



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA**

HILLANE MIRELLE LOPES FERREIRA DE LIMA

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 316,
COM A UTILIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS E EM GEL, POR MEIO DA
TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.**

**DESENVOLVIDO EM BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND
PRÜFUNG (BAM)**



FORTALEZA

2015

HILLANE MIRELLE LOPES FERREIRA DE LIMA

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 316,
COM A UTILIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS E EM GEL, POR MEIO DA
TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Eng. Andreas Heyn.
Coorientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA

2015

Página reservada para ficha catalográfica que deve ser confeccionada após apresentação e alterações sugeridas pela banca examinadora.

Para solicitar a ficha catalográfica de seu trabalho, acesse o site: www.biblioteca.ufc.br, clique no banner Catalogação na Publicação (Solicitação de ficha catalográfica)

HILLANE MIRELLE LOPES FERREIRA DE LIMA

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 316,
COM A UTILIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS E EM GEL, POR MEIO DA
TÉCNICA DE RUÍDO ELETROQUÍMICO.**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Janaína Gonçalves Maria da Silva Machado
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

A minha mãe e minha avó, Sylvania e Eliza.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus pelo cuidado, proteção e amor desde sempre e em todas as situações.

À minha mãe, Silvania, que sempre me apoiou em todas as etapas da minha vida, não medindo esforços para que eu passasse por cada uma delas.

À minha querida avó, Eliza, pelo cuidado e atenção nos meus estudos ao longo desses anos.

Ao meu noivo, Ismael, pelo incentivo e compreensão, que sempre me dão força para alcançar meus objetivos.

Ao programa Ciência sem Fronteiras pelo suporte financeiro.

Ao meu orientador no BAM, Andreas Heyn, pela oportunidade e direcionamento deste trabalho com tão boa vontade.

Ao Engenheiro e companheiro de laboratório no BAM, Thoralf Müller, por toda ajuda e orientações desde o primeiro dia de trabalho.

À equipe de laboratório na divisão 6.1 do BAM, pela companhia, atenção e disposição de ajudarem sempre que eu os solicitava.

Aos amigos do BAM, Amanda, Marcos e Heloar, presentes nessa experiência, pela motivação e os bons momentos.

Ao meu orientador, Walney, pela confiança, apoio e orientação sempre que necessário.

Aos companheiros especiais durante a graduação, Paulo Víctor, Angelo, Alberto, Carlos Filipe, José Rafael e Delaney pelos bons momentos de estudo e descontração que deixaram o caminho das pedras mais leves.

À todos os amigos e familiares que contribuíram de alguma forma para meu crescimento pessoal e profissional.

“Da parte do Senhor se fez isto; maravilhoso é aos nossos olhos.”

Salmos 118:23 - Bíblia Sagrada

RESUMO

Para a avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis em laboratório são aplicados métodos eletroquímicos. No entanto, a aplicação desses métodos eletroquímicos em campo torna-se difícil devido a necessidade de uma compreensão aprofundada sobre os fenômenos de corrosão e conhecimento da técnica da medição. Por isso existe um grande interesse em novas abordagens para a avaliação da suscetibilidade à corrosão de superfícies de aços tanto em laboratório como em campo. No presente trabalho, duas estratégias inovadoras são apresentadas, a utilização de um teste indicador como eletrólito para avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada de aços inoxidáveis em campo e medições de ruído eletroquímico. O teste indicador de nome “KorroPad” foi desenvolvido e patenteado pelo Instituto Federal de Pesquisa e Testes de Materiais em Berlim, o qual consiste numa solução indicadora ($K_3Fe(CN)_6$) misturada com um ativador (NaCl) embutidos numa solução em gel transparente ($(C_{12}H_{18}O_9)_x$). Esse indicador portátil é capaz de detectar a iniciação e crescimento estável da corrosão localizada em áreas superficiais pela mudança de cor azul resultado da reação com os íons de Fe^{2+} . Em combinação com este gel medições de ruído eletroquímico foram realizadas para melhorar a avaliação com a aquisição de sinais de alta sensibilidade a partir de reações eletroquímicas de corrosão na superfície do aço. Foram utilizadas duas amostras de aço inoxidável austenítico da grade AISI 316, sendo a concentração de enxofre o que diferenciou as amostras. Foi observado que as amostras onde a concentração de enxofre era maior, apresentaram transientes de corrente de elevadas amplitudes e em grande quantidade, os quais são característicos para propagação de pites. O resultado foi confirmado pelas micrografias das mesmas. O comportamento dos transientes nos testes para a amostra com menor concentração de enxofre pode ser considerado como resultado do crescimento de pite metaestável, além disso, concluiu-se que o gel Indicador KorroPad é eficiente na investigação da corrosão por pites tendo sua aparência comparada aos resultados de ruído eletroquímico.

Palavras-chave: corrosão por pites, ruído eletroquímico, KorroPad.

ABSTRACT

Pitting corrosion resistance of stainless steels is usually assessed in the laboratory by means of electrochemical methods. In the field, however, the application of electrochemical methods becomes difficult because of required complex measurement technology and fundamental understanding of corrosion mechanisms. Therefore, new approaches for the evaluation of the pitting corrosion susceptibility of stainless steel surfaces in the laboratory as well as in the field are necessary. In the present work two novel strategies including electrochemical noise measurements for laboratory testing, and an indicator test to assess the susceptibility of stainless steel surfaces to pitting corrosion in the field are introduced. The KorroPad, supplied and patented by the Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), consists of a transparent gel solution made out of agar ((C₁₂H₁₈O₉)_x) containing a certain chloride amount, which provide the corrosion activation of the studied surface, and a certain amount of potassium ferricyanide, K₃[Fe(CN)₆], indicator. This indicator shows a blue coloration (*prussian blue*) at the initiation state and stable growth of pitting corrosion due to the reaction with Fe²⁺ ions. In combination with this gel electrochemical noise measurements were carried out to improve the assessment with the acquisition of high-sensitivity signals from electrochemical reactions of corrosion on the steel surface. Two steel sample were investigated, in which the concentration of the sulfur was differentiated. It was observed that the samples where the sulfur concentration was increased showed high transients current amplitude and high loads, which are characteristic for the propagation of pitting. The result was confirmed by their micrographs. The transient behavior in the tests for the sample with lower concentration of sulfur can be considered result of growth of metastable pitting. Besides, it was concluded that the KorroPad gel indicator is efficient in the investigation of the pitting corrosion with its appearance compared to the results of electrochemical noise.

Keywords: pitting corrosion, electrochemical noise, KorroPad

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estágios da corrosão por pite a partir uma camada passiva até crescimento de pite estável.....	17
Figura 2 - Processo autocatalítico no pite de corrosão, induzido por íons Cl^-	19
Figura 3 - Corrosão uniforme.....	22
Figura 4 - Iniciação e propagação de pites.....	22
Figura 5 - Desenho esquemático da mudança de cor no Korropad pela reação com um defeito no filme passivo.....	23
Figura 6 - Diagrama esquemático da configuração experimental para a detecção do potencial e corrente de ruído a partir de dois eletrodos idênticos.....	25
Figura 7 - Configuração experimental dos testes conduzidos em eletrólito gelatinoso.....	26
Figura 8 - Configuração experimental dos testes conduzidos em eletrólito líquido.....	26
Figura 9 - Configuração experimental dos testes conduzidos com Korropad, mostrando o sistema de câmera digital a esquerda acoplado ao sistema de medidas dos sinais de ruído à direita.....	27
Figura 10 - Sinais eletroquímicos de ruído da corrente ao longo do tempo em 100 ml NaCl 0,1 M para as amostras 1 e 2 respectivamente com (a), (b) 1 ml 0,1% Indicador, (c), (d) 10 ml 0,1% Indicador; (e), (f) 30 ml 0,1% Indicador; (g), (h) 3 ml 1% Indicador.....	29
Figura 11 - Frequência de transientes da corrente em função da corrente em 100 ml de NaCl 0,1M com diferentes quantidades de indicador.....	30
Figura 12 - Aspecto visual do Korropad ao longo das medidas de ruído eletroquímico sobre a amostra 1 (a) 0s (b) 150s (c) 300s (d) 450s (e) 600s.....	31

Figura 13 - Aspecto visual do Korropad ao longo das medidas de ruído eletroquímico sobre a amostra 2 (a) 0s (b) 150s (c) 300s (d) 450s (e) 600s.....	32
Figura 14 - (a) Sinais eletroquímicos de ruído da corrente e (b) Aspecto visual do Korropad após 10 minutos de medida para a amostras 1.....	33
Figura 15 - (a) Sinais eletroquímicos de ruído da corrente e (b) Aspecto visual do Korropad após 10 minutos de medida para a amostras 2.....	33
Figura 16 - (a) Número de transientes nos sinais de ruído da corrente e (b) Fração calculada de indicações no Korropad a após 10 min de medida para as amostras em estudo.....	34
Figura 17 - Micrografias mostrando corrosão localizada após 10 min de medida utilizando eletrólito em gel (a) Amostra 1 (b) Amostra 2.....	34
Figura 18 - Sinais eletroquímicos de ruído da corrente ao longo do tempo para as amostras 1 e 2 respectivamente, em (a), (b) eletrólito líquido: 100 ml NaCl 0,1 M + 1 ml 0,1 % KHFC e (c), (d) eletrólito gelatinoso: NaCl 0,1 M + 0,1 % KHFC.....	36
Figura 19 - Frequência de transientes da corrente em função da corrente em eletrólito líquido e gelatinoso para a amostra 1.....	37
Figura 20 - Desvios padrão a partir dos registros de ruído de corrente pelo tempo para as diferentes amostras em eletrólito líquido (Sol.) e gelatinoso (KP).....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das amostras em estudo, pp. -%.....	24
---	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1 Aços inoxidáveis e passividade	16
2.2 Corrosão por pite	17
2.3 Ruído eletroquímico	20
2.4 Teste indicador: Korropad	23
3 EXPERIMENTAL	24
3.1 Materiais e preparação	24
3.2 Medidas Eletroquímicas	24
3.3 Eletrólitos	25
4 RESULTADOS	28
4.1 Testes conduzidos em eletrólito líquido e Influência da quantidade de KHFC	28
4.2 Testes conduzidos em eletrólito gelatinoso: Korropad	30
4.3 Gel vs. Líquido	35
5 DISCUSSÃO	38
5.1 Influência da quantidade de indicador	38
5.2 Estado físico do eletrólito: Gel x Líquido	39
5.3 Influência da composição química das amostras	40
5 CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS	42

1. INTRODUÇÃO

Devido à sua alta resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, os aços inoxidáveis podem ser utilizados em um amplo campo de aplicações. Seu principal elemento de liga, o Cromo, permite a formação de uma camada estável protetora na superfície do aço. No entanto, a resistência dessa camada passiva é determinada pelas condições ambientais que o aço inoxidável se encontra exposto, bem como pela composição da liga. É bem conhecida a ação agressiva do íon cloreto, o qual causa a quebra local da passividade, principalmente em locais heterogêneos, como defeitos estruturais e superficiais, riscos na superfície e inclusões (PARDO et. al., 2008). Dessa forma, percebe-se a importância da estabilidade da camada passiva na resistência à corrosão do aço inoxidável.

Para a avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis são aplicados métodos eletroquímicos. No entanto, a aplicação desses métodos eletroquímicos em campo torna-se difícil devido a necessidade de uma compreensão aprofundada sobre os fenômenos de corrosão e conhecimento da técnica da medição. Por isso existe um grande interesse em novas abordagens para a avaliação da suscetibilidade à corrosão de superfícies de aços tanto em laboratório como em campo (BURKERT et. al, 2013). No presente trabalho, duas estratégias inovadoras são apresentadas, a utilização de um teste indicador como eletrólito para avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada de aços inoxidáveis em campo e medições de ruído eletroquímico. O teste indicador de nome “KorroPad” foi desenvolvido e patenteado (LEHMANN, 2010) pelo Instituto Federal de Pesquisa e Testes de Materiais em Berlim, o qual consiste numa solução indicadora ($K_3Fe(CN)_6$) misturada com um ativador (NaCl) embutidos numa solução em gel transparente ($C_{12}H_{18}O_9$)_x). Esse indicador portátil é capaz de detectar a iniciação e crescimento estável da corrosão localizada em áreas superficiais pela mudança de cor azul resultado da reação com os íons de Fe^{2+} . Em combinação com este gel medições de ruído eletroquímico foram realizadas para melhorar a avaliação com a aquisição de sinais de alta sensibilidade a partir de reações eletroquímicas de corrosão na superfície do aço. Foram utilizadas duas amostras de aço inoxidável austenítico da grade AISI 316, sendo a concentração de enxofre o que diferenciou as amostras.

Observou-se que as amostras com maior concentração de enxofre apresentaram transientes de corrente de elevadas amplitudes e em grande quantidade, os quais são característicos para propagação de pites. Este resultado foi confirmado pelas micrografias das mesmas. Esse comportamento pode ser atribuído à provável precipitação de inclusões de MnS nas amostras com maior concentração de enxofre. A partir disso, pode-se dizer que este estudo

reafirma, de forma indireta, o efeito prejudicial das inclusões ricas em S, as quais criam locais preferenciais para nucleação de pites em aços inoxidáveis austeníticos. O comportamento dos transientes nos testes para a amostra com menor concentração de enxofre pode ser considerado como resultado do crescimento de pite metaestável. Além disso, concluiu-se que o gel teste Indicador KorroPad se mostrou eficiente na investigação da corrosão localizada tendo sua aparência comparada aos resultados de ruído eletroquímico.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Aços inoxidáveis e passividade

Os aços inoxidáveis são ligas ferro (Fe), carbono (C) e cromo (Cr) com o teor de Cr em torno de 11 %. Existem vários tipos de aços inoxidáveis, com resistência à corrosão em diferentes graus. Usualmente os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a sua microestrutura em cinco grupos principais: ferrítico, austenítico, martensítico, duplex e endurecido por precipitação (STREHBLOW et. al., 2008). Um tipo comum e importante dentro da família de aços inoxidáveis é conhecido como austenítico. As ligas austeníticas são ligas de Fe-Cr-Ni, contendo cerca de 16-28% p/p de cromo e uma quantidade igual ou inferior a 32% p/p de níquel, para além destes compostos também podem conter adições de Mo, Nb, Mn. Este tipo de liga oferece excelente resistência à corrosão, ductilidade e soldabilidade, além de poderem ser utilizados em aplicações à temperatura ambiente, a altas temperaturas (até 1150°C) e a baixas temperaturas (condições criogênicas) (CARBÓ, 2008).

A elevada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é primariamente atribuída ao filme passivo de óxido (Cr_2O_3) formado na sua superfície como resultado da maior concentração de Cr nessas ligas. O Cr é mais reativo do que o Fe, assim, em contato com o eletrólito reagirá primeiro do que o Fe formando um filme. Este filme é estável, invisível, fino (1-3 nm), aderente e possui a capacidade de se auto-reparar em caso de dano (MAGDY et. al., 2009). No entanto, a resistência deste filme passivo é determinada pelas condições ambientais que o aço inoxidável se encontra exposto, bem como pela composição da liga. É bem conhecido que, sob ação de íons agressivos, por exemplo, o íon cloreto, ocorre a quebra local da passividade, principalmente em locais de heterogeneidades, causando a corrosão por pites (PARDO et. al, 2008). A agressividade do íon cloreto Cl^- é devido ao seu pequeno tamanho, alta difusividade e forte natureza aniônica ácida. O pequeno tamanho de íon Cl^- permite sua penetração através da camada passiva de óxido, sob efeito de um campo elétrico. A migração de íons Cl^- nos pites aumenta para manter a neutralidade elétrica e a hidrólise de produtos de corrosão dentro dos pites causando acidificação e, portanto, impedindo a repassivação. O mecanismo é autocatalítico porque o aumento da acidez acelera a taxa de dissolução dentro do pite (MAGDY et. al., 2009).

A estabilidade da camada passiva é um aspecto essencial para a resistência à corrosão do material. As características importantes para uma boa estabilidade são: aderência, resistividade elétrica e ausência de defeitos. Defeitos estruturais e superficiais tais como

contornos de grão, arranhões na superfície e em particular as inclusões podem enfraquecer ou, no caso das inclusões de MnS, até mesmo impedir a formação do filme passivo. A instabilidade do filme pode levar a uma quebra local da passividade seguida por corrosão localizada (QIU, 2002). A corrosão localizada caracteriza-se pela formação de áreas ativas locais na superfície metálica, em consequência da quebra localizada do filme de passivação, que deixa o metal exposto e susceptível de sofrer corrosão em certos locais da superfície a uma velocidade mais elevada do que nas zonas restantes.

2.2 Corrosão por pite

A corrosão por pite de ligas metálicas é uma das principais causas de falhas estruturais em sistemas industriais. Devido à sua natureza complexa é difícil lidar com esse tipo de corrosão, sendo considerado um processo estocástico – aparentemente aleatório no tempo e espaço (VALOR et. al., 2007). Muitas variáveis do sistema metal - ambiente estão envolvidas no processo de corrosão como: composição e microestrutura da liga, composição e temperatura do meio (FRANKEL et. al., 1987).

A discussão desse fenômeno tem sido comumente dividida em quatro fases: iniciação, crescimento de pite metaestável, crescimento de pite estável e (ou) repassivação, como é ilustrado na figura 1.

Figura 1. Estágios da corrosão por pite a partir de uma camada passiva até o crescimento de pite estável.



Fonte: elaborado pelo autor.

A fase inicial é o desenvolvimento de locais com instabilidade e quimicamente agressivos como consequência do acoplamento não linear entre a taxa de dissolução do metal, composição local do eletrólito e potencial de eletrodo que resultam na quebra do filme passivo. O mecanismo não é amplamente entendido e não foi comprovado com certeza ainda. No entanto há três modelos diferentes para tentar explicar a repartição do filme:

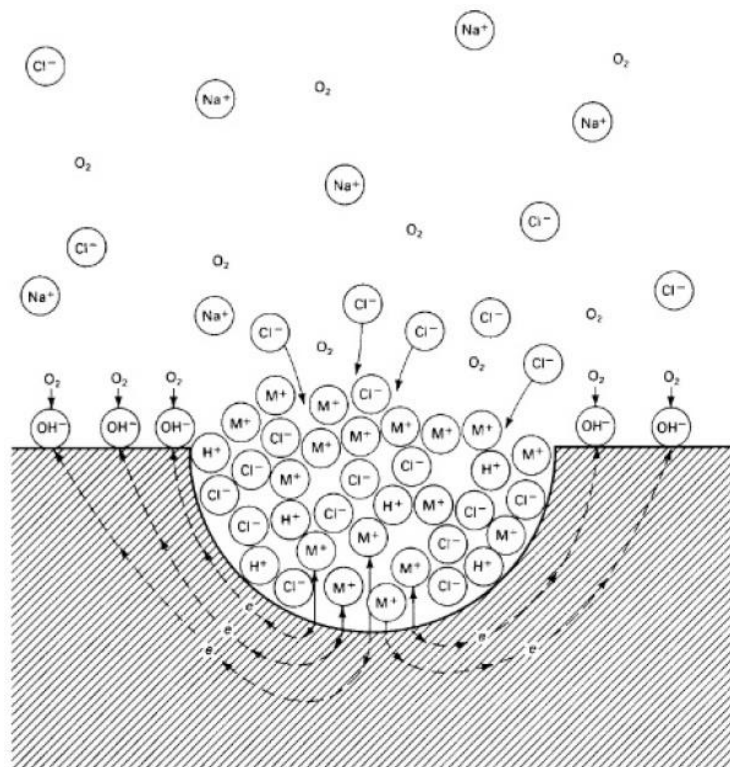
- (1) penetração de ânions no filme passivo, levando o enfraquecimento das ligações do óxido;
- (2) defeitos como arranhões e discordâncias, que dão acesso direto dos íons à superfície do metal desprotegido;
- (3) adsorção, levando à diminuição da camada passiva (SCHULTZE et. al., 2000; ANDREON, 2013).

A fase a seguir é a contínua propagação do defeito, em que se tem uma composição local extrema do eletrólito e uma alta taxa local de dissolução. Nesta segunda fase, o pite pode se propagar por um curto período de tempo e em seguida morrer (pite metaestável) ou pode continuar a se propagar indefinidamente (WILLIAMS et. al., 2010; WILLIAMS et. al., 1985; WILLIAMS et. al., 1994; WILLIAMS et. al., 1984; FRANKEL et. al., 1987; PISTORIUS et. al., 1992).

O pite é obtido principalmente através da relação entre as grandes áreas catódicas (restantes da área da superfície passivada) e as pequenas áreas anódicas (pites). A grande área catódica e a passagem livre de elétrons através da camada passiva produzem altas correntes catódicas e, portanto pronunciada densidade de corrente de dissolução dentro do pite (ANDREON, 2013). O pite é considerado autocalítico, uma vez que começa a crescer, as condições locais são alteradas: química do eletrólito, pH e potencial dentro do pite podem ser bem diferentes da solução, de modo que um aumento do crescimento do pite é promovido (FRANKEL et. al., 1987).

Aumentando a concentração de cátions metálicos um gradiente de potencial é desenvolvido, os íons cloreto são atraídos para o interior do pite, a fim de manter a neutralidade da carga. A estabilização do pite ocorre quando ocorre uma condição agressiva dentro do pite, de tal forma que a repassivação se torna impossível. A figura 2 descreve o comportamento autocalítico do pite (TAVARES, 2013; ANDREON, 2013).

Figura 2 - Processo autocatalítico no pite de corrosão, induzido por íons Cl^- , (TAVARES, 2013).



Depois de um tempo de alta densidade de corrente de dissolução, a acumulação de produtos de corrosão vai levar a uma supersaturação e, por conseguinte, a precipitação de um filme de sal metálico, que é estável em soluções de alta acidez e desempenha papel mais importante como uma barreira de difusão do que como resistência (LAYCOCK et. al., 1997). A precipitação de um filme de sal metálico está relacionada com uma alteração no crescimento do pite. À medida que aumenta o potencial e a concentração do eletrólito no pite, o crescimento do pite ocorre com uma corrente limitada, ou seja, a taxa de crescimento tende a diminuir, resultando na formação do filme de sal e a morfologia do pite muda de um pite poligonal para uma estrutura hemisférica (MARCUS, 2002).

O crescimento do pite metaestável é semelhante a um estável. A única diferença entre estes e os estáveis é que os pites metaestáveis repassivam em um espaço curto de tempo, portanto a corrente aumenta uma vez que os pites são formados e diminui uma vez que são repassivados (SUDESH et. al., 2007). Pites metaestáveis não causam grandes danos ao metal em varias condições de serviço, desde que o diâmetro final desses pites seja de apenas alguns micrômetros (PISTORIUS et. al., 1994).

A cinética de repassivação de pequenos buracos em um estágio inicial de seu

desenvolvimento parece estar relacionada com o transporte de ânions agressivos acumulados no local durante o processo de dissolução intensa do pite. Se este transporte é o passo determinante da taxa, espera-se que o tempo de repassivação aumente com a profundidade do pite de corrosão (FRANKEL et. al., 1987).

2.3 Ruído eletroquímico

A utilização da técnica de ruído eletroquímico na monitorização da corrosão é recente, tendo os primeiros estudos sido iniciados na década de 60. A primeira medição de ruído eletroquímico em estudos de corrosão foi feita por Iverson em 1968 (IVERSON, 1968).

Os eventos eletroquímicos que ocorrem na superfície de um metal em corrosão geram flutuações (ruídos) de corrente e de potencial. Essas flutuações da corrente de corrosão e do potencial ocorrem devido a variações nas áreas anódicas e catódicas. As regiões anódicas e catódicas formam uma infinidade de pilhas galvânicas microscópicas distribuídas ao longo de toda a superfície do metal imerso em meio corrosivo. Estas pilhas são o resultado da anisotropia do metal (diferenças estruturais como mais de uma fase metalúrgica, contornos de grãos, tensões internas e etc) e, com o passar de pequenos intervalos de tempo, aparecem, desaparecem, invertem seu potencial ou formam novas combinações de pilhas (FÓFANO et al., 2007).

O ruído eletroquímico é definido como a flutuação aleatória e espontânea do potencial ou da corrente oriunda dos processos corrosivos. As flutuações temporais da corrente e do potencial são chamadas de “ruído da corrente” e “ruído do potencial”, respectivamente. O estudo desses sinais constitui a técnica do ruído eletroquímico. O ruído eletroquímico de potencial é a flutuação no potencial eletroquímico de um eletrodo relativo a um eletrodo de referência. Já o ruído eletroquímico de corrente é a flutuação na corrente eletroquímica. (FÓFANO et al., 2007; COTTIS, 2006; COTTIS, 2001; COTTIS et al., 1999; TULLMIN, 2000; HUET et al., 2001; SMULKO et al., 2007 e BULLARD et al., 2002).

A medição do ruído de potencial é geralmente feita por dois métodos, nomeadamente: (i) medição do potencial de um eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência com baixo ruído; (ii) medição do potencial entre dois eletrodos equivalentes, que irão produzir quantidades iguais de ruído. Também a medição do ruído da corrente pode ser feita por um de dois métodos: i) através da medição da corrente que flui de um eletrodo de trabalho controlado potenciostaticamente ou ii) através da medição da corrente que flui entre dois eletrodos de trabalho (COTTIS et al., 1999).

Embora a técnica não forneça diretamente a taxa de corrosão do sistema, ela permite a determinação da resistência ao ruído eletroquímico (R_n), a qual é definida como o desvio padrão do potencial (σ_E) dividido pelo desvio padrão da corrente (σ_I). Os valores de R_n são ditos como similares aos valores da resistência à polarização – (R_p), podendo-se deduzir a taxa de corrosão através das relações de STERRN-GEARY (COTTIS, 2006)

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I}$$

Equação 1

Para metais cobertos de filme passivo como os aços inoxidáveis, a principal fonte do ruído eletroquímico é de processos relacionados à camada passiva. Prevê-se que informações importantes como a quebra e repassivação do filme, podem ser obtidos através da análise da forma, tamanho e distribuição individual das flutuações de corrente (MIYATA, 1990).

Uma análise dos transientes de corrente quanto ao seu número, altura, tempo de vida e forma, por exemplo, permite a elucidação do papel dos elementos de liga menores como nitrogênio no processo de início de pite e repassivação (PUJAR, 2011).

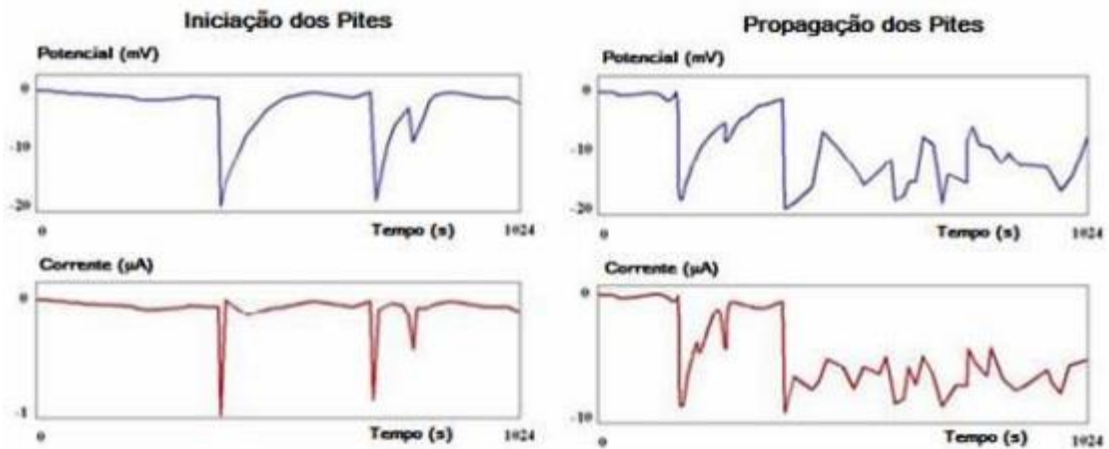
Cada tipo de corrosão possui uma configuração característica do sinal de ruído, como se fossem impressões digitais. Essa configuração característica pode ser utilizada para identificar o tipo e a severidade do processo corrosivo que está ocorrendo (BULLARD et al., 2002). Quando a corrosão uniforme ocorre na superfície do metal, o ruído eletroquímico apresenta uma aparência relativamente uniforme, tal como ilustrado na figura 3 (BULLARD et al., 2002).

Figura 3 – Corrosão uniforme (BULLARD et. al., 2002).



Quando existe a formação de pites na superfície do metal, aparecem picos finos na amplitude dos sinais de ruído eletroquímico da corrente e do potencial. A amplitude dos picos pode variar de milivolts para centenas de milivolts, dependendo do metal ou da liga utilizada. Quando os pites existentes continuam a crescer e a se propagar, a amplitude do ruído do potencial e da corrente continua aumentando. Tal fato pode ser visualizado na Figura 4 (BULLARD et al., 2002).

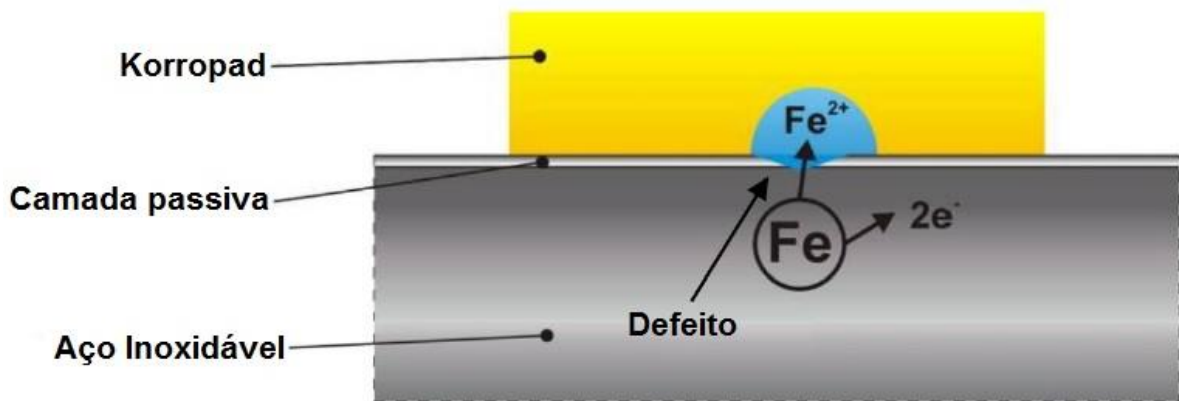
Figura 4 – Iniciação e propagação de pites (BULLARD et al., 2002).



2.4 Teste indicador: Korropad

O Korropad, fornecido e patenteado (LEHMANN, 2010) pelo Instituto Federal de pesquisa e testes de materiais (BAM), consiste em uma solução de indicador (ferrocianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) misturado com uma quantidade de ativador (cloreto de sódio NaCl) e incorporado numa camada de gel transparente feito de Àgar ($(C_{12}H_{18}O_9)X$). Este indicador mostra uma coloração azul da Prússia no estado de iniciação e crescimento estável da corrosão localizada, devido à reações com os íons de Fe^{2+} . A figura 5 apresenta um esquema da ação do Korropad sobre a superfície de um aço inoxidável com defeito no filme passivo.

Figura 5. Desenho esquemático da mudança de cor no Korropad pela reação com um defeito no filme passivo.



Algumas vantagens deste método podem ser citadas: facilidade de aplicação e avaliação dos resultados, curta duração do ensaio (15 minutos), possibilidade de localizar defeitos na camada passiva. De acordo com Burkert et. al. (2013), o teste KorroPad tem uma sensibilidade comparável a medições eletroquímicas e permite uma leitura direta, que oferece a vantagem de poder ser realizado em serviço, sem necessidade de qualquer medida adicional do sistema. Rosemann et. al. (2013), estudaram a resistência à corrosão de aços inoxidáveis martensíticos utilizando o teste KorroPad e concluiu-se que este teste é adequado como testes de corrosão de curta duração para controle de qualidade durante o processo de fabricação.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Material e preparação

Para as investigações foram utilizadas duas diferentes amostras de aço inoxidável austenítico AISI 316 quadruplicatas, resultando no total de oito amostras. As respectivas composições químicas são apresentadas na Tabela 1. A área total da amostra exposta em solução foi 1.0 cm². Os corpos de prova foram lixados com lixas de granulometria 100, 220 e 320 mesh e após a limpeza com Etanol e secagem com jato de ar quente, foram submetidas a uma atmosfera com 85% de umidade relativa a 40°C por 24 horas antes de cada ensaio eletroquímico, para que houvesse a formação de uma camada passiva uniforme e estável.

Tabela 1 - Composição das amostras em estudo, pp. -%.

	Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe
AISI 316 (DIN 1.4404)	Amostra 1	0,020	0,53	0,89	0,039	0,014	16,53	1,98	10,52	Bal.
	Amostra 2	0,019	0,38	0,88	0,035	0,004	16,65	2,02	10,92	Bal.

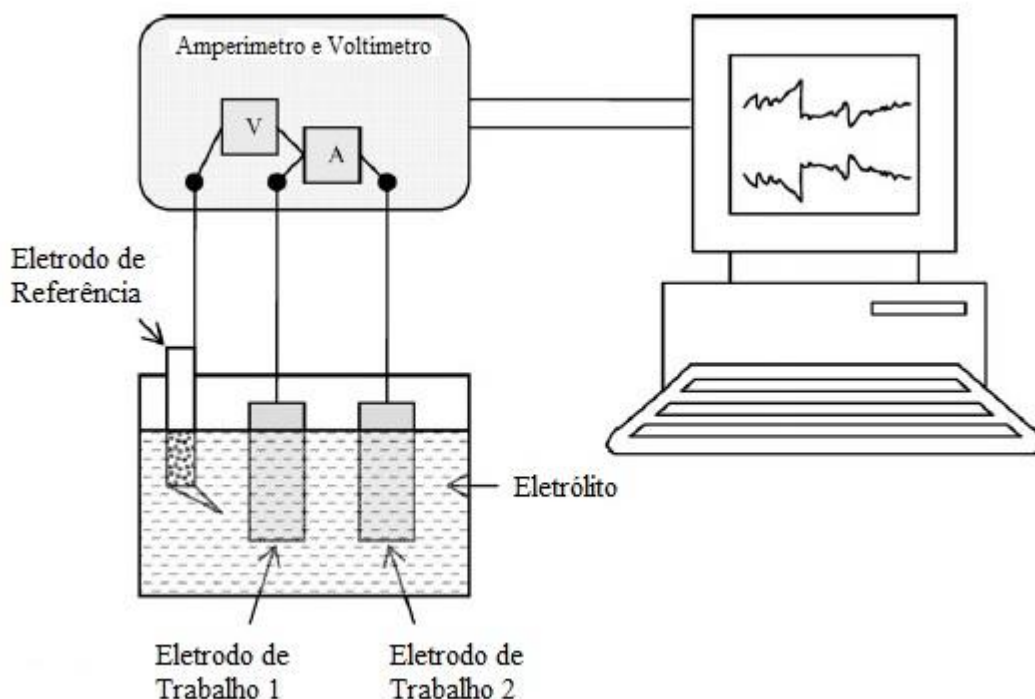
Bal: Balanço.

Fonte: elaborado pelo autor.

3.2 Medidas Eletroquímicas

As investigações eletroquímicas foram realizadas por meio de medidas de alta sensibilidade de ruído eletroquímico (ECN) sem polarização externa. Os ensaios foram realizados numa célula eletroquímica com configuração clássica de três eletrodos. Sendo dois eletrodos de trabalho idênticos de cada amostra investigada e um eletrodo de referência (RE) Prata /Cloro de prata (198 mV vs. Eletrodo padrão de Hidrogênio). A corrente e o ruído de corrente que flui entre os dois eletrodos de trabalho, assim como o potencial e potencial de ruído entre o par de eletrodos idênticos e o eletrodo de referência foram monitorados usando o Jaisle *Zero-Resistance-Ampermeter* (ZRA) ZR01. A parte AC dos sinais analógicos de corrente e potencial foi filtrada por um passe de banda 0,1-10 Hz e subsequentemente amplificado por um fator de 100. A taxa de amostragem das medições foi de 20 Hz.

Figura 6 - Diagrama esquemático da configuração experimental para a detecção do potencial e corrente de ruído a partir de dois eletrodos idênticos (adaptado de TAN, 2009).



3.3 Eletrólitos

A fim de investigar a influência do estado físico do eletrólito, foram realizadas medidas em meio líquido e em gel. Para os testes com o eletrólito líquido foi utilizado 100 ml de NaCl 0,1 M com adição do indicador ferrocianeto de potássio a 0,1% (KHFC), sendo a quantidade do indicador analisada pelas seguintes variações: 1 ml, 3ml, 10ml, e 30 ml. As medições conduzidas com o uso do gel foram realizadas com utilização do KorroPad em sua concentração padrão de NaCl 0,1 M e 0,1% KHCF. O tempo dos ensaios foi de 60 min em eletrólito líquido e 30 min para medições com KorroPad. A configuração experimental para cada tipo de eletrólito é mostrada nas figuras 7 e 8.

Com objetivo de capturar o progresso da formação das indicações no teste indicador, foram realizadas medidas adicionais de ruído eletroquímico conduzidas com o gel KorroPad. Durante os ensaios foram feitas imagens sequenciais a cada 15 segundos de experimento. Para isso utilizou-se um sistema com um suporte para camera digital acoplado à célula eletroquímica, o qual está representado na figura 9. Nesta etapa a duração dos ensaios foi de 10 min. Para cada amostra foram realizadas duas investigações.

Todas as medições foram realizadas em uma gaiola de Faraday em temperatura ambiente.

Figura 7. Configuração experimental dos testes conduzidos em eletrólito gelatinoso.

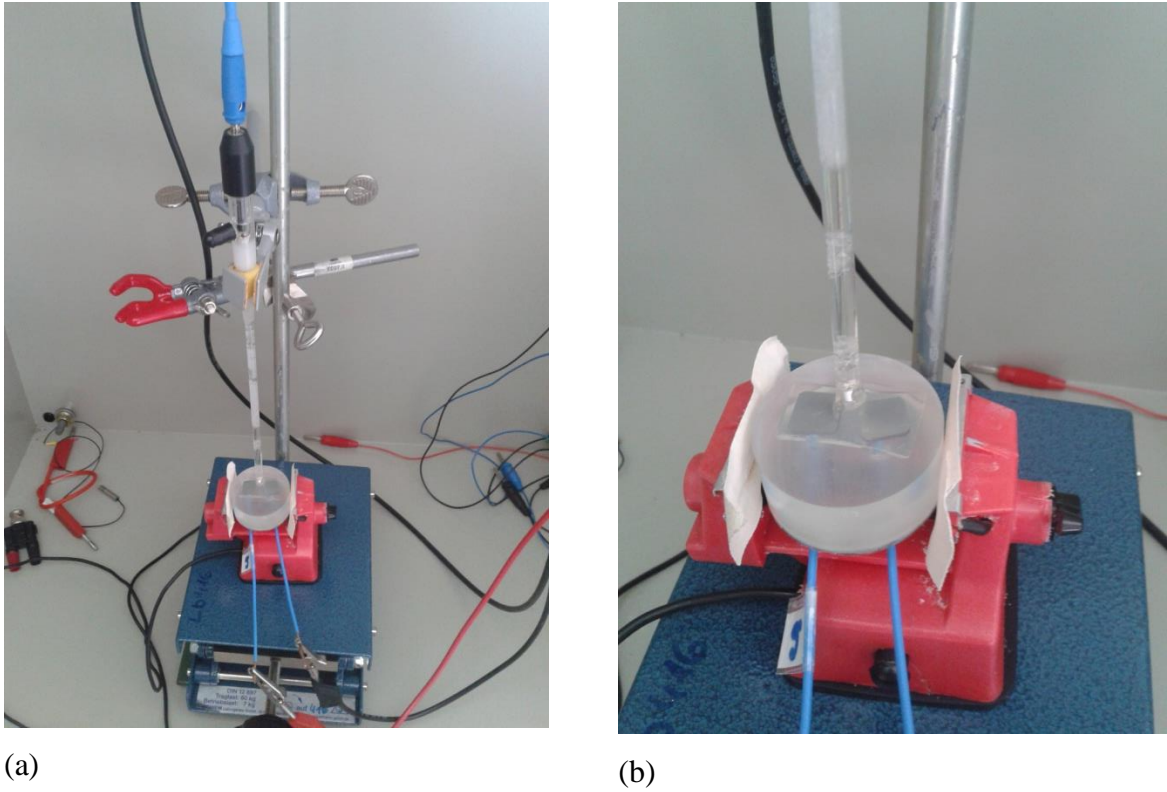
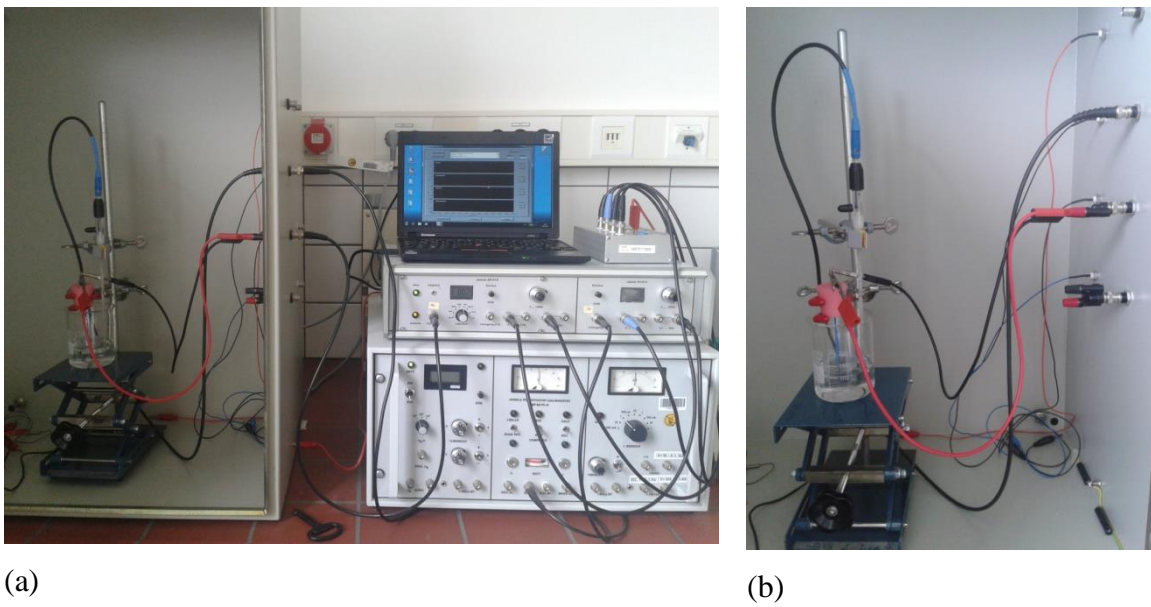


Figura 8. Configuração experimental dos testes conduzidos em eletrólito líquido.



Fontes: próprio do autor.

Figura 9. Configuração experimental dos testes conduzidos com Korropad, mostrando o sistema de câmera digital a esquerda acoplado ao sistema de medidas dos sinais de ruído à direita.



Fonte: próprio do autor.

4. RESULTADOS

Para melhor visualização os resultados foram divididos em temas de acordo com cada investigação. Para cada condição, foram realizados quatro testes e os melhores resultados foram plotados para análise.

4.1 Testes conduzidos em eletrólito líquido e Influência da quantidade de KHFC

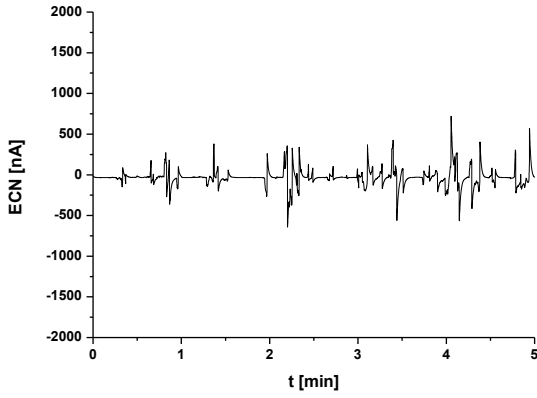
A figura 10 apresenta os sinais de ruído da corrente em função do tempo obtidos em solução de 100 ml NaCl 0,1 M com diferentes quantidades e concentrações do indicador KHFC para as respectivas amostras em estudo. A mesma escala foi utilizada nos gráficos para melhor comparação. Observa-se que a amostra 1 em todas as condições apresentou atividade eletroquímica significativamente maior que a amostra 2. Os transientes obtidos para a amostra 1 são caracterizados por um aumento rápido seguido por uma queda imediata, essa tendência se torna mais forte à medida que se aumenta a quantidade e a concentração de indicador.

O numero de transientes em função da corrente é apresentado na figura 11. Quanto menor o numero total de transientes em determinado momento, maior é a resistência à corrosão da liga (BERTHOMÉ et. al., 2006), porque os transientes da corrente na região passiva indicam a iniciação, crescimento temporário e/ou repassivação de pites metaestáveis. São observados transientes de corrente de elevadas amplitudes e em grande quantidade para a amostra 1 em todas diferentes condições de indicador, os quais são característicos para propagação de pites (BURKERT et. al., 2013).

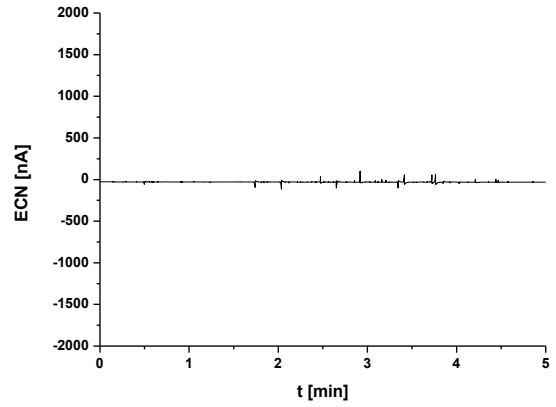
Em contraste, os sinais de ruído de corrente da amostra 2 indicaram corrosão localizada metaestável caracterizada por processos de nucleação e repassivação. Transientes de corrente devido ao crescimento de pite metaestável evidencia um aumento lento seguido por uma queda acentuada se o pite foi repassivado. Muitos eventos de pites que crescem metaestáveis não alcançam a estabilidade. Esses eventos ocorrem devido à quebra localizada da passividade e morrem devido à reação de repassivação da superfície do metal causada pela instabilidade localizada. Uma vez que é conseguida a transição para estabilidade, o crescimento eficaz do pite é indeterminado (PUJAR et. al., 2011).

Estudos semelhantes dos transientes de corrente podem ser encontrados nas referências (BURSTEIN et. al., 1993; BERTHOMÉ et. al., 2006; PISTORIUS et. al., 1994; PUJAR et. al., 2011; RILEY et. al., 1991).

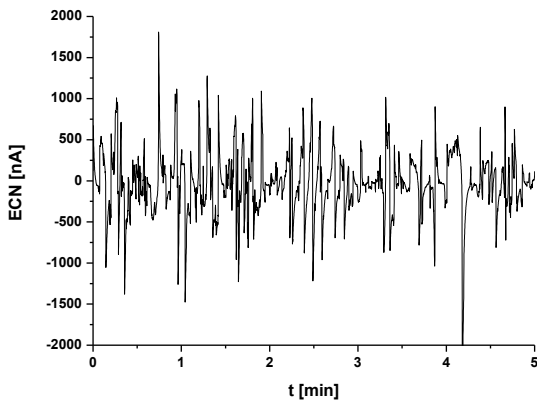
Figura 10. Sinais eletroquímicos de ruído da corrente ao longo do tempo em 100 ml NaCl 0,1 M para as amostras 1 e 2 respectivamente com (a), (b) 1 ml 0,1% Indicador, (c), (d) 10 ml 0,1% Indicador; (e), (f) 30 ml 0,1% Indicador; (g), (h) 3 ml 1% Indicador.



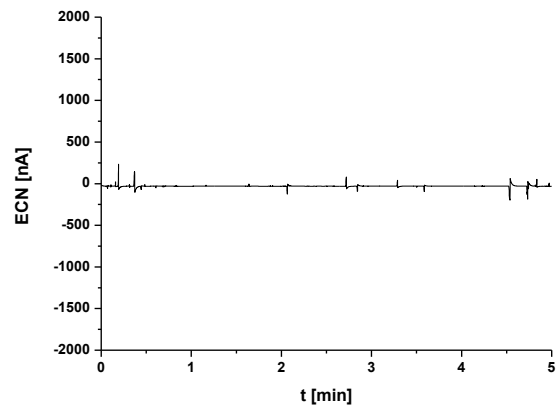
(a)



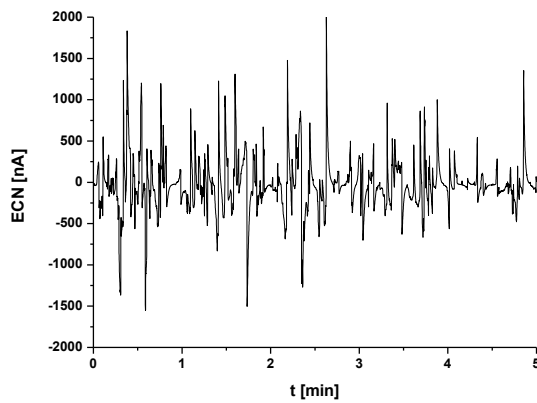
(b)



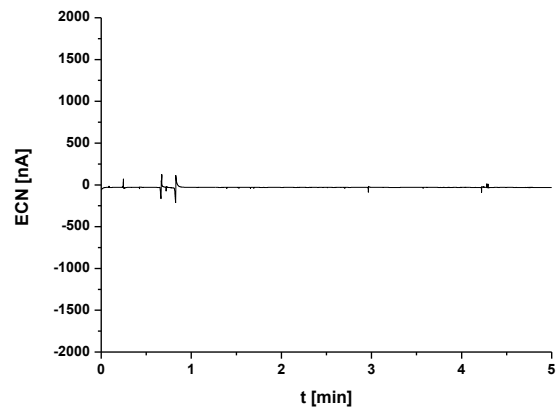
(c)



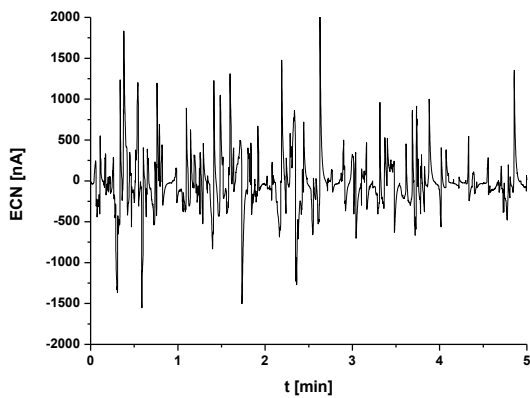
(d)



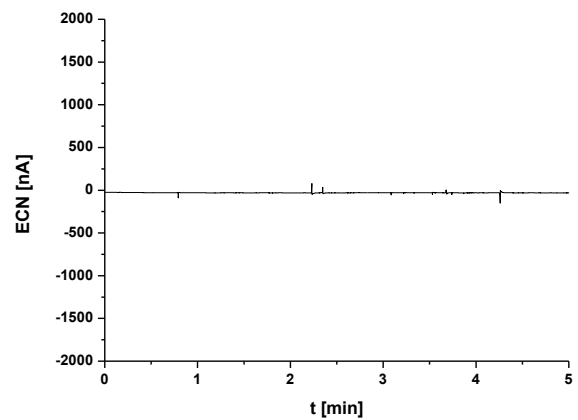
(e)



(f)

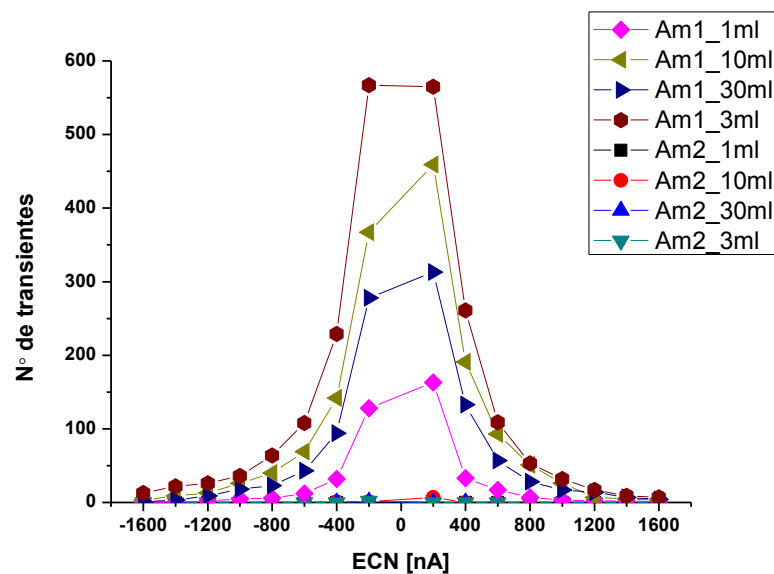


(g)



(h)

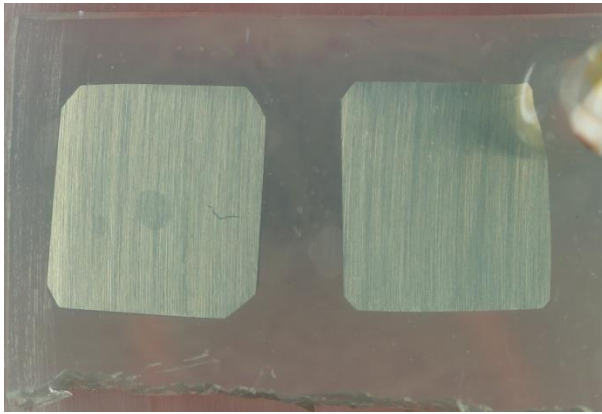
Figura 11. Frequência de transientes da corrente em função da corrente em 100 ml de NaCl 0,1M com diferentes quantidades de indicador.



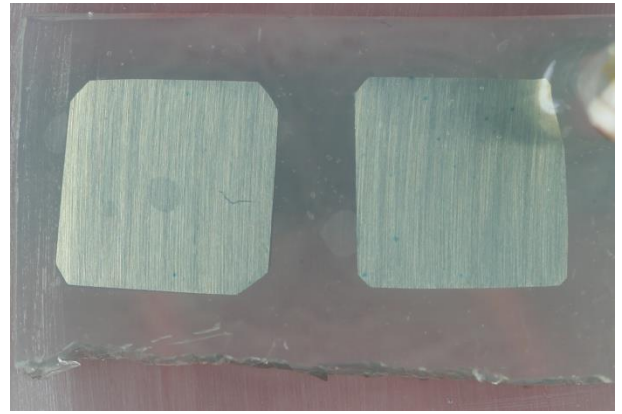
4.2 Testes conduzidos em eletrólito gelatinoso: Korropad

Durante as medidas de ruído conduzidas com o gel korropad, foram feitas imagens sequenciais a cada 15 segundos de experimento. A partir das imagens obtidas, foram escolhidas cinco para cada amostra de estudo, as quais estão apresentadas nas figuras 12 e 13. Esse procedimento teve como objetivo capturar o progresso da formação das indicações no teste indicador.

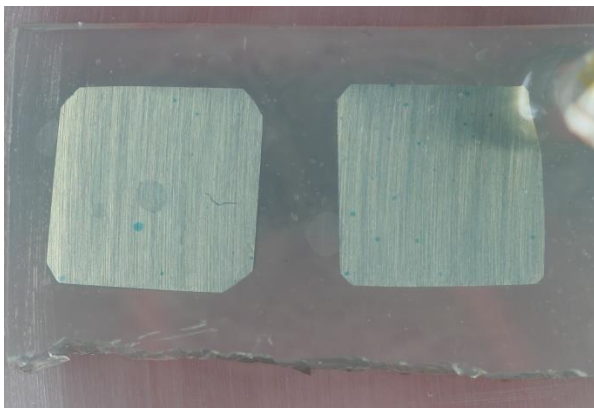
Figura 12. Aspecto visual do Korropad ao longo das medidas de ruído eletroquímico sobre a amostra 1 (a) 0s (b) 150s (c) 300s (d) 450s (e) 600s.



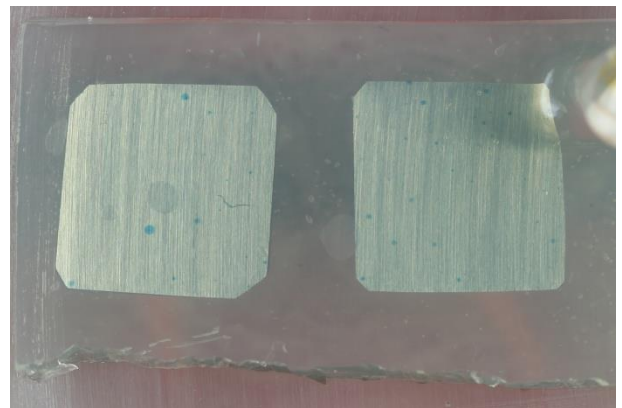
(a)



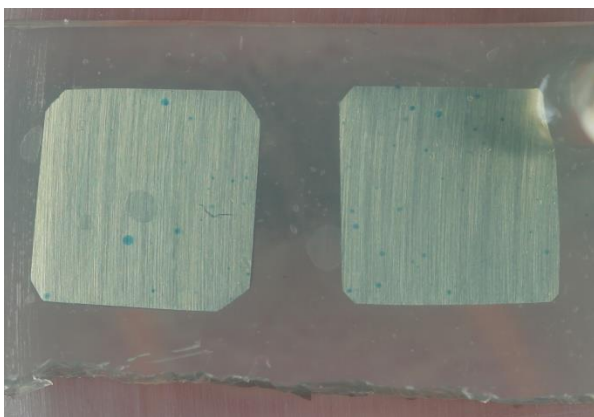
(b)



(c)



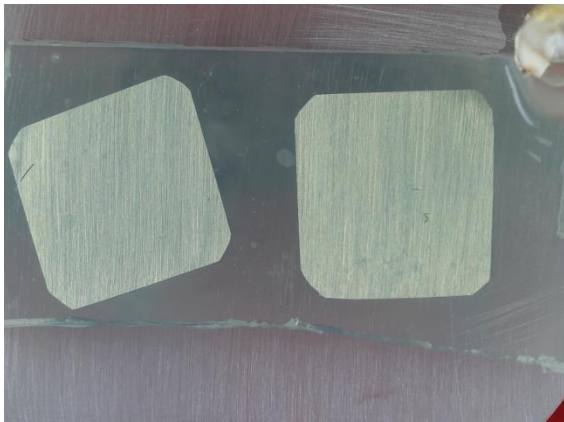
(d)



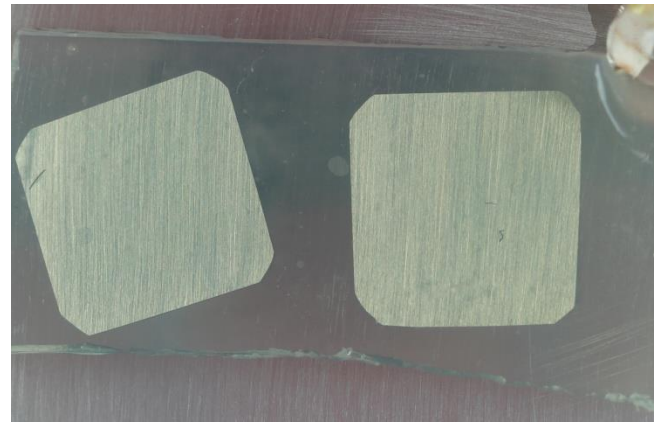
(e)

Figura 13. Aspecto visual do Korropad ao longo das medidas de ruído eletroquímico sobre a amostra 2 (a) 0s (b) 150s (c) 300s (d) 450s* (e) 600s*.

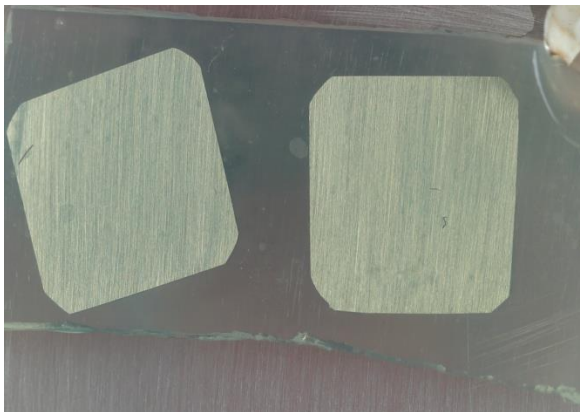
*O círculo vermelho destaca a indicação azul no Korropad.



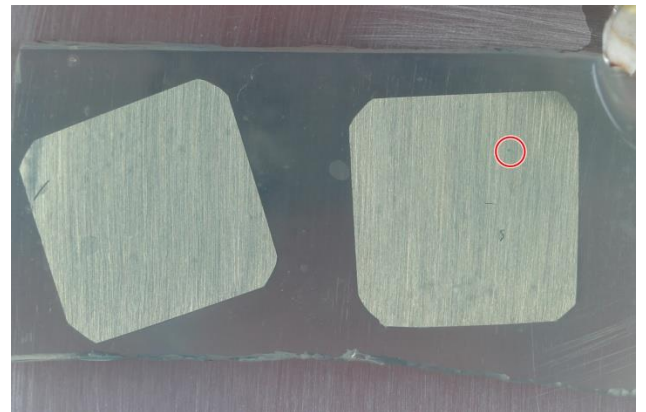
(a)



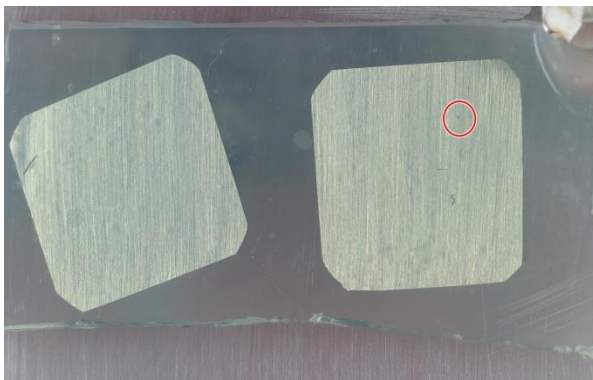
(b)



(c)



(d)



(e)

A utilização do teste indicador permitiu uma diferenciação entre as amostras estudadas. Em adição às medidas de ruído da corrente, as quais mostraram uma maior atividade eletroquímica da amostra 1, as análises das imagens digitalizadas do Korropad confirmou essa tendência. A fração calculada de áreas que exibiram corrosão localizada, indicadas pela mudança de cor do Korropad, foi significativamente maior na amostra 1,

ratificando as medidas de ruído eletroquímico. O número de transientes das medidas de ruído e a quantidade de indicações azuis no Korropad para as amostra 1 e 2, são apresentados nas figuras 14, 15 e 16. A coloração original azul do teste indicador foi escurecida por meio de um software de análise de imagens para melhor visualização.

Figura 14. (a) Sinais eletroquímicos de ruído da corrente e (b) Aspecto visual do Korropad após 10 minutos de medida para a amostras 1.

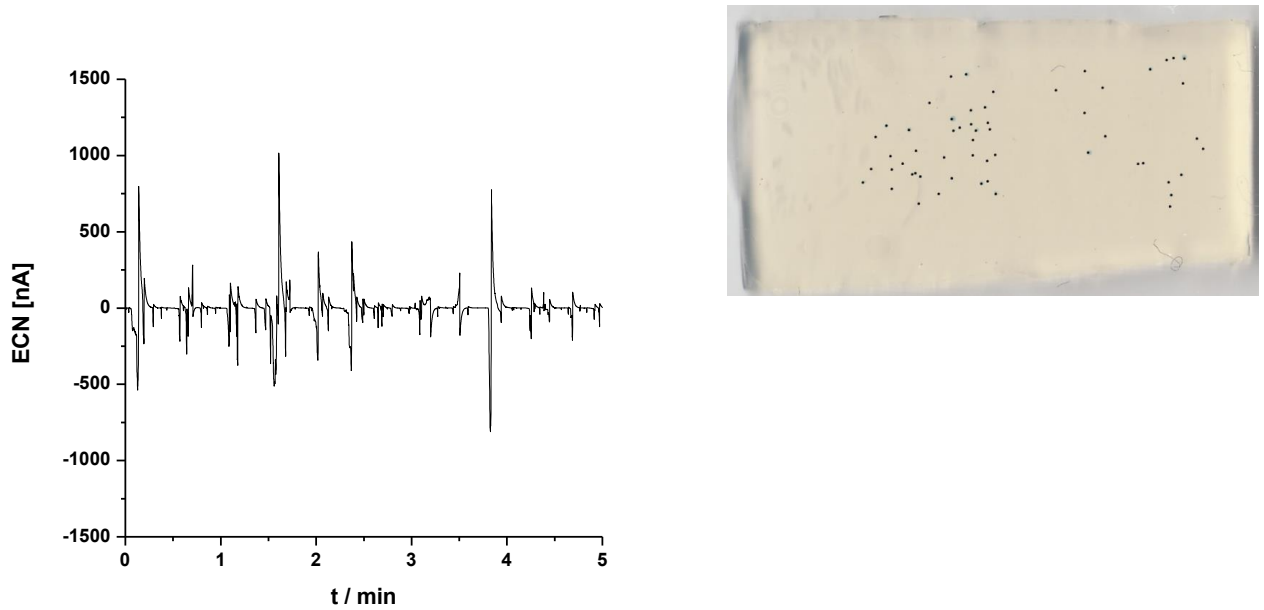


Figura 15. (a) Sinais eletroquímicos de ruído da corrente e (b) Aspecto visual do Korropad após 10 minutos de medida para a amostras 2.

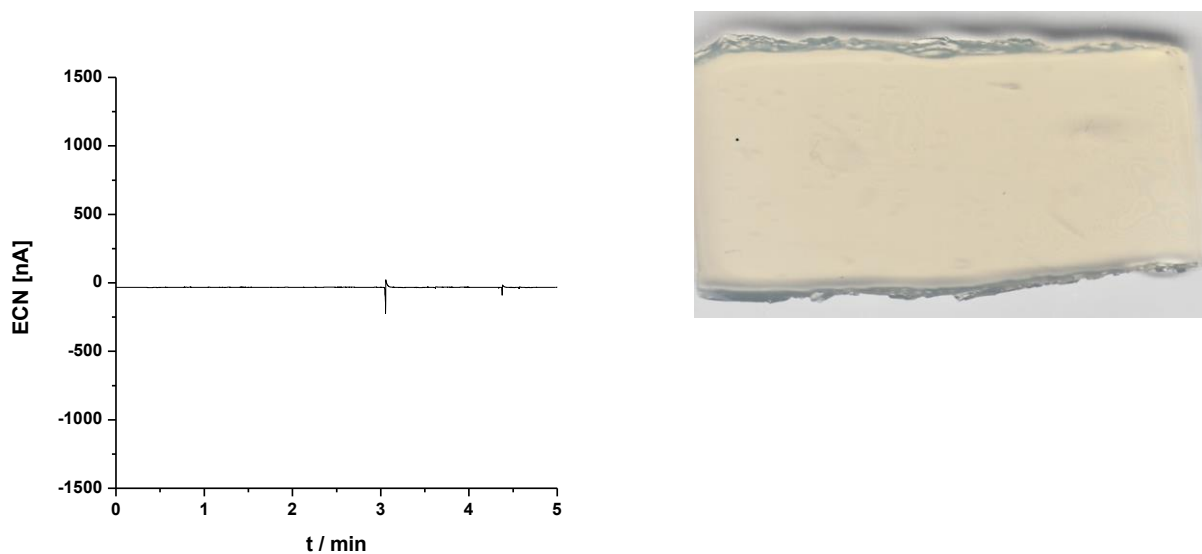
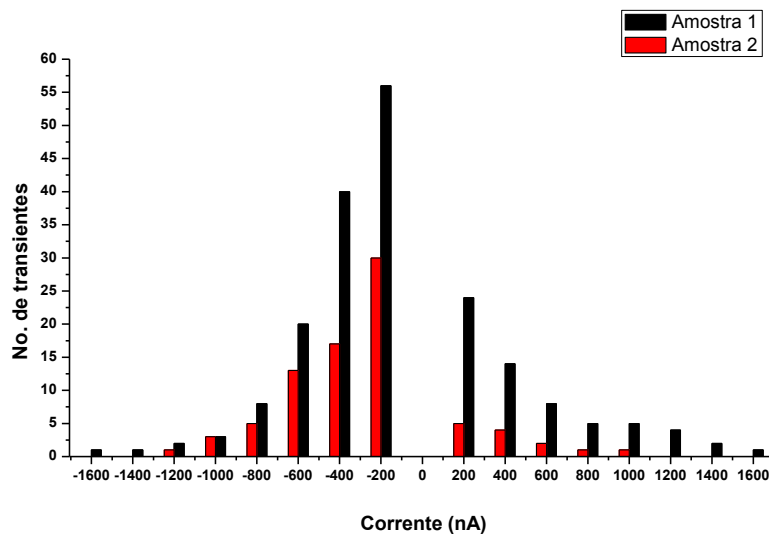


Figura 16. (a) Número de transientes nos sinais de ruído da corrente e (b) Fração calculada de indicações no Korropad a após 10 min de medida para as amostras em estudo.



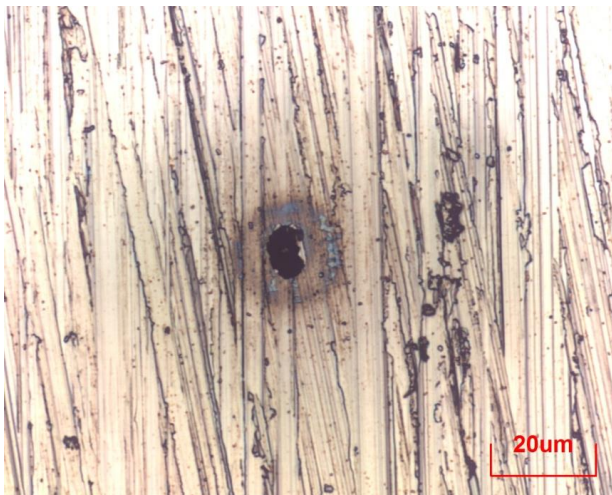
	LE*	LD**
Amostra1	37	19
Amostra2	1	0

*LE: lado esquerdo;

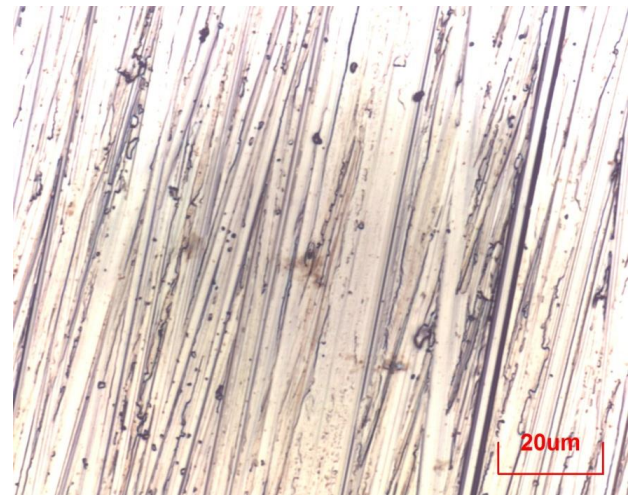
**LD: lado direito.

As micrografias das respectivas amostras são apresentadas na figura 17. A figura 17a apresenta a corrosão localizada da amostra 1 como esperado.

Figura 17. Micrografias mostrando corrosão localizada após 10 min de medida utilizando eletrólito em gel (a) Amostra 1 (b) Amostra 2.



(a)



(b)

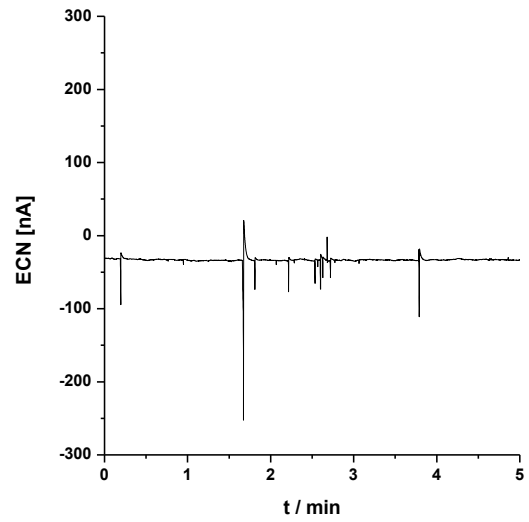
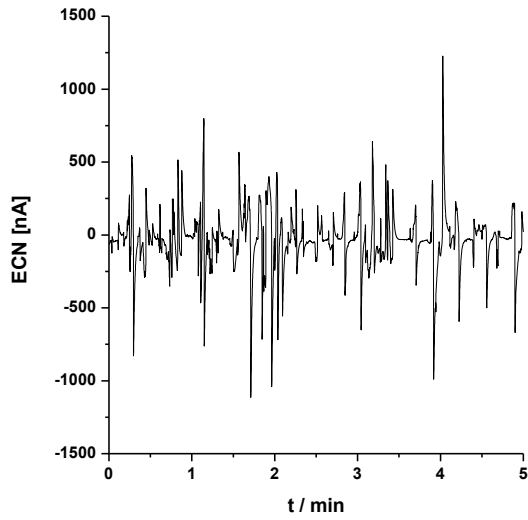
4.3 Gel vs. Líquido

A Figura 18 apresenta os resultados de ruído da corrente em função do tempo obtidos com a utilização de eletrólitos em gel e líquido. Foi utilizado o gel Korropad em sua concentração padrão 0,1 M NaCl + 0,1% KHFC (Indicador), a mesma concentração foi usada para o líquido, sendo a quantidade de NaCl e KHFC 100 ml e 1 ml, respectivamente.

Uma comparação entre o número de transientes em função da corrente para a amostra 1 nos diferentes eletrólitos é apresentado na Figura 19. É possível perceber, uma diminuição nos transientes para os testes conduzidos com o eletrólito em gel. A amostra 2 não apresentou transientes na faixa de corrente analisada.

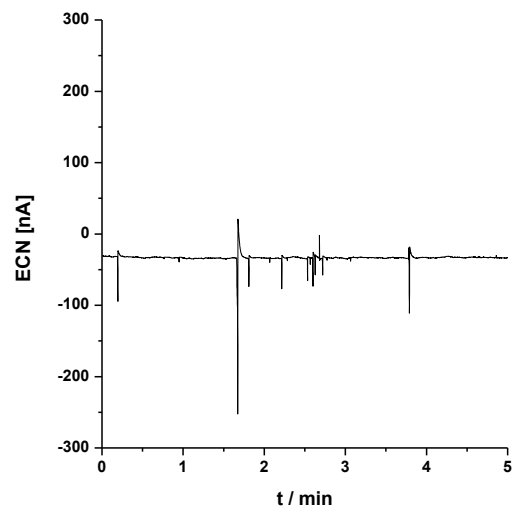
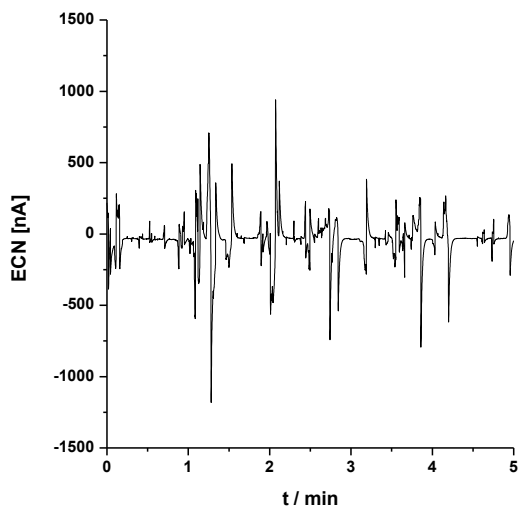
A análise estatística dos resultados experimentais apresentada na Figura 20 inclui o desvio padrão dos sinais de ruído da corrente ao longo do tempo de medição. Estes parâmetros estatísticos são usados adicionalmente para caracterizar a atividade eletroquímica na superfície de análise.

Figura 18. Sinais eletroquímicos de ruído da corrente ao longo do tempo para as amostras 1 e 2 respectivamente, em (a), (b) eletrólito líquido: 100 ml NaCl 0,1 M + 1 ml 0,1 % KHFC e (c), (d) eletrólito gelatinoso: NaCl 0,1 M + 0,1 % KHFC.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 19. Frequência de transientes da corrente em função da corrente em eletrólito líquido e gelatinoso para a amostra 1.

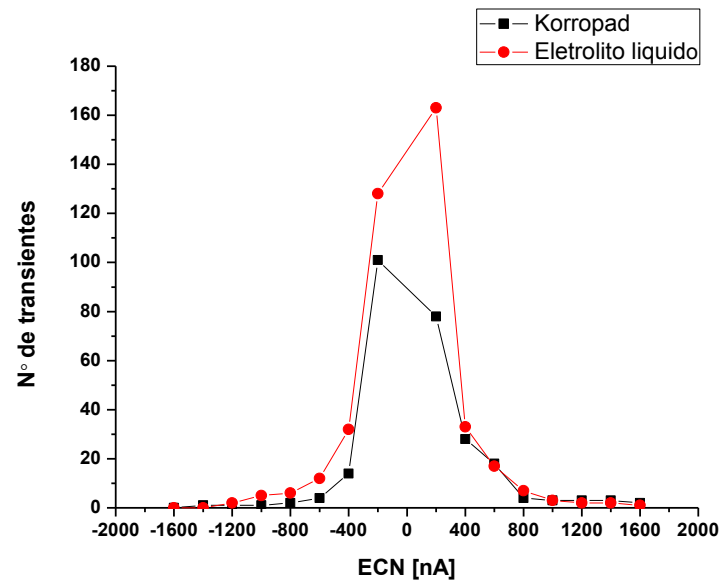
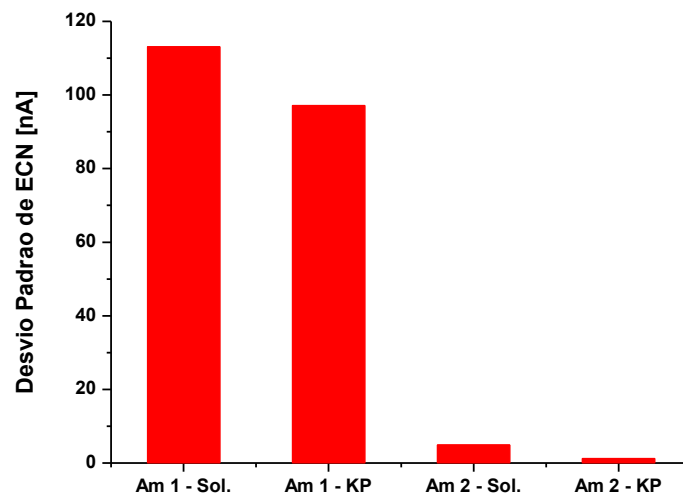


Figura 20. Desvios padrão a partir dos registros de ruído de corrente pelo tempo para as diferentes amostras em eletrólito líquido (Sol.) e gelatinoso (KP).



5. DISCUSSÃO

5.1 Influência da quantidade de indicador

Foi observado em todas as condições que a amostra 1 apresentou atividade eletroquímica significativamente maior que a amostra 2. A influência da quantidade de indicador é mais evidente a partir dos sinais de ruído da amostra 1, visto que os sinais de ruído da amostra 2 apresentaram poucos transientes e baixas amplitudes. Os maiores números de transientes foram observados nos sinais de ruído em solução de 10 ml e 30 ml a 0,1% de Indicador e ainda maior em solução com 3 ml a 1% de Indicador. Dessa forma, percebe-se a influência da quantidade e concentração de indicador pela variação da atividade eletroquímica nas superfícies das amostras em estudo. O indicador pode de algum modo inibir o movimento dos íons, devido ao tamanho de suas moléculas e sua estrutura, além disso, devido à reação com os íons de Ferro para formar a coloração Azul da Prússia. A reação com os íons de Fe^{2+} pode influenciar, pois de acordo com Castle e Qui et. al (1989) uma liga Fe-Cr na região passiva, entre as espécies dissolvidas, consistiu quase exclusivamente de Fe. Muitos autores também têm se dedicado ao estudo da composição química, estrutura e crescimento da camada passiva. Com a utilização da técnica XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), Olsson et. al. (2003) mostrou um forte gradiente de concentração dentro do filme passivo de uma liga Fe-Cr. O exterior do filme passivo consiste de uma camada enriquecida em ferro. O enriquecimento de Cr ocorre na região de baixa passividade, mas na região de alta passividade o teor de Cr é menor, uma vez que a estabilidade do Ferro supera a do Cr. O mesmo foi observado por Sthehblow (2008) que investigou a camada passiva de diferentes metais com XPS E ISS (*Ion Scattering Spectroscopy*).

O filme passivo está em constante intercâmbio de espécies com o eletrólito e conseqüentemente, sofre alteração de espessura e composição em contato com o meio (OLSSON et. al., 2003). A presença do íon cloreto no eletrólito é frequentemente a maior causa da corrosão por pites em aço inoxidável. No desenvolvimento da corrosão localizada, a fase de iniciação envolve quebra do filme passivo e o desenvolvimento de locais quimicamente agressivos. Depois de um tempo de alta densidade de corrente nas áreas ativas de propagação de pite, a acumulação de produtos de corrosão leva a uma supersaturação e, por conseguinte, a precipitação de uma película de sal de metal que desempenha papel importante como barreira de difusão (LAYCOCK et. al., 1997). A precipitação desse filme de sal metálico esta intimamente relacionada com o crescimento do pite, à medida que

aumenta o potencial e a concentração da solução no pite a taxa do seu crescimento diminui, levando a uma repassivação.

Dessa forma, quando o indicador reage com os íons Fe^{2+} , menos íons de ferro estarão disponíveis em solução, a saturação citada pode ser adiada ou não ocorrer, o que afetaria a formação do filme de sal e conseqüentemente a repassivação local na superfície do aço.

5.2 Estado físico do eletrólito: Gel x Líquido

As medições de ruído para as diferentes amostