

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ÁREA DE CONTATO ENTRE ELETRÓLITO-SOLUÇÃO NA DETECÇÃO DE FASE SIGMA EM AÇO INOXIDÁVEL VIA VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR

Elan Gabriel Forteski, elangabriel@ufpr.br¹
Carolina Mocelin Gomes Pires, carolinamocelin@ufpr.br¹
Haroldo Araújo Ponte, hponte@ufpr.br¹
Maria José Jeronimo de Santana Ponte, mponte@ufpr.br¹

¹Universidade Federal do Paraná, Avenida Cel. Francisco H. dos Santos, 100, Cep: 81.531-990, Caixa Postal 19.011, Jardim das Américas, Curitiba, Paraná, Brasil.

Resumo: Os aços inoxidáveis duplex são amplamente utilizados devido às boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Estas características são resultantes do equilíbrio microestrutural entre proporções equivalentes dos grãos das fases ferrita e austenita. No entanto, esses aços também são passíveis de fragilização microestrutural relacionada a processos termomecânicos que resultam na transformação e no desequilíbrio entre as fases. Esses fatores podem levar ao surgimento de fases intermetálicas prejudiciais, tais como as fases sigma e chi, as quais promovem a redução de propriedades mecânicas, como tenacidade e resistência à corrosão. Dentre os ensaios não destrutivos utilizados para mensurar as concentrações dessas fases deletérias, a voltametria de varredura linear é uma técnica capaz de detectar até 0,2% de fase sigma por unidade de área. Com o objetivo de analisar o efeito da variação dos limites de detecção desse método em função da redução da área do eletrodo, no presente trabalho foram realizados ensaios de voltametria de varredura linear empregando diferentes áreas de contato entre o eletrólito suporte e as amostras (eletrodo de trabalho). As amostras utilizadas eram de aço inoxidável duplex UNS-S31803 e as áreas de exposição na interface eletrodo-solução foram de 0,3318 mm², de 0,5027 mm² e de 0,7854 mm². As voltametrias foram conduzidas utilizando soluções de hidróxido de potássio (eletrólito suporte) na concentração de 4 mol L⁻¹, empregando a velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹. Os resultados referentes às correntes de pico e de densidade de carga, correlacionados à reação da fase sigma, mostraram que as curvas voltamétricas apresentaram melhores definições no experimento com a menor área de exposição eletrodo-solução. Esse aumento da sensibilidade obtido pela alteração dos parâmetros da célula eletroquímica, dada pela área do eletrodo, resultou no aumento da capacidade de detecção de teores de fase sigma de até 0,04% na superfície da amostra.

Palavras-chave: parâmetros eletroquímicos, sensibilidade eletroquímicas, fase deletéria, técnicas de detecção.

1. INTRODUÇÃO

As ligas que compõem os aços inoxidáveis duplex (duplex Stainless Steel – DSS) podem ser confeccionadas com diferentes composições com o objetivo de obter diferentes arranjos microestruturais, e conferir melhores propriedades ao material. Em alguns casos, o aço passa por processos químicos e termomecânicos, para promover a transferência de elementos, tais como cromo (Cr) e molibdênio (Mo) dentro da microestrutura do DSS (Alvarez-Armas, 2008). Os DSS são aços que possuem frações equivalentes das fases austenita (γ) e ferrita (α) em sua microestrutura. Essa característica confere ao material boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão (Haskel et al., 2019).

Embora os DSS apresentem boas propriedades mecânicas, esses aços estão suscetíveis a perda da resistência à corrosão quando submetidos a determinados processos. A falha por sensitização, que é gerada pela precipitação de fases na região de contorno de grão, ocorre normalmente quando o aço utilizado possui teor de carbono acima de 0,03% em sua matriz (Zheng et. al., 2018). Outro procedimento que também interfere diretamente na microestrutura dos duplex é a soldagem. Essa técnica pode fazer uso de rápidos ciclos de troca térmica e, em alguns casos, associados a um longo tempo de exposição a altas temperaturas, seguido de um rápido resfriamento. Esses processos podem levar ao crescimento de grãos ferríticos ou ao desarranjo na composição química da liga na região da zona termicamente afetada (ZTA) (Karlsson, 2012). Na ZTA, a variação dos percentuais de ferrita/austenita associados à composição química resultante das mudanças microestruturais podem favorecer a formação de fases intermetálicas, principalmente de característica paramagnéticas, conhecidas como fase chi (χ) e sigma (σ), as quais são danosas às propriedades do DSS (Biezma et al., 2021).

