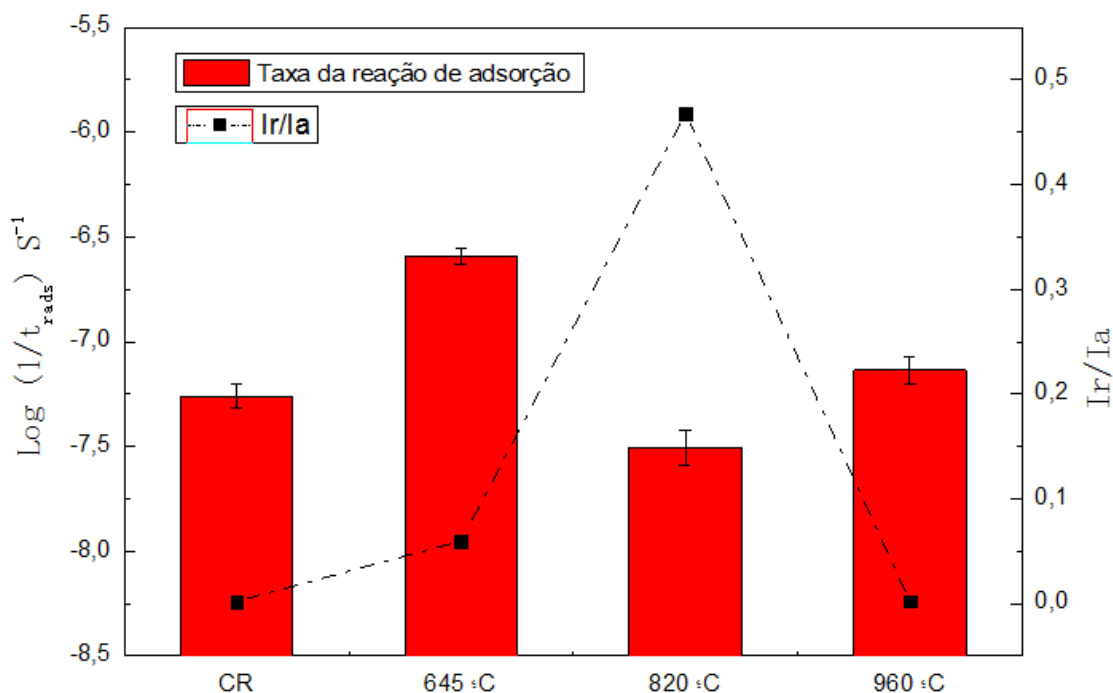


Figura 5. Gráfico relacionando as taxas de reação de adsorção com a relação I_r/I_a obtida pela técnica de DL-EPR

A tabela 5 e a figura 4 mostram que é possível observar uma tendência compatível entre os resultados obtidos por DL-EPR e EIS ao avaliar a taxa resultante do produto $Y_o \times R_{ct}$. A amostra CR apresenta a menor taxa da reação de transferência de carga, o que indica maior resistência à corrosão desta. As taxas para as amostras 645 e 820 são aproximadamente 25% menor em relação à amostra CR, com uma diferença de aproximadamente 4 % entre elas. As amostras CR e 960, não sensibilizadas, apresentam a mesma taxa ao considerar a barra de desvio padrão. Observando a figura 5, a taxa da reação de adsorção da amostra 820 é quem detêm o menor valor,

indicando que esta amostra é a mais resistente a corrosão. Deve se notar que pela ordem de grandeza, a taxa da reação de adsorção é muito menor que a taxa da reação de transferência de carga, logo, a primeira é a responsável pela velocidade da reação global, e controla a taxa de dissolução do aço. Dentre todos os parâmetros de simulação obtidos nos ensaios de EIS realizados no potencial de circuito aberto (OCP), a taxa obtida pelo produto $Y_o \times R_{ct}$ foi a única a indicar uma tendência correspondente entre os resultados de EIS e DLEPR sem, no entanto, ser capaz de determinar a taxa de dissolução do aço.

