



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
MARTENSÍTICOS ATRAVÉS DE ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA  
ELETROQUÍMICA LOCALIZADA

Ramon Reis Gonçalves

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Graduado.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano  
Gomes

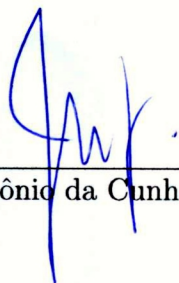
Rio de Janeiro  
Março de 2016

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
MARTENSÍTICOS ATRAVÉS DE ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA  
ELETROQUÍMICA LOCALIZADA

Ramon Reis Gonçalves

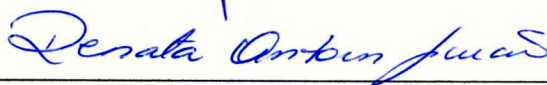
PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO  
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:



---

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.



---

Prof. Renata Antoun Simão, Ph.D.



---

Eng. Laisa Cristina Candido Maia, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
MARÇO DE 2016

Reis Gonçalves, Ramon

Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Martensíticos Através de Ensaios de Impedância Eletroquímica Localizada/Ramon Reis Gonçalves. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIII, 51 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes  
Projeto de Graduação (graduação) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 49 – 50.

1. Aço Inoxidável Martensítico. 2. Aço Inoxidável Super Martensítico. 3. Impedância Eletroquímica Localizada. I. Antônio da Cunha Ponciano Gomes, José. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Aos meus pais.*

# Agradecimentos

- Ao Prof. Ponciano, por todo o apoio e presteza durante todo o período de faculdade, por ter me recebido de portas abertas e me proporcionado aprendizado durante a minha iniciação científica e durante o meu projeto de graduação.

- A todos que me ajudaram no Laboratório de Corrosão, especialmente à Laisa, por todo o suporte e direcionamento durante a produção deste trabalho. Agradeço ao Jefferson Oliveira pela oportunidade de trabalhar com o microscópio eletroquímico e por todo o aporte científico e de matéria prima para os experimentos.

- A Clélia, por todo o amor, carinho, apoio nos momentos difíceis e por todas as alegrias compartilhadas.

- Aos meus pais, Jorgeli e José, por serem a base de minha criação e por me darem as melhores condições possíveis para o meu crescimento.

- Aos meus amigos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Aos meus amigos Rafael "Méier" e Eduardo Vitral que contribuíram em todos os aspectos, de forma diferenciada, no decorrer de toda a minha graduação. Ao Otávio Bodt, que mesmo estando distante nos últimos períodos de graduação contínuo a ter grande estima. Ao Raphael "Snow" pelas conversas sobre vida profissional.

- Aos meus amigos de intercâmbio, que se tornaram parte da minha família, por todo o apoio em todos os momentos.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
MARTENSÍTICOS ATRAVÉS DE ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA  
ELETROQUÍMICA LOCALIZADA

Ramon Reis Gonçalves

Março/2016

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Curso: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as diferenças, benefícios e aplicabilidades de duas técnicas distintas de impedância eletroquímica, sendo uma delas a impedância eletroquímica global que obtém um único resultado de resistividade referente a amostra e a impedância eletroquímica localizada que avalia o material através de diversas medidas pontuais realizadas próximas a superfície da amostra. Foram utilizadas amostras de dois aços inoxidáveis martensíticos, de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, que são aços de maior resistência mecânica e dureza. Estes aços são utilizados em operações de exploração de petróleo em águas profundas e sua maior resistência a corrosão é garantida pela presença de Cromo com aproximadamente 13% do peso na composição.

Através dos ensaios tanto de impedância global quanto localizada, foi constatado que, para o meio de NaCl a 0,01M e pH 7,0, ambas as ligas utilizadas se comportaram de forma similar, resistindo à corrosão sem demonstrar deterioração do filme de passivação e apresentando as mesmas características de resistência a corrosão durante as diferentes etapas dos ensaios. Desta forma, não foi identificada relação significativa entre a quantidade de Níquel e Molibdênio e a resistência a corrosão através de ensaios de impedância no meio selecionado para o aço supermartensítico.

Na comparação entre as técnicas de impedância eletroquímica global e localizada, os resultados mostram que tanto para o aço inoxidável martensítico quanto para o super martensítico, cerca de 70% das medidas de impedância localizada se encontravam ao longo da faixa média de resistividade da superfície enquanto 30% oscilavam em outras faixas de resistividade. Este resultado implica no fato de haverem zonas de maior e menor resistividade ao longo da superfície de um material,

que não seriam possíveis de serem identificadas utilizando a técnica de impedância eletroquímica global. Essa variação de resistividade, quando não considerada, pode resultar na falha precoce e não prevista de um material, uma vez que a existência destas zonas menos resistivas que o resultado global estariam mais suscetíveis à corrosão.

A técnica de impedância eletroquímica localizada mostrou-se um método importante para estudos mais detalhados sobre as características dos materiais em função da sua resistência à corrosão.

Abstract of Undergraduate Project presented to Escola Politécnica/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

## EVALUATION OF MARTENSITIC STAINLESS STEELS CORROSION RESISTANCE WITH LOCALIZED ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE TESTS

Ramon Reis Gonçalves

March/2016

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The objective of this current study is to evaluate the differences, benefits and applicabilities of two different electrochemical impedance techniques whether one regards to the global evaluation which obtains a single result of resistivity and the other evaluates the material through several point-to-point measurements across the sample surface. Two martensitic stainless steel samples were used. Those steels have a tetragonal centered body structure granting bigger tensile strength and hardness. Mostly used in oil and gas exploration, its corrosion resistance is conferred by the presence of Chromium with approximately 13% of the alloy weight.

Throughout both global and localized impedance tests it was observed that for a solution of 0,01M NaCl and pH 7,0, both samples resisted the corrosion without showing any deterioration of the passivation film along all steps of the tests. That being said, the higher concentration of Nickel and Molybdenum didn't show any improvement in the corrosion resistance since the martensitic stainless steel performed better than the super martensitic stainless steel in the selected environment.

In comparison between both electrochemical impedance techniques, the results showed that for both steels, around 70% of the measurements were allocated in the average value while 30% of the measurements implicated in variations of the resistivity along the surface. Those variations weren't able to be seen during global electrochemical impedance techniques since it works with only a single measurement of the whole surface. If not taken into account, those variations observed can result in unpredictable failure of a material during operation since less resistance than the average zones will suffer corrosion before expected.

That being said, the localized electrochemical impedance shown itself an important method for detailed studies about the corrosion resistance of materials.



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1 Aços Inoxidáveis . . . . .	3
2.1.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos . . . . .	7
2.1.2 Aços Inoxidáveis Super Martensíticos . . . . .	12
2.2 Corrosão . . . . .	13
2.2.1 Aspectos Eletroquímicos da Corrosão . . . . .	14
2.2.2 Aspectos Físicos da Corrosão . . . . .	15
2.2.3 Corrosão Generalizada ou Uniforme . . . . .	17
2.2.4 Corrosão Localizada . . . . .	17
2.2.5 Corrosão por Crevice . . . . .	19
2.3 Técnicas e Medidas Eletroquímicas de Corrosão . . . . .	20
2.3.1 Ensaios Eletroquímicos de Corrosão . . . . .	20
2.3.2 Medição de Potencial em Circuito Aberto . . . . .	22
2.3.3 Impedância Eletroquímica . . . . .	22
2.3.4 Impedância Eletroquímica Localizada . . . . .	25
2.4 Trabalhos de Referência . . . . .	27
<b>3 Materiais e Métodos</b>	<b>29</b>
3.1 Materiais Utilizados . . . . .	29
3.2 Solução Utilizada . . . . .	30
3.3 Ensaios de Impedância Eletroquímica Global . . . . .	31
3.4 Ensaios de Impedância Eletroquímica Localizada . . . . .	32
<b>4 Resultados e Discussão</b>	<b>35</b>
4.1 Potencial versus Tempo . . . . .	35
4.2 Impedância Global . . . . .	36

4.3 Impedância Localizada . . . . .	39
<b>5 Conclusões</b>	<b>47</b>
<b>6 Sugestões Para Trabalhos Futuros</b>	<b>48</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>49</b>

# Lista de Figuras

2.1	Diferença entre ductilidade e dureza em função da quantidade de carbono[1]. . . . .	4
2.2	Interação do Cromo com o aço e atmosfera [7] . . . . .	5
2.3	Formação de fases em função da velocidade de resfriamento[10]. . . . .	8
2.4	Curvas Tensão x Deformação para aços inoxidáveis[4]. . . . .	10
2.5	Diagrama de Shaeffler e a interação dos elementos de liga[5]. . . . .	11
2.6	Resistência à corrosão localizada em função da quantidade de Molibidênio em Aços Inoxidáveis em solução com NaCl 5%, 3 MPa de $CO_2$ , 0,001 MPa de $H_2S$ a 150°C [12]. . . . .	13
2.7	Diagrama de Pourbaix para o Ferro em um ambiente Fe- $H_2O$ . . . . .	15
2.8	Diferentes Tipos de Corrosão [17]. . . . .	16
2.9	Proporção de falhas de aços e seus respectivos mecanismos responsáveis[1]. . . . .	17
2.10	Diferentes Formatos de Pites[17]. . . . .	18
2.11	Metal Afetado pela Corrosão Localizada[5]. . . . .	18
2.12	Esquemática da Corrosão por Crevice[20]. . . . .	20
2.13	Esquema de um eletrodo de calomelano saturado. . . . .	21
2.14	Esquema de um sistema de medições com potenciostato. 1: Eletrodo de Trabalho, 2: Eletrodo de referência, 3: Contra-eletrodo, 4: Fonte de tensão variável, 5: Potenciostato, 6: Amperímetro[3] . . . . .	22
2.15	Representação do circuito elétrico da interface metal-eletrólito. . . . .	23
2.16	Representação do circuito elétrico da interface metal-eletrólito considerando queda ôhmica. . . . .	24
2.17	Representação teórica da curva de impedância do Diagrama de Nyquist[17]. . . . .	25
2.18	Esquema do sistema de impedância localizada. . . . .	26
2.19	Representação de ensaio tridimensional da superfície de um material através da técnica de impedância eletroquímica localizada. . . . .	27
2.20	Resultados obtidos por Taylor[26]. . . . .	28
3.1	Corpo de Prova de Aço Inoxidável Martensítico. . . . .	30

3.2	Estação de análise eletroquímica AUTOLAB. . . . .	31
3.3	Estação Eletroquímica M370. . . . .	32
3.4	Sonda com eletrodo de referência e contra eletrodo acoplado. . . . .	33
4.1	Diagrama de Pourbaix de Potencial e pH para o sistema Cr- $H_2O$ . . . . .	36
4.2	Diagrama de Nyquist para impedância global para os materiais K e M. . . . .	37
4.3	Diagrama de Bode para ângulo de fase vs Log da Frequência. . . . .	38
4.4	Diagrama de Bode para Log da Impedância vs Log da Frequência. . . . .	38
4.5	Distribuição das medições de resistividade ponto a ponto para aço super martensítico K (S13Cr). . . . .	40
4.6	Diagrama de Shaeffler[5] para o aço inoxidável super martensítico K (S 13Cr). . . . .	41
4.7	Distribuição das medições de resistividade ponto a ponto para aço martensítico M (13Cr). . . . .	42
4.8	Diagrama de Shaeffler[5] para o aço inoxidável martensítico M (13Cr). . . . .	43
4.9	Microestrutura do aço inoxidável super martensítico 17% Cr[27]. . . . .	44
4.10	Resultado da impedância localizada para o aço inoxidável super mar- tensítico K (S13Cr). . . . .	45
4.11	Distribuição das medições de resistividade ponto a ponto para aço martensítico M (13Cr). . . . .	46

# Lista de Tabelas

2.1	Tipos de aços inoxidáveis[4]	6
2.2	Influência dos Elementos de Liga na Corrosão por Pites[17].	19
3.1	Composição química dos aços inoxidáveis martensíticos 13Cr utilizados.	29
3.2	Parâmetros do meio utilizado para os ensaios.	31
3.3	Esquemática de coleta de dados.	34
4.1	Medidas de potencial a circuito aberto.	35

# Capítulo 1

## Introdução

Os aços são ligas compostas por Fe-C e um dos materiais mais utilizados na sociedade moderna. Estas ligas estão presentes em diversas aplicações como construção civil, indústria automotiva e indústria de óleo e gás. Entretanto, por serem suscetíveis à oxidação, seu uso em certas aplicações é inviabilizado. Faz-se necessária então, a adição de elementos de liga como o Cromo, um metal responsável por, quando em contato com o oxigênio do meio externo, criar uma camada de óxido de Cromo sobre a superfície do material. Essa camada evita o contato de elementos contendo oxigênio presentes no meio externo, com o Ferro presente no aço e sua consequente oxidação. Deste modo, o aço consegue manter sua estrutura e características mecânicas intactas, sem sofrer corrosão. Essa camada de óxido é conhecida como filme de passivação[1].

Na indústria de óleo e gás, onde qualquer falha de equipamento pode gerar danos financeiros e ambientais catastróficos, é necessário ter certa garantia de que o material a ser empregado irá resistir à corrosão. Para isso, diversas técnicas, desde ensaios de tração e ultrassom até ensaios eletroquímicos como polarização e impedância, podem ser utilizadas para auxiliar na seleção dos materiais a serem utilizados[2].

A técnica de impedância eletroquímica por sua vez, é uma das formas de estudar e validar a suscetibilidade de um material à corrosão, através da quantificação da resistência à passagem de corrente através de um dado material. Esta técnica consiste na medição da resistividade da superfície através da passagem de corrente pela amostra, ao longo de uma faixa de frequências, medindo de forma global a resistividade do material. Outra técnica é a impedância eletroquímica localizada, capaz de avaliar a resistividade do material de forma pontual, através de diversas medições realizadas em regiões micrométricas da superfície da amostra. Deste modo obtém-se ao final, uma dispersão de medidas cuja integral da resistividade medida resulta no valor da superfície como um todo, sendo possível identificar qual região da amostra é menos ou mais resistente à corrosão[3].

O primeiro objetivo deste projeto de graduação é comparar os resultados obtidos com as técnicas de impedância eletroquímica global e localizada, de modo a entender a importância das mudanças de resistividade ao longo da superfície da amostra e suas respectivas causas. O segundo objetivo é utilizar estas técnicas para avaliar o efeito dos elementos de liga Níquel e Molibdênio na resistência à corrosão de dois aços inoxidáveis martensíticos. Os aços que serão estudados neste trabalho são compostos de Fe-C-Cr com 13% de Cr em sua composição, porém com concentrações variadas de outros elementos de liga. Estes aços começaram a ser utilizados na indústria de óleo e gás para a construção de tubulações.

Com o avanço da tecnologia de produção deste material, menores teores de carbono foram alcançados através da inserção de Níquel na composição química, possibilitando atingir a estrutura martensítica sem comprometer a soldabilidade. Com isso, a interação entre Carbono e Cromo reduziu, formando menos carbeto de cromo, deixando o Cromo em estado metálico livre na estrutura do aço, para então formar óxido de cromo e proteger a superfície do material da corrosão.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Aços Inoxidáveis

O aço é um material composto basicamente de Ferro e Carbono. O carbono, quando adicionado ao Ferro, é um elemento endurecedor. Obtemos aço quando a concentração de Carbono em uma liga de Ferro se encontra entre 0-0.3% (Aço Baixo Carbono) e 1,7% (Aço Alto Carbono), garantindo diferentes balanços entre dureza e ductilidade[4]. A Figura 2.1 a seguir explicita esta diferença. Nela podemos observar que as curvas de Dureza Brinell, que se refere à resistência a penetração de uma esfera de tungstênio de 10 mm, e Limite de Resistência à Tração, que significa a tração máxima antes de ocorrer deformação plástica, aumentam conforme se aumenta o teor de carbono, significando que o material fica mais resistente mecanicamente. Por outro lado, a curva de alongamento mostra perda na capacidade de deformação através da redução do percentual de alongamento pré-ruptura.



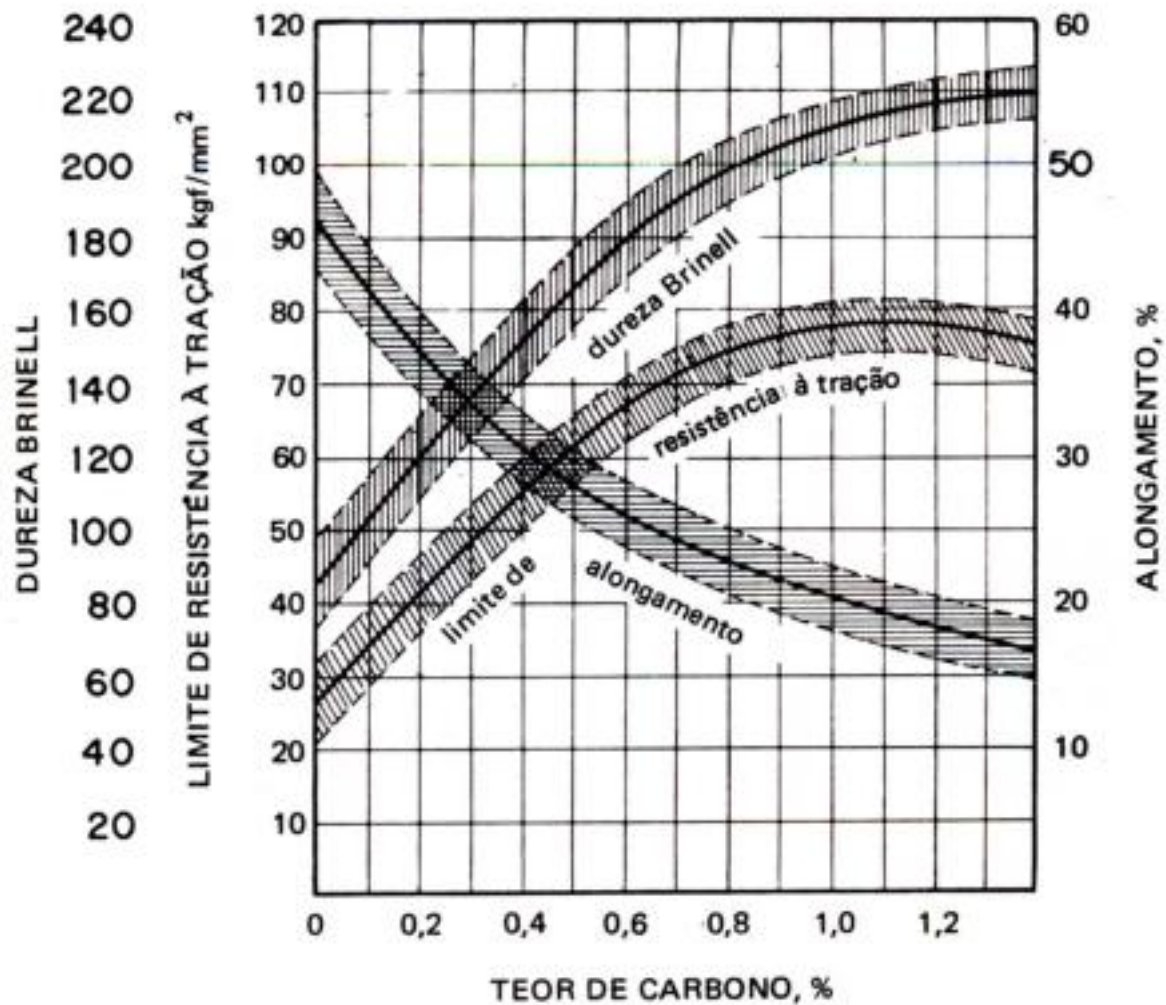


Figura 2.1: Diferença entre ductilidade e dureza em função da quantidade de carbono[1].