Um das principais desvantagens causadas da formação da fase σ no DSS é a perda das propriedades de resistência à corrosão. Com relação às propriedades mecânicas, de acordo com Atamert and King (1993), um acréscimo de 25% da fase σ na estrutura do duplex pode aumentar a dureza do aço em até 80%, o que resulta em material mais frágil.

A fase σ é uma fase ternária que tem como base o elemento cromo para sua formação. A precipitação dessa fase ocorre na interface ferrita/austenita, sendo gerada normalmente a partir da difusão do cromo da fase ferrítica para a região de contorno de grão. A fase σ é encontrada nas junções do sistema Fe-Cr-Ni (ferro-níquel-cromo), seu mecanismo de formação é dado pela nucleação da fase χ em regiões de alta energia, como contornos de grãos e pontos triplos de grãos (Pohl and Glogowski., 2007). Posteriormente, a fase χ , que possui baixa estabilidade e é metaestável, transforma-se em fase σ , que possui maior estabilidade, ou em uma outra forma de austenita secundária. Este último caso está mais associado às mudanças químicas na microestrutura (Magnabosco and Santos, 2012). Segundo Wang (2021), a fase σ pode atuar como intermetálico deletério à microestrutura duplex em concentrações superiores a 1%.

Em muitos casos, o emprego de técnicas de processamentos metalúrgicos favorece a formação de percentuais elevados de fase σ . Forteski *et al.* (2021a) investigaram o efeito de soldas do tipo MIG na formação da fase intermetálica. Para isso, foram realizados três passes de solda sobrepostos. Foi observada a formação de 0,472% da fase σ na poça de solda, e de 1,569% na ZTA, considerando o último passe de solda. Esse resultado demonstrou que para uma mesma amostra pode haver regiões com diferentes concentrações da fase intermetálica, o que pode resultar em teores superiores aos limites admissíveis para preservação das propriedades dos aços. Deste modo, a quantificação dos percentuais de fase sigma é essencial para monitorar e preservar a qualidade dos DSS, o que contribui para a proteção e manutenção dessas ligas nas indústrias. Neste sentido, o emprego de técnicas não destrutivas de análise microestrutural do aço apresenta-se como um avanço para o desenvolvimento industrial em diferentes áreas.

A técnica de voltametria de varredura linear (VVL) é uma ferramenta eficaz na detecção da fase sigma em DSS (Forteski *et al.* 2021b). Esse método de análise emprega uma relação entre as propriedades de resistência à corrosão e os mecanismos das reações eletroquímicas que ocorrem na superfície das amostras de DSS. Haskel *et al.*, (2019) empregaram a técnica de VVL para detecção de fase σ com teores de até 0,9% por unidade de área. Forteski *et al.*, (2021b) avaliaram diferentes condições experimentais para aprimorar a sensibilidade do sistema de análise via VVL. Em um trabalho posterior, Forteski *et al.* (2021a) empregou a técnica de VVL para detecção de fase σ em amostras de DSS soldadas via MIG. A técnica de VVL foi capaz de detectar teores da fase intermetálica de 0,45% por unidade de área na ZTA de amostras.

Considerando o amplo uso dos DSS e o emprego da VVL como técnica de detecção de fases deletérias, o aprimoramento dos parâmetros eletroquímicos da técnica apresenta-se como uma alternativa indispensável para detecção de teores ainda menores da fase σ , visando a ação preventiva e a manutenção dos DSS empregados em indústrias. Com isso, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da área de contato eletrólito-eletródo de trabalho na VVL na melhoria da sensibilidade de detecção da fase σ .

2. METODOLOGIA

2.1. Preparo das Amostras de DSS

Neste trabalho foram utilizadas oito amostras de aço inox UNS S-31803, as quais foram previamente cortadas e solubilizadas a uma temperatura de 1100 °C, em forno do tipo mufla (EDG Equipamentos). Este processo foi realizado com o propósito de estabelecer a homogeneidade microestrutural nas amostras de DSS. Após esta etapa, uma amostra foi reservada, a qual foi denominada de Branco. Na sequência, as sete amostras foram submetidas a um processo de envelhecimento a uma temperatura de 870°C, as quais foram submetidas a diferentes tempos de envelhecimento.