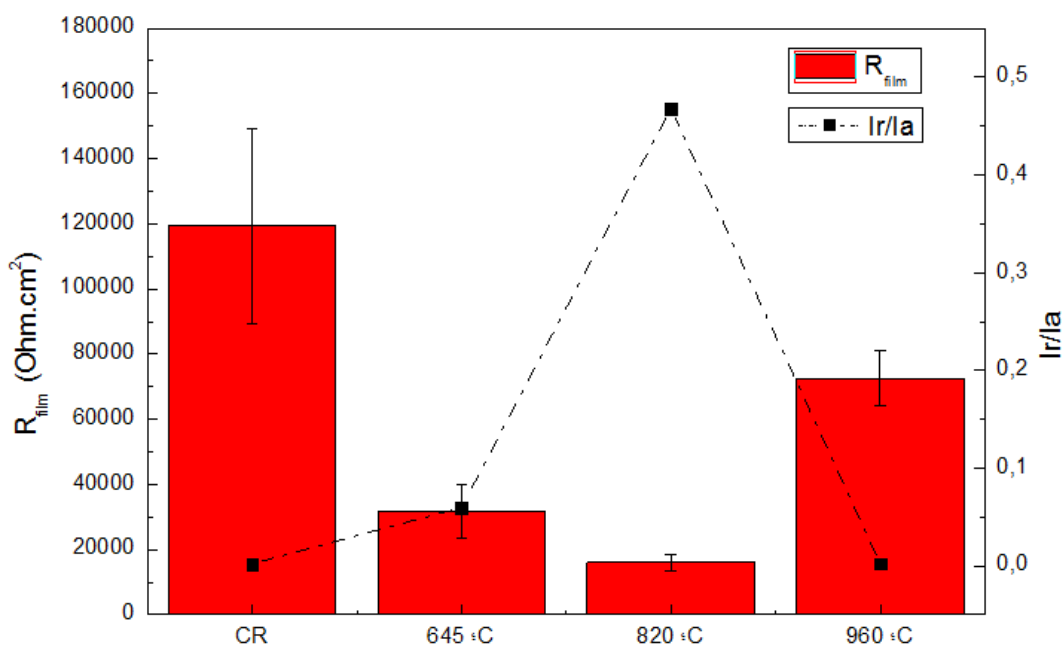


Figura 5. Relação entre Rfilm e Ir/ia obtidos pelas técnicas de impedância no potencial de passivação e DI-EPR respectivamente

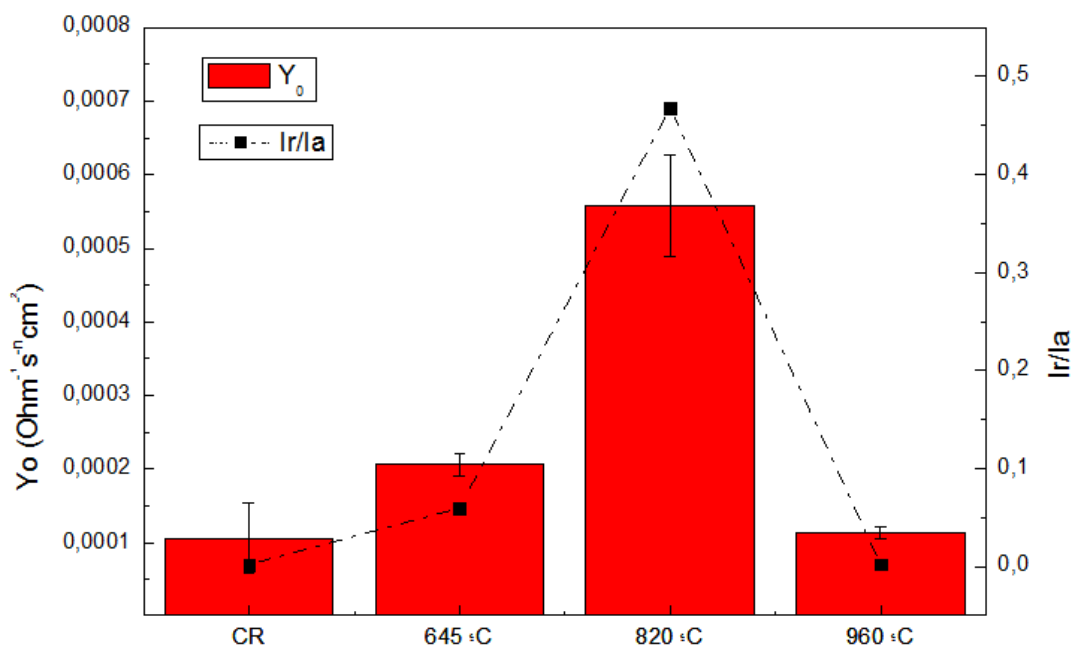


Figura 6. Relação entre Yofilm e Ir/ia obtidos pelas técnicas de impedância no potencial de passivação e DI-EPR respectivamente