Os aços inoxidáveis são a liga metálica mais importante para a indústria. Estes possuem inúmeras aplicações nos mais diferentes campos tecnológicos e de produção como por exemplo, na construção civil, na indústria de óleo e gás e na indústria química, servindo tanto como insumo quanto como material base para ferramentas e maquinário[5].

Para um aço ser classificado como inoxidável é necessário que este possua ao menos 11% de Cromo em sua composição química[6]. Tal elemento confere o chamado filme de passivação, que é gerado quando o Cromo presente no aço reage com o oxigênio presente em elementos no meio externo e forma uma camada de óxido de Cromo ( $Cr_2O_3$ ). Esta camada formada sobre a superfície do metal impede o contato do meio externo com o Ferro presente no aço, evitando que o Ferro sofra oxidação, protegendo o metal do ambiente agressivo a sua volta. Com isso, o aço inoxidável consegue resistir à corrosão e ainda preservar suas características mecânicas[1]. O

filme de passivação é composto por íons Cromo (M) oriundos do aço inoxidável, que reagem com o oxigênio presente no meio externo e formando óxido de Cromo. Este óxido é representado pela série de ligações entre Cromo e Oxigênio, indicados na Figura 2.2. A formação do filme se dá através da adsorção do Oxigênio presente no meio na forma de água, aos íons de Cromo, evitando que ele entre em contato com o ferro presente no metal, oxidando-o.

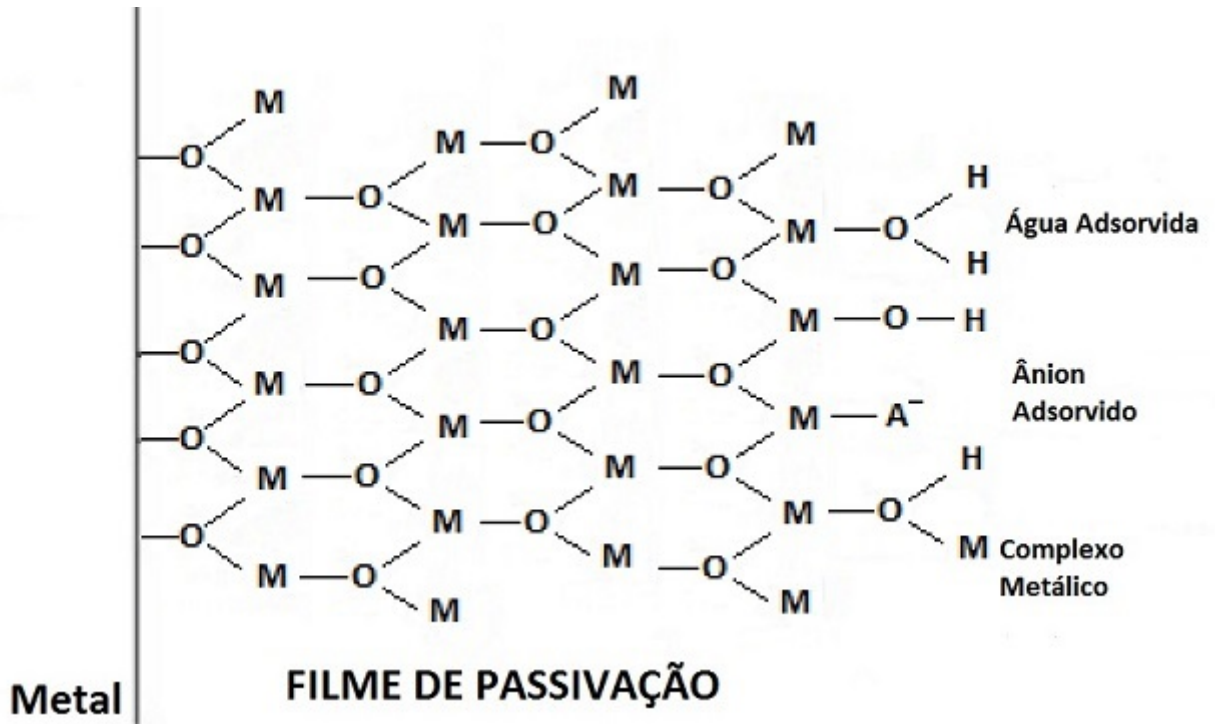


Figura 2.2: Interação do Cromo com o aço e atmosfera [7]

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em diferentes grupos em função da sua microestrutura, que será definida a partir da composição química e do tratamento térmico utilizado durante a produção do material. Como exemplo, os aços martensíticos 416 e 431 da Tabela 2.1, que por terem sido resfriados rapidamente (têmpera), formaram a martensita, um composto mais duro que a austenita e a ferrita, por sua vez obtidas através do resfriamento a ar. Isso se dá pelo menor tempo disponível para ocorrer o arranjo molecular durante a têmpera, o que resulta numa estrutura mais rígida e menos maleável. Ainda na Tabela 2.1, podemos observar o resultado deste arranjo através das colunas de resistência mecânica à Tração e Deformação e do % de Enlongamento onde observa-se que os aços Martensíticos apresentam valores maiores de resistência mecânica e menores valores de % de enlongamento quando comparados com os outros tipos de microestrutura.

Tabela 2.1: Tipos de aços inoxidáveis[4]

Aço	% C	% Cr	% Ni	Outros	Tração $MNm^{-2}$	Deformação $MN.m^{-2}$	% Enlong	Tratamento
Austenítico								
304	0.08	18-20	8.0-10.5		517	207	30	Recozido
316	0.08	16-18	10-14	2-3% Mo	517	207	30	Recozido
321	0.08	17-19	9-12	Ti5x%C	586	241	55	Recozido
347	0.08	17-19	9-13	Nb10x%C	621	241	50	Recozido
Ferrítico								
430	0.12	16-18			448	207	22	Recozido
Martensítico								
416	0.15	12-14		0.60%Mo	1241	966	18	Temperado
431	0.20	15-17	1.25-2.50		1379	1035	16	Temperado

A adição de elementos de liga afeta diretamente as propriedades dos aços garantindo a capacidade de molda-los de modo a atenderem as demandas de uma vasta gama de aplicações. Além do Cromo, já discutido anteriormente, os efeitos dos principais elementos relacionados à resistência à corrosão são descritos abaixo[5][1][8]:

- Níquel: Auxilia na movimentação da curva austenítica, dando maior temperabilidade ao aço, facilitando o atingimento da região martensítica. No que diz respeito à corrosão, o Níquel, por possuir uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, ajuda a expandir o campo austenítico durante a rota de resfriamento por têmpera, substituindo a função do carbono. Com isso, é possível reduzir a quantidade de carbono presente no aço, evitando que o Cromo presente seja perdido com a formação de carbeto. Assim, todo o Cromo presente no aço estaria disponível para formar a camada de passivação;

- Silício e Molibdênio: Promovem o endurecimento secundário, dando maior resistência mecânica e, por ser formador preferencial de carbeto, preserva o Cromo, garantindo melhor resistência à corrosão tanto localizada quanto global;

- Cobre: Assim como o Níquel, promove a presença da fase austenítica;

- Nióbio e Titânio: Materiais propensos a formar carbeto, reduzindo o carbono efetivo e auxiliando na resistência à corrosão e na formação da fase ferrita. Também são responsáveis por reduzir a corrosão intergranular.

## 2.1.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são compostos Fe-C-Cr temperados a partir da fase austenítica e revenidos em seguida de modo a garantir ductilidade sem perder a dureza garantida pela martensita[4]. Para melhorar a resistência à corrosão, é utilizado o Cromo acima de 11% em peso no aço[6]. Com o avanço dos processos de produção, foi possível manter a resistência mecânica conferida pela estrutura martensítica, ganhando soldabilidade e se tornando portanto, uma opção promissora para operações em alta pressão e em ambientes com alto teor de  $H_2S$ [9].

### 2.1.1.1 Rota de Processamento de Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são ricos em Cr e Ni, formadores preferenciais da fase ferrítica e austenítica[10]. Desta forma, para obtermos a fase martensítica em um aço é necessário seguir a seguinte rota[10]:

- Elevá-lo a temperaturas acima de 880 graus Celsius onde todo o aço se encontra na estrutura austenítica, chamada de temperatura de austenitização.

- Resfriá-lo rapidamente de modo que não haja tempo para formação de outras fases microestruturais até atingir a região de formação de martensita.

A Figura 2.3 a seguir mostra as rotas de resfriamento e o tempo necessário para se obter a estrutura martensítica. Repare que para sair da temperatura de austenitização e obter a estrutura de martensita é necessário reduzir para temperaturas em torno de 250 graus Celsius em menos de 30 segundos.

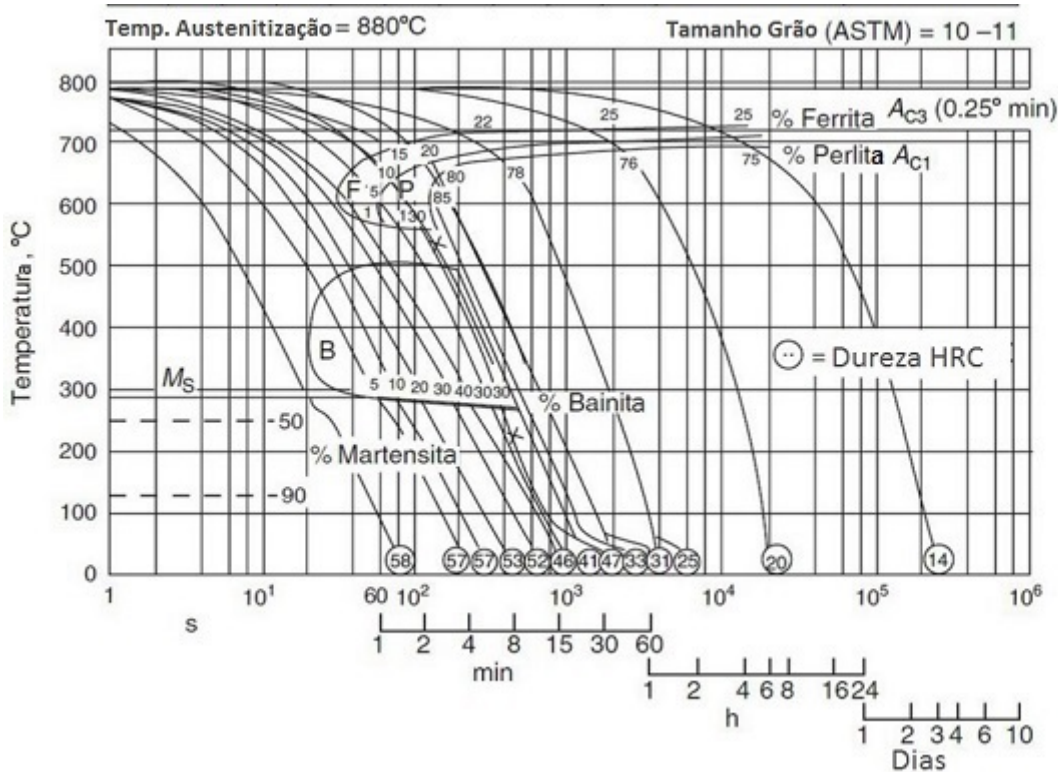


Figura 2.3: Formação de fases em função da velocidade de resfriamento[10].

Para transformar o aço a temperatura de austenitização em martensita é necessário resfriá-lo a taxas de redução de temperatura do material maiores que a do resfriamento ao ar. Entretanto, quanto maior a velocidade de resfriamento, menor será o tempo para a dissolução dos carbeto de Cromo formados preferencialmente durante o aquecimento e reduzindo assim a capacidade de resistência à corrosão, já que o Cromo que seria disponibilizado para formação do filme de passivação fica ligado ao Carbono. Por este fatores, rotas de processamento e elementos de liga que reduzam a necessidade de possuir carbono na estrutura química de aços inoxidáveis, são vitais para o aumento das possibilidade de aplicações destes[8].

O ponto de formação da martensita no resfriamento, conhecido como  $M_s$  pode ser obtido a partir da Equação 2.1 a seguir [11]. A martensita originada após o resfriamento pode ser encontrada em duas microestruturas diferentes, Hexagonal Compacta e Tetragonal de Corpo Centrado, ambas com alta tensão residual na estrutura cristalina, devido ao menor tempo de acomodação dos átomos durante o resfriamento[8]. Os percentuais de concentração em peso de Cromo, Níquel, Manganês, Silício, Carbono e Nitrogênio são representados pelas siglas Cr, Ni, Mn, Si, C e N respectivamente.

$$M_s = 75(14,6 - Cr) + 110(8,9 - Ni) + 60(1,33 - Mn) + 50(0,47 - Si) + 3000(0,068 - (C + N)) \quad (2.1)$$

Há ainda, outra forma de se obter uma estrutura martensítica em um aço inoxidável. Esta rota de processamento é feita a frio, por deformação[11]. Neste caso, é feito um aquecimento do aço inoxidável austenítico a uma temperatura específica onde um processo de deformação mecânica resultará no rearranjo da estrutura cristalina, gerando áreas martensíticas localizadas. A equação para obtenção da temperatura de transformação martensítica por deformação  $M_d$ [11] está indicada na Equação 2.2 a seguir, onde os percentuais de concentração em peso de Carbono, Nitrogênio, Silício, Manganês, Cromo, Níquel e Molibdênio são representados pelas siglas C, N, Si, Mn, Cr, Ni e Mo respectivamente.

$$M_{D30} = 413 - 462(C+N) + 9.2(Si) + 8.1(Mn) + 13.7(Cr) + 9.5(Ni) - 18.5(Mo) \quad (2.2)$$

Nesta situação, obtemos a temperatura onde será formado 50% de martensita através de 30% de deformação sob tensão.

### 2.1.1.2 Propriedades Mecânicas

Os tratamentos de têmpera e revenimento mencionados na seção 2.1.1.1, garantem ao aço inoxidável martensítico resistência à corrosão aliado à maior resistência ao esforço mecânico, visto que a fase estrutural martensita é muito mais dura quando comparada com outras fases como austenita e ferrita[12]. Tal diferença fica mais evidente ao observarmos a Figura 2.4 que mostra a relação entre deformação e resistência a fratura de diferentes estruturas de aço. Nesta figura, o aço martensítico 420 atinge valores de resistência à tensão mais altos que os demais, entretanto, possui baixa taxa de deformação. Por outro lado, o aço austenítico 316 pode se deformar bastante porém sem ser capaz de suportar altas tensões.

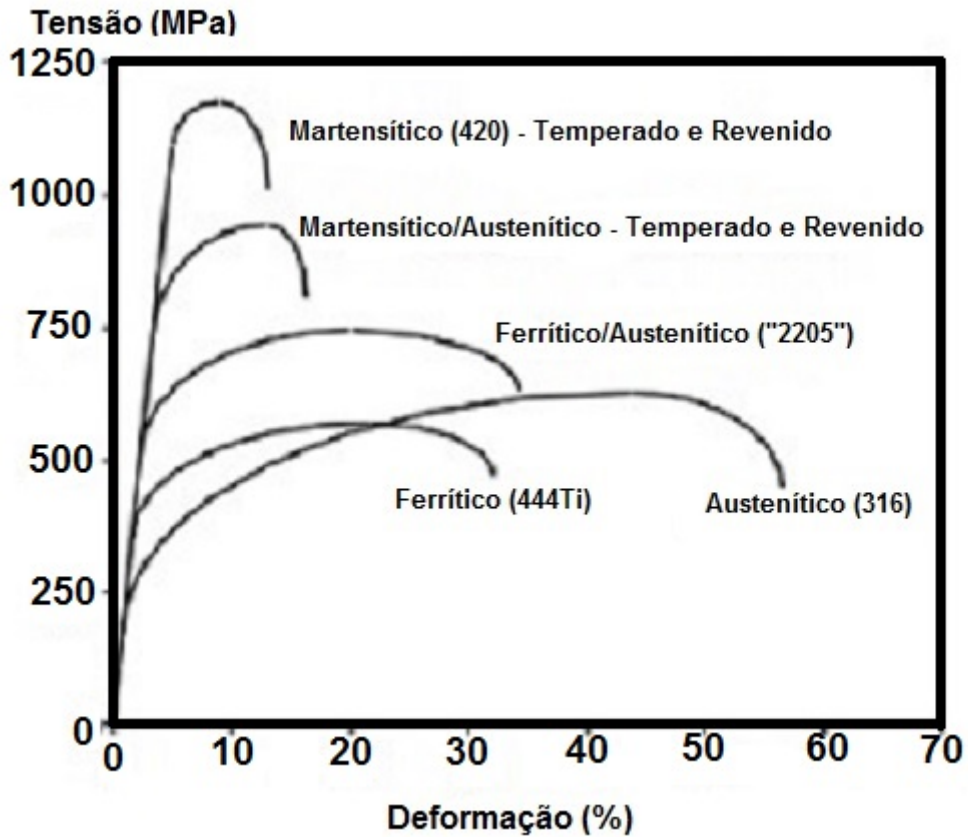


Figura 2.4: Curvas Tensão x Deformação para aços inoxidáveis[4].