Para as análises de microscopia óptica (MO), as amostras foram previamente preparadas para identificação das fases presentes na microestrutura do DSS. Para isso, as amostras foram submetidas a um processo eletroquímico, no qual foi utilizada uma solução eletrolítica de hidróxido de sódio (KOH) (95%, NEON – CAS 1310-58-3) na concentração de 1,5 mol L⁻¹. Foi aplicado um potencial elétrico de 2 V (Minipa MPL 1305M), durante 1 min. Neste ensaio, foi utilizado um cátodo de grafite e um ânodo de platina. Após a análise por MO, as imagens da microestrutura foram reprocessadas usando o software de contagem binária IMAGE JTM para quantificação dos teores de cada fase presente na amostra. A escolha desse procedimento eletroquímico empregando KOH foi embasada na afinidade química da solução com a fase σ , de forma que o produto dessa reação eletroquímica apresenta uma cor mais intensa, a qual pode ser facilmente detectável na contagem das fases.

2.2. Ensaios de VVL

Os ensaios de VVL realizados neste trabalho foram baseados na teoria de microeletrodos (Bard and Faulkner, 2001). Para isso, foi desenvolvida uma célula eletroquímica seguindo o modelo da célula capilar de Luggin. A melhoria da sensibilidade da detecção da VVL está associada ao volume interno ativo da célula, o qual contém o eletrólito disponível para as reações eletroquímicas com o DSS. Esse volume leva em consideração a área de contato entre o eletrólito e a amostra de DSS e a altura dessa região de prolongamento da célula, como mostrado na Figura 1. Os efeitos do volume morto da célula eletrolítica foram desconsiderados (Bard and Faulkner, 2001).

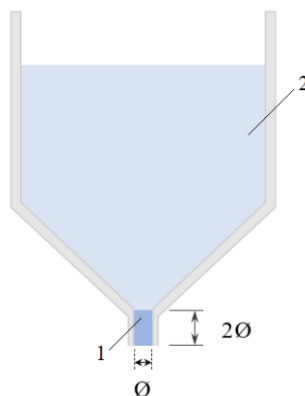


Figura 1. Célula eletroquímica com a representação do volume efetivo (1) e volume morto (2)

Para execução dos ensaios de voltametria, foi utilizado um instrumento de medida eletroquímica, PalmSens 2, controlado por um software de interface eletroquímica PSTrace 4.8. Para padronização das análises, as amostras de DSS foram previamente submetidas a um acabamento superficial por meio de um lixamento (3M – P 600), de acordo com Haskel *et al.* (2019). No início dos experimentos, as amostras passaram por uma etapa de decapagem eletroquímica em um potencial elétrico de -0,1 V por 8 s, com o propósito de eliminar quaisquer interferências externas na superfície do eletrodo de trabalho. As VVLs foram conduzidas de acordo com a metodologia três eletrodos, sendo eles: o eletrodo de trabalho (amostra de UNS S-31803), o contra-eletrodo (platina – Pt) e o eletrodo de referência de calomelano (Analyzer – 3A41-FH). O aparato experimental utilizado nos ensaios é apresentado na Figura 2.

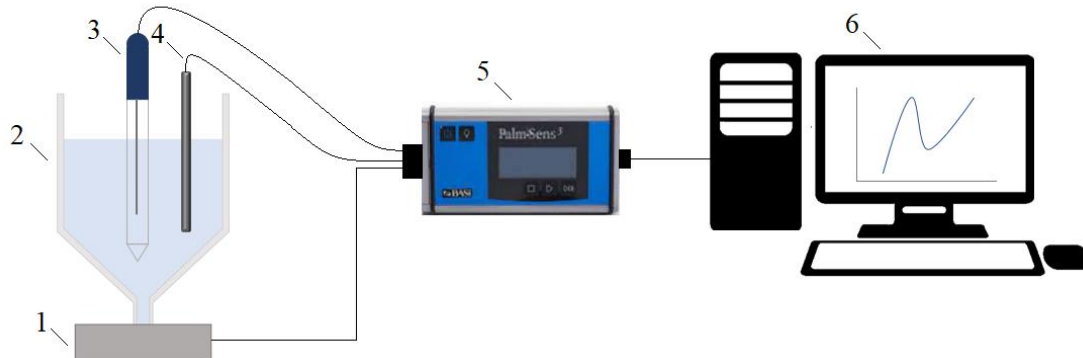


Figura 2. Aparato experimental utilizado na VVLs, contendo: 1) eletrodo de trabalho (amostra de DSS), 2) célula eletrolítica, 3) eletrodo de referência de calomelano, 4) contra-eletrodo (Pt), 5) interface eletroquímica (Palm Sens 2) e 6) computador para aquisição de dados

De acordo com os resultados de Forteski *et al.* (2021b), as condições experimentais das VVLs que melhor contribuíram para o aumento da sensibilidade de detecção de fase sigma em DSS UNS S 31803 foram com o emprego de uma solução de KOH na concentração de 4 mol L^{-1} e velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Portanto, essa configuração experimental foi adotada no presente trabalho para execução dos ensaios de VVL. Além disso, foram utilizadas três áreas de contato solução-eletrodo de trabalho, sendo elas: $0,3318 \text{ mm}^2$, $0,5027 \text{ mm}^2$ e $0,7854 \text{ mm}^2$.