A figura 2(b) e os parâmetros de simulação da tabela 3(b), descrevem ambos os resultados do ensaio de EIS no potencial de passivação das amostras, que foram capazes de formar uma película passiva em sua

superfície, como observado pela forma característica obtida nos diagramas de Nyquist¹⁵. Se comparados os parâmetros de simulação da tabela 3(b) com os resultados de DL EPR da tabela 2, como exemplificado

graficamente pelas figuras 6 e 7 para os parâmetros R_{film} e CPE_{film} , nota-se que existe uma clara correspondência no sentido de indicar que a maior resistência de filme é da amostra solubilizada CR, seguida da amostra 960 que sofreu recuperação, e depois pelas amostras 645 e 820 sensibilizadas. O maior Y_{oFilm} ocorre para amostra 820, seguida por 645, ambas amostras sensibilizadas enquanto CR e 960 são equivalentes. Estes resultados divergem do observado para os ensaios conduzidos no OCP, pois evidenciam uma correspondência entre as amostras não sensibilizadas com a maior resistência à corrosão, bem como observado por outros autores.^{9,14,21}

A insensibilidade dos parâmetros de simulação de EIS quando analisados de forma solitária para os ensaios conduzidos no OCP de amostras sensibilizadas, deve estar relacionada com a modificação da área de contornos de grão efetivamente atacada quando estas amostras tratadas termicamente produzem grande quantidade de fases intermetálicas, sendo necessário então, que se realize o produto entre os parâmetros Y_{o} e R_{ct} .¹⁷ Quando o ensaio de EIS ocorre no potencial de passivação, a formação do filme passivo na interface eletrodo/eletrólito ocorre sobre toda superfície exposta, não sendo mais necessário diferenciar as áreas de contornos de grão empobrecidas em cromo das regiões não-depletadas, a área a ser considerada é uniforme e referente a área do filme. Deste forma, os resultados para os ensaios de EIS realizados no potencial de passivação indicam diretamente a qualidade do filme passivo que recobre a superfície,²² podendo os parâmetros de simulação serem avaliados de maneira solitária.

Os resultados de EIS conduzidos no potencial de passivação demonstram a superioridade do filme formado pela amostra CR em relação a todas as demais (fig. 6), não só concordando com os resultados obtidos por DL-EPR, como reforçando que quando o ensaio de EIS foi conduzido no potencial de OCP, a maior resistência à corrosão da amostra tratada à 820 °C é improvável e deve ser avaliada levando em conta as hipóteses

levantadas, sendo o único parâmetro representativo o produto $R_{\text{ct}}*Y_{\text{o}}$.

5. Conclusões

O aço inoxidável duplex UNS 31803 tratado termicamente por 12 horas nas temperaturas de 645, 820 e 960 °C foi avaliado quanto a sua resistência à corrosão seletiva pelas técnicas de DL-EPR e EIS numa solução de 2 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN + 0,5 M NaCl. Devido ao tratamento térmico, quantidades significativas de fases intermetálicas, sobretudo sigma, surgiram nas amostras. O ensaio de DL-EPR indicou forte sensibilização para as amostras 645 °C e 820 °C, enquanto na amostra 960 °C nenhum pico de reativação foi observado, provavelmente em virtude da desensibilização. O ensaio de EIS conduzido no potencial de passivação do aço inoxidável UNS 31803 apresentou forte concordância com os resultados de DL-EPR, enquanto os resultados conduzidos no OCP apresentaram divergência, isto ocorreu em virtude de quando passivo, a área superficial avaliada pela técnica de impedância ser equivalente para todas as amostras uma vez que um filme passivo é completamente formado na interface eletrodo/eletrólito, enquanto para as amostras cujo ensaio é conduzido no potencial de OCP, a área superficial de contornos de grão sob ataque em amostras sensibilizadas depende da composição e da distribuição das fases na superfície. Ensaios de EIS conduzidos no potencial de OCP para amostras de aço inoxidável duplex sensibilizadas que possuem grande quantidade de fases intermetálicas, não devem ser avaliadas graficamente e nem utilizar de forma isolada os parâmetros eletroquímicos obtidos por simulação. Apenas o produto dos parâmetros Y_{o} e R_{ct} foi efetivo em relacionar amostras não sensibilizadas com maior resistência à corrosão localizada, bem como exibir alguma correspondência com a técnica de DL EPR. Já os ensaios de EIS conduzidos no potencial de passivação, os parâmetros R_{film} e Y_{o} foram efetivos em representar a qualidade do filme e a correspondente maior resistência

