

Artigo

Avaliação Eletroquímica da Resistência à Corrosão por Pites em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex em Soluções Simuladoras de Água do Mar

Pereira, V.;* Sabará, E. W. F.; Caldeira, L.; de Oliveira, J. R.; Bueno, A. H. S.

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (6), 2442-2463. Data de publicação na Web: 22 de dezembro de 2017

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

Electrochemical Evaluation of Pitting Corrosion Resistance on Duplex and Super Duplex Stainless Steels in Seawater Solutions

Abstract: The corrosion resistance of solubilized duplex and super duplex stainless steels was investigated at different concentrations of Cl^- (3.5 to 7%) and different pH ranges (4.0 to 6.9). Electrochemical techniques were used to characterize the resistance of the passive film that was evaluated from the open circuit potential (OCP), in sea water simulator environments, through experiments of Anodic Potentiodynamic Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) up to the Pite potential and Electrochemical Scanning Microscopy (SECM). Microstructural characterization was performed by Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Diffraction (XRD) and Vickers microhardness. The microstructure identified in the steels was austenitic and ferritic, without the presence of secondary phases. The behavior of the passive films of the stainless steels presented similar characteristics in the EIS experiments, however in the anodic polarizations the duplex steel behaved slightly superior. Scanning electrochemical microscopy revealed regions with electrochemical activities, which indicate the formation of pitting precursors.


Keywords: Duplex and super duplex stainless steel; Electrochemical techniques; Pitting corrosion.

Resumo

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex e super duplex solubilizados foi investigada em diferentes concentrações Cl^- (3,5 a 7 %) e diferentes faixas de pH (4,0 a 6,9). Foram utilizadas técnicas eletroquímicas para caracterização da resistência do filme passivo que foi avaliado a partir do potencial de circuito aberto (OCP), em ambientes simuladores de água do mar, através de experimentos de Polarização Potenciodinâmica Anódica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) até o potencial de pite e Microscopia de varredura eletroquímica (SECM). A caracterização microestrutural foi realizada por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS), Difração de raios X (DRX) e microdureza Vickers. A microestrutura identificada nos aços foi austenita e ferrita, com ausência de fases secundárias. O comportamento dos filmes passivos dos aços inoxidáveis apresentaram características semelhantes nos experimentos de EIS, porém nas polarizações anódica o aço duplex comportou-se ligeiramente superior. A microscopia eletroquímica de varredura revelou regiões com atividades eletroquímicas, que indicam a formação de precursores de pites.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis duplex e super duplex; Técnicas eletroquímicas; Corrosão por pite.

* Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Ciências Naturais, Praça Dom Helvécio, Fábrica, CEP 36301-160, São João Del Rei-MG, Brasil.

 valter.pereira@ifsudestemg.edu.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170146](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170146)

Avaliação Eletroquímica da Resistência à Corrosão por Pites em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex em Soluções Simuladoras de Água do Mar

Valter Pereira,^{a,*} Ely Wagner F. Sabará,^b Lecino Caldeira,^b Jefferson R. de Oliveira,^c Alysson Heltos S. Bueno^a

^a Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Ciências Naturais, Praça Dom Helvécio, Fábrica, CEP 6301-160, São João Del Rei-MG, Brasil.

^b Departamento de Educação e Tecnologia, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Campus Juiz de Fora, CEP 36080-001, Juiz de Fora-MG, Brasil.

^c Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Tecnológico da Petrobras CENPES/PDEP/TMEC, Laboratório de Autoclaves, CEP 21941-970, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* valter.pereira@ifsudestemg.edu.br

Recebido em 2 de junho de 2017. Aceito para publicação em 21 de dezembro de 2017

1. Introdução

2. Experimental

2.1. Materiais

2.2. Soluções e condições experimentais

2.3. Equipamentos

2.4. Metodologia

2.5. Ensaio eletroquímico

3. Resultados e Discussão

3.1. Microscopia ótica

3.2. Microscopia eletrônica de varredura

3.3. Determinação das frações volumétricas de fases

3.4. Microdureza Vickers

3.5. Difração de raios X

3.6. Ensaio de polarização potenciodinâmica anódica

3.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica

3.8. Microscopia de varredura eletroquímica

3.9. Morfologia do pite

4. Conclusões

1. Introdução

Os aços inoxidáveis duplex (AID) têm grande importância para diversos ramos industriais, pois apresentam boa combinação mecânico-tecnológica de propriedades, em função da microestrutura que é formada pela solidificação em quantidades iguais das fases ferrita e austenita.¹⁻⁶ Esse balanço ajustado entre as duas fases proporciona ganhos significativos na resistência à corrosão, nas propriedades mecânicas e na soldabilidade em comparação aos aços inoxidáveis completamente austeníticos ou ferríticos.^{7,8-13} O desenvolvimento desse tipo de aço ocorreu em 1932, pela AVESTA Steelworks na Suécia, porém a sua utilização em larga escala iniciou-se na década de oitenta devido à demanda da indústria química, em função das suas propriedades e menor custo em relação aos aços inoxidáveis austeníticos comerciais, que são produzidos com significativas quantidades de níquel, que tornou-se escasso nos mercados a partir dessa década.^{8,14,15} Outras aplicações dos AID incluem a utilização na fabricação de componentes para as indústrias de energia solar e térmica, reatores químicos, petroquímicas, naval e usinas de biogás.^{16,17} No caso específico da indústria do petróleo e gás, que trabalham em ambientes agressivos, devido à presença de íons cloretos, CO₂, H₂S em concentrações variadas e diferentes valores de pH, essas ligas são empregadas por apresentarem boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão por pite, frestas, intergranular e sob tensão.¹⁸⁻²¹ A classificação dos aços duplex e super duplex é realizada através do número equivalente de resistência à corrosão por pite PREN (da sigla em inglês para *Pitting Resistance Number*), que é determinado a partir das suas composições químicas, especificamente dos teores dos elementos: Cr, Mo, N e Cu.^{8,9,22}

O ajuste na microestrutura dos aços duplex e super duplex é efetivado através do balanço entre as fases ferrita e austenita, que está diretamente relacionado aos fatores:

composição química e tratamentos térmicos. O primeiro procedimento foi efetivado por Schaeffler em 1949, através do diagrama que utiliza os conceitos de níquel e cromo equivalente. Posteriormente, foram realizados vários estudos sobre o tema tais como os trabalhos de DeLong (1974), Hammar (1979), Berns (2008).^{8,9}

Na literatura, existem estudos de resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis duplex e super duplex, levando em consideração diferentes frações volumétricas de ferrita e austenita, diferentes tratamentos térmicos, variações nas concentrações de cloretos Cl⁻ e temperatura das soluções, bem como na presença de fases deletérias.^{7,11,23-25} Entretanto, ainda não está bem compreendido o mecanismo de nucleação e formação de pites na presença e ausência de CO₂, a partir do potencial de circuito aberto (OCP). A presença do dióxido de carbono compromete as estruturas metálicas que operam nesses ambientes, podendo causar corrosão localizada ou generalizada, afetando a operacionalidade dos equipamentos.^{9,24-26,27} Este trabalho objetiva analisar a resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis duplex (UNS S31803) e super duplex (UNS S32760) com a finalidade de comparar o desempenho desses em função das variações das concentrações das soluções entre 3,5 e 7,0% de NaCl, aerada e saturada com CO₂, à temperatura e pressão ambiente com a variação de pH de 4,0 a 6,9 com e sem aplicação de sobrepotenciais. Tal avaliação foi realizada utilizando, principalmente, as técnicas de polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e microscopia eletroquímica de varredura (SECM).

2. Experimental

2.1. Materiais

Os aços inoxidáveis UNS S31803 e UNS S32760 utilizados neste estudo foram

fabricados em conformidade com as normas ASTM A 789/A 789M - 04. Foi usada a secção transversal de dois tubos sem costura, sendo o primeiro com espessura de 20 mm e comprimento de 150 mm e o segundo com espessura 25 mm e comprimento de 150

mm. As composições químicas de tais aços foram determinadas por Espectroscopia de Emissão Ótica (EEO) e são descritas na Tabela 1. A nomenclatura adotada para estes materiais doravante neste trabalho para fins de simplificação será S31803 e S32760.

Tabela 1. Composição química dos aços S 31803 e S32760 (% em massa)

| Designação | C | Mn | P | Si | Ni | Cr | Mo | N | Cu | W | Fe |
|------------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|
| S31803 | 0,026 | 1,17 | 0,022 | 0,43 | 4,92 | 22,15 | 3,19 | 0,20 | nd | nd | 67,89 |
| S32760 | 0,025 | 0,58 | 0,02 | 0,37 | 7,14 | 25,47 | 3,74 | 0,26 | 0,57 | 0,61 | 61,22 |

nd = não detectado

2.2. Soluções e condições experimentais

Os ensaios de corrosão foram realizados à temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) em soluções de NaCl 3,5 e 7,0%, naturalmente aeradas e saturada com CO_2 . A solução de NaCl 3,5% é padrão para a classificação do material quanto a resistência à corrosão localizada em água do mar, enquanto o uso de NaCl 7,0% objetivou verificar o comportamento do material em ambientes mais agressivos. O processo de saturação das soluções foi realizado através do borbulhamento de CO_2 . Utilizou-se a solução de $15 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ com 15 mmol L^{-1} de KCl para realizar o voltamograma e curva de aproximação nos ensaios com microscopia eletroquímica de varredura.

2.3. Equipamentos

A superfície das amostras foi caracterizada via microscopia ótica utilizando um microscópio ótico Olympus modelo CX 51 com o software AnalySIS, versão 5.1 com a finalidade de avaliar a microestrutura dos aços.

O microscópio eletrônico de varredura, modelo TESCAN - VEGA3 SBU, equipado com microanalisador por espectrometria de

energia dispersiva (EDS) da marca Bruker, foi utilizado para caracterização microestrutural e na determinação semiquantitativa da porcentagem atômica dos elementos químicos presentes nas fases ferrita e austenita.