A partir dos resultados dos voltamogramas, pode-se obter a densidade de corrente (J_p), que considera a corrente de pico (I_p) e a área de exposição (A). Assim, $J_p = I_p / A$. Outra variável que pode ser obtida é a carga (Q) resultante da reação eletroquímica, a qual leva em consideração a I_p e o tempo necessário (t) para a ocorrência desse pico. Nesse caso, $Q = (I_p t)/2$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dos diversos métodos de quantificações de fases nos DSS, o uso da solução alcalina de KOH é uma das melhores alternativas para realçar as características da fase σ mediante a ação de um potencial elétrico (Chan and Tjong, 2014). Nas análises de MO realizadas, foi observada a presença da fase σ na cor castanho-acinzentado. A fase ferrítica apresentou tons de amarelo, e a fase austenítica não apresentou alteração, permanecendo na cor cinza. As micrografias obtidas amostras via MO para os diferentes tempos de envelhecimento a 870°C são apresentadas a partir da Figura 3.

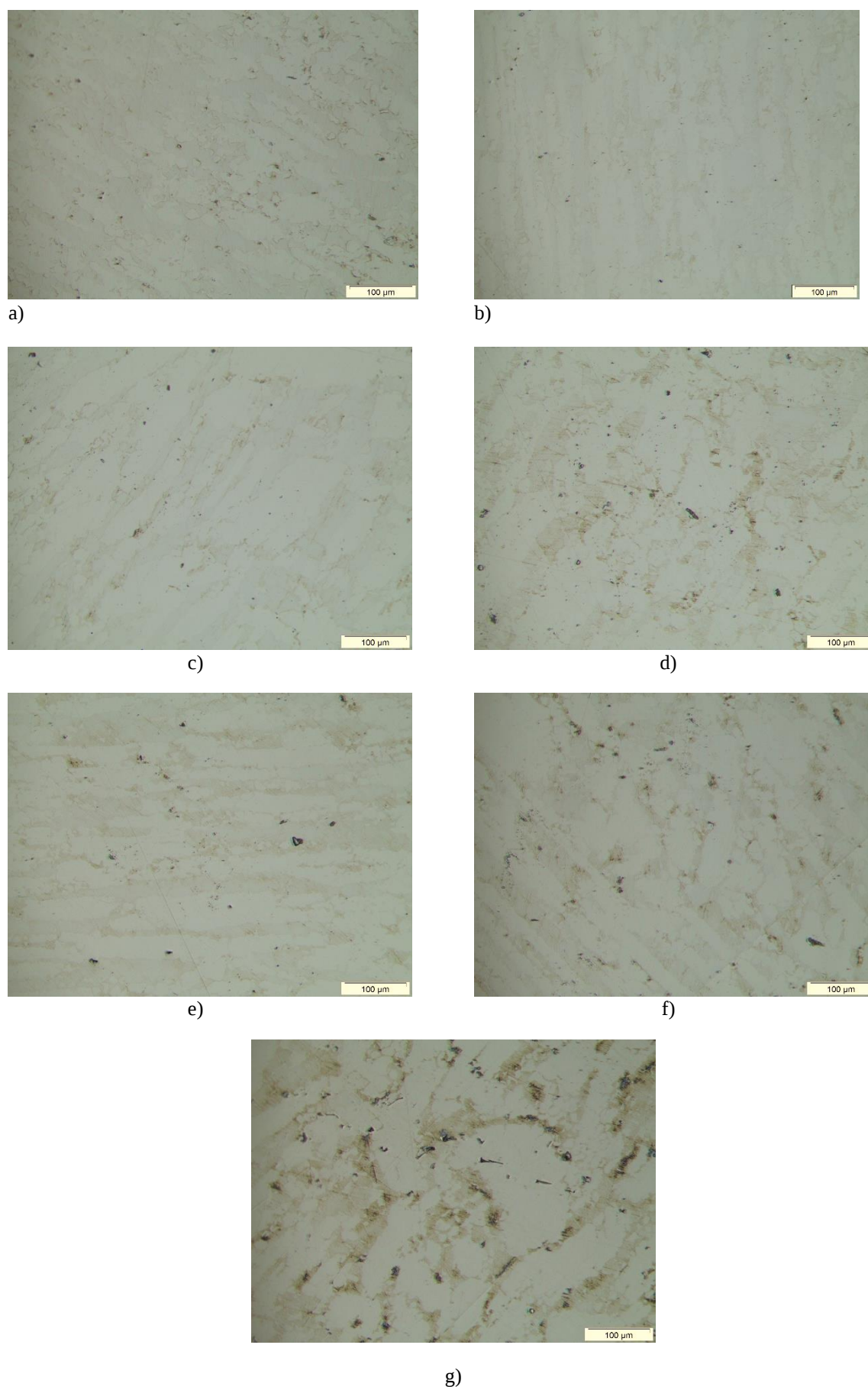


Figura 3. Micrografias das amostras UNS S31803 envelhecidas a 870 °C durante: a) 5 min, b) 10 min, c) 15 min, d) 20 min, e) 25 min, f) 30 min e g) 60 min

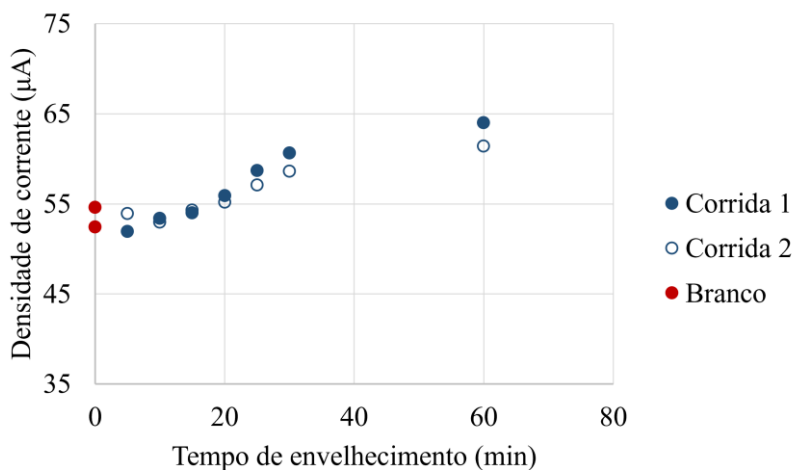
A Figura 3 foi processada usando o software IMAGE JTM. Assim, por meio da contagem binária da área superficial do DSS, foi mensurada a porcentagem de fase σ precipitada para os diferentes tempos de envelhecimentos aplicados na amostra. O resultado dessa quantificação é apresentado na Tabela 1, na qual pode-se observar que o aumento do tempo de exposição ao envelhecimento contribuiu para a formação da fase σ .

Tabela 1. Percentual de fase σ por unidade de área

Amostra	Tempo de envelhecimento (min)	Teor de fase σ (%)
1	5	0,040
2	10	0,310