### 2.1.1.3 Elementos de Liga

O efeito dos elementos de liga na obtenção de uma estrutura martensítica pode ser explicado através do estudo do diagrama de Schaeffler-Delong, uma vez que sabemos que existem elementos de liga que favorecem as fases ferrita e austenita, deslocando o campo de formação preferencial destas fases em função do tempo e dificultando a obtenção de martensita em grandes quantidades[13].

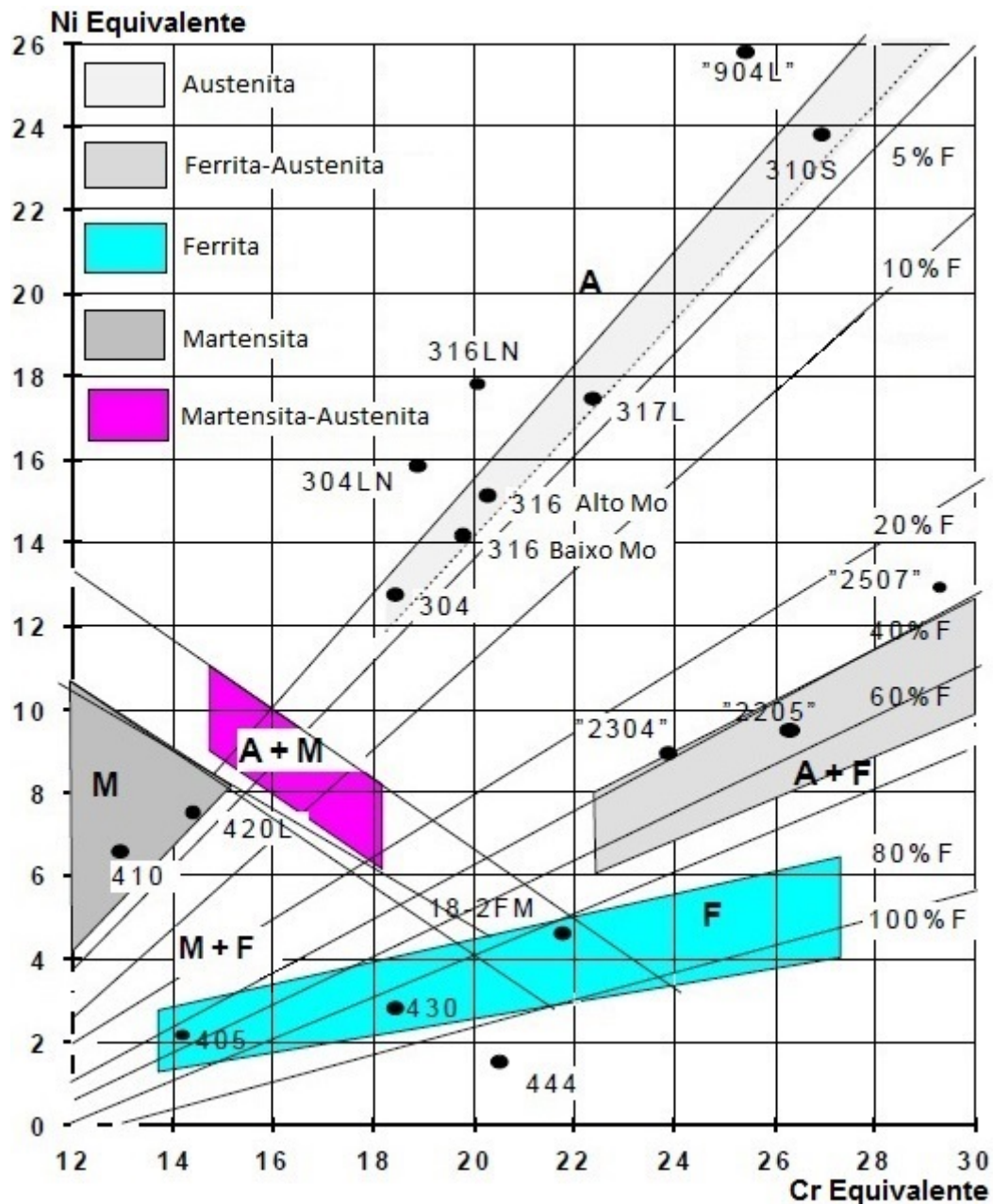


Figura 2.5: Diagrama de Shaeffler e a interação dos elementos de liga[5].

O diagrama da Figura 2.5, relaciona os dois principais elementos que manipulam os campos ferrítico e austenítico. No eixo vertical, temos a quantidade de Níquel equivalente, formador de austenita, e no eixo horizontal temos a quantidade de Cromo equivalente, por sua vez, formador de ferrita [5]. Podemos assim prever a estrutura final de um aço em função da dispersão dos valores de Cromo Equivalente e Níquel Equivalente[13].

As equações que definem os índices de Cromo equivalente (Equação 2.3) e Níquel equivalente (Equação 2.4), utilizados para definir o diagrama de Shaeffler estão expressas a seguir, onde os percentuais em peso de Cromo, Silício, Molibdênio, Carbono, Nitrogênio, Manganês, Cobre e Cobalto são expressos respectivamente pelas



siglas Cr, Si, Mo, Ni, C, N, Mn, Cu e Co.

$$Cr_{equivalente} = \%Cr + 1.5\%Si + \%Mo \quad (2.3)$$

$$Ni_{equivalente} = \%Ni + 30(\%C + \%N) + 0.5(\%Mn + \%Cu + \%Co) \quad (2.4)$$

## 2.1.2 Aços Inoxidáveis Super Martensíticos

Para aumentar a eficiência e aplicabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos, Hashizume[14] propôs a adição dos elementos Ni e Mo em quantidades específicas, de modo a aumentar a resistência à corrosão sem perder resistência mecânica e garantindo maior soldabilidade. Assim foi criada a denominação de aços super martensíticos [14].

O desenvolvimento deste novo composto foi atingido em quatro etapas distintas de avanço tecnológico. A primeira delas consistiu na redução do nível de carbono e a segunda foi a adição de Ni em quantidades próximas à 5%, que Lippold & Kotecki[6] comprovaram expandir o campo austenítico no diagrama de fases, dando espaço para se atingir estruturas cristalinas completamente martensíticas (tetragonal de corpo centrado), com baixos teores de ferrita e austenita retidas. Com isso, superou-se as limitações de resistência mecânica para determinadas aplicações antes impostas pelos aços martensíticos convencionais.

Em paralelo, a terceira descoberta feita por Kimura[15] mostrou que a presença de austenita retida entre 3-40% em aços martensíticos potencializa sua fragilidade à corrosão localizada. Candelária [8] afirma que a presença de austenita retida reduz a dureza do material, devido ao seu caráter livre de tensões e aumenta a resistência à corrosão. A quarta etapa então, veio com os estudos relacionados às vantagens de adição de Molibdênio ao aço inoxidável martensítico. A Figura 2.6 a seguir mostra que para um aço inoxidável, concentrações de Molibdênio (eixo horizontal) acima de 1% além de reduzir a taxa de corrosão (eixo vertical) ainda evita o surgimento de corrosão localizada indicado pela legenda através da cor dos marcadores do gráfico. Esses benefícios são obtidos pelo fato deste elemento ser um formador de carbeto preferencial, ou seja, possui uma afinidade pelo Carbono em solução maior que o Cromo. Com isso os átomos de Carbono tendem a se ligar com o Molibdênio e deixar o Cromo livre no metal para formação da camada de passivação. A presença de Molibdênio também garante endurecimento secundário durante o resfriamento devido ao seu raio atômico que distorce a estrutura tetragonal da martensita e aumenta a dureza e resistência mecânica do aço[12].

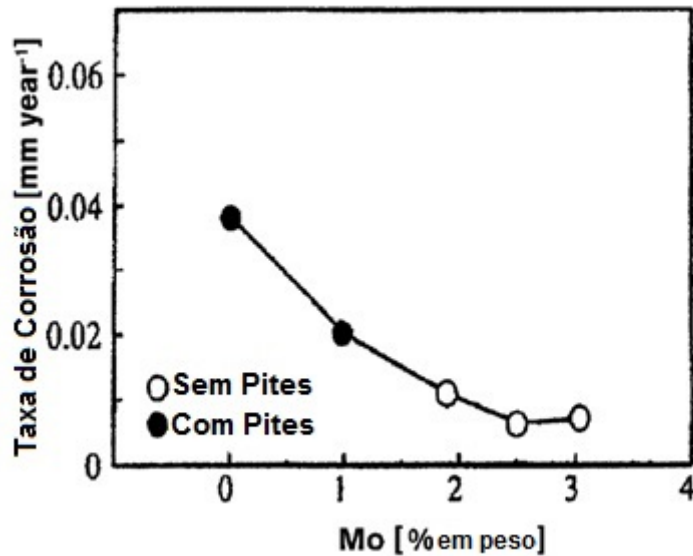


Figura 2.6: Resistência à corrosão localizada em função da quantidade de Molibdênio em Aços Inoxidáveis em solução com NaCl 5%, 3 MPa de  $CO_2$ , 0,001 MPa de  $H_2S$  a  $150^\circ C$  [12].

Atualmente, mesmo diante de novos processos de produção e avanço nos estudos relacionados aos elementos de liga, estes materiais são susceptíveis à corrosão localizada e a trincas sob tensão quando em contato com ambientes com alta salinidade e alta concentração de sulfetos[16]. Estas condições podem ser encontradas por exemplo, na região do pré-sal.

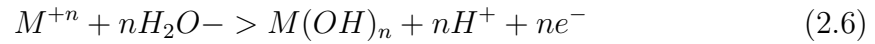
## 2.2 Corrosão

O processo de corrosão pode ser caracterizado pela deterioração de um aço em função de reações químicas ou eletroquímicas que ocorrem na interface entre metal e solução[17]. Nos aços, a corrosão causa perda de ions do metal, principalmente Ferro que é o componente básico na composição de sua microestrutura. Esta perda de ions de Ferro afeta diretamente a integridade estrutural, fragilizando o aço[17]. Tal efeito provoca deterioração a partir da superfície e em direção ao interior do material. O fenomeno eletroquímico presente na corrosão se encontra nas equações a seguir.

- Dissolução do metal para formar cátions:



- Dissolução do metal para formar produtos de corrosão:



A perda de massa decorrente da corrosão gera diversos efeitos negativos no material como, principalmente, perda da rigidez estrutural e alterações no balanço da sua composição química, fragilizando-o[17].

### 2.2.1 Aspectos Eletroquímicos da Corrosão

A imersão de um metal em solução, provoca o aparecimento de uma diferença de potencial entre a fase sólida e líquida. A diferença de potencial observada tem como origem as diferentes características químicas entre metal e solução e também as diferenças elétricas, na carga de elétrons. O conjunto de potenciais elétrico e químico é chamado de potencial eletroquímico[17].

Para auxiliar na determinação da condição de equilíbrio eletroquímico em função do material e do meio à sua volta, utilizamos o diagrama de equilíbrio como referência. Este diagrama contém os estados termodinamicamente estáveis dos metais em função do potencial (Volts) medido e do pH da solução[17]. A Figura 2.7 demonstra o comportamento do Ferro em um ambiente Fe- $H_2O$ .

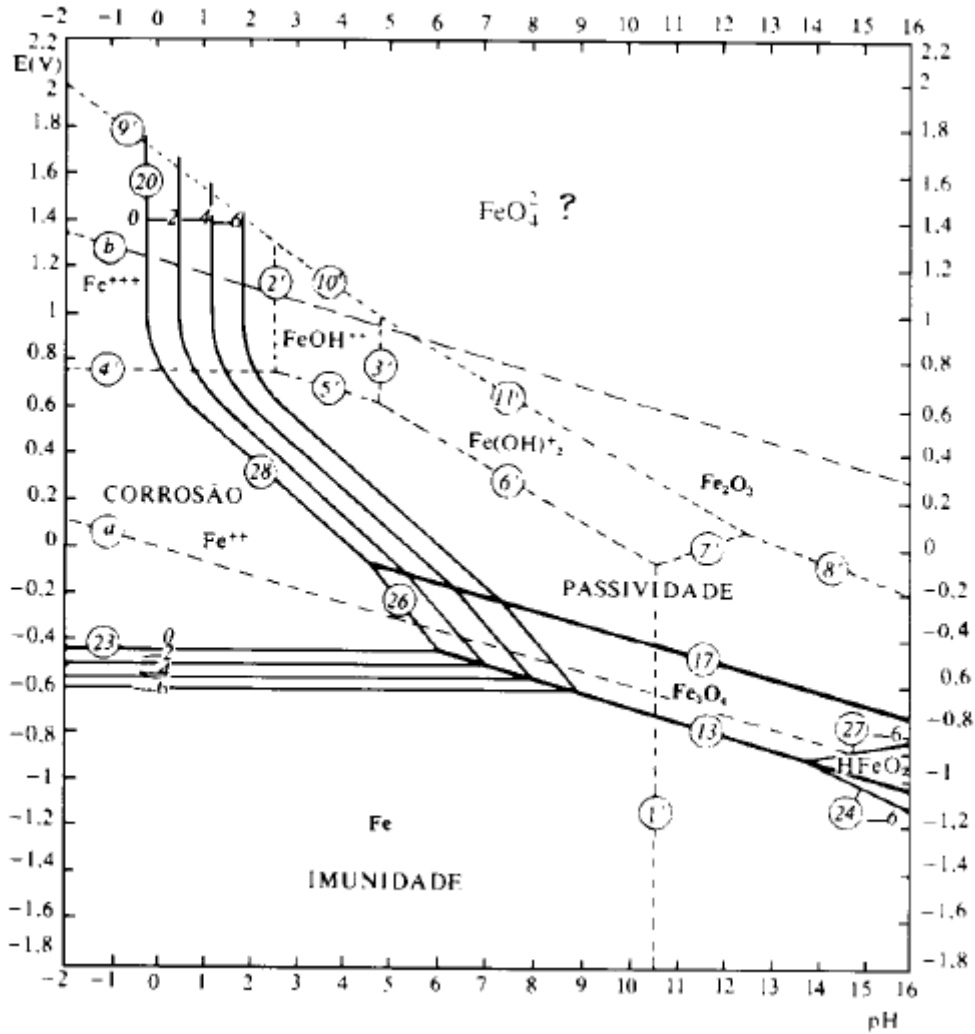


Figura 2.7: Diagrama de Pourbaix para o Ferro em um ambiente Fe-H<sub>2</sub>O.

Desta forma, o monitoramento da diferença de potencial entre o estado de corrosão e o equilíbrio nos garante uma ótima ferramenta de controle. Além disso, a projeção de potenciais não naturais através da aplicação de voltagem em materiais, se tornou uma das formas mais utilizadas para simular situações onde um material é exposto a um meio altamente agressivo[17].

## 2.2.2 Aspectos Físicos da Corrosão

Existem diversos tipos de corrosão que acontecem em função de características específicas como a composição química do ambiente ou do material e a condição de fluxo de solução sobre a superfície. Estas características influenciam tanto no aspecto, quanto na forma da corrosão, dando indícios de suas respectivas causas e mecanismos. Desta forma, é possível classificar o fenômeno de corrosão segundo os seguintes aspectos[17]:

- Morfologia: Uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, transgranular, filiforme, por esfoliação, seletiva, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Causas ou Mecanismos: Por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associadas a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva, empolamento ou fragilização pelo hidrogênio;
- Fatores Mecânicos: Sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- Meio Corrosivo: Atmosférico, solo, induzida por microorganismos, água do mar e sais fundidos;
- Localização do Ataque: Corrosão localizada ou puntiforme, intergranular, transgranular.

Estes aspectos auxiliam no momento de definirmos os principais tipos de corrosão e suas respectivas medidas preventivas. Os principais tipos de corrosão estão indicados na Figura 2.8 a seguir.

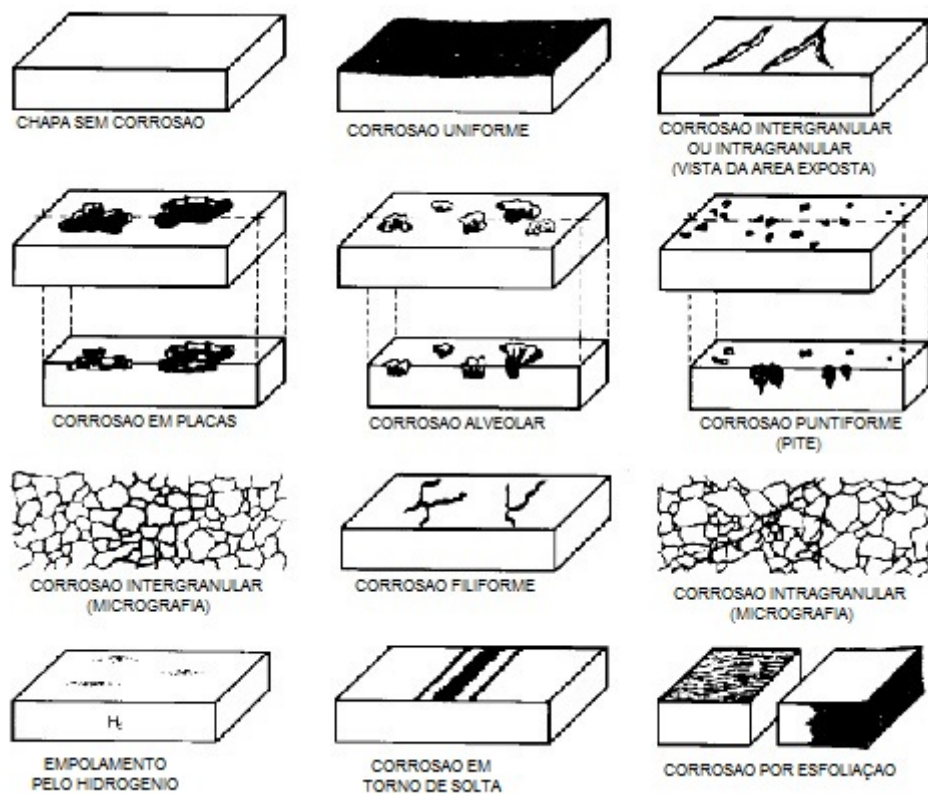


Figura 2.8: Diferentes Tipos de Corrosão [17].

Um estudo feito por Baroux[7], levantou a representatividade de cada tipo de falha em aços em operações de óleo e gás conforme Figura 2.9. Observa-se que o fenômeno de corrosão é o maior causador de falhas durante operação, representada em sua maioria pela corrosão localizada (Pites) e pela corrosão sob-tensão (SCC).