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados em conformidade com a norma ASTM E 92, no microdurômetro Shimadzu HMV-G modelo 21ST, com carga de 0,05 kgf (0,49N), por um período de 30 segundos. Nesse ensaio foram realizadas 5 medidas em cada amostra dos aços estudados.

O Potenciostato utilizado nos ensaios de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica da marca AUTOLAB modelo PGSTAT 128N, acoplado ao computador usando o software NOVA 1.10.

O microscópio eletroquímico de varredura (SECM), marca Sensolytcs GmbH Bochum, Alemanha, acoplado a um bipotenciostato/galvonostato Autolab PGSTAT 128N e um vídeo-microscópio com uma Câmara CCD, foram utilizados para obter as imagens das reatividades eletroquímicas dos aços.

O polimento e ataque eletrolítico das amostras para análise microestrutural foram realizados no equipamento Polisecc - C25 da marca Presi.

Difratômetro Bruker, modelo D-8

Advance foi utilizado nas análises semiquantitativas das fases presentes nos aços.

2.4. Metodologia

Amostras dos aços foram preparadas para os experimentos de caracterização microestrutural e eletroquímica convencional em dimensões adequadas. Uma parte delas foi analisada por MO, MEV e EDS, preparada através de técnica metalográfica padrão, sendo previamente lixada com lixas de carbeto de silício (SiC) em sequência, com granulometrias 150, 220, 320, 400, 500, 600, 1200. Após o lixamento, as amostras foram limpas em banho ultrassônico usando água deionizada, por 15 minutos, e, posteriormente, polidas eletroliticamente em solução de ácido fosfórico (H_3PO_4). O ataque que revelou as microestruturas dos materiais foi realizado em solução de ácido oxálico 10% ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) por 35 segundos, a temperatura e pressão atmosférica, sob um potencial de 24 volts D. C. no equipamento Polisecc - C25 em conformidade com o procedimento da norma ASTM E 407-99. Nas amostras, destinadas aos testes eletroquímicos, foram soldados fios de cobre para garantir contato elétrico, seguido de embutimento em resina epóxi. A face da amostra que ficará em contato com o eletrólito tem área de 1 cm^2 , obtida após a preparação metalográfica que envolveu lixamento até a lixa 600, lavadas em água destilada com aspersão de álcool etílico e, posteriormente, secas em jato de ar quente. Logo em seguida, mantidas por uma hora em dessecador antes dos ensaios eletroquímicos, em conformidade com a norma ASTM G 5-94.

Para realização dos ensaios no microscópio eletroquímico de varredura, os substratos dos aços (eletrodos de trabalho) com área de $0,5\text{ cm}^2$ e espessura 0,3 cm foram ligados por fios de cobre para contato elétrico e embutidos em resina epóxi, fixados sobre uma lâmina de vidro na posição horizontal, previamente foram lixados em sequência de lixa até 13 μm , logo em seguida

polidos com alumina 0,05 μm e limpos com água destilada.

2.5. Ensaios eletroquímicos

As medidas eletroquímicas convencionais (polarização e impedância) foram realizadas de acordo com a norma ASTM G5-94, utilizando um potenciostato/galvonostato da marca Autolab 128N. Uma célula padrão com três eletrodos foi empregada: amostra de S31803 ou de S32760 como eletrodo de trabalho com área geométrica de 1 cm^2 , um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Antes de cada experimento de polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica, o eletrodo de trabalho ficava imerso na solução de NaCl 3,5 e 7,0% por 1 hora para realizar a medida do potencial de circuito aberto (OCP). As curvas de polarização foram obtidas a partir da varredura do potencial de OCP à temperatura de $25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, levando em consideração a variação da densidade de corrente durante o procedimento. A varredura iniciou-se no potencial de corrosão de cada aço, a uma taxa de $0,333\text{ mVs}^{-1}$ ($1,2\text{ Vh}^{-1}$) até atingir os potenciais de transpassivação (E_{trans}) ou potencial de (E_{pite}). Os ensaios de EIE foram realizados numa faixa de varredura de 10 mHz a 100 kHz e com amplitude de perturbação de 10 mV e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década no potencial de OCP à temperatura de $25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Cada experimento foi repetido três vezes para garantir a sua reprodutibilidade e todos os potenciais neste trabalho são cotados em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). Essas soluções foram preparadas com reagentes de alta pureza em água deionizada. Os dados foram simulados mediante uso do software Nova 1.10.

Os ensaios no SECM foram realizados utilizando o módulo bipotenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N acoplado a um computador. A célula eletroquímica Sensolytcs foi montada com lâminas contendo os substratos dos aços

S31803 ou de S32760, um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referênciade calomelano saturado (ECS). O microeletrodo de platina com raio de 10 μm foi previamente polido em alumina 0,03 μm e, posteriormente, lavado com água destilada. As soluções e condições dos ensaios foram idênticas às empregadas na polarização e na impedância. As áreas de 0,25 mm^2 dos substratos foram varridas nas direções x e y, utilizando o modo de varredura Fast Comb, com o incremento de 5 μm nas direções x e y e velocidade de 25 μms^{-1} . Previamente aos experimentos foram realizados os voltamogramas em soluções de 15 mmol L^{-1} $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ com 15 mmol L^{-1} de KCl a fim de verificar o funcionamento do microeletrodo de platina, eletrodo de referênciade platina, e determinar o potencial onde o processo de difusão atinge o estado estacionário, o qual foi de aproximadamente -200 $\text{mV}_{(\text{ECS})}$ que foi aplicado no microeletrodo de platina objetivando construir a curva de aproximação. Tal curva determinou a distância entre a ponta do microeletrodo e os substratos dos aços igual 15 μm , mediante a verificação do maior sinal corrente.

Como nesse estudo de corrosão não se utilizou mediador redox, após o uso da solução de ferricianeto de potássio, afastou-se o microeletrodo do substrato e o conjunto todo (microeletrodo, a célula eletroquímica, contra eletrodo e o eletrodo de referênciade) foi retirado e lavado com água deionizada. O substrato (amostra de teste) foi trocado por outro do mesmo material, preparado em idêntica condição. O microeletrodo foi posicionado a uma determinada distância da célula eletroquímica onde foi vertida a solução de NaCl 3,5% ou NaCl 7,0%, de acordo com a condição testada. Foi utilizado o modo gerador/coletor com aplicação de

potencial de 600 mV no microeletrodo, pois segundo a literatura em potenciais mais positivos o Fe^{+2} pode ser monitorado (oxidado) e o Fe^{+3} não é reduzido eletroquimicamente^{28 29}. Nos substratos foram aplicados os potenciais de OCP obtidos antes da realização de cada ensaio nas soluções, sendo de -165 $\text{mV}_{(\text{ECS})}$ nas condições aeradas e -290 $\text{mV}_{(\text{ECS})}$ nas saturadas com CO_2 e em seguida foi realizada a aproximação do microeletrodo ao substrato com o monitoramento da corrente até uma distância de aproximadamente 15 μm . Após esse procedimento foram obtidas as imagens.

3. Resultados e Discussão

3.1. Microscopia ótica

As amostras dos aços S31803 e S32760 foram atacadas via procedimento eletroquímico e analisadas por microscopia ótica com a finalidade de determinar a morfologia e distribuição das fases ferrítica e autênica. As Figuras 1 (a) e (b) exibem as micrografias obtidas por microscopia ótica dos aços S31803 e S32760, respectivamente.

Na Figura 1 (a) observa-se que a fase austenita (γ) apresenta morfologia diversa da fase ferrita (α) com grãos apresentando orientação preferencial que são decorrentes do processo de conformação mecânica usado para a fabricação dos tubos. Na micrografia da Figura 1 (b) é possível observar que a morfologia das fases austenita e ferrita, com grãos poligonais irregulares, sendo nitidamente maiores que os apresentados pelo aço S31803.

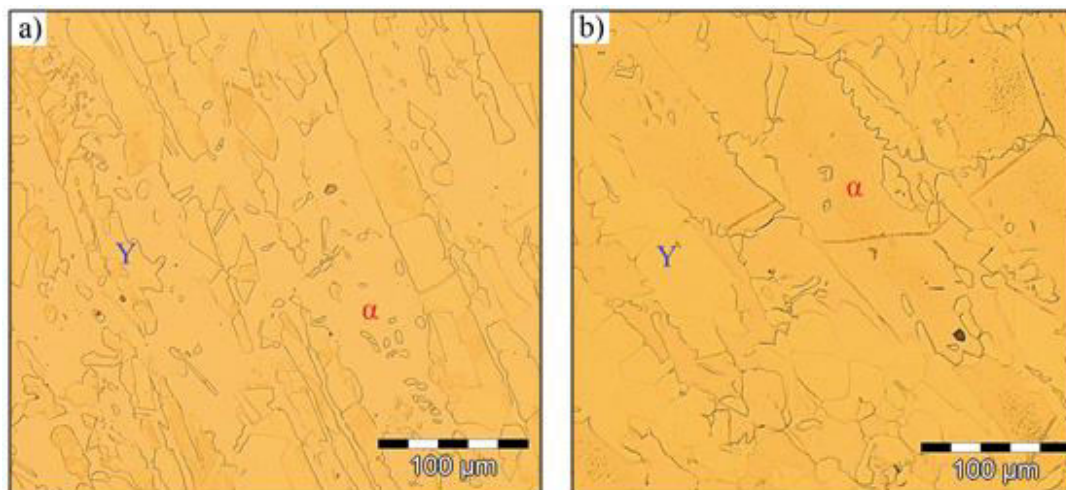


Figura 1. Micrografias dos aços no estado como recebido evidenciando as fases ferrita (α) e austenita (γ) obtidas por microscopia ótica, ataque eletrolítico com ácido oxálico a 10%, (a) S31803 e (b) S32760

3.2. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 2 mostra detalhes morfológicos da microestrutura dos aços S31803 e S32760 reveladas após ataque eletrolítico.