3	15	0,440
4	20	0,876
5	25	1,142
6	30	1,693
7	60	2,847

3.1. Análises das VVLs

Após a etapa de determinação do teor de fase σ , as amostras foram submetidas aos ensaios de VVL. A partir da Figura 6 até a Figura 4 é mostrado o comportamento da densidade de carga em função da área de exposição eletrólito-eletródo de trabalho para os diferentes tempos de exposição ao envelhecimento das amostras. As VVLs foram conduzidas em duplicatas, incluindo a amostra Branco que é isenta de fase σ , para comparação com os resultados das demais amostras que apresentam fase intermetálica em sua composição. Pode-se observar que a densidade de corrente está diretamente associada às reações de nucleação e crescimento do filme de óxido de cromo na superfície do material em análise, uma vez que o aumento do teor de fase σ no DSS favorece o aumento da densidade de corrente na VVL.

Figura 4. Densidade de corrente obtida considerando a área de exposição de 0,3318 mm²

Os valores da densidade de corrente (J_p) foram calculados tomando como base a variação dos valores das amostras envelhecidas em relação à amostra Branco (isenta de fase σ). Em todos os casos estudados, as amostras que foram envelhecidas por 5 min não apresentaram variações significativas nos valores de J_p (Figura 4 a Figura 6). Por outro lado, ao analisar os demais tempos de envelhecimento, foi observado um perfil crescente de J_p em relação à formação de fase σ , e esse comportamento foi análogo para as três áreas de exposição avaliadas. Com isso, a amostra 7 (envelhecida por 60 min) apresentou a maior densidade de carga para todos os casos analisados. Nessa amostra, foi observado um aumento de 18% em J_p para a área de contato de 0,3318 mm², de 48% para a área de 0,5027 mm² e de 48% para a área de exposição de 0,7854 mm².