à corrosão das amostras menos sensibilizadas e que continham menor teor de precipitados e fases intermetálicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFES através do PPGEM pela disponibilidade dos equipamentos do laboratório TRICORRMAT e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Lo, K. H.; Shek, C. H.; Lai, J. K. L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2009**, *65*, 39. [CrossRef]
- ² Michalska, J.; Sozańska, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. *Materials Characterization* **2006**, *56*, 355. [CrossRef]
- ³ Pohl, M.; Storz, O.; Glogowski, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization* **2007**, *58*, 65. [CrossRef]
- ⁴ Shek, C. H.; Wong, K. W.; Lai, J. K. L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **1997**, *19*, 153. [CrossRef]
- ⁵ Moura, V. S.; Lima, L. D.; Pardal, J. M.; Kina, A. Y.; Corte, R. R. A.; Tavares, S. S. M. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. *Materials Characterization*. **2008**, *59*, 1127. [CrossRef]
- ⁶ Tavares, S. S. M.; Silva, M. R.; Pardal, J. M.; Silva, M. B.; de Macedo, M. C. S. Influence of heat treatments on the sensitization of a supermartensitic stainless steel. *Ciência & Tecnologia dos Materiais* **2017**, *29*, e1. [CrossRef]
- ⁷ Lopez, N.; Cid, M.; Puiggali, M.; Azkarate, I.; Pelayo, A. Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A* **1997**, *229*, 123. [CrossRef]
- ⁸ Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; 2nd Ed., John Wiley and Sons: Nova Jersey, 2001. [Link]
- ⁹ Gao, J.; Jiang, Y.; Deng, B.; Zhang, W.; Zhong, C.; Li, J. Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 5830.v[CrossRef]
- ¹⁰ Chaves, R.; Costa, I.; de Melo, H. G.; Wolyneć, S. Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless steel with electrochemical impedance spectroscopy. in *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 1842. [CrossRef]
- ¹¹ Huang, C. S.; Shih, C. C. Effects of nitrogen and high temperature aging on σ phase precipitation of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* **2005**, *402*, 66. [CrossRef]
- ¹² Lara, N. O.; Ruiz, A.; Rubio, C.; Ambriz, R. R.; Medina, A. Nondestructive assessing of the aging effects in 2205 duplex stainless steel using thermoelectric power. *NDT & E International* **2011**, *44*, 463. [CrossRef]
- ¹³ Deng, B.; Wang, Z.; Jiang, Y.; Wang, H.; Gao, J.; Li, J. Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steel aged at 850 °C with critical pitting temperature measurement. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 2790. [CrossRef]
- ¹⁴ Jinlong, L.; Tongxiang, L.; Limin, D.; Chen, W. Influence of sensitization on microstructure and passive property of AISI 2205 duplex stainless steel. *Corrosion Science* **2016**, *104*, 144. [CrossRef]
- ¹⁵ Leiva-García, R.; Fernandes, J. C. S.; Muñoz-Portero, M. J.; García-Antón, J. Study of the sensitisation process of a duplex stainless steel (UNS 1.4462) by means of confocal microscopy and localised electrochemical techniques. *Corrosion Science* **2015**, *94*, 327. [CrossRef]
- ¹⁶ Gojic, M.; Marijan, D.; Kosec, L. Electrochemical behavior of duplex stainless steel in borate buffer solution. *Corrosion* **2000**, *56*, 839. [CrossRef]
- ¹⁷ Arutunow, A.; Darowicki, K. DEIS assessment of AISI 304 stainless steel

dissolution process in conditions of intergranular corrosion. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4387. [[CrossRef](#)]

¹⁸ Gong, J.; Jiang, Y. M.; Deng, B.; Xu, J. L.; Hu, J. P.; Li, J. Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 5077. [[CrossRef](#)]

¹⁹ Zanotto, F.; Grassi, V.; Merlin, M.; Balbo, A.; Zucchi, F. Effect of brief heat treatments performed between 650 and 850 °C on corrosion behaviour of a lean duplex stainless steel. *Corrosion Science* **2015**, *94*, 38. [[CrossRef](#)]

²⁰ Harrington, D. A.; Van Den Driessche, P. Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy. in *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 8005. [[CrossRef](#)]

²¹ Lv, J.; Liang, T.; Wang, C.; Guo, T. Influence of sensitization on passive films in AISI 2205 duplex stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *658*, 657. [[CrossRef](#)]

²² Cheng, X.; Wang, Y.; Li, X.; Dong, C. Interaction between austenite-ferrite phases on passive performance of 2205 duplex stainless steel. *Journal of Materials Science & Technology* **2018**, *34*, 2140. [[CrossRef](#)]