As micrografias da Figura 2 (a) e (b) confirmam a presença das fases ferrita e austenita, sem evidências de presença de fases secundárias tais como: compostos intermetálicos, precipitados nas interfaces ferrita/austenita e nos contornos de grãos da ferrita. Essas microestruturas são típicas de

materiais normatizados que foram submetidos aos tratamentos térmicos de solubilização e resfriamento em água, ratificando os resultados obtidos na literatura, conforme os trabalhos realizado para os aços duplex 22 Cr³⁰ e super duplex 25 Cr^{26, 22} nas condições de aplicação, onde os autores descreveram a presença de apenas duas fases de forma balanceada. A presença dos elementos Cr, Mo, N e W promovem a estabilização das fases ferrita e austenita, além de elevarem a resistência à corrosão por pite.³¹

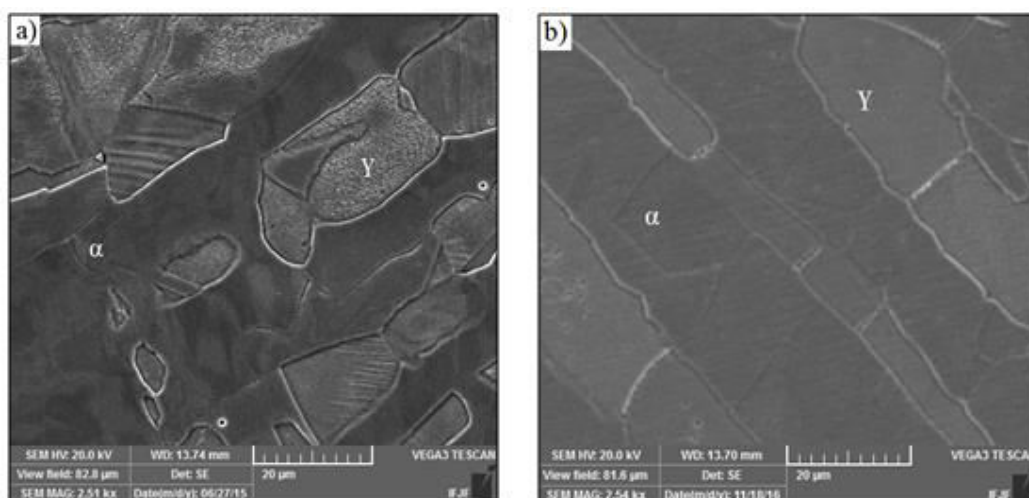


Figura 2. Micrografias dos aços no estado como recebido obtidas por MEV, evidenciando as fases ferrita (α) e austenita (γ) bem como os contornos de grãos. Ataque eletrolítico realizado com ácido oxálico a 10%, (a) S31803 e (b) S32760

3.3. Determinação das frações volumétricas de fases

As frações volumétricas das fases ferrita e austenita determinadas em conformidade com a norma ASTM E 1181- 02 para os aços S31803 e S32760 estão apresentadas na Tabela 2.

As frações volumétricas determinadas para o aço S31803 apresentam valores próximos, indicativos de que as fases ferrita e austenita encontram-se em proporções equivalentes na estrutura do material, esse resultado é característico dos aços que apresentam melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão.¹ Para o aço S32760, a fração volumétrica da fase ferrita encontra-se maior do que a austenita,

no entanto, essa variação pode estar relacionada com a temperatura de recozimento que o material foi submetido no processo de fabricação, em consonância com as pesquisas realizadas por Garfias-Mesias *et al.*³², que estudaram o aço inoxidável duplex 25 Cr e verificaram que dependendo da temperatura de solubilização empregada no tratamento térmico causará alterações nas proporções das fases. No estudo realizado por Ribeiro e Santos³³, na busca pela idêntica proporção de fases em aços inoxidáveis duplex, verificaram a necessidade de um controle rigoroso da quantidade de elementos estabilizadores da ferrita e dos estabilizadores da austenita na composição dos aços, desde os processos de fabricação até o tratamento térmico de solubilização.

Tabela 2. Valores médios e seus respectivos desvios-padrão das frações volumétricas das fases presentes nos aços S31803 e S32760 medidas em 50 regiões diferentes de cada microestrutura

| Material | % Ferrita | % Austenita |
|----------|-----------|-------------|
| S31803 | 50 ± 5 | 50 ± 5 |
| S32760 | 55 ± 4 | 45 ± 4 |

3.4. Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados com a finalidade de verificar as propriedades mecânicas dos aços. As

medidas foram obtidas nas seções transversais das amostras com carga igual a 0,49 N por 30 segundos, para cada aço foram realizadas cinco identificações. Os resultados das microdurezas são demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados médios obtidos no ensaio de microdureza Vickers para os aços S31803 e S32760 com seus respectivos desvios-padrão para um total de 5 medidas

| Material | HV (0,49N) |
|----------|------------|
| S31803 | 276 ± 6 |
| S32760 | 310 ± 5 |

Os resultados de microdureza para o aço S31803 são característicos de material que possui integridade microestrutural, devido à uniformidade dimensional dos grãos, obtida

via tratamentos térmicos e conformação mecânica. Resultados semelhantes foram encontrados por Shaoning *et al.*³⁴ no metal de base de juntas soldadas de aço duplex

2205, nesse trabalho os autores verificaram que o material, constituído por ferrita e austenita, não sofreu influência dos ciclos térmicos de soldagem, os valores médios de microdureza encontrados nessa região ficou próximo a 275 HV. Por outro lado, em relação ao aço S32760, os valores de microdureza determinados foram superiores, sugerindo que esses resultados estão relacionados ao maior teor de nitrogênio intersticial na austenita, em conformidade com a literatura, que relaciona a presença desse elemento químico com ganhos significativos nas propriedades mecânicas e de corrosão.³⁵

3.5. Difração de raios X

Os difratogramas dos aços S31803 e S32760 são apresentados na Figura 3 (a) e (b). A difratometria de raios X foi realizada na seção transversal das amostras, com a finalidade de confirmar a presença das fases identificadas por microscopia ótica e de varredura, bem como certificar sobre a existência de fases não visualizadas por essas técnicas.

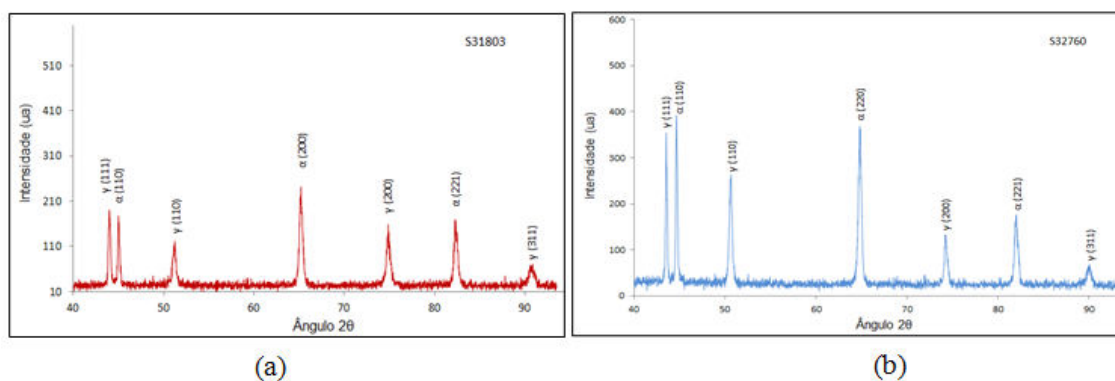


Figura 3. Difratogramas das amostras dos aços: (a) S31803 e (b) S32760 com identificação dos picos das fases austenita e ferrita

A Figura 3 (a) e (b) exibe somente a presença das fases ferrita e austenita, sem a existência de fases secundárias, carbonetos e nitretos. Estes resultados ratificam as características microestruturais encontradas nas análises por microscopia ótica e eletrônica de varredura.

3.6. Ensaios de polarização potenciodinâmica anódica

As curvas de polarização anódica dos aços S31803 e S32760 são mostradas nas Figuras 4 (a) e (b). Nessas soluções os aços passivaram de forma espontânea e os valores de OCP encontrados são mostrados na Tabela 4. As Figuras 4(a) e 4(b) mostram as curvas de polarização para os aços em solução de NaCl 3,5%, na condição aerada e saturada de CO₂.

A partir dos potenciais de circuito aberto (OCP) foram aplicados sobrepotenciais crescentes até atingir o potencial de -100 mV_(ECS) para as amostras analisadas na condição aerada e, do mesmo modo, foram aplicados potenciais crescentes até se atingir o potencial de -200 mV_(ECS) para as amostras estudadas na condição saturada em CO₂. Nesses intervalos de potenciais, as densidades de corrente aumentaram, o que sugere a presença de regiões, nos filmes passivos, menos resistentes em contato com as espécies da solução. Para valores de potenciais próximos a 600 mV_(ECS) ocorrem aumentos nas densidades de corrente o que indica o surgimento de pites na fase austenítica dos aços S31803 e na fase ferrítica do aço S32760. Resultados semelhantes foram encontrados em estudos realizados em aço inoxidável duplex 2205

com potencial $450 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ ²⁸. Em potenciais superiores a $800 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ a densidade de corrente eleva-se de forma acentuada que sugere a nucleação de novos pites, seguida de um decréscimo, característica de repassivação. Ao atingir o potencial próximo

a $960 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ ocorre uma inversão no comportamento dos filmes passivos, onde verifica-se alterações na resistência do filme do aço S31803 que passa suportar potenciais elevados com menores densidades de corrente.