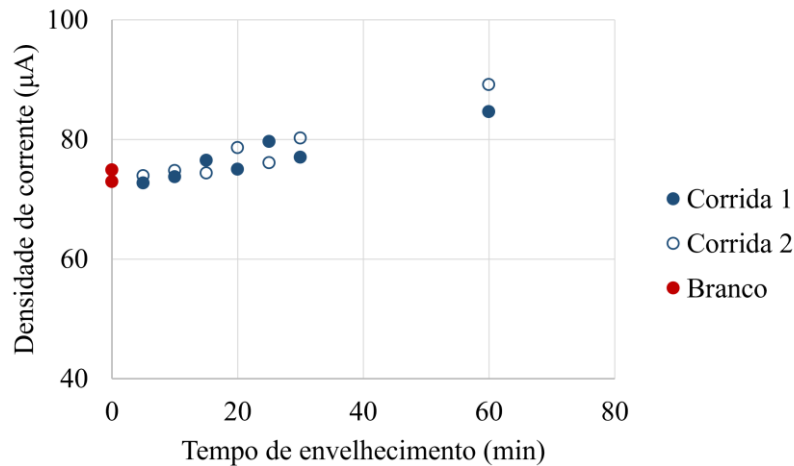


Figura 5. Densidade de corrente obtida considerando a área de exposição de 0,5027 mm²

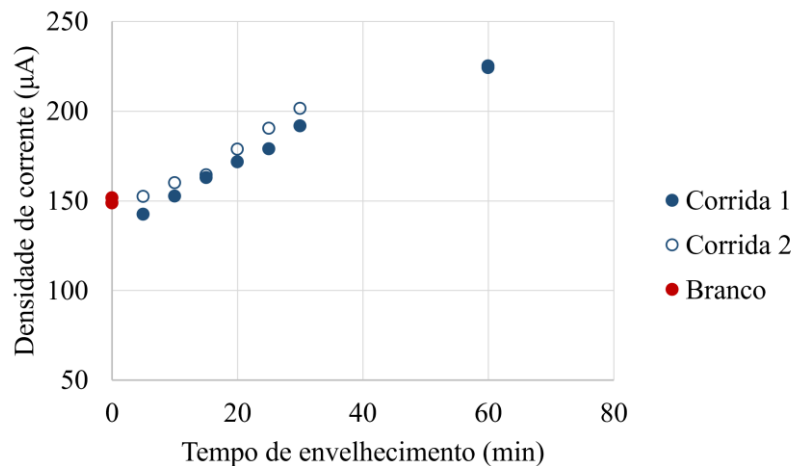


Figura 6. Densidade de corrente obtida considerando a área de exposição de 0,7854 mm²

De acordo com Haskel *et al.* (2019), a redução da densidade de corrente em baixas concentrações da fase intermetálica está associada ao mecanismo de reestruturação microestrutural entre as fases do aço, ou a uma variação das porcentagens ferríticas, ou variações de energia da nucleação de intermetálicos (Santos, 2013). Com isso, os valores de J_p eram normalmente relacionados à interação do método de análise com a segregação do cromo da fase ferrita para fase χ , e posteriormente para a fase σ (Chan and Tjong, 2014). Para uma melhor avaliação dos efeitos dos parâmetros eletroquímicos na VVL, foram realizados calculados os valores de densidade de carga (Q) para cada voltamograma.

A densidade de carga das reações eletroquímicas está associada a formação do filme de óxido de cromo formado na superfície do DSS. Além disso, esse parâmetro também considera o tempo para a ocorrência da corrente de pico. Assim, foi realizada uma análise para correlacionar da presença da fase intermetálica em função da variação da carga (ΔQ). Os valores da variação da carga foram obtidos tomando como referência o valor da carga da amostra Branco. A Figura 7 apresenta o comportamento da densidade de carga das amostras de função das diferentes áreas de contato eletrólito-eletrólito de trabalho.