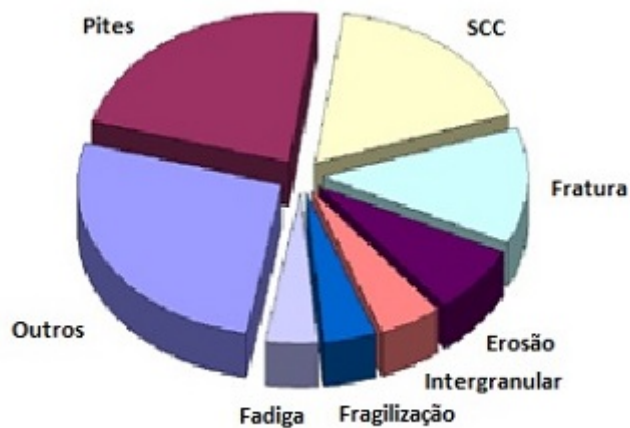


Figura 2.9: Proporção de falhas de aços e seus respectivos mecanismos responsáveis[1].

### 2.2.3 Corrosão Generalizada ou Uniforme

Este tipo de corrosão tem como característica a perda uniforme da espessura sem discriminação de local, ocorrendo ataque ao material em toda a extensão de sua superfície. Este tipo de corrosão ocorre quando o meio onde o material está imerso é agressivo a ponto de não haver capacidade de se estabilizar um filme de passivação, que é a camada protetora de óxido formada sobre a superfície do material. Em aços inoxidáveis, este tipo de corrosão ocorre apenas em meios extremamente ácidos ou soluções básicas em altas temperaturas[5].

### 2.2.4 Corrosão Localizada

Assim como na corrosão generalizada, a corrosão localizada ou por pites, é formada a partir da quebra do filme de passivação e consequente perda do metal base da liga para o meio externo. A particularidade encontrada neste caso é que, ao contrario dos casos de corrosão generalizada, o filme de passivação de óxido de Cromo, gerado através do contato do Cromo com o oxigênio presente no meio externo, está estável na amostra quando por algum motivo ele se rompe, deixando exposta a região frágil do metal[5].

A quebra do filme de passivação e a corrosão por pites pode ocorrer tanto em função de defeitos na formação do próprio filme, quanto pela presença de halogênios como cloretos no ambiente. Estes cloretos são encontrados em ambientes marítimos, onde aços inoxidáveis são largamente utilizados na operação do setor de óleo e gás[5].

O efeito da corrosão por pites é o surgimento de pequenas cavidades na superfície do material. Estas cavidades aprisionam a solução agressiva presente no meio ex-

terno, que por sua vez ataca o metal desprotegido dentro da cavidade. Este processo vai se agravando conforme mais ions do metal vão sendo removidos da superfície e imersos na solução aprisionada na cavidade, aumentando sua agressividade através de alterações no pH. As Figuras 2.10 e 2.11 mostram diferentes formatos de pites que podem surgir através da existência de corrosão localizada[17].

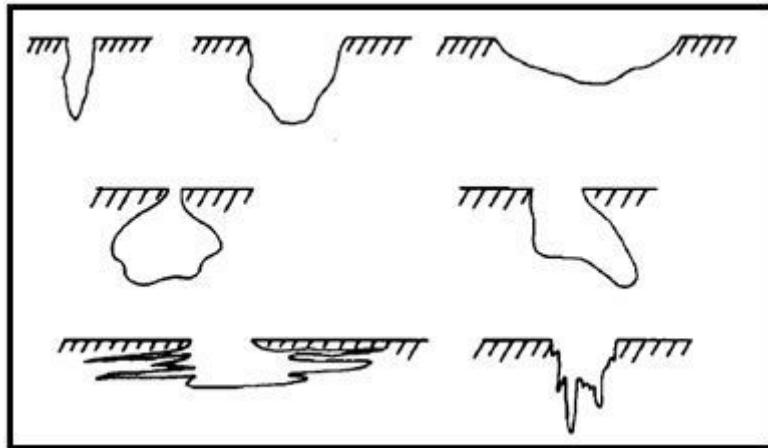


Figura 2.10: Diferentes Formatos de Pites[17].

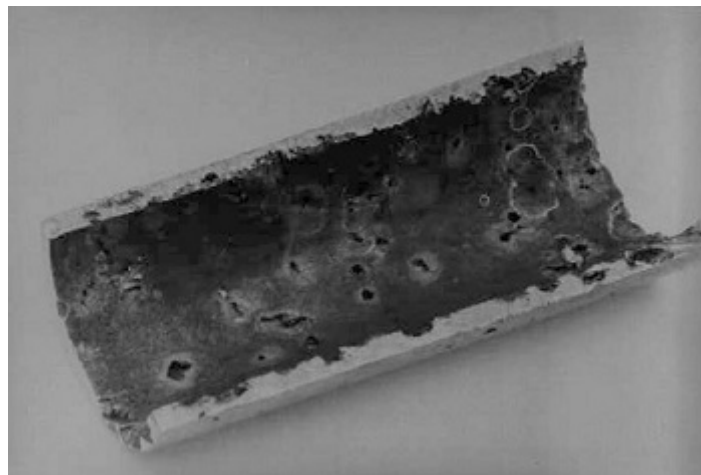


Figura 2.11: Metal Afetado pela Corrosão Localizada[5].

Uma série de elementos de liga interferem na capacidade de resistência à corrosão localizada. São exemplos o Cromo, Molibdênio, Níquel e Titânio que aumentam essa resistência. Por outro lado temos o Selênio e Silício que a diminuem[17]. Um lista destes elementos e sua respectiva contribuição pode ser encontrada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Influência dos Elementos de Liga na Corrosão por Pites[17].

Elemento	Resistência à Formação de Pite
Carbono	Diminui, especialmente em aço sensibilizado
Cromo	Aumenta
Enxofre e Selênio	Diminui
Molibidênio	Aumenta
Níquel	Aumenta
Nitrogênio	Aumenta
Silício	Diminui Aumenta quando presente com Molibidênio
Titânio e Nióbio	Diminui

Suas respectivas contribuições foram levadas em consideração para a criação da Equação 2.7 a seguir que prevê a resistência à corrosão localizada de aços inoxidáveis contendo Fe/Ni/Cr/Mo em sua composição, em um ambiente de água do mar e com presença de ácido sulfídrico ( $H_2S$ ). A combinação destes fatores representa o índice de resistência à corrosão por pites, em inglês  $F_{PREN}$  (Factor of Pitting Resistance Equivalent Numer) [18].

$$F_{PREN} = W_{Cr} + 3,3(W_{Mo} + 0,5W_W) + 16W_N \quad (2.7)$$

Nesta equação, W representa o valor em peso para cada um dos elementos de liga sendo eles Cr (Cromo), Mo (Molibdênio), W (Tungstênio) e N (Nitrogênio). Vale a pena ressaltar o efeito benéfico já mencionado anteriormente que os componentes Níquel e Molibdênio exercem sobre a resistência à corrosão e que foram essas características que possibilitaram o surgimento dos aços Super Martensíticos[5].

### 2.2.5 Corrosão por Crevice

A corrosão por Crevice possui o mesmo princípio que a corrosão localizada, que é o aprisionamento da solução em pequenas cavidades. Porém, ao invés de se desenvolver na superfície do material, ela se desenvolve em pequenas cavidades oriundas de defeitos de fabricação, falhas em revestimentos, cantos de junções ou soldas que agem de modo a aprisionar a solução sem possibilitar sua renovação. Esta solução fica portanto carregada de íons originados através do processo corrosivo do metal que, por sua vez, aumentam a acidez da solução e o processo corrosivo reduz a quantidade de oxigênio presente na fresta. Esta solução agora mais ácida, se torna um meio mais agressivo favorecendo a corrosão, aumentando a taxa de degeneração da superfície[19]. A ausência de oxigênio gera ainda o fenômeno de corrosão por aeração diferencial, formando uma pilha na qual a zona anódica se concentra na região carente de oxigênio e a região catódica se concentra em outra região da amostra, potencializando a corrosão na região da fresta, sem renovação de eletrólito. Esta cenário pode ser observado na Figura 2.12, onde uma barreira causa



o aprisionamento de solução em uma cavidade do material, aumentando a taxa de corrosão na cavidade, mesmo que o material em outras regiões seja capaz de gerar um filme de passivação.

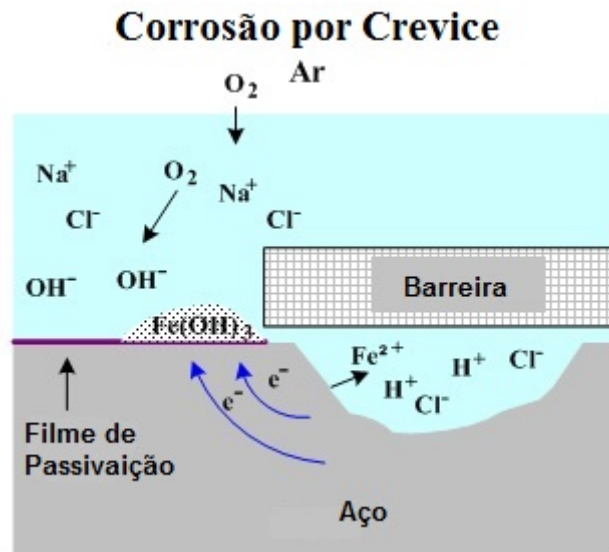


Figura 2.12: Esquemática da Corrosão por Crevice[20].

## 2.3 Técnicas e Medidas Eletroquímicas de Corrosão

### 2.3.1 Ensaios Eletroquímicos de Corrosão

Ensaios eletroquímicos utilizados em corrosão consistem em técnicas criadas para mensurar a resistividade de um material a um certo ambiente enquanto submetido a uma variada gama de corrente e/ou voltagem aplicada sobre ele. Para auxiliar nos estudos destes ensaios, utilizamos o diagram de equilíbrio E(V) x pH para comparar as condições da amostra em diferentes cenários de Potencial (V) e pH[21].

Também é possível avaliar de forma comparativa o comportamento de diferentes materiais. Para os ensaios eletroquímicos, utiliza-se uma célula eletroquímica, composta de um vaso onde é colocada a solução, chamada de eletrólito, um contra eletrodo (eletrodo pelo qual passará a corrente fornecida pelo potenciostato), um eletrodo de trabalho (amostra de teste que receberá o fluxo de elétrons enviado pelo contra eletrodo) e um eletrodo de referência[1]. Para o monitoramento das informações eletroquímicas referentes à estes eletrodos, é utilizado um potenciostato[21].

Para ensaios eletroquímicos de corrosão, uma das aplicações dos potenciostatos é medir a passagem de corrente pelo material ao longo de uma faixa de potencial (V) aplicado por este [22]. Monitorando a corrente, observa-se o quanto um metal

está resistindo à corrosão, uma vez que, enquanto não há rompimento do filme de passivação, não há variações na troca de elétrons e por consequência não há aumento da corrente medida[21].

O eletrodo de referência, como o próprio nome já diz, funciona como um valor de referência baseado no potencial do Hidrogênio[22] para as leituras de voltagem. O eletrodo de referência utilizado neste trabalho foi o de Calomelano Saturado, que por sua vez, é composto por Mercúrio (Hg) em contato com Cloreto Mercuroso ( $Hg_2Cl_2$ ) em uma solução (eletrólito) com alta concentração de Cloreto de Potássio (KCl), podendo ser observado na Figura 2.13, a seguir[17].

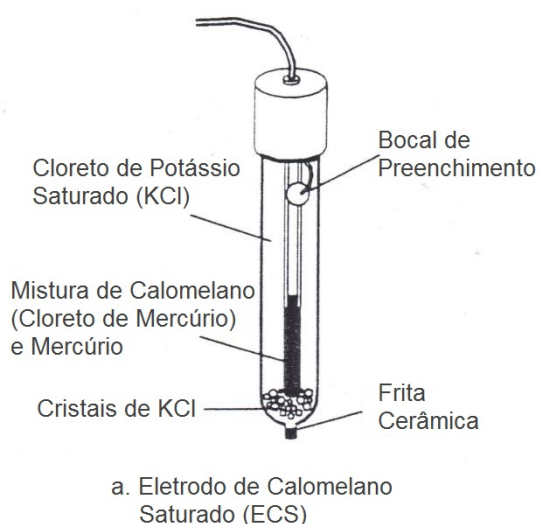


Figura 2.13: Esquema de um eletrodo de calomelano saturado.

Para aplicarmos as leituras de um eletrodo de calomelano saturado para ensaios eletroquímicos, é necessário a conversão dos valores de potencial lidos para o eletrodo normal de Hidrogênio, conforme equação a seguir[17].

$$E_{hidrogenio} = E_{calomelano} + 0,2415 \quad (2.8)$$

Os contra eletrodos, normalmente feitos de fios de platina para não sofrer corrosão durante o ensaio, são utilizados como eletrodos auxiliares, cuja principal função é agir como receptor da corrente oriunda da aplicação de potencial no eletrodo de trabalho[22].

A Figura 2.14 a seguir demonstra o esquema de montagem de equipamentos e componentes para testes eletroquímicos, onde o sentido da seta indica o fluxo de corrente.

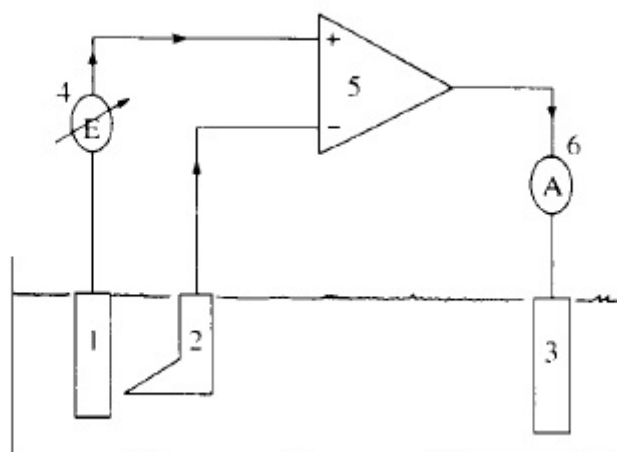


Figura 2.14: Esquema de um sistema de medições com potenciostato. 1: Eletrodo de Trabalho, 2: Eletrodo de referência, 3: Contra-eletrodo, 4: Fonte de tensão variável, 5: Potenciostato, 6: Amperímetro[3]

### 2.3.2 Medição de Potencial em Circuito Aberto

Trata-se do acompanhamento do potencial(V) da amostra em função do tempo a circuito aberto, ou seja, sem aplicação de potencial ou corrente a partir de fontes exteriores, tendo como finalidade acompanhar a tendência a corrosão de um material dentro de uma solução[22]. Se durante o acompanhamento, não houver estabilização do valor, entende-se que há tendência de corrosão do material, significando que o material não é capaz de resistir ao meio no qual foi submetido. Em casos onde o potencial medido fica estável a partir de um certo tempo, podemos supor que este foi capaz de resistir à solução através da formação de um filme de passivação, desde que o material apresente tendência à formação deste tipo de filme[22]. Com isso, é possível observar em quanto tempo a condição do equilíbrio do sistema é atingida[23].

### 2.3.3 Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica são utilizados para medir a resistência à passagem de corrente do eletrodo de trabalho para o eletrólito e eletrodo auxiliar durante ensaio eletroquímico[17]. Utiliza-se para este ensaio, a montagem de ensaios eletroquímicos com uma célula e três eletrodos, mencionada na Figura 2.14 da seção 2.3.1 porém, com corrente alternada, ao invés de corrente contínua[24].

Este método é baseado no estudo da capacitância (C) e resistência (R) que pode ser representada por um circuito elétrico, conforme Figura 2.15 a seguir. Para tal,

o potenciostato utilizado precisa de um software de ensaio e de módulos de análise de frequência aplicada (FRA), para que possa ser realizada a análise de frequência de sinal[3].

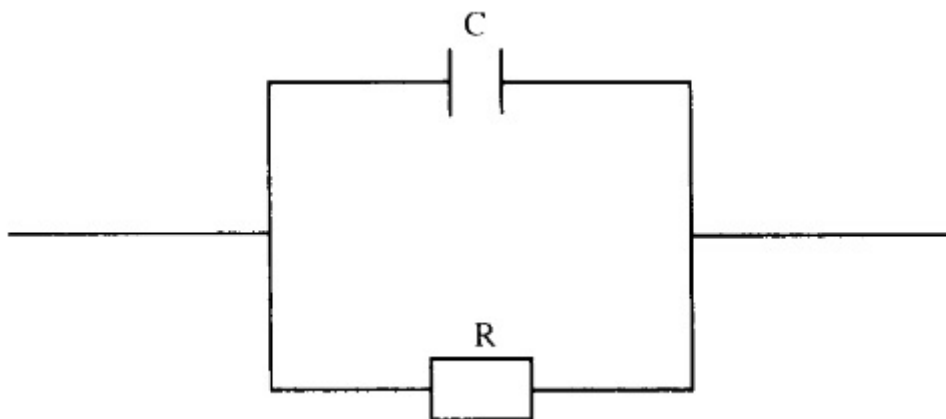


Figura 2.15: Representação do circuito elétrico da interface metal-eletrólito.

Os resultados são obtidos em função de uma frequência de um pequeno sinal AC aplicado sobre o eletrodo de trabalho. Para dados experimentais a fórmula complexa de impedância  $Z(j\omega) = Z' + jZ''$  tipicamente é utilizada na forma gráfica como função das variáveis  $Z'$  vs  $Z''$  (Curva de Nyquist) ou em função de  $\log|Z|$  vs  $\log\omega$  onde  $Z$  é a resistividade do material[17].

Deve-se também considerar a queda ôhmica provocada pelo eletrólito durante o experimento. Este fenômeno é causado pelos casos onde a solução possui alta resistividade, impedindo ou dificultando a passagem de corrente entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Isso acontece em casos onde estes eletrodos estão posicionados a distâncias muito grandes um do outro, produzindo distorção nas informações obtidas durante o ensaio. Outro fator gerador de queda ôhmica é quando o sinal enviado pelo potenciostato é muito baixo. Com isso, é necessário incluir este fator gerador de resistividade no circuito da figura 2.15, deixando o modelo mais coerente com as situações de ensaio, onde a resistividade da solução é mais uma das componentes da resistência do material à passagem de corrente, conforme Figura 2.16 a seguir[3]. Nesta figura, os parâmetros indicam que  $R_s$  = Resistência ôhmica do eletrólito;  $R_p$  = Resistência à Polarização;  $C$  = Capacitância.