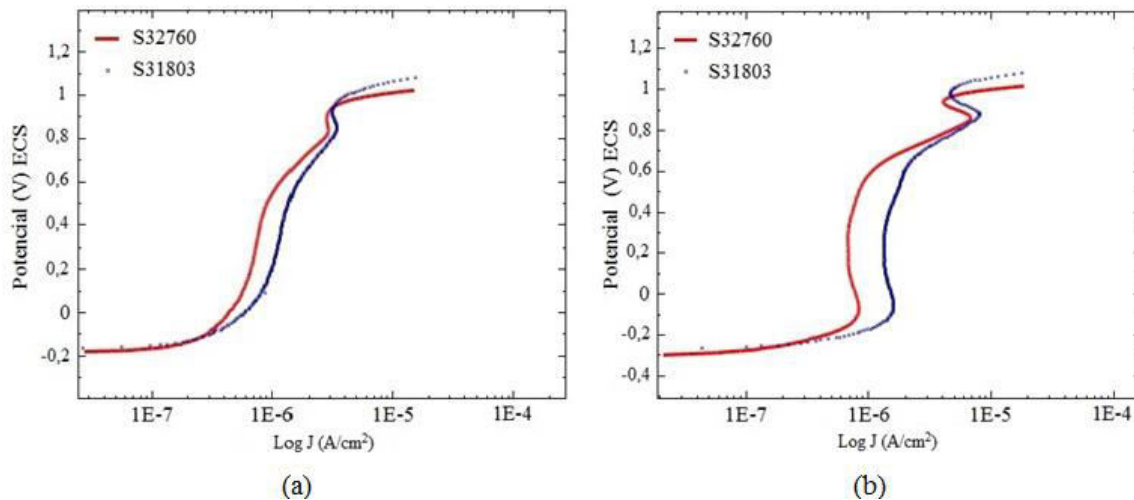


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para os aços S31803 e S32760 em solução de NaCl 3,5%: (a) em condições aeradas e (b) saturada com CO_2

As Figuras 5 (a) e (b) mostram as curvas de polarização anódicas para os aços inoxidáveis, em soluções de NaCl 7,0% nas condições aeradas e saturadas com CO_2 . Nessas soluções os aços passivaram de forma espontânea e os valores de OCP encontrados são mostrados na Tabela 5. A partir dos potenciais de circuito aberto (OCP) foram aplicados sobrepotenciais desde aproximadamente $68 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ até atingir o potencial de $-100 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ para as amostras analisadas nas condições aeradas. Do mesma maneira, foram aplicados sobrepotenciais desde $80 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ até o potencial de $-200 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ para as amostras estudadas na condição saturada em CO_2 . Nesses intervalos de potenciais, as densidades de corrente aumentaram o que sugere à presença de

regiões dos filmes passivos que são menos resistentes as espécies da solução. Para valores de pontenciais próximos a $450 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ ocorrem aumentos nas densidades de corrente o que indica o surgimento de pites na fase austenítica dos aços S31803²⁸ e na fase ferrítica do aço S32760. Em potenciais maiores que $800 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, a densidade de corrente eleva-se de forma acentuada seguida de um decréscimo, sugerindo a nucleação de novos pites seguida de uma repassivação. Ao se atingir o valor de potencial de $960 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ ocorre uma ligeira perda de resistência no filme passivo do aço S32760. Tal fato sugere um maior ataque das espécies das soluções nas camadas dos filmes passivos acarretando maiores densidades de corrente.

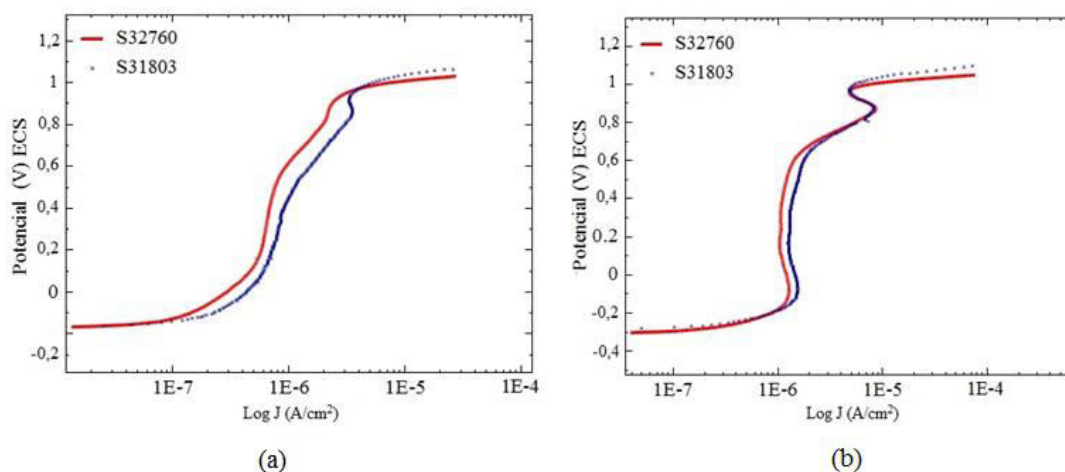


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para os aços S31803 e S32760 em solução de NaCl 7,0%: (a) em condições aeradas e (b) saturada com CO₂

Em conformidade com os resultados dos ensaios de polarização anódica apresentados nas Figuras 4 e 5, verifica-se que os aços apresentaram pequenas variações no comportamento dos filmes passivos nas condições experimentais, nos intervalos de potenciais a partir do OCP até aproximadamente 960 mV_(ECS). Nesse intervalo, verifica-se que o aço S32760 apresenta ligeira superioridade dos filmes passivos em relação aos do aço S31803, sugerindo que esse comportamento está vinculado à presença, concentração e distribuição dos elementos químicos no aço S32760. Em potenciais próximos de 600 mV_(ECS) para a Figura 4 (a) e (b) as curvas apresentam mudanças no comportamento caracterizando possível surgimento de pite. Em conformidade com esse resultado, estudos realizados em aços inoxidáveis duplex 2205 detectaram pite na fase austenita a potencial de 450 mV_(ECS). No entanto, para o aço S32760 depreende-se que o pite ocorra na fase ferrítica, pois ela apresenta o menor valor de PREN nesse aço. O mesmo comportamento foi apresentado na Figura 5 (a) e (b) em potencial menor 450 mV, caracterizando a interferência do aumento da concentração de NaCl na resistência do filme passivo.

Para sobrepotenciais próximos de 830 mV_(ECS) a densidade de corrente tem ligeiro aumento e, logo em seguida, em potenciais superiores ocorre repassivação, esse fenômeno pode ser verificado por um maior aumento na densidade de corrente para as soluções saturadas em CO₂. O referido comportamento sugere um empobrecimento dos elementos responsáveis pela repassivação dos filmes passivos, resultados semelhantes aos encontrados no estudo realizado por Magnabosco³⁷ com aço inoxidável UNS S3180 no qual o autor constatou que as regiões das curvas de polarização, que apresentam valores máximos para as densidades de corrente anódica, têm vínculo direto com a presença na microestrutura do material da fase ferrítica empobrecida em cromo.

Os dados apresentados nas Tabelas 4 e 5 relativos aos ensaios de polarização anódica mostram valores de domínio de passivação para os aços em intervalos do OCP até potenciais superiores a 1000 mV_(ECS), sugerindo que nesses intervalos os materiais apresentam filmes passivos e resistentes nas condições estudadas, resultados semelhantes foram encontrados em trabalhos com aços inoxidáveis SAF2205 e SAF2507 em solução de NaCl.^{10,38}

Tabela 4. Valores médios e seus respectivos desvios-padrão dos parâmetros obtidos nos ensaios polarização potenciodinâmica anódica em solução NaCl 3,5% nos aços S31803 e S32760 para 3 medições

| Material | Solução aerada | | | | Solução saturada com CO ₂ | | | |
|----------|------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------|
| | pH | OCP (mV) (ECS) | E _{píte} (mV) (ECS) | E _{píte} - OCP (mV) | pH | OCP (mV) (ECS) | E _{píte} (mV) (ECS) | E _{píte} - OCP (mV) |
| S31803 | 6,8 ± 0,1 | -162 ± 9 | 1068 ± 8 | 1230 ± 6 | 4,1 ± 0,2 | -269 ± 8 | 1059 ± 12 | 1328 ± 10 |
| S32760 | 6,7 ± 0,2 ^b | -164 ± 10 | 1063 ± 3 | 1227 ± 7 | 4,0 ± 0,2 | -299 ± 9 | 1005 ± 6 | 1304 ± 8 |

Tabela 5. Valores médios e seus respectivos desvios-padrão dos parâmetros obtidos nos ensaios polarização potenciodinâmica anódica em solução NaCl 7,0% nos aços S31803 e S32760 para 3 medições

| Material | Solução aerada | | | | Solução saturada com CO ₂ | | | |
|----------|----------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-------------------|---------------------------------|------------------------------|
| | pH | OCP (mV) (ECS) | E _{píte} (mV) (ECS) | E _{píte} - OCP (mV) | pH | OCP (mV) (ECS) | E _{píte} (mV) (ECS) | E _{píte} - OCP (mV) |
| S31803 | 6,6 ± 0,2 | -168 ± 7 | 1035 ± 6 | 1203 ± 5 | 4,1 ± 0,2 | -287 ± 13 | 1038 ± 3 | 1325 ± 9 |
| S32760 | 6,7 ± 0,2 | -169 ± 12 | 1014 ± 4 | 1183 ± 10 | 4,0 ± 0,1 | -306 ± 14 | 1013 ± 4 | 1319 ± 11 |

Mediante análise das Tabelas 4 e 5, pode-se observar valores ligeiramente superiores para os potenciais de pite (E_{píte}) e domínios de passivação (E_{píte} - OCP) em todas as condições de ensaio para o aço S31803. Por outro lado verifica-se que o S32760 tem valores inferiores para essas grandezas, em função da queda da resistência apresentada pelo filme passivo a partir do potencial de 960 mV. Como o aço S32760 possui porcentagens superiores dos elementos Cr, Mo, Ni e N, bem como a ausência de fases deletérias, que são fatores que, a princípio, promoveriam melhores resultados na resistência a corrosão por pite em comparação com o aço S31830, porém de acordo com os resultados apresentados nas condições estudadas, esse aço demonstra menor desempenho do filme passivo que

pode ser associado ao aumento da fração volumétrica apresentada pela fase ferrita, conforme apresentado na Tabela 2; pois, de acordo com a literatura a redução da resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis super duplex está associada ao aumento da fração volumétrica da ferrita, que apresenta maior diluição dos elementos cromo, molibdênio e menor do nitrogênio na microestrutura, favorecendo a nucleação de pites nesse microconstituente, o que o torna mais vulnerável ao ataque das espécies químicas contidas na solução.^{31, 39, 40}

3.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios por EIE foram utilizados para investigar a interface eletrodo-eletrólito. Os resultados dos ensaios, obtidos na condição de potencial de circuito aberto (OCP), em soluções 3,5 e 7,0% aeradas e saturadas com CO₂ são representados nos diagramas das Figuras 6, 7, 8 e 9. Os diagramas de Nyquist representados pelas letras (a) nas figuras mencionadas mostram que os arcos capacitivos do aço S32760 comportam-se de maneira ligeiramente superior em relação ao S31803.