Os ensaios de VVL realizados com o eletrodo com área de 0,3318 mm² apresentaram os maiores valores ΔQ (Figura 7), o que corresponde a uma maior sensibilidade na detecção da fase σ nos ensaios, considerando os teores de fase σ apresentados neste trabalho. A amostra 5 (Tabela 1) que apresentou uma concentração da fase intermetálica próxima do teor crítico de 1%, apresentou uma variação da carga de 3,32 C para o eletrodo com área de 0,7854 mm². Por outro lado, o eletrodo com área de exposição de 0,3318 mm² resultou em uma variação da carga de 47,0 C. O mesmo comportamento foi observado para as demais amostras, de modo que a amostra 7, que possui a maior concentração da fase intermetálica, apresentou uma variação da carga de 65,3 C.

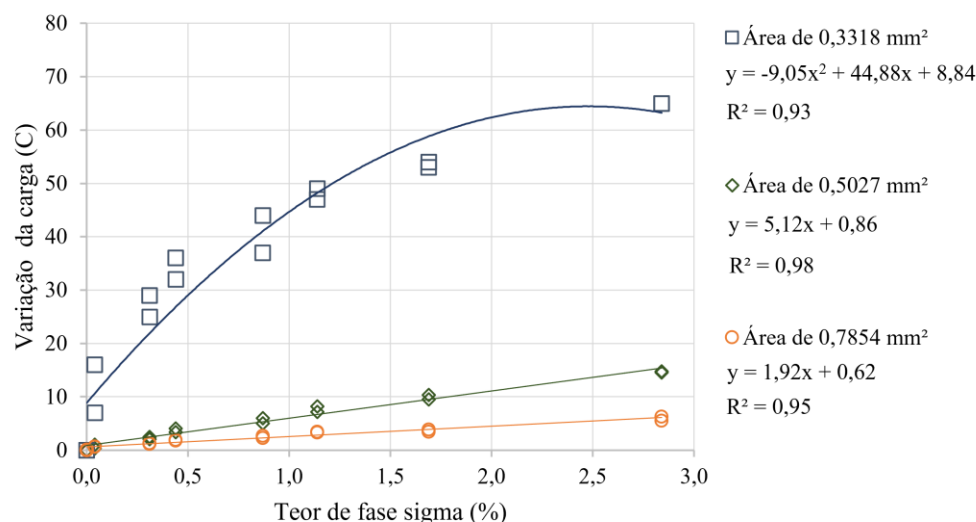


Figura 7. Variação da carga nas amostras considerando as três áreas de contato

Embora Haskel *et al.* (2019) tenham observado que os fatores que influenciam na detecção da fase σ via VVL estejam relacionados à microestrutura do DSS, ao reequilíbrio de fases e à rugosidade do eletrodo, a área de exposição do eletrodo tem influência direta na sensibilidade da técnica, sendo capaz de aprimorar a detecção para baixos teores da fase σ .

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou o efeito da área de exposição eletrólito-eletrodo de trabalho na melhoria da sensibilidade da técnica de voltametria de varredura linear para detecção da fase σ em DSS. Para isso, diferentes ensaios de voltametria foram conduzidos, empregando uma concentração de KOH de 4 mol L⁻¹ e uma velocidade de varredura de 0,5 V cm⁻¹. O ensaio que apresentou a maior carga, de 65,3 C, foi conduzido com a área de contato eletrólito-eletrodo de trabalho de 0,3318 mm², que corresponde à menor área de exposição. Visto que a carga está relacionada com a formação do filme de óxido de cromo na superfície do DSS, a redução da área de exposição do eletrodo favorece essa reação de oxidação, resultando em um aumento da carga, o que contribui para o aumento da sensibilidade de detecção da fase σ via voltametria de varredura linear.

5. AGRADECIMENTO

Este estudo foi parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001.

6. REFERÊNCIAS

- Alvarez-Armas, I. 2008. "Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys". *Recent Patents on Mechanical Engineering*, Vol. 1, No.1, pp. 51-57. doi: 10.2174/2212797610801010051
- Atamert, S., and King, J. E., 1993, "Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels". *Journal of materials science letters*, Vol. 12, No. 10, pp. 144-147.
- Bard, A. J., and Faulkner, L. R., 1983. "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications". *Surface Technology*, Vol. 20, No. 1, pp. 91-92.
- Biezma, M. V., Martin, U., Linhardt, P., Ress, J., Rodríguez, C., and Bastidas, D. M., 2021. "Non-destructive techniques for the detection of sigma phase in duplex stainless steel: a comprehensive review". *Engineering Failure Analysis*, Vol. 122, 105227. doi: 10.1016/j.engfailanal.2021.105227.
- Chan, K. W., and Tjong, S. C., 2014, "Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels". *Materials*, Vol. 7, No 7, pp. 5268-5304. doi: 10.3390/ma7075268.
- Forteski, E.G, Muraro, L. O. R., Pires, C. M. G., Ponte, H. A., and Ponte, M. J. J. S, 2021a, "Evaluation of the sigma phase content in multi-pass welding of stainless steel duplex UNS S31803 via linear sweep voltammetry technique". In *Proceedings of 26th International Congress of Mechanical Engineering*. ABCM, Virtual Conference.
- Forteski, E.G, Pires, C. M. G., Ponte, H. A., and Ponte, M. J. J. S, 2021b, "Application of linear sweep voltammetry for detection of low sigma phase contents in duplex stainless steel". In *Proceedings XXI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica e Industrial*. Conferência virtual.

- Haskel, H.L., Sanches, L.S., and Ponte, H.A., 2019, "A new methodology of nondestructive testing for quantitative evaluation of sigma phase in duplex stainless steels". *Materials Research*, Vol. 22, No. 3, e20180682. doi: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0682.
- Karlsson, L., Ryen, L., and Pak, S., 1995, "Precipitation of intermetallic phases in 22% Cr duplex stainless weld metals". *Welding Journal-Including Welding Research Supplement*, Vol. 74, No. 1, pp.28-38.
- Magnabosco, R., and Santos, D. C., 2012, "Intermetallic Phases Formation During Short Aging between 850°C and 950°C of a Superduplex Stainless Steel". *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 1, No. 2, pp. 71-74. doi: 10.1016/S2238-7854(12)70013-3.
- Pohl, M., Storz, O., and Glogowski, T., 2007, "Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel". *Materials characterization*, Vol. 58, No. 1, pp. 65-71. doi: 10.1016/j.matchar.2006.03.015.
- Wang, R., 2021, "Precipitation of sigma phase in duplex stainless steel and recent development on its detection by electrochemical potentiokinetic reactivation: A review". *Corrosion Communications*, Vol. 2, pp. 41-54. doi: 10.15344/2455-7412/2017/125.
- Zheng, C., Wang, G., Wu, X., and Ai, Z. 2018. "Failure Analysis of Duplex Stainless Steel in an Atmospheric Tower". In *Pressure Vessels and Piping Conference, American Society of Mechanical Engineers.*, Vol. 51661, pp. V005T09A006, doi: 10.1115/PVP2018-84348.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

EVALUATION OF THE EFFECT OF THE CONTACT AREA BETWEEN ELECTROLYTE-SOLUTION ON THE SIGMA PHASE DETECTION IN STAINLESS STEEL VIA LINEAR SWEEP VOLTAMMETRY

Elan Gabriel Forteski, elangabriel@ufpr.br¹

Carolina Mocelin Gomes Pires, carolinamocelin@ufpr.br¹

Haroldo Araújo Ponte, hponte@ufpr.br¹

Maria José Jeronimo de Santana Ponte, mponte@ufpr.br¹

¹Federal University of Parana, 100 Cel. Francisco H. dos Santos Avenue, Zip code: 81.531-990, P.O Box 19.011, Jardim das Américas, Curitiba, Parana, Brazil

Abstract: Stainless steels are mainly used due to their good mechanical and corrosion resistance properties. These characteristics result from the microstructural balance between ferrite and austenite phases. However, these steels are susceptible to the microstructural embrittlement related to the thermomechanical process that results in the transformation and unbalance among the phases. These factors can lead to deleterious intermetallic phases, such as chi and sigma phases, which can promote the decrease in the mechanical properties, for example, tenacity and resistance corrosion reduction. Considering the non-destructive testing used to quantify deleterious phases, linear sweep voltammetry is one technique able to detect even 0.2% per unit area of the sigma phase. Aiming to analyze the variation of detection limits according to the reduction of electrode area, in the present work linear sweep voltammetry tests were conducted using different contact areas between the supporting electrolyte and the samples (work electrode). The samples used in this work were composed of duplex stainless steel UNS- S31803 and the contact areas were 0.3318 mm², 0.5027 mm², and 0.7854 mm². The voltammetry tests were conducted using potassium hydroxide as supporting electrolyte at a concentration of 4 mol L⁻¹, applying a sweep speed of 0.5 mV s⁻¹. The results regarding peak current, related to the sigma phase, showed that the voltammetric curves presented a higher definition in the experiment that used the lower electrolyte-electrode contact area. This increase in the sensibility obtained by the change in the parameters of the electrochemical cell, the electrode area, resulted in the increase of the detection capacity of the 0.4% sigma phase concentration on the sample surface.

Keywords: electrochemical parameters, electrochemical sensitivity, deleterious phase, detection techniques.