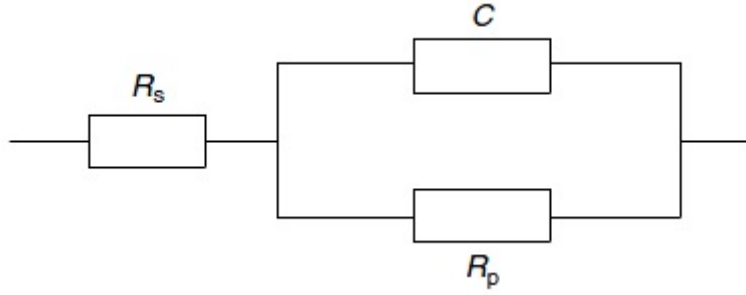


Figura 2.16: Representação do circuito elétrico da interface metal-eletrólito considerando queda ôhmica.

Com isso, obtemos que a resistividade ( $Z$ ) do material será uma composição da sua capacitância ( $C$ ) e resistência à polarização ( $R_p$ ), somada à resistência do próprio eletrólito ( $R_s$ ), conforme equações a seguir[3].

$$\frac{1}{Z(jw)} = R_s + \frac{R_p}{1 + jwCR_p} \quad (2.9)$$

Onde  $w = 2\pi f$ , sendo  $w$  a frequência angular do sinal.

De modo a eliminar a parcela imaginária "j" da equação, dividimos a componente real de resistividade ( $Z$ ) em duas componentes complexas,  $Z'$  e  $Z''$  onde:

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (wCR_p)^2} \quad (2.10)$$

e

$$Z'' = -\frac{wCR_p^2}{1 + (wCR_p)^2} \quad (2.11)$$

Visto que, a capacitância tem fórmula:

$$C = \frac{1}{wR_p} \quad (2.12)$$

Convertemos então, os termos real e imaginário na equação 2.13 a seguir[3]:

$$(Z' - R_s - (\frac{R_p}{2}))^2 + Z''^2 = (\frac{R_p}{2})^2 \quad (2.13)$$

A Equação 2.13 representa, por sua vez, um semi-circulo perfeito. Com isso, o resultado obtido tanto na parte real quanto imaginária no decorrer do tempo e da variação da frequência aplicada funciona como base para a montagem do gráfico de um semicirculo, conforme Figura 2.17 a seguir[17].

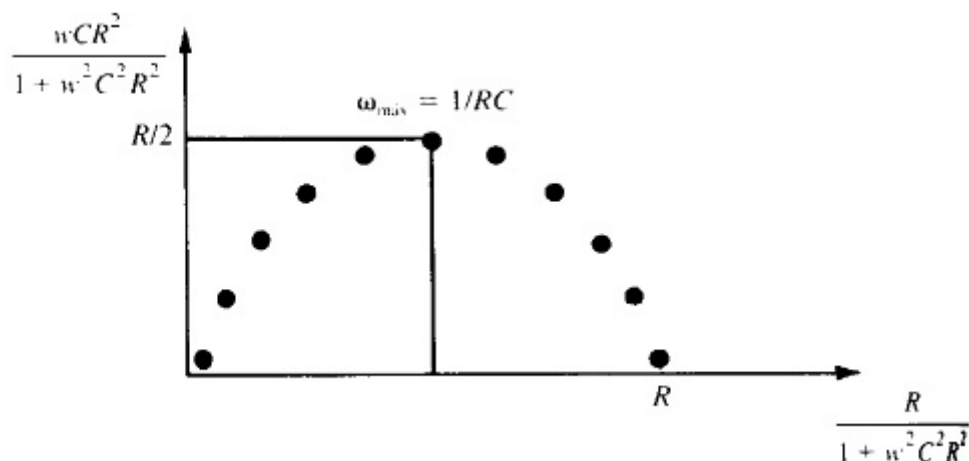


Figura 2.17: Representação teórica da curva de impedância do Diagrama de Nyquist[17].

### 2.3.4 Impedância Eletroquímica Localizada

Os ensaios de impedância eletroquímica global resultam de análises de área, nas quais se utilizam a densidade de corrente para cálculo de resistividade[17]. Desta forma, o ensaio traz apenas um resultado para toda a amostra e desconsidera variações de resistividade ao longo da superfície. Já no caso da impedância eletroquímica localizada, é possível mapear ao longo da superfície as diferentes zonas de maior ou menor resistividade e entender os fatores causadores destas variações.

O diferencial da técnica de impedância localizada é que esta propõe posicionar o eletrodo de referência e contra eletrodo a distâncias micrométricas do eletrodo de trabalho, sendo capaz de realizar análises eletroquímicas pontuais com alta resolução. Estas análises pontuais permitem então, gerar um mapa da resistividade da superfície da amostra com alta resolução[3]. A Figura 2.18 a seguir ilustra o funcionamento de um ensaio de impedância localizada. Na figura pode-se notar que o sistema ainda possui o mesmo esquema de montagem de ensaio eletroquímico da seção 2.3.1, contendo eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência[23]. Entretanto, além do potenciostato e do software de análise de frequência (FRA) ainda existe uma unidade de controle responsável pelo posicionamento micrométrico do contra eletrodo ao longo da superfície do eletrodo de trabalho e um electrometro responsável pela medição dos sinais enviados e recebidos através da ponta do eletrodo. Todos os equipamentos são controlados por software instalados em um computador.

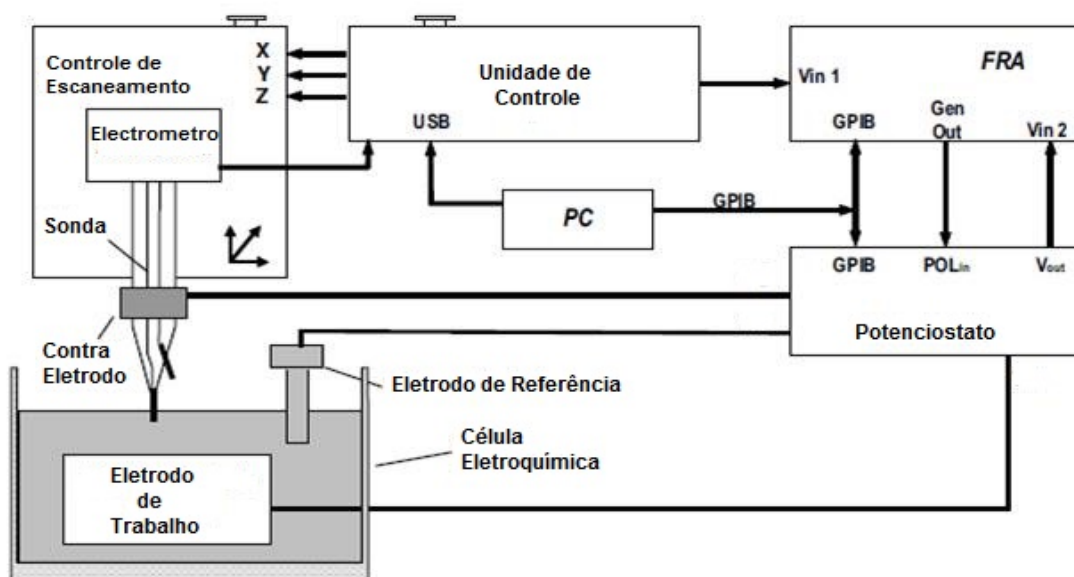


Figura 2.18: Esquema do sistema de impedância localizada.

O resultado desta técnica são medidas de acompanhamento da resistividade a uma determinada frequência pré-fixada, varrendo a amostra ponto a ponto, de modo a cobrir toda a superfície do eletrodo de trabalho.

A empresa fabricante Princeton Applied Research forneceu os resultados obtidos através da técnica de impedância eletroquímica localizada para diferentes frequências de ensaio em uma amostra de bronze com um defeito inserido. A Figura 2.19 mostra que a técnica foi capaz de identificar as variações de resistividade presentes na superfície de um material com um defeito inserido. Observa-se na Figura 2.19 que a variação de resistividade está definida através do maior relevo na região do defeito e da mudança de cores. A Figura 2.19 também mostra a capacidade de resolução em diferentes frequências de ensaio, onde em menores frequências é possível obter maiores resoluções devido às distorções na leitura do sinal.

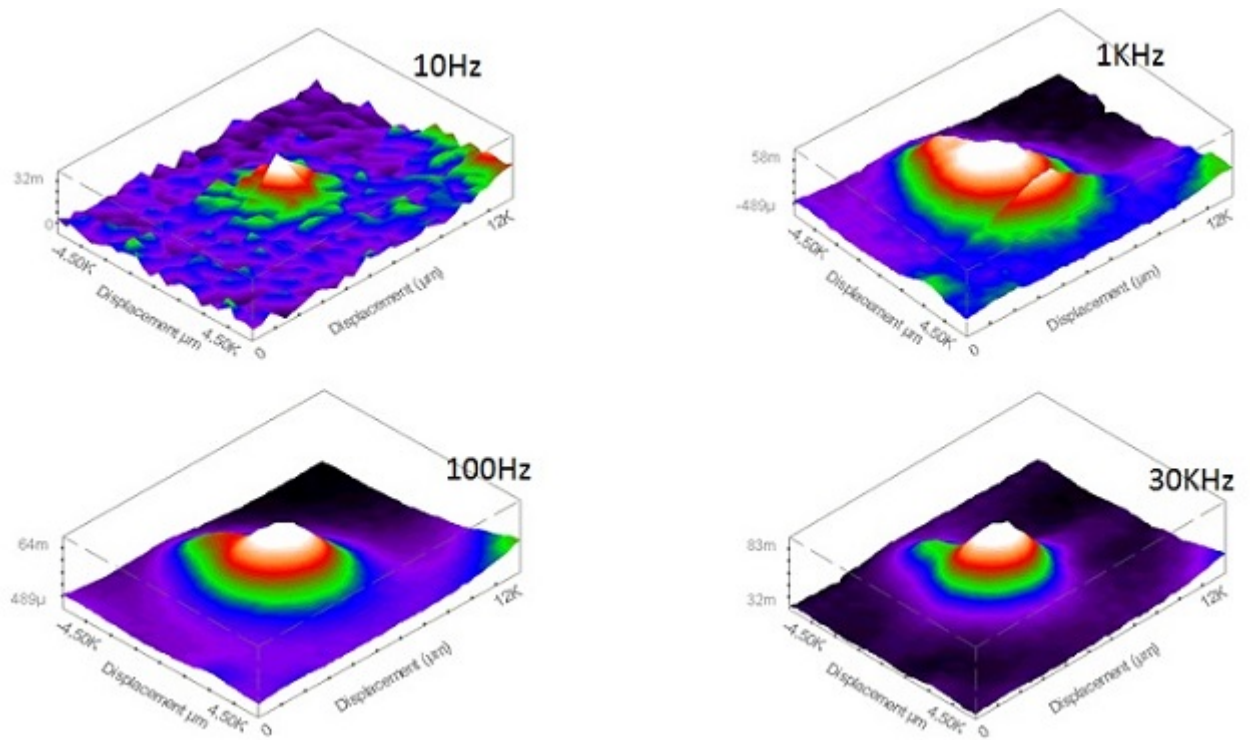


Figura 2.19: Representação de ensaio tridimensional da superfície de um material através da técnica de impedância eletroquímica localizada.

## 2.4 Trabalhos de Referência

Por se tratar de um método relativamente novo, ainda pouco difundido e que requer um alto investimento para aquisição, existem poucos trabalhos abordando o assunto de impedância localizada. Não foram encontrados trabalhos anteriores que tratassem deste assunto em aços inoxidáveis martensíticos.

Dong[25], 2008, realizou estudos de impedância eletroquímica localizada em revestimentos de aços, tendo conseguindo identificar pequenas regiões onde a resistividade variava frente ao esperado, indicando a formação de bolhas de solução formadas sob o revestimento, reduzindo sua eficácia.

Esta técnica também foi utilizada para estudar defeitos em revestimentos de poliuretano após imersão em solução de NaCl. O resultado obtido por Taylor[26] mostra que em uma amostra exposta por 24 horas, o eletrólito penetra no defeito e forma bolhas internas no revestimento. Na Figura 2.20 é possível observar estas duas regiões onde a mais clara é a inicial e a mais escura foi formada através da propagação do eletrólito por baixo do revestimento. Ao utilizar o método de impedância eletroquímica localizada, Taylor[26] observou que a região mais escura, a esquerda, fragilizada pela penetração do eletrólito, possui admitância à passagem de corrente maior que a região inicial a direita, indicando que esta é menos resistente



à corrosão.

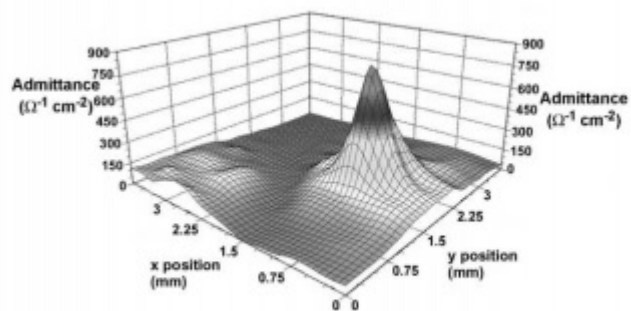
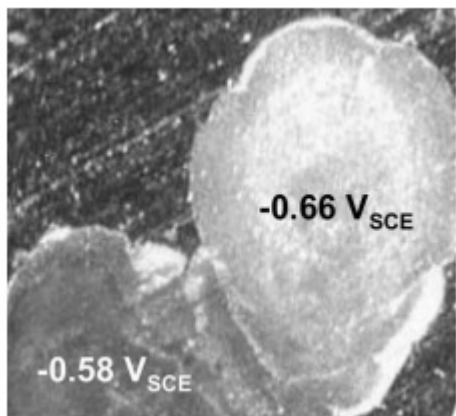


Figura 2.20: Resultados obtidos por Taylor[26].

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Os materiais utilizados neste trabalho são aços inoxidáveis martensíticos com 13% de Cromo em sua estrutura química básica, nomeados como K e M conforme tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1: Composição química dos aços inoxidáveis martensíticos 13Cr utilizados.

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co	W	Fe
K	0,01	0,25	0,39	0,02	-	0,02	0,04	13,17	2,22	5,56	0,02	-	0,02	0,02	0,07	78,3
M	0,21	0,25	0,38	0,03	0,01	0,01	0,02	13,44	0,04	0,06	0,02	-	0,01	0,01	0,02	85,5

Ao observarmos a composição química do aço K, constatamos maiores teores de Níquel e de Molibdênio do que a outra amostra de aço, M. Sendo o Níquel um agente que melhora a temperabilidade do aço e o Molibdênio um endurecedor secundário e formador de carbeto preferencial, podemos afirmar que a maior presença destes elementos de liga no aço K possibilita atingir menores teores de Carbono na composição química quando comparado com o Aço M. Estes fatores aumentam a eficiência do Cromo na formação da camada de proteção na superfície do aço chamada camada de passivação. Um aço com as características do aço K é chamado, portanto, de aço super martensítico (S13 Cr) enquanto o aço M é chamado de aço Martensítico (M 13Cr).

Utilizando estes diferentes tipos de aços inoxidáveis martensíticos, procurou-se estudar sua resistência à corrosão em soluções com presença de Cloreto. A intenção foi analisar não só o quanto a presença de níquel e molibdênio influencia na resistência à corrosão, mas também analisar a diferença entre dois métodos de análise de impedância eletroquímica, global e localizada.

### 3.1 Materiais Utilizados

Todas as amostras de aço inoxidável martensítico foram retiradas de tubulações utilizadas em ambientes marítimos para a extração de óleo e gás. Estes recortes

de tubulações foram usinados no formato de chapas com aproximadamente 1,5 cm de largura x 8 cm de comprimento x 1,5 cm de espessura. Estas amostras foram soldadas à um fio de cobre (para contato elétrico) e embutidas em resina epóxi.

Após o embutimento em resina epóxi, as amostras foram lixadas manualmente, para remover qualquer possível defeito pré-existente. Foram utilizadas lixas de diversas granulometrias, partindo da lixa 100 de maior granulometria, passando pelas lixas 220, 320, 400 e por último, granulometria de 600 micrômetros, que definiu o acabamento superficial de todas as amostras deste trabalho, visando garantir a mesma qualidade de superfície para todas. Para finalizar o processo de preparo dos corpos de prova, uma pequena camada de isolante (esmalte base) é aplicada na junção entre o metal do corpo de prova e a resina epóxi, de modo a evitar a entrada e aprisionamento de solução nestas frestas e consequente corrosão por Crevice durante o ensaio, comprometendo todo o resultado dos testes. O corpo de prova finalizado pode ser observado na Figura 3.1.

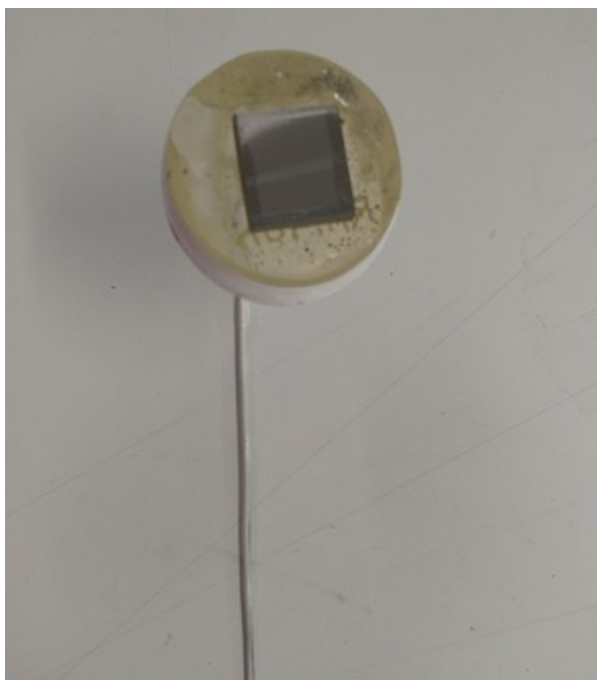


Figura 3.1: Corpo de Prova de Aço Inoxidável Martensítico.