Os diagramas de Bode módulo apresentados pelas letras (b) das referidas figuras demonstram comportamento característico de materiais que possuem filmes passivos resistentes em regiões de baixas frequências para os dois aços, com ligeiro destaque para o aço S32760, sugerindo que nessas condições os filmes passivos apresentam boa resistência às espécies contidas na solução.

No intervalo de médias frequências de 10 Hz e 1000 Hz o aço S31803 apresenta valores superiores para o módulo de impedância.

Para frequências superiores a 1000 kHz o módulo de impedância apresenta redução para ambos os aços, caracterizando comportamento de sistema que apresenta somente resistência do eletrólito e a redução nos módulos de impedância dos filmes passivos.

Os diagramas de Bode ângulo de fase, representadas pelas letras (c) das Figuras, mostram na faixa de frequências entre os ângulos -65° a -80° que as curvas possuem formato característico dos aços, sugerindo que estão passivados e com boa resistência à corrosão. Em altas frequências (1×10^5 Hz) o ângulo de fase tem valores de aproximadamente -10° , nessa condição observa-se que os filmes possuem impedância capacitiva inversamente proporcional à frequência aplicada, sugerindo diminuição-redução do comportamento capacitivo do filme passivo.

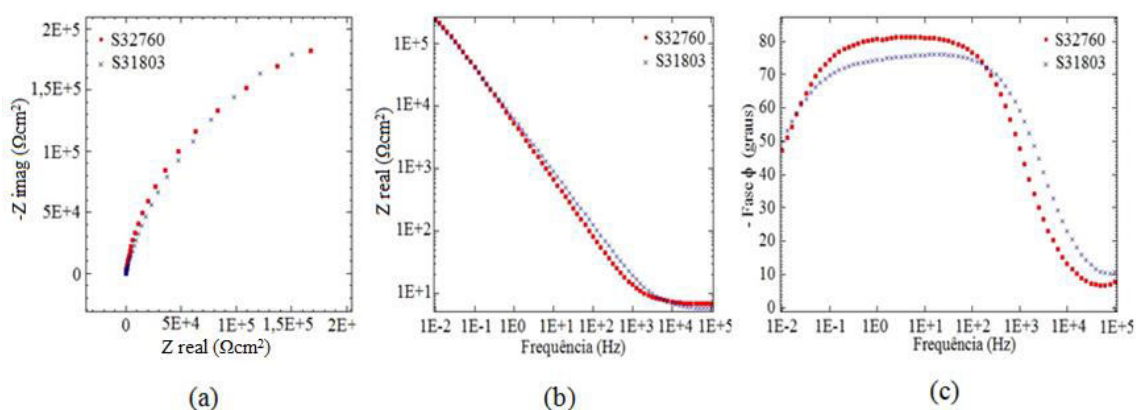


Figura 6. Diagramas de impedância na forma (a) de Nyquist, (b) Bode módulo e (c) Bode fase, para os aços S31803 e S32760 em solução de NaCl 3,5% naturalmente aerada

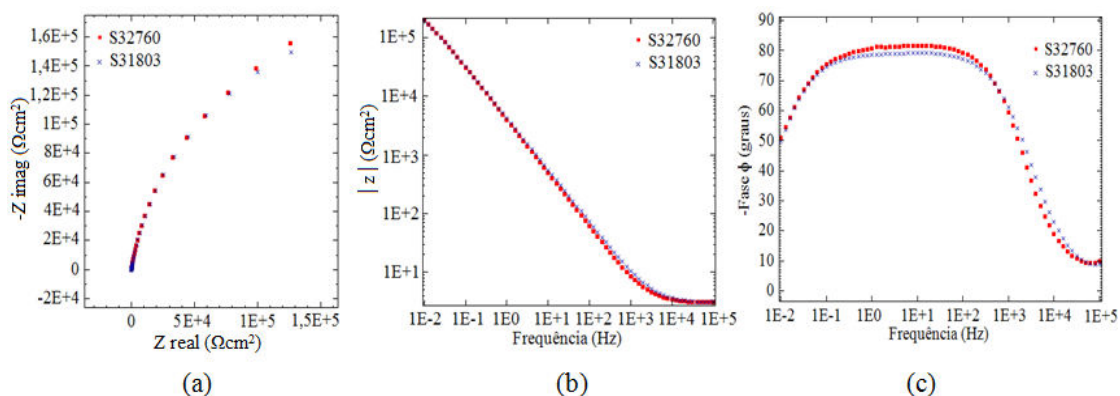


Figura 7. Diagramas de impedância na forma (a) de Nyquist, (b) Bode módulo e (c) Bode fase, para os aços S31803 e S32760 em solução de NaCl 3,5% saturada com CO₂

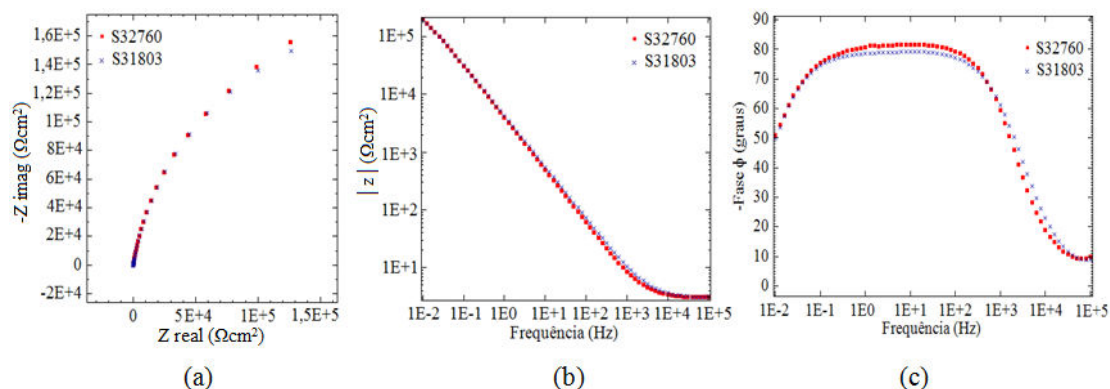


Figura 8. Diagramas de impedância na forma (a) de Nyquist, (b) Bode módulo e (c) Bode fase, para os aços S31803 e S32760 em solução de NaCl 7,0% naturalmente aerada

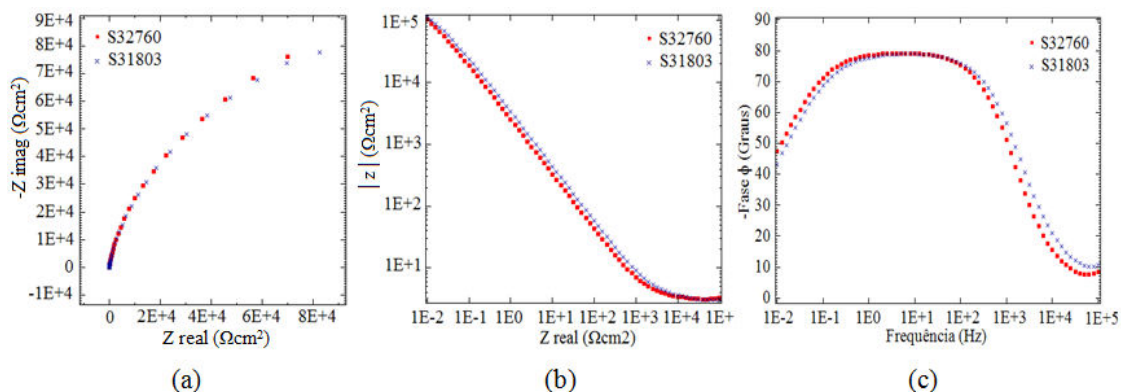


Figura 9. Diagramas de impedância na forma (a) de Nyquist, (b) Bode módulo e (c) Bode fase, para os aços S31803 e S32760 em solução de NaCl 7,0% saturada com CO₂

Os resultados apresentados pelos intervalos de impedâncias, esse diagramas de Nyquist nas Figuras 6(a), 7(a), 8(a) e 9(a), mostram semicírculos com formas interfacial e alta estabilidade dos filmes equivalentes para os aços passivos com características capacitivas.^{41- 43}

Os diagramas de impedância eletroquímica na forma de Bode módulo mostram que nas regiões de alta frequência (1 kHz a 100 kHz) o módulo de Z é praticamente constante e nos diagramas de Bode ângulo de fase φ os valores do ângulo de fase encontra-se próximo de zero, esse comportamento representa as características resistivas das soluções. Mediante análises dos diagramas de Bode módulo, verifica-se uma faixa de frequência entre 10^2 Hz e 10^{-1} Hz com ângulos entre -70° a -82° , no formato de um platô, caracterizando comportamento de material passivo; ⁴⁴ ainda nesses mesmos gráficos pode-se observar duas regiões denominadas "ombros", a primeira está localizada em médias frequências entre 100 Hz e 1000 Hz e a segunda é encontrada nos intervalos de baixas frequências entre 1 Hz e 0,1 Hz. Essas regiões são os intervalos de frequência onde as constantes de tempo sobrepostas às curvas se destacam. A identificação dessas de acordo com a literatura é característica de materiais passivos que apresentam as camadas interna compacta e a externa porosa, ^{43, 45} e que em aços inoxidáveis são formadas respectivamente de óxidos de cromo e ferro e de hidróxidos ferro e cromo. ⁴⁶

Os resultados apresentados nas Figuras 6, 7, 8 e 9 mostram que os aços têm comportamentos equivalentes, isto é, boa resistência à corrosão por pite em todas as condições de ensaio (OCP), demonstrando que os aumentos das concentrações de cloretos e as saturações das soluções não foram suficientes para causar danos significativos nos filmes passivos, de acordo com a literatura os expressivos valores de impedância encontrados nos aços super duplex, estão relacionados às altas quantidades de óxido de cromo nos filmes. ⁴⁷

As pequenas variações que demonstraram melhor desempenho do filme passivo do aço S32760 em alguns intervalos de médias a baixas frequências não foram suficientes para determinar superioridade das camadas dos filmes em termos de resistência à corrosão por pite.

3.8. Microscopia eletroquímica de varredura (SECM)

As imagens de varredura obtidas através do SECM, mostradas nas Figuras 10 e 11, representam o comportamento superficial dos substratos nos potenciais de circuito aberto de $-165 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ e $-290 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em soluções aeradas e saturadas de CO_2 , com aplicação do potencial de 600 mV no microeletrodo de platina.

As Figuras 10 e 11 mostram as imagens tridimensionais com distintas morfologias e regiões com diferentes atividades de corrente. As imagens topográficas revelam uma série de picos que projetam de pequenas regiões anódicas dos substratos caracterizando-as como precursoras de pite. ^{28,29,48} Esse comportamento representa flutuações dos pites metaestáveis que surgem nos aços. ^{29,49} Os picos representam áreas de maior susceptibilidade, sugerindo a presença de heterogeneidades na camada externa (porosa) do filme passivo. Nessas regiões ocorre a oxidação do ferro produzindo Fe^{2+} que posteriormente é oxidado no microeletrodo de platina para Fe^{3+} e permanecerá dissolvido nas soluções. ²⁸⁻⁵⁰ Nas referidas figuras pode-se constatar maior atividade nos filmes passivos do aço S31803, principalmente nas condições saturadas com CO_2 , que apresentam regiões com intensidades de correntes mais elevadas, esse comportamento de acordo com Ambrish *et al.* ⁵¹ está associado a acidificação da solução devido a presença de CO_2 que torna a superfície do metal mais positiva e como consequência maior adsorção dos íons Cl^- na mesma. Nas condições experimentais, o filme passivo do aço S32760 demonstra melhores qualidades protetivas por possuir regiões com menores intensidades de corrente, indicativas de precursores de pites, sugerindo que o desempenho está vinculado à composição química e às fases presentes.

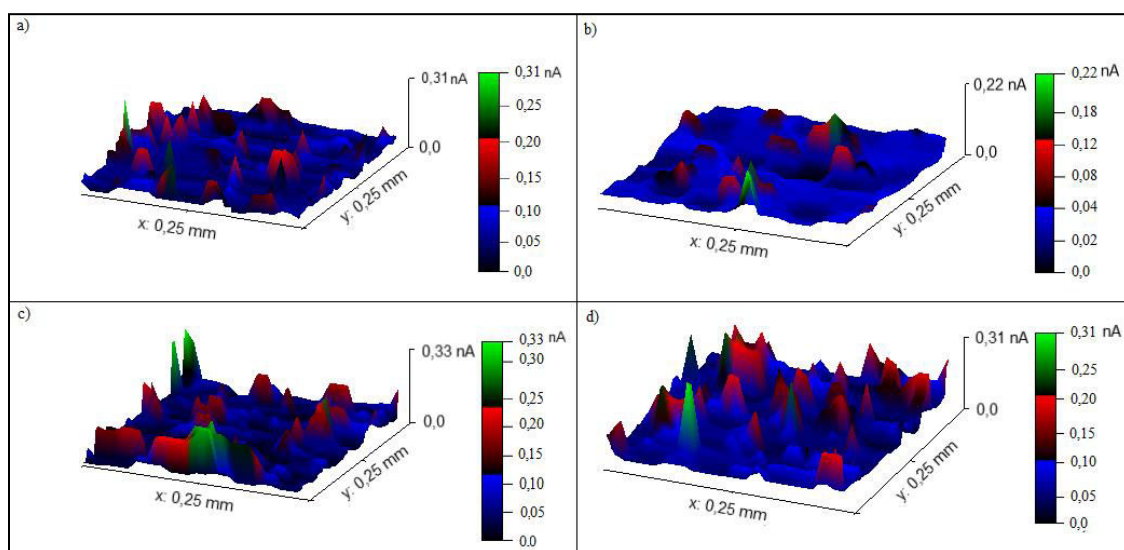


Figura 10. Imagens obtidas por SECM das superfícies dos aços imersas em solução de NaCl 3,5%, nos potenciais de circuito aberto: aerada ($E = -165 \text{ mV}_{(ECS)}$) e saturadas com CO_2 ($E = -290 \text{ mV}_{(ECS)}$), em velocidade de varredura de $50 \mu\text{m s}^{-1}$ com microeletrodos de Pt, $r = 10 \mu\text{m}$: a) aço S31803 solução aerada; b) aço S32760 em solução aerada; c) aço S31803 em solução saturada com CO_2 e d) aço S32760 em solução saturada com CO_2

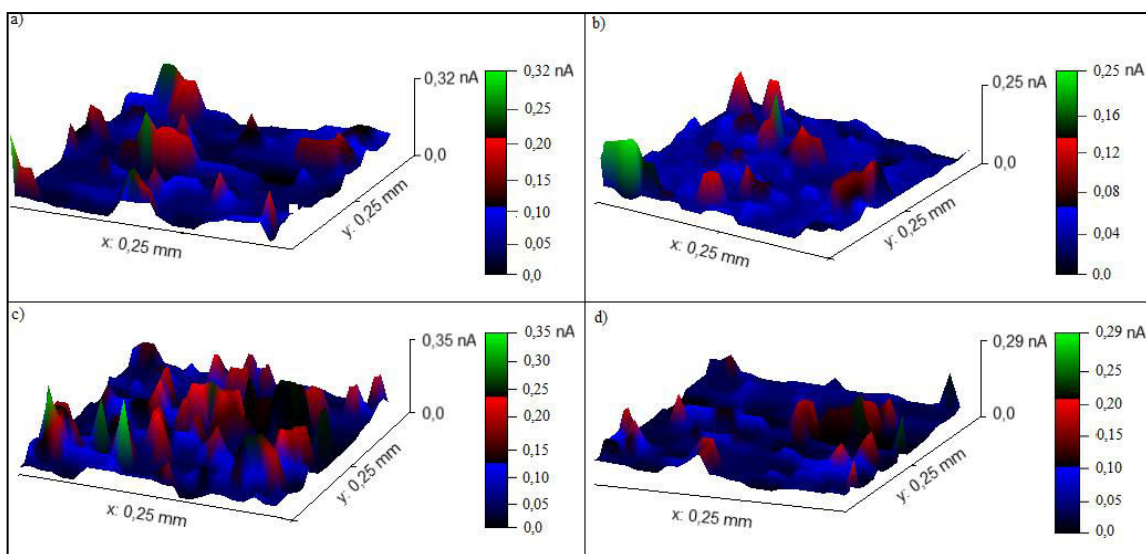


Figura 11. Imagens obtidas por SECM da superfície dos aços imersas em solução de NaCl 7,0%, nos potenciais de circuito aberto: aerada ($E = -165 \text{ mV}_{(ECS)}$) e saturadas com CO_2 ($E = -290 \text{ mV}_{(ECS)}$), em velocidade de varredura de $50 \mu\text{m s}^{-1}$ com microeletrodos de Pt, $r = 10 \mu\text{m}$: a) aço S31803 solução aerada; b) aço S32760 em solução aerada; c) aço S31803 em solução saturada com CO_2 e d) aço S32760 em solução saturada com CO_2

3.9. Morfologia do pite

Na determinação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, é utilizado

frequentemente o valor do PREN (número equivalente de resistência à corrosão). Em função dos elementos químicos estarem distribuídos em proporções diferentes nas fases ferrita e austenita nos aços S31803 e

S32760, torna-se necessário determinar o valor do PREN para cada fase, com a finalidade de verificar a resistência à corrosão por pite, pois na fase com menor valor

ocorrerá o início do processo de corrosivo.^{33,51} A seguir é apresentada a fórmula empírica largamente utilizada no cálculo do PREN.^{3,12,31,32,47}

$$PREN = Cr + 3,3Mo + 16 N$$

Equação 1

Os valores das porcentagens em peso dos elementos cromo e molibdênio foram obtidos através de cinco medidas realizadas nas fases ferrita e austenita dos aços S31803 e S32760 pela técnica de EDS. Devido às limitações quantitativas da técnica não foi possível determinar o nitrogênio. De acordo com a literatura, os valores em torno de 0,05% de saturação de nitrogênio foram assumidos para a fase ferrita e o restante para a austenita.^{25,32}

Os valores PREN determinados para as fases do aço S31803 são mostrados na Tabela 6. Verifica-se que as fases ferrita e austenita apresentam valores de PREN em proporções aproximadamente iguais, e isso pode estar associado a uma distribuição eficiente do cromo e molibdênio na ferrita e de níquel e nitrogênio na austenita.³ Esse fator de homogeneidade dos elementos químicos presente nas fases foi comprovado através do bom desempenho eletroquímico do aço S31803 nos experimentos ensaios de polarização anódica e impedância eletroquímica onde o aço apresentou alta resistência à corrosão por pite para todas as condições estudadas.

Os resultados do PREN determinados para as fases do aço S32760 são mostrados na

Tabela 7. A partir dos resultados, verifica-se que os elementos cromo, molibdênio e nitrogênio exercem importante função na resistência à corrosão desse material. A fase ferrita é enriquecida com Cr e Mo, por outro lado os elementos Ni e N são concentrados na fase austenítica dos aços super duplex.¹¹ Os valores encontrados para PREN das fases ferrita e austenita são característicos do material que foi tratado a uma temperatura de solubilização, que resulta no aumento da fração volumétrica da ferrita, fator que pode ter contribuído para a ligeira diminuição da resistência à corrosão por pite nos potenciais mais elevados. Esse comportamento foi observado nas curvas de polarização anódica, Figuras 4 e 5, que em potenciais superiores a 960 mV o aço S32760 passa a ter um desempenho ligeiramente inferior ao do aço S31803, que resulta em menores valores para o potencial de pite e um menor domínio de passivação. Esses resultados, estão de acordo com estudos realizados em aços inoxidáveis super duplex, onde se observa que dependendo da temperatura de solubilização que o material for submetido altera as frações volumétricas das fases e consequentemente o valor do PREN.^{11,25,39}

Tabela 6. Valores médios e seus respectivos desvios-padrão da composição química (% peso) para as fases presentes no aço S31803 obtidos em 5 medidas e os respectivos cálculos de PREN

| Fases | Cr (%p) | Mo (%p) | N | PREN |
|-----------|--------------|-------------|------|-------|
| Ferrita | 24,25 ± 0,09 | 3,8 ± 0,04 | 0,05 | 37,59 |
| Austenita | 21,39 ± 0,17 | 2,23 ± 0,08 | 0,35 | 34,65 |

Tabela 7. Valores médios e seus respectivos desvios padrão da composição química (% peso) para as fases presentes no aço S32760 obtidos em 5 medidas e os respectivos cálculos de PREN

| Fases | Cr (%p) | Mo (%p) | N | PREN |
|-----------|--------------|-------------|------|-------|
| Ferrita | 25,47 ± 0,09 | 4,42 ± 0,45 | 0,05 | 40,86 |
| Austenita | 24,28 ± 0,17 | 3,04 ± 0,10 | 0,51 | 42,47 |

As Figuras 12 e 13 apresentam os pites nucleados nas fases dos aços S31803 e S32760 após os ensaios de polarização. As Figuras 12(a), (b), (c) e (d) mostram que os pites ocorreram preferencialmente nas fases austenita para todas as condições de estudo, isso está de acordo com o menor valor de resistência equivalente a pite (PREN) apresentado pela fase austenita.

Comportamento semelhante a esse foram encontrados em estudo de aço inoxidável duplex 2205.^{13, 31} As Figuras 13 (a), (b), (c) e (d) revelam as ocorrências dos pites nas fases ferríticas, isso está de acordo com o menor valor de PREN apresentado e ainda pode ter sido influenciado pela dispersão de cromo e molibdênio nessa fase devido o aumento da fração volumétrica apresentada.³⁹

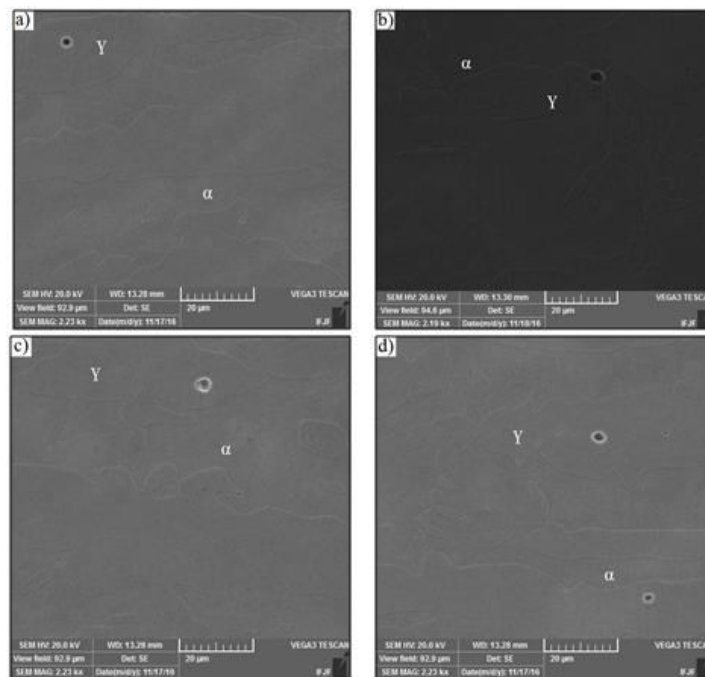


Figura 12. Morfologias de pite nas fases ferrita (α) e austenita (γ) obtidas por MEV na superfície do aço S31803 após o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica: a) solução NaCl 3,5% aerada; b) solução NaCl 3,5% saturada com CO₂; c) solução de NaCl 7,0% aerada e d) solução de NaCl 7,0% saturada com CO₂

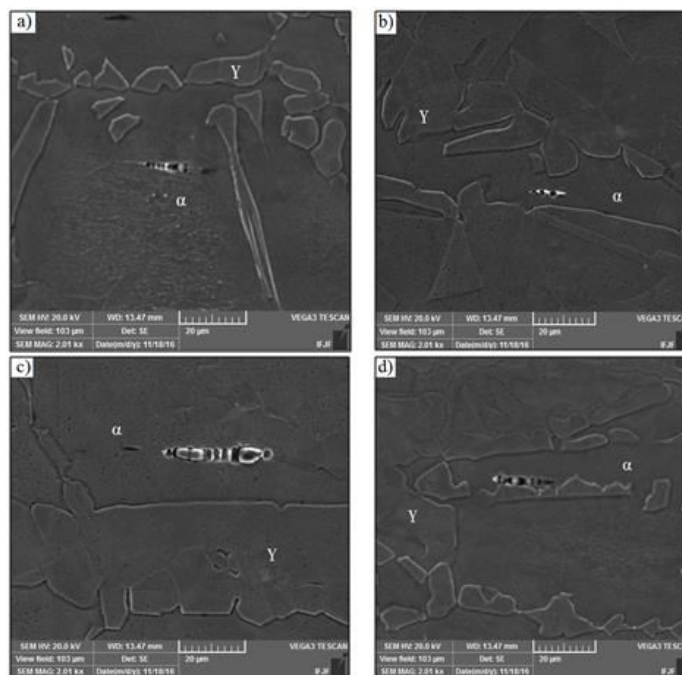


Figura 13. Morfologias de pite nas fases ferrita (α) e austenita (Y) obtidas por MEV na superfície do aço S32760 após o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica: a) solução NaCl 3,5% aerada; b) solução NaCl 3,5% saturada com CO₂; c) solução de NaCl 7,0% aerada e d) solução de NaCl 7,0% saturada com CO₂

4. Conclusões

1- Os aços S31803 e S32760 possuem boa resistência à corrosão por pite, essas características foram verificadas nos resultados obtidos através das curvas de polarização anódicas, espectroscopia de impedância eletroquímica e SECM.

2- De acordo com o ensaio de polarização, o aço S31803 apresentou maiores domínios de passivação e elevados potenciais de pite, esses fatores sugerem desempenho ligeiramente superior desse material em relação ao aço S32760.

3- Em conformidade com os resultados obtidos por EIE e SECM, verificou-se melhor capacidade protetiva dos filmes passivos do aço S32760 na condição de OCP, pois esse possui uma quantidade de precursores de pite menor e arco capacitivo ligeiramente maior.

4- Nos aços analisados, verificou-se que as

fases ferrítica e austenítica que possuem o menor valor de PREN são as regiões precursoras e formadoras de núcleos estáveis de pites.

Referências Bibliográficas

- ¹ Jinlong, L. V.; Tongxiang, L.; Chen W.; Ting, G. Influence of sensitization on passive films in AISI 2205 duplex stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, 658, 657. [CrossRef]
- ² Jun-Seob, L.; Koji, F.; Takayuki N.; Yasuchika H.; Yong-Soo, P. Corrosion behaviour of ferrite and austenite phases on super duplex stainless steel in a modified green-death solution. *Corrosion Science* **2014**, 89, 111. [CrossRef]
- ³ Zhang Z.; Wang Z.; Jiang Y.; Tan H.; Han D.; Guo Y. Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex

- stainless steel welds. *Corrosion Science* **2012**, *62*, 42. [CrossRef]
- ⁴ Mohammed, A. M.; Kulkarni, A. S.; Sathiya, P.; Sunkulp, G. The impact of heat input on the strength, toughness, microhardness microstructure and corrosion aspects of friction welded duplex stainless steel joints. *Journal of Manufacturing Processes* **2015**, *18*, 92. [CrossRef]
- ⁵ García-Rentería, M. A.; López-Morelos, V. H.; García-Hernández, R.; Dzib-Pérez L.; García-Ochoa, E. M.; González-Sánchez, J. 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* **2014**, *321*, 252. [CrossRef]
- ⁶ De Lacerda, J. C.; Cândido, L. C.; Godefroid, L.B. Effect of volume fraction of phases and precipitates on the mechanical behavior of UNS S31803 duplex stainless steel. *International Journal of Fatigue* **2015**, *74*, 81. [CrossRef]
- ⁷ Ziyang, Z.; Hui, Z.; Huizhen, Z.; Zhishui, Y.; Jun H.; Liang, H.; Jing, L. . Effect of isothermal aging on the pitting corrosion resistance of UNS S82441 duplex stainless steel based on electrochemical detection. *Corrosion Science* **2015**, *93*, 120. [CrossRef]
- ⁸ Knyazeva, M.; Pohl, L. Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure, Metallography, Microstructure and Analysis. *Metallography, Microstructure, and Analysis* **2013**, *2*, 113. [CrossRef]
- ⁹ Lo, K. H.; Shek, C. H.; Lai, J. K. L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R* **2009**, *65*, 39. [CrossRef]
- ¹⁰ Eghbali, F.; Moayed, M. H.; Davoodi, A.; Ebrahimi, N. Critical pitting temperature (CPT) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1 M NaCl at various molybdate concentrations. *Corrosion Science* **2011**, *53*, 513. [CrossRef]
- ¹¹ Heon-Young, H.; Min-Ho, J.; Tae-Ho, L.; Joonoh, M. Understanding the relation between phase fraction and pitting corrosion resistance of UNS S32750 stainless steel. *Materials Characterization* **2015**, *106*, 338. [CrossRef]
- ¹² Eleonora, B.; ULF, K.; Christofer, L.; Jinshan, P. Study of corrosion behavior of a 22% Cr duplex stainless steel: Influence of nano-sized chromium nitrides and exposure temperature. *Electrochimica Acta* **2013**, *113*, 280. [CrossRef]
- ¹³ Sadeghian, M.; Shamanian, M.; Shafye, I. A. Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of dissimilar joints between super duplex stainless steel and high strength low alloy steel. *Materials and Design* **2014**, *60*, 678. [CrossRef]
- ¹⁴ Vahid, A. H.; Sten, W.; Kjell, H.; Leif, K. Nitrogen loss and effects on microstructure in multipass TIG welding of a super duplex stainless steel. *Materials and Design* **2016**, *98*, 88. [CrossRef]
- ¹⁵ Ihsan-Ul-Haq, T.; Park, J. H.; Hyuk, S. K. Development of high Mn–N duplex stainless steel for automobile structural components. *Corrosion Science* **2008**, *50*, 404. [CrossRef]
- ¹⁶ Krupp, U.; Söker, M.; Giertler, A.; Dönges, B.; Christ H.-J.; Wackermann, K. ; Boll, T.; Thuvander, M. ; Marinell, M. C. I. The potential of spinodal ferrite decomposition for increasing the very high cycle fatigue strength of duplex stainless steel. *International Journal of Fatigue* **2016**, *93*, 363. [CrossRef]
- ¹⁷ Camerini, C.; Sacramento, R.; Areiza, M. C.; Rocha A.; Santos, R.; Rebello, J. M.; Pereira G. Eddy current techniques for super duplex stainless steel characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, *388*, 96. [CrossRef]
- ¹⁸ Linter, B. R.; Burstein, G. T. Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions. *Corrosion. Science* **1999**, *41*, 117. [CrossRef]
- ¹⁹ Laura, L. M.; Stuart, I. B.; Rolf, G. L. J. W.; Maneesha, P. G. A. H.; Kaksonen, K. H. Effect of oxygen and biofilms on crevice corrosion of UNS S31803 and UNS N08825 in natural seawater. *Corrosion Science* **2013**, *67*, 242. [CrossRef]
- ²⁰ Silverstein, R.; Eliezer, D. Hydrogen trapping mechanism of different duplex

stainless steels alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *644*, 280. [CrossRef]

²¹ Lian, H.; Yan-Jun, G.; Xia-Yu, W.; Yi-Min, J.; Jin, L. Effect of Solution Annealing Temperature on Pitting Behavior of Duplex Stainless Steel 2204 in Chloride Solutions. *Journal of Iron and Steel Research, International* **2016**, *23*, 357. [CrossRef]

²² Alfred, R. A.; Udoka, O.; Neill, C. R. Effect of ageing on phase evolution and mechanical properties of a high tungsten super-duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* **2012**, *535*, 281. [CrossRef]

²³ Lihua, Z.; Yiming, J.; Bo D.; Wei, Z.; Juliang, X.; Jin L. Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean 22 Cr stainless steel. *Materials Characterization* **2009**, *60*, 1522. [CrossRef]

²⁴ Soon-Tae, K.; In-Sung, L.; Jin-Seungkima; Seok-Hwan, J.; Yong-Soo, P.; Kwang-Tae, K.; Young-Sub, K. Investigation of the localized corrosion associated with phase transformation of tube-to-tube sheet welds of hyper 22 Cr stainless steel in acidified chloride environments, *Corrosion Science* **2012**, *64*, 164. [CrossRef]

²⁵ Yanjun, G.; Tianyi, S.; Jincheng, H.; Yiming, J.; Laizhu, J.; Jin, L. . Microstructure evolution and pitting corrosion resistance of the Gleeble-simulated heat-affected zone of a newly developed lean duplex stainless steel 2002. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *658*, 1031. [CrossRef]

²⁶ Carvalho, D. S.; Joia, C. J. B., Mattos, O. R. Corrosion rate of iron-chromium alloys in CO₂ medium. *Corrosion Science* **2005**, *47*, 2974. [CrossRef]

²⁷ Hosni, M. E. Influence of temperature on the pitting corrosion behavior of AISI 316L in chloride - CO₂ (sat.) solutions. *Materials and Design* **2014**, *59*, 339. [CrossRef]

²⁸ Luo, H.; Li .X. G.; Dong, C. F.; Xiao K. Effect of solution treatment on pitting behavior of 2205 duplex stainless steel, King Saud University, Arabian Journal of Chemistry, **2017**, *10*, 90. [CrossRef]

²⁹ Yin, Y.; Niu, L.; Lu, M.; Guo, W.; Chen, S. In situ characterization of localized corrosion of stainless steel by scanning electrochemical microscope. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 9199. [CrossRef]

³⁰ García-Rentería, M. A.; López-Morelosb, V. H.; González-Sánchezc, J.; García-Hernándezb, R.; Dzib-Pérezc, L.; Curiel-López, F.F. Effect of electromagnetic interaction during fusion welding of AISI 2205 duplex stainless steel on the corrosion resistance . *Applied Surface Science* **2017**, *396*, 1187. [CrossRef]

³¹ Bo D.; Yiming, J.; Jia, G.; Cheng, Z.; Juan, G.; Jin, L. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 5220. [CrossRef]

³² Garfias-Mesias, L. F.; Sykes, J. M.; Tuck, C. D. S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. *Corrosion Science* **1996**, *38*, 1319. [CrossRef]

³³ Ribeiro, F. A.; Henrique, S. Modificações da composição química do aço inoxidável duplex vazado 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu para melhoria da resistência à corrosão por picadas. *Ciência & Tecnologia dos Materiais* **2009**, *21*, 68. [Link]

³⁴ Shaoning, G.; Junsheng, S.; Lingyu, G.; Hongquan, W. Evolution of microstructure and corrosion behavior in 2205 duplex stainless steel GTA-welding joint. *Journal of Manufacturing Processes* **2015**, *19*, 32. [CrossRef]

³⁵ Hanninen, H.; Romu, J.; Ilola, R.; Tervo, J.; Laitinen, A. Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties. *Journal of Materials Processing Technology* **2001**, *117*, 424. [CrossRef]

³⁶ Szklarska-Smialowska, Z.; *Pitting and crevice corrosion. NACE International*, Houston TX, USA, 2005. [Link]

³⁷ Magnabosco, R.; *Tese de Doutorado*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001. [Link]

³⁸ Senatore, M.; Finzetto, L.; Perea, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. *R. Esc. Minas, Ouro Preto* **2007**, *60*, 175. [CrossRef]

³⁹ Hua, T.; Yiming, J.; Bo, D.; Tao, S.; Juliang, X.; Jin, L. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. *Materials Characterization* **2009**, *60*, 1049. [CrossRef]

- ⁴⁰ Gholami, M.; Hoseinpoor, M.; Moayed, M. H. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. *Corrosion Science* **2015**, *94*, 156. [CrossRef]
- ⁴¹ Hong, L.; Huaizhi, S.; Chaofang, D.; Kui, X.; Xiaogang, L. Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment. *Construction and Building Materials* **2015**, *96*, 502. [CrossRef]
- ⁴² 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]
- ⁴³ Valero, V. C.; Igual, M. A. Study of the adsorption process of bovine serum albumin on passivated surfaces of CoCrMo biomedical alloy. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 8445. [CrossRef]
- ⁴⁴ Pieretti, E. F.; Costa, I. Surface characterisation of ASTM F139 stainless steel marked by laser and mechanical techniques, *Electrochimica Acta* **2013**, *114*, 838. [CrossRef]
- ⁴⁵ Shaily, M. B.; Sukumar, K.; Rahul, B.; Brajendra, M.; Subrata, C.; J. Electrochemical Study of Diffusion Bonded Joints between Micro-duplex Stainless Steel and Ti6Al4V Alloy *Journal of Materials Science & Technology* **2014**, *30*, 163. [CrossRef]
- ⁴⁶ Sánchez-Tovar, R.; Leiva-García, R.; García-Antón, J. Characterization of thermal oxide films formed on a duplex stainless steel by means of confocal-Raman microscopy and electrochemical techniques. *Thin Solid Films* **2015**, *576*, 1. [CrossRef]
- ⁴⁷ Elki, C. S.; Sérgio, M. R.; João, M. D. A. R. . Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel. *Materials Characterization* **2010**, *61*, 240. [CrossRef]
- ⁴⁸ González-García, Y.; Burstein, G.T.; Gonzalez, S.; Souto, R. M. Imaging metastable pits on austenitic stainless steel in situ at the open-circuit corrosion potential. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6*, 637. [CrossRef]
- ⁴⁹ Rhode, S.; Kain, V.; Raja, V. S., Abraham, G. J. Factors affecting corrosion behavior of inclusion containing stainless steels: A scanning electrochemical microscopic study, *Materials Characterization* **2013**, *77*, 109. [CrossRef]
- ⁵⁰ Izquierdo, J.; Martín-Ruiz, L.; Fernández-Pérez, B. M.; Rodríguez-Raposo, R.; Santana J. J.; Souto, R. M. Scanning microelectrochemical characterization of the effect of polarization on the localized corrosion of 304 stainless steel in chloride solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *728*, 148. [CrossRef]
- ⁵¹ Ambrish, S.; Yuanhua, L.; Obot, I. B.; Eno, E. E.; Ansarif, K. R.; Quraish, M. A. Corrosion mitigation of J55 steel in 3.5% NaCl solution by a macrocyclic inhibitor, *Applied Surface Science*, **2015**, *356*, 341. [CrossRef]
- ⁵² Deng, B.; Jiang, Y. M.; Gao, J.; Li, J. Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a super duplex stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *493*, 461. [CrossRef]