## 3.2 Solução Utilizada

O ambiente simulado para os testes de acompanhamento de potencial eletroquímico a circuito aberto (OCP) e de impedância eletroquímica global e localizada foi de NaCl a 0,01M em água destilada, replicando de forma simplificada um ambiente de água do mar sintética. A escolha da solução também visa seguir o padrão recomendado para o equipamento de impedância eletroquímica localizada

(estação eletroquímica M370) onde, para medição confiável da impedância localizada, o fabricante do equipamento deixa estipulado o uso restrito de soluções de baixa capacidade de condução de corrente elétrica, com aproximadamente 250 microSiemens/cm, visando reduzir a dispersão do sinal elétrico ao longo do meio. Portanto, o nível de cloreto também foi influenciado por este fator. A solução utilizada possui as seguintes características (Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Parâmetros do meio utilizado para os ensaios.

NaCl (M)	pH	Temperatura (°C)
0,01	7,0	24

### 3.3 Ensaios de Impedância Eletroquímica Global

Para a realização do ensaio de impedância eletroquímica global, foram utilizados uma célula de vidro temperado, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado. O equipamento utilizado para o ensaio de impedância global foi o Potenciostato AutoLab/PGSTAT30, utilizando o software NOVA 1.9 de controle eletroquímico. Este aparelho é multifuncional pois além do módulo potenciostático que lhe nomeia, ele também possui um módulo FRA (Frequency Response Analyser) responsável por realizar os ensaios de impedância global. O equipamento pode ser observado na Figura 3.2, a seguir.

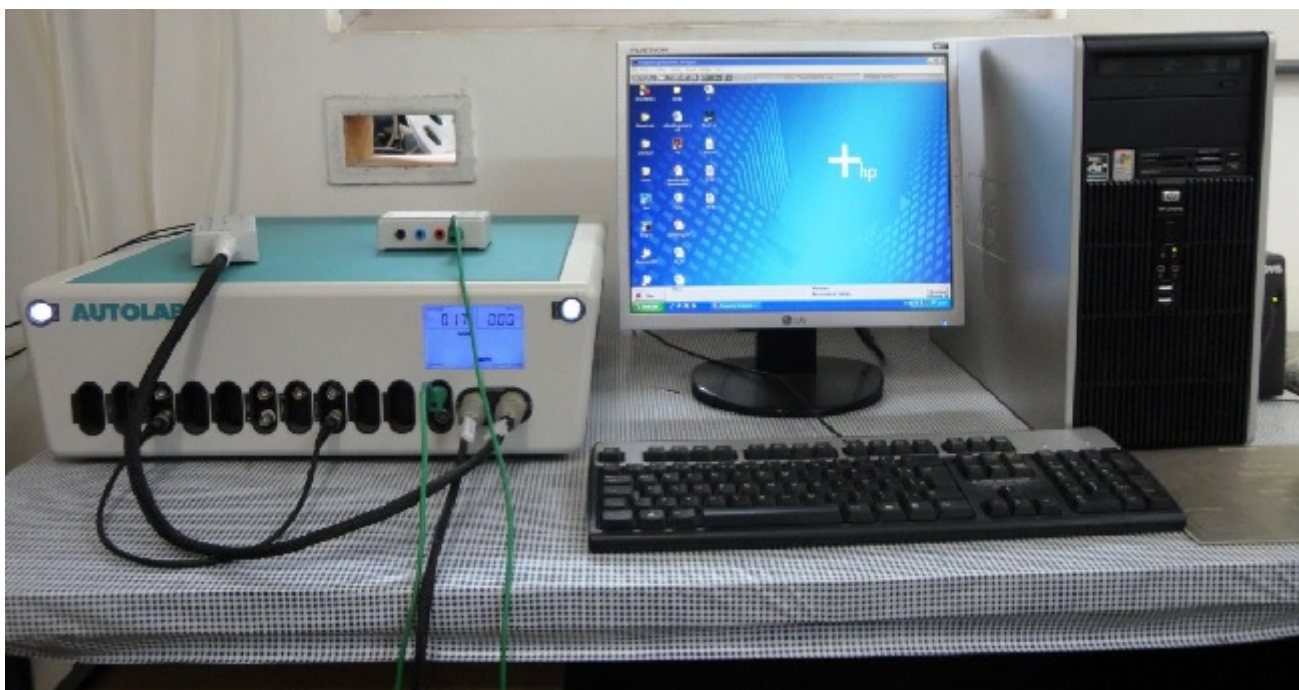


Figura 3.2: Estação de análise eletroquímica AUTOLAB.

Antes de todos os ensaios de impedância eletroquímica, as amostras dos aços K (S13Cr) e M (13Cr) foram completamente imersas em solução por 24 horas, onde foi medido seu potencial a circuito aberto (OCP) de modo a monitorar a estabilidade do metal na solução.

Após este período, o AUTOLAB foi conectado ao eletrodo de referência, ao contra eletrodo e ao eletrodo de trabalho. Em seguida os ensaios de impedância eletroquímica global foram realizados sempre em duplicatas, com frequências variando entre 0,001 Hz e 10 kHz.

### 3.4 Ensaios de Impedância Eletroquímica Localizada

No ensaio de impedância localizada, foi utilizado o equipamento Scanning Electrochemical Workstation Model 370, fabricado pela Princeton Applied Research, mostrado na Figura 3.3. Este equipamento é uma estação eletroquímica avançada capaz de executar diversas técnicas de medição localizada como ensaios de polarização eletroquímica, impedância eletroquímica e análises de rugosidade, por exemplo.

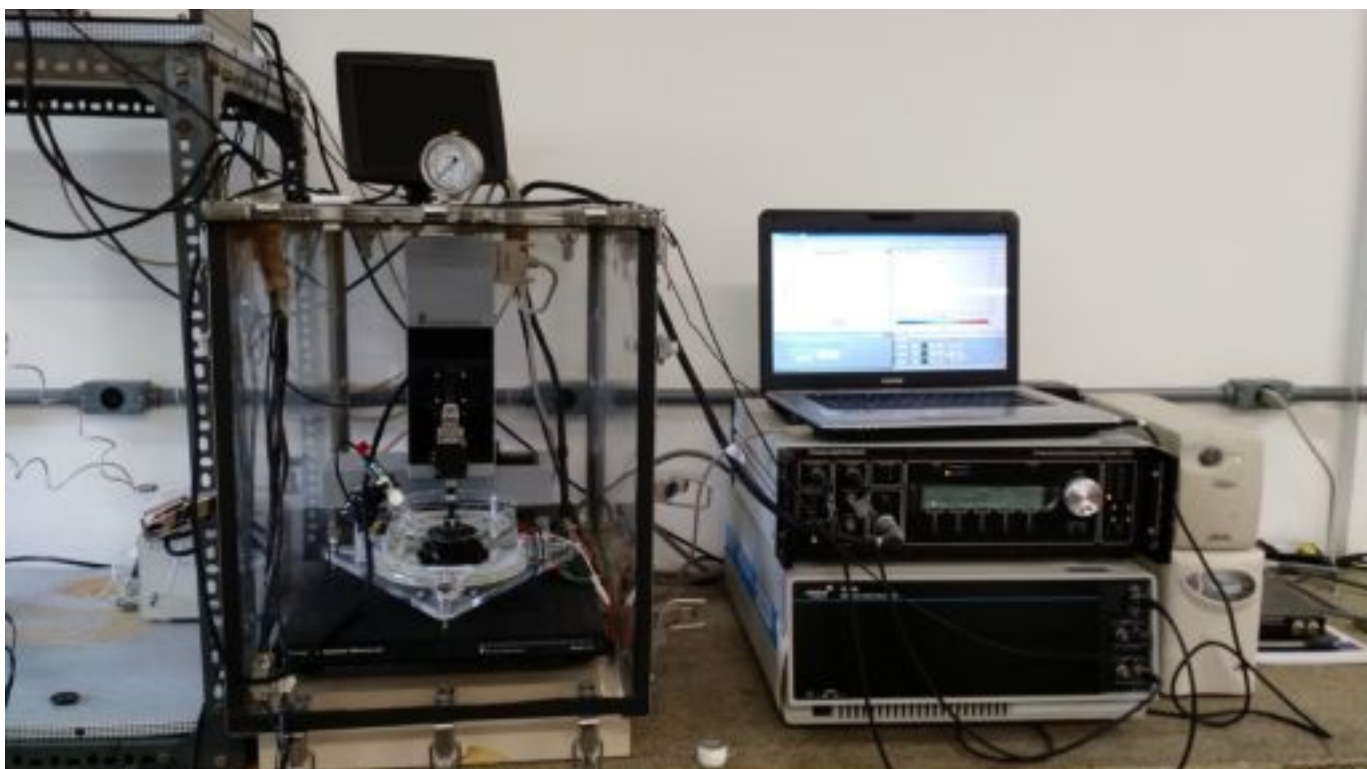


Figura 3.3: Estação Eletroquímica M370.

O sistema da estação de trabalho eletroquímica M370 é composto pela unidade

de escaneamento, onde se encontram as sondas e os eletrodos, um potenciostato, um galvanostato e uma estação de controle de movimento das sondas. Para o método utilizado neste trabalho, Impedância Eletroquímica Localizada (LEIS), a sonda se aproxima a micrometros da superfície do eletrodo de trabalho e realiza medidas de impedância eletroquímica. Ao final do processo move-se para o próximo ponto e realiza uma nova medida, de modo a montar um mapa de resistividade de toda a superfície do material.

Para os ensaios de impedância eletroquímica localizada, o corpo de prova é preso à parte inferior da célula eletroquímica e esta, por sua vez é preenchida com a solução definida para o ensaio. As amostras também ficaram completamente imersas em solução por 24 horas para verificação do potencial eletroquímico a circuito aberto (OCP).

Ao final deste período, a sonda, vista em detalhe na Figura 3.4, contendo o eletrodo de referência responsável pelas medidas próximas à superfície e seu respectivo contra eletrodo de carbono, são presos ao electromêtro e conectados através dele, ao potenciostato.



Figura 3.4: Sonda com eletrodo de referência e contra eletrodo acoplado.

Para o ensaio de impedância eletroquímica localizada, foram escolhidas sete seções aleatórias ao longo da superfície da amostra, cada uma com  $0,03 \text{ cm}^2$  de área. Para cada seção previamente definida, uma sequência de medições de impedância eletroquímica pontuais foi feita pela estação eletroquímica M370. Com isso, ao final da medição de cada seção, teremos uma densidade de medidas de 6400 pontos por  $\text{cm}^2$ , aproximadamente 192 pontos para cada seção. Estes valores medidos são então consolidados, gerando um mapa do comportamento da resistividade da superfície de cada seção medida.

Os parâmetros de medição e a densidade de pontos em cada amostra, podem ser encontrados na Tabela 3.3 abaixo.

Tabela 3.3: Esquemática de coleta de dados.

Material	Tipo	$N^\circ$ Medições	Área Total ( $\text{cm}^2$ )	Densidade de Pontos ( $N^\circ \text{ pontos}/\text{cm}^2$ )	Frequência (Hz)
K	S 13Cr	7	0.21	6400	100
M	13Cr	7	0.27	6400	100

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

### 4.1 Potencial versus Tempo

Conforme descrito na Seção 3.4, o potencial a circuito aberto foi medido antes e após 24 horas de imersão em solução. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1: Medidas de potencial a circuito aberto.

Material	Tipo	pH	$E_{t=0h}$ (Veh)	$E_{t=24h}$ (Veh)
M	13Cr	7,0	0.27	0.27
K	S 13Cr	7,0	0.29	0.28

Para nos auxiliar no entendimento dos resultados, utilizamos o diagrama de equilíbrio para o sistema Cr- $H_2O$ . Este diagrama indica as zonas de estabilidade termodinâmica de um material, sendo uma importante ferramenta para auxiliar na previsão das condições de passivação, corrosão e imunidade de um material. Através deste, podemos observar as reações e produtos possíveis do contato do Cromo presente na superfície do aço com a água em função de pH e potencial medido[17].

Primeiramente, os valores observados na Tabela 4.1 foram convertidos para valores do eletrodo normal de hidrogênio conforme Equação 2.7 da Seção 2.3.1. Assim, ao comparar os resultados das medidas de potencial a circuito aberto presentes na Tabela 4.1 com o diagrama de estabilidade do sistema Cr- $H_2O$  na Figura 4.1, percebemos que ao início da imersão, os valores de potencial e pH medidos indicam que ambos os materiais atingiram estabilidade termodinâmica na região de formação de óxido de Cromo. Nesta região é formada a camada de passivação aço, através da formação desta camada de óxido na superfície do aço, protegendo-o da corrosão.



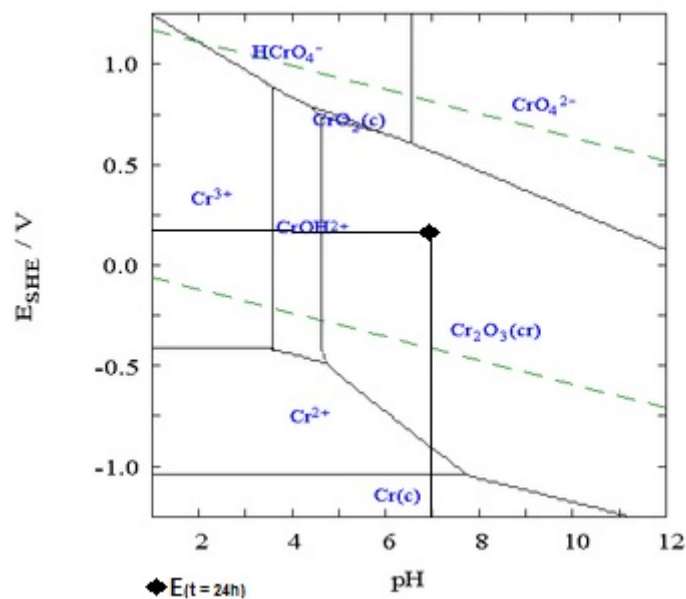


Figura 4.1: Diagrama de Pourbaix de Potencial e pH para o sistema Cr- $H_2O$ .

O fato do material se encontrar na zona de formação do filme de passivação logo após a imersão, explica a não variação dos valores de potencial e pH presentes na Tabela 4.1 ao final das 24 horas. Com base nestes resultados é possível estimar que ambas as amostras não sofreram corrosão diante do meio no qual foram submetidas por 24 horas.

## 4.2 Impedância Global

Os ensaios de impedância global dos aços K (S13Cr) e M (13Cr), foram realizados em duplicatas, ambas após 24 horas de imersão com monitoramento de potencial a circuito aberto. Para fins de comparação, foram utilizadas as médias destas duplicatas. Na Figura 4.2 a seguir, estão os resultados gráficos gerados a partir dos dados obtidos durante o experimento de impedância global.

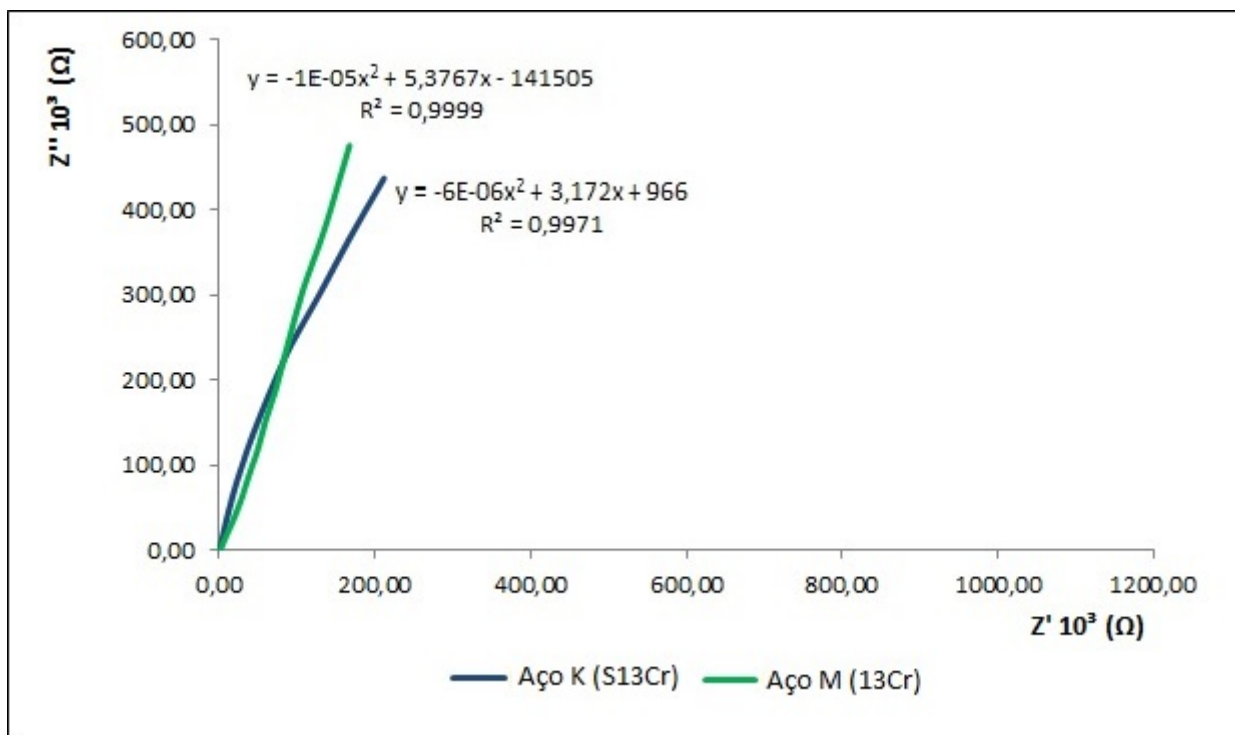


Figura 4.2: Diagrama de Nyquist para impedância global para os materiais K e M.

A Figura 4.2, obtida a partir do Diagrama de Nyquist, plota os módulos das resistividades real e imaginária obtidas. Neste modelo, o resultado esperado é um semi-circulo representando a atuação das zonas resistivas e capacitivas do circuito elétrico mostrado na seção 2.3.4. Para este diagrama em formato de semi-circulo, o ponto mais alto da curva representa o valor máximo de resistividade da amostra ao longo do ensaio[17]. Entretanto, para os valores obtidos durante o ensaio, mesmo ao atingir a frequência de medição de 10 kHz, não foi atingido o ponto máximo do semi-circulo teórico de Nyquist pelo fato de ambas as amostras terem alta resistividade superficial. Sendo assim, utilizou-se uma equação matemática para extrapolar a curva e obter o valor máximo de resistividade onde, para o presente trabalho, a equação que mais se adequou aos resultados foi uma polinomial de segundo grau (parabola).

O resultado desta extrapolação matemática foi uma resistividade ( $R_p$ ) de 420 ohms para o aço K (S13Cr) e de 470 ohms para o aço M (13Cr), um resultado 12% maior que o aço K (S13Cr). Esta variação entre os dois materiais testados mostra que as maiores concentrações dos elementos Níquel e Molibidênio na composição do aço K (S13Cr) não ofereceram maior resistividade para este, de acordo com o ensaio realizado.

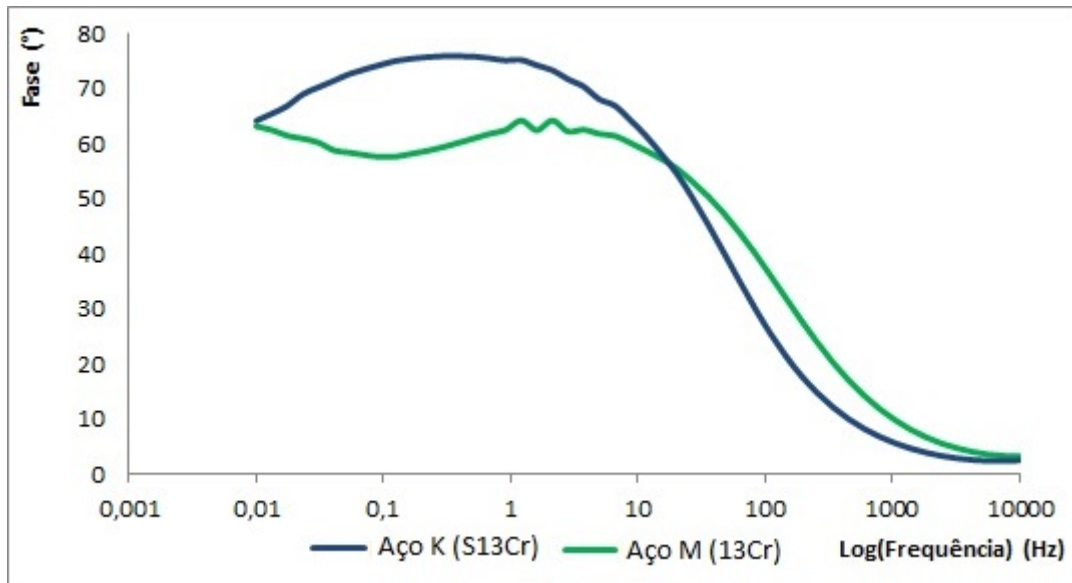


Figura 4.3: Diagrama de Bode para ângulo de fase vs Log da Frequência.

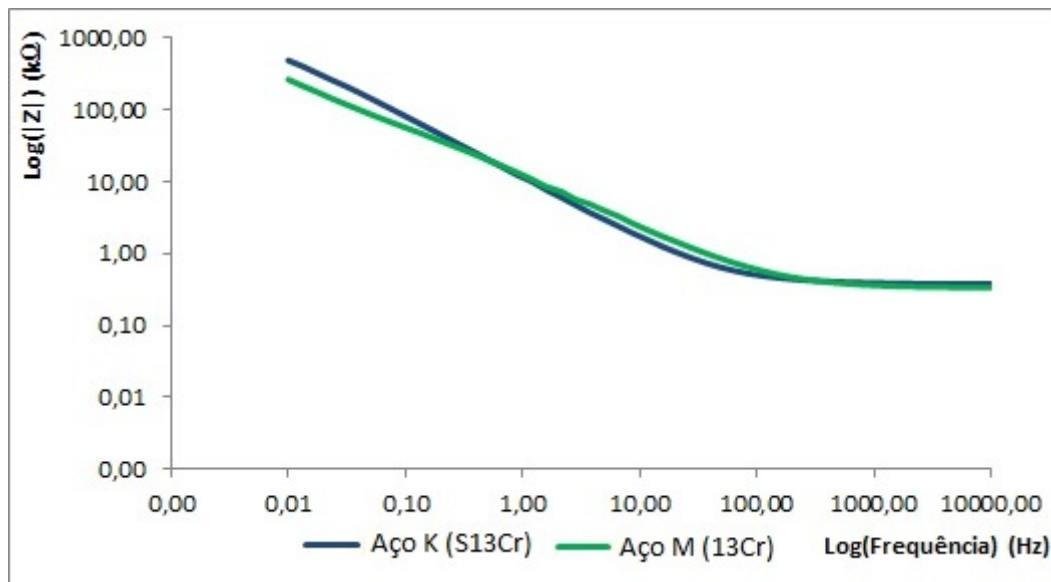


Figura 4.4: Diagrama de Bode para Log da Impedância vs Log da Frequência.

Utilizando os resultados obtidos no ensaio de impedância eletroquímica representados através do diagrama de Bode ( $\hat{\text{Ângulo de fase}} \text{ (graus)} \times \text{Log}(\text{Freq})$ ) na Figura 4.3 e ( $\text{Log}(Z) \times \text{Log}(\text{Freq})$ ) na Figura 4.4, observamos mais detalhes que reafirmam as características observadas e discutidas entre os materiais testados. Na figura 4.3, o comportamento do ângulo de fase ao longo do espectro de frequências de ambos os materiais demonstra que o aço super martensítico K apresenta maior resistividade em frequências abaixo de 10 Hz, enquanto o aço martensítico M apresenta maior resistividade acima desta frequência. O mesmo resultado é obtido no diagrama de Impedância versus Frequência na Figura 4.4. Este diagrama mostra que o aço super

martensítico K apresenta resultados de resistividades maiores que o aço martensítico M até frequências de 1,0 Hz.

Os resultados discutidos nas Figuras 4.3 e 4.4 (Bode) complementam os resultados da Figura 4.2 (Nyquist), reforçando o comportamento mais resistivo do Aço K (S13Cr) nas menores faixas de frequência e do Aço M (13Cr) nas maiores faixas de frequência, resultando em termos práticos, em uma maior resistividade da interface entre metal e eletrólito, dificultando a passagem de corrente e aumentando a resistência à corrosão. Os resultados observados tanto para o diagrama de Nyquist quanto para o diagrama de Bode, indicam que a presença de Níquel e Molibdênio no Aço K (S 13Cr) não trouxeram resultados de resistência a corrosão muito superiores ao Aço M (13 Cr), uma vez que não houve uma superioridade destacada para o Aço K (S 13Cr) no meio estudado durante os ensaios.

### 4.3 Impedância Localizada

Para os estudos de impedância eletroquímica localizada, foi utilizada uma frequência de 100 Hz, já se encontrando na faixa de operação do equipamento estipulada pelo fabricante. Conforme observado nos resultados de impedância global indicados nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4, para uma frequência de 100 Hz, o aço martensítico M apresenta resistividade maior que o aço K. Conseqüentemente, o mesmo comportamento é esperado para os ensaios de impedância eletroquímica localizada.

De acordo com a Figura 4.5 a seguir, para o aço super martensítico K, 71% das medidas de impedância eletroquímica localizada estão na região dos 235 ohms. Os 29% dos pontos restantes que possuem maior e menor resistividade ao longo da superfície, podem ter sido motivados por variações na espessura e composição da camada de passivação ou por variações de fase na estrutura metálica.

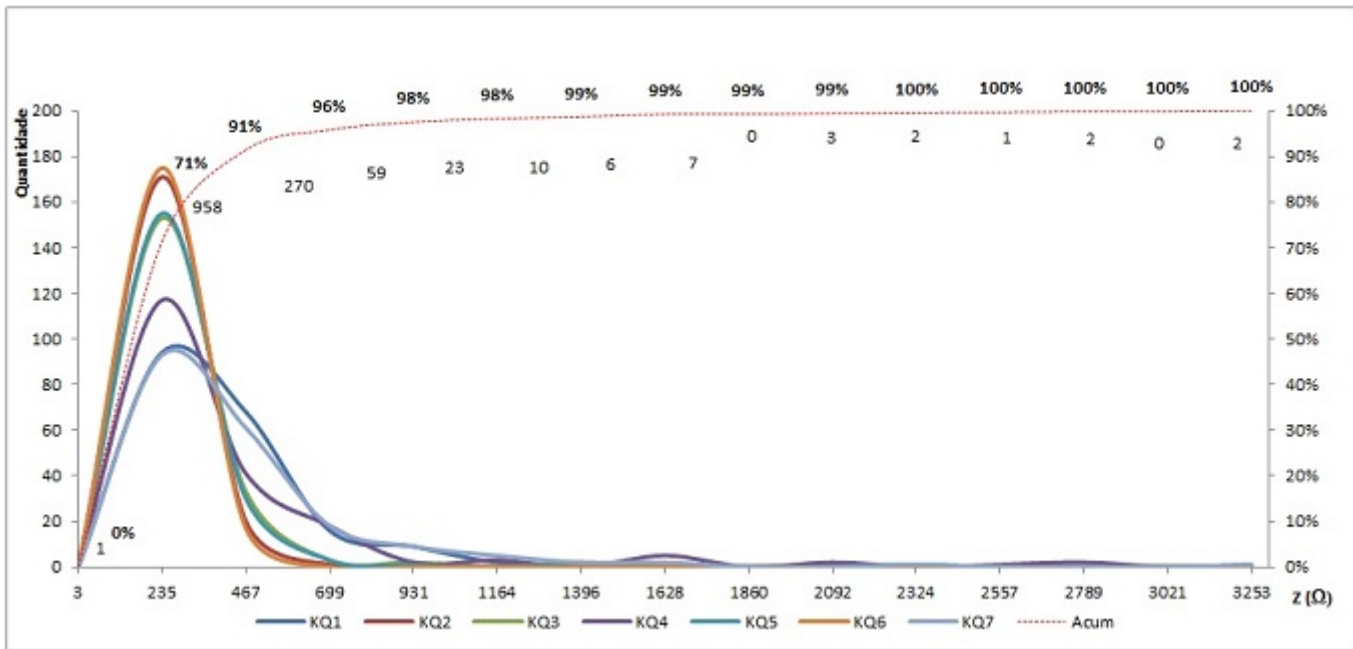


Figura 4.5: Distribuição das medições de resistividade ponto a ponto para aço super martensítico K (S13Cr).

Para auxiliar na identificação das possíveis causas do comportamento observado para o aço K (S13Cr), utilizamos o diagrama de Shaeffler[5], que indica a estrutura cristalina de um aço em função de sua composição química através das fórmulas de Cromo e Níquel equivalentes presentes na seção 2.1.1.2. Indicado na Figura 4.6, observamos que o aço inoxidável supermartensítico, com Cromo Equivalente de 15,76% e Níquel equivalente de 6,07% se encontra na área de estruturas martensita e ferrita [6]. Assim, as mudanças de resistividade medidas estão possivelmente relacionadas à presença de áreas de ferrita, originadas durante tratamento térmico, que são menos resistentes à corrosão que a martensita[6].

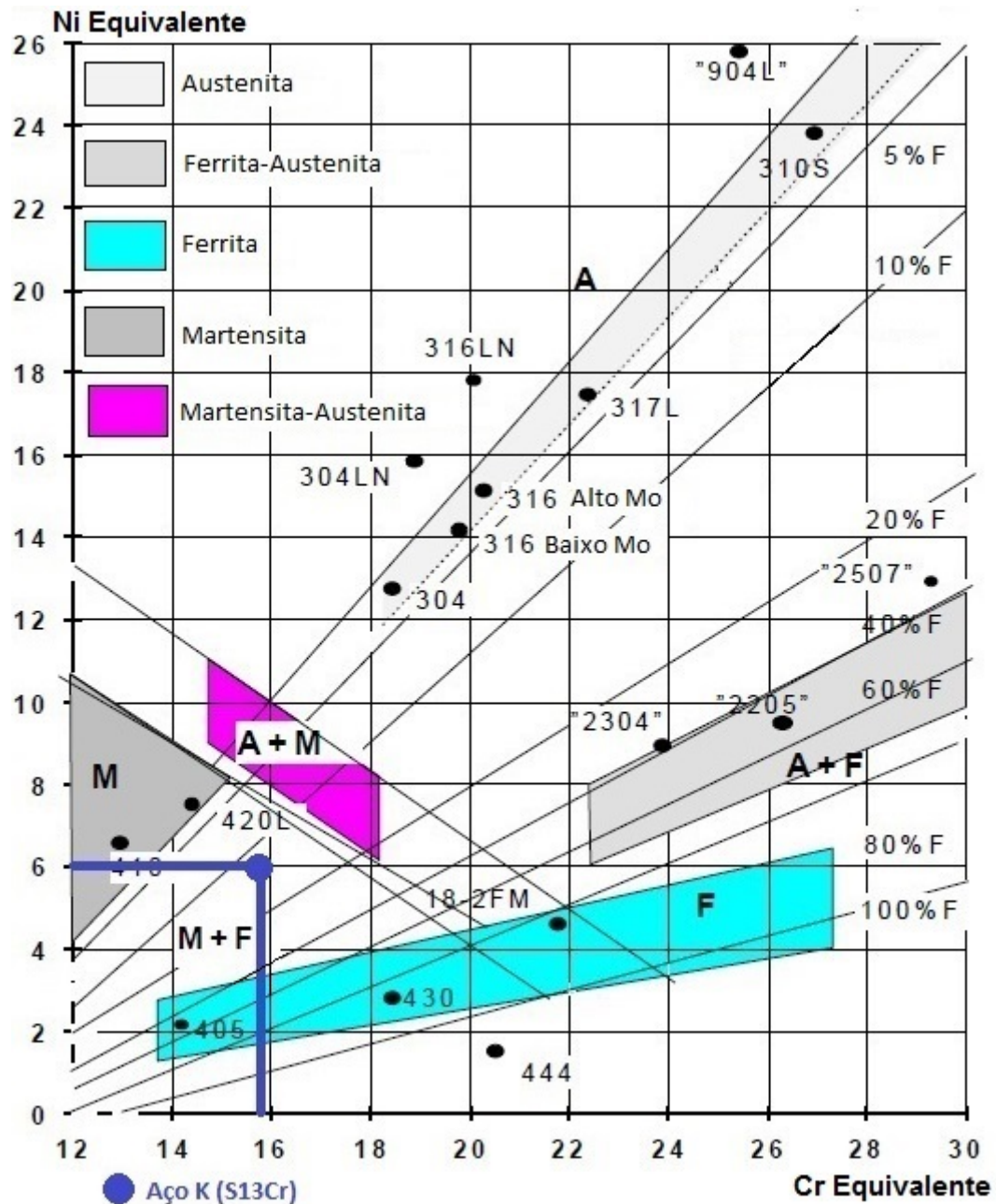


Figura 4.6: Diagrama de Shaeffler[5] para o aço inoxidável super martensítico K (S 13Cr).

O aço martensítico M (13 Cr), conforme Figura 4.7 a seguir, mostra a maior concentração de sua resistividade aproximadamente na faixa de 235 ohms, comportamento também observado para o aço K (S 13Cr). Os valores restantes das medidas estão principalmente alocados na faixa de 467 ohms, caracterizando maior resistividade medida para o material M (13Cr) quando comparado com o aço K (S 13Cr).



Figura 4.7: Distribuição das medições de resistividade ponto a ponto para aço martensítico M (13Cr).

Assim como para o aço K (S13Cr), a resistividade da superfície varia muito em ordem de grandeza, conforme Figura 4.7, confirmando que existem zonas no material que possuem resistividades diferentes, tendo como possível origem a presença de inclusões de carbeto ou intermetálicos, variações de espessura no filme de passivação do material ou variações na estrutura cristalina entre ferrita e martensita. No diagrama de Shaeffler[5] na Figura 4.8 a seguir, o aço martensítico M que possui Cromo equivalente de 13,85% e Níquel equivalente a 6,56%, é caracterizado pela estrutura cristalina da Martensita.

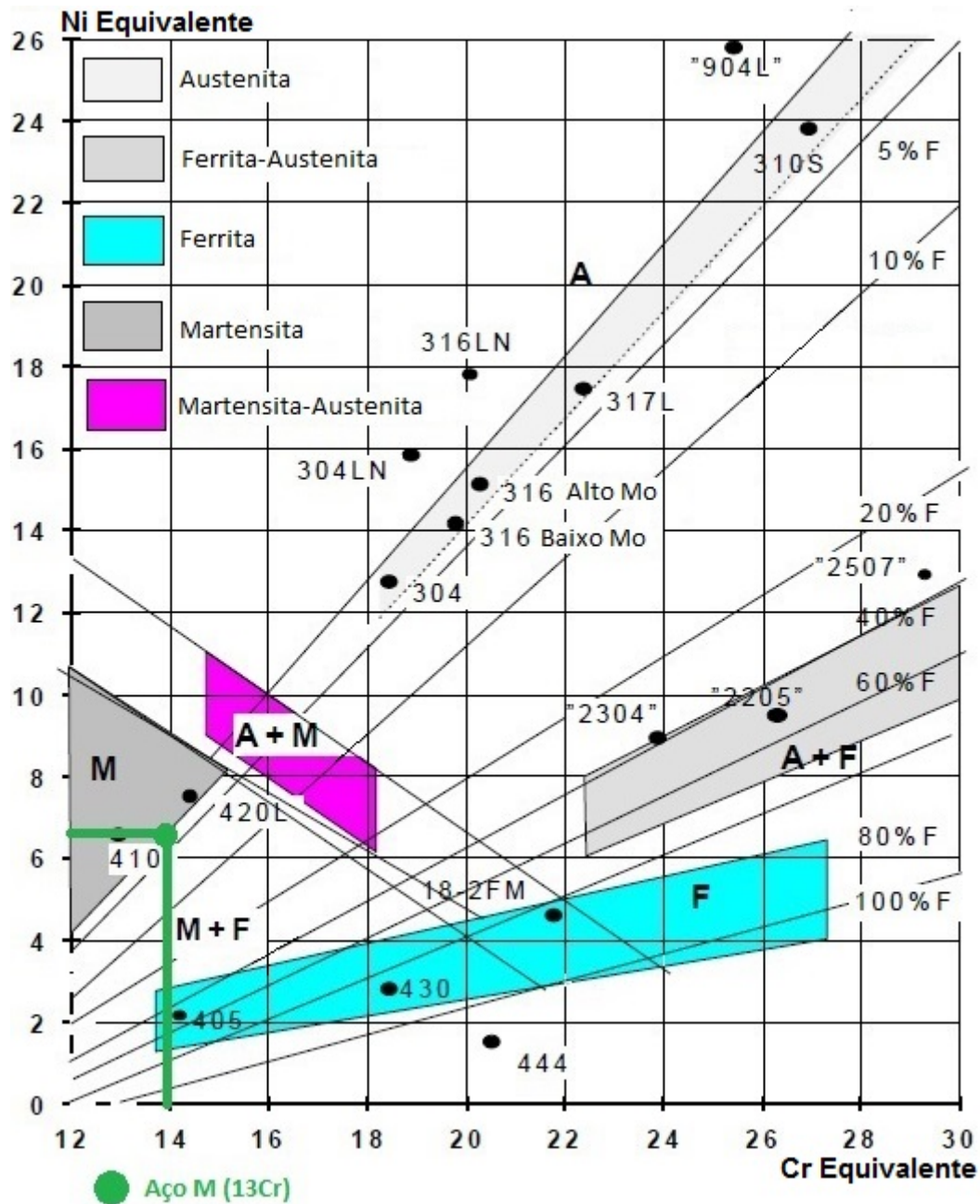


Figura 4.8: Diagrama de Shaeffler[5] para o aço inoxidável martensítico M (13Cr).

Ao comparar os resultados das Figuras 4.6 e 4.8 observamos que a ausência de uma área de ferrita na estrutura cristalina do aço M (13Cr) possivelmente auxiliou nos melhores resultados de resistividade e estabilidade do filme de passivação observados por este, quando comparado com o aço K (S 13Cr), que por sua vez possui áreas de ferrita, estrutura menos resistente à corrosão[6]. Para auxiliar nesta justificativa, observamos na Figura 4.9 a seguir, a micrografia de um aço inoxidável super martensítico com 17% de Cromo, fornecido pelo mesmo fabricante dos materiais estudados neste trabalho, a empresa Nippon Steel & Sumitomo Metal. Nela podemos observar que a composição química deste tipo de aço leva a formação de



zonas de ferrita, menos resistentes à corrosão, entre as zonas de martensita.

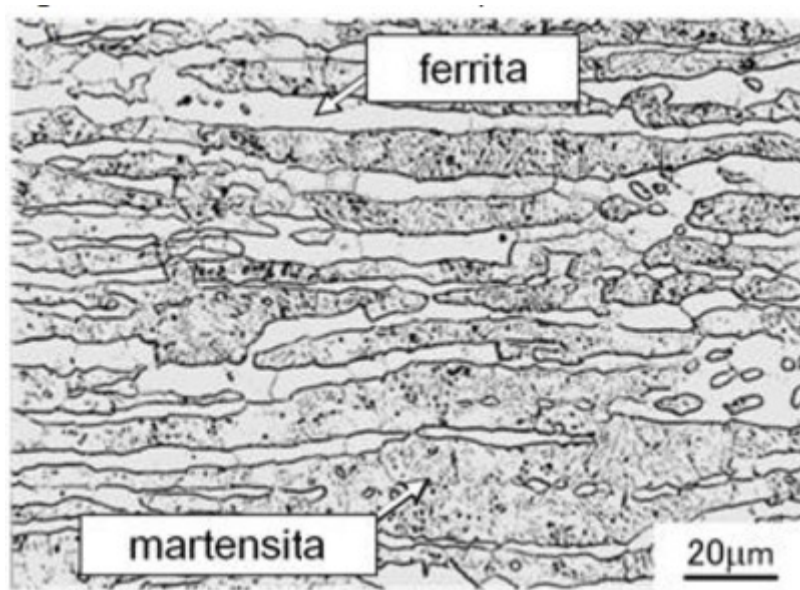


Figura 4.9: Microestrutura do aço inoxidável super martensítico 17% Cr[27].

Para o aços inoxidáveis, a presença de Molibidênio e Níquel aliados à menor quantidade de carbono, possivelmente reduzem a presença de inclusões formadas por Carbetos de Cromo, que por sua vez diminuem a resistência à corrosão, ao retirar Cromo da estrutura metálica do aço. Entretanto, a presença de uma variação maior de elementos de liga pode gerar compostos intermetálicos que reduzem a resistência a corrosão. Com isso, ao comparar os resultados dos aços M e K nas figuras 4.7 e 4.5 respectivamente, observamos uma maior quantidade de zonas mais resistentes para o aço M, provavelmente causado pelo fato de possuir menos inclusões intermetálicas, ainda que possua uma maior concentração de carbetos de cromo.

Os resultados obtidos com os ensaios de impedância localizada se mostram bastante alinhados aos de impedância global. Entretanto, o atrativo por parte da técnica de impedância eletroquímica localizada pode ser observado nas Figuras 4.10 e 4.11 a seguir. Nestas, podemos observar como a função de resolução tridimensional dos ensaios ponto a ponto desta técnica podem ajudar a entender como se comporta a resistividade ao longo da superfície.

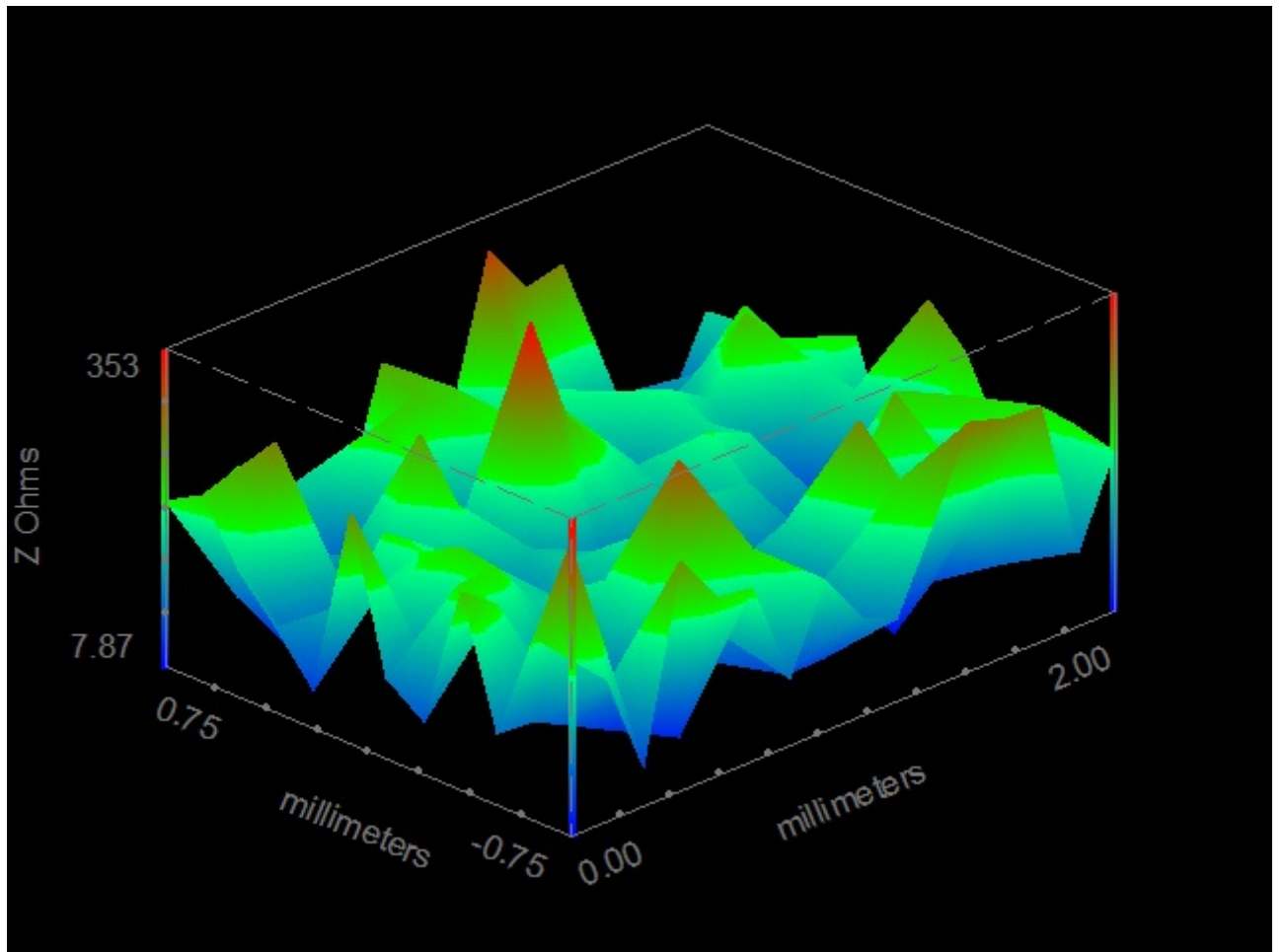


Figura 4.10: Resultado da impedância localizada para o aço inoxidável super martensítico K (S13Cr).

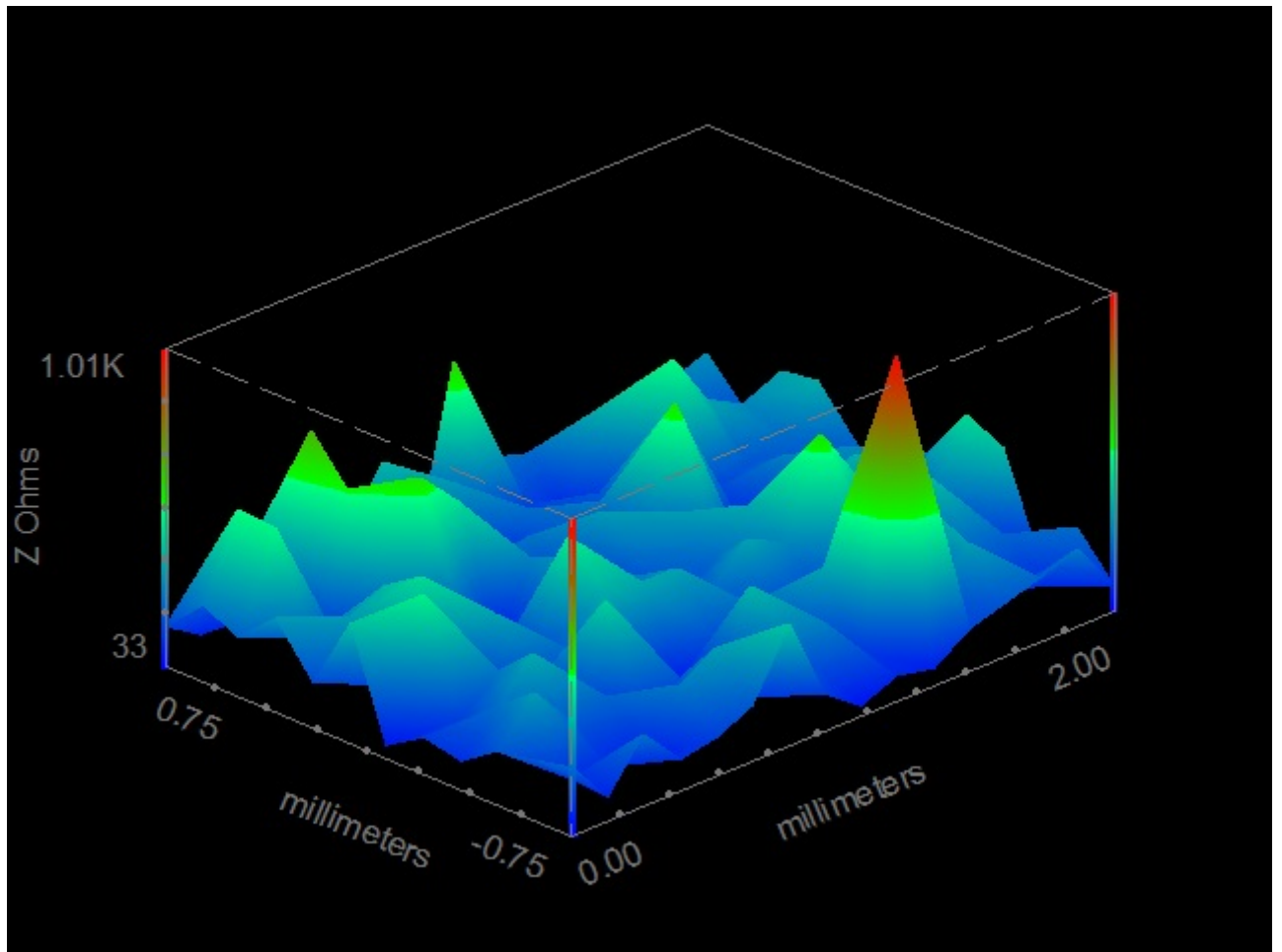


Figura 4.11: Distribuição das medições de resistividade ponto a ponto para aço martensítico M (13Cr).

Assim, diante do exposto, o aço martensítico M apresenta maior resistividade que o aço super martensítico K para uma frequência de 100 Hz e para o meio de imersão utilizado, conforme também observado nos ensaios de impedância global, devido possivelmente, à heterogeneidade do filme de passivação do aço super martensítico K quando comparado com a homogeneidade do filme de passivação do aço martensítico M.

# Capítulo 5

## Conclusões

- Com base nas medidas estáveis de potencial medidas através de potencial a circuito aberto (OCP) demonstraram que ambos os materiais resistiram à corrosão nas condições de ensaio.

- Para os ensaios de impedância eletroquímica global e localizada, o aço martensítico M (13Cr) se mostrou mais resistivo quando comparado com o aço super martensítico K (S 13Cr) para as condições utilizadas nestes trabalho, devido maior homogeneidade observada no filme de passivação.

- Os elementos de liga Níquel e Molibdênio presentes no aço inoxidável supermartensítico K (S 13Cr), aparentemente não resultaram em aumento expressivo na resistência à passagem de corrente para o meio e para as técnicas eletroquímicas empregadas, sendo mais resistente apenas em baixas frequências.

- Os ensaios de impedância eletroquímica localizada mostraram variações nos valores resistividade ao longo da superfície do material, condições não possíveis de serem mapeadas utilizando os ensaios de impedância global. Os resultados obtidos com esta técnica mostraram que existem significativas variações de resistividade ao longo da superfície, decorrentes possivelmente da presença de compostos intermetálicos, de variações na espessura do filme de passivação e da estrutura cristalina do material.

Concluimos portanto, que os ensaios de impedância localizada são uma alternativa viável para o aprimoramento das avaliações de resistência à corrosão para futuros trabalhos e ferramenta imprescindível para a seleção de materiais, mostrando detalhes até então desconhecidos sobre a resistividade dos materiais.

# Capítulo 6

## Sugestões Para Trabalhos Futuros

Como proposta para trabalhos futuros, seguem os seguintes tópicos:

- Realizar ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para comparar os pontos de alta e baixa resistividade visando gerar uma referência cruzada de informações entre as variações de resistividade e a possível presença de defeitos no filme de passivação ou na composição química do material.

- Realizar nas amostras, outras técnicas disponíveis na estação eletroquímica M370 de modo a obter uma gama maior de resultados. Como proposta, é possível mapear o relevo da superfície e estudar a velocidade das reações que ocorrem na interface entre a superfície da amostra e o eletrólito.

- Verificar a diferença nos resultados em função de diferentes acabamentos superficiais nas amostras.

- Realizar o ensaio de impedância eletroquímica localizada em toda a superfície da amostra e em diferentes gamas de frequência para reavaliar e revalidar o comportamento da média da resistência à polarização ( $R_p$ ) dos aços K (S13Cr) e M (13Cr).

# Referências Bibliográficas

- [1] LIVIA, M. *ESTUDO DE CORROSÃO LOCALIZADA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO INDUSTRIAL*. Dissertation, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.
- [2] DENT, P. “Evaluation of the Seabed Temperature Corrosion and Sulfide Stress Cracking Resistance of Weldable Martensitic 13Cr Stainless Steel”, *Science and Technology of Welding and Joining*, v. 6.
- [3] MARCUS, P., MANSFELDL, F. *Analytical Methods in CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING*. United States of America, Taylor and Francis Group, 2006.
- [4] SMALLMAN, R. E., BISHOP, R. J. *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*. 6 ed. Oxford, Reed Educational and Professional Publishing, 1999.
- [5] LEFFLER, B. “stainless steels and their properties”, .
- [6] LIPPOLD, KOTECKI. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*. New Jersey, John Wiley & Sons INC, 2005.
- [7] B., B., P., L. “Les Aciers Inoxidables!”, *Les Éditions de Physique*, v. 6.
- [8] CANDELÁRIA, A. F., PANNONI, F. D., PINEDO, C. E. “INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE A RESISTÊNCIA Á CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420”, .
- [9] CHAMBERS, B. “Implications of Temperature and Buffering Systems for Laboratory Testing of Alloy Steel and 13Cr Materials in Oil and Gas Production Environments”, *NACE International*, , n. 11096, 2002.
- [10] TOTTEN, G. E. *Steel Heat Treatment Handbook*.

- [11] KRAUSS, G. *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*. ASM International, 1995.
- [12] TURNBULL, A., GRIFFITHS, A. “Review of Corrosion and cracking of weldable 13 wt-martensitic stainless steels for application in the oil and gas industry”, *Corrosion Engineering Science and Technology*, v. 38.
- [13] SCHWEITZER, P. A. *Corrosion Engineering Handbook*. 1 ed. New York, Marcel Decker, 1996.
- [14] HASHIZUME, S. “Processing and Corrosion”, *NACE International*, , n. 00130, 2000.
- [15] KIMURA, M., MIYATA, Y., YAMANE, Y., et al. “Processing and Corrosion”, *NACE International*, , n. 22, 1997.
- [16] ENERHAUG, J. *A new approach to the evaluation of pitting corrosion of Supermartensitic weldments*. Houston, NACE International, 2000.
- [17] GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro, LTC, 1996.
- [18] ISO15156-3. “Petroleum and Natural Gas Industries – Materials for Use in H<sub>2</sub>S containing Environments in Oil and Gas Production – Part 3: Cracking-resistant CRAs (Corrosion Resistant Alloys) and Other Alloys”, .
- [19] SZKLARSKASMIALOWSKA, Z. “Pitting and Crevice Corrosion”, *NACE International*, 2005.
- [20] “Disponível em: <http://sassda.co.za/stainless-steel-and-corrosion/>”, 2016.
- [21] NACE. “Electrochemical Techniques for Corrosion”, .
- [22] WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo, EDUSP, 2003.
- [23] NEIL, G., THOMPSON, P., JOE, H., et al. *DC Electrochemical Test Methods*. Houston, NACE International, 1998.
- [24] ASTM. “Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements”, .
- [25] DONG, C. “Localized EIS characterization of corrosion of steel at coating defect under cathodic protection”, .
- [26] TAYLOR, R. “Incentives for using local electrochemical impedance methods in the investigation of organic coatings”, .

[27] “Disponível em: <http://www.nssmc.com/en/news/old-smi/2011/news2011-12-07-01.html>”, 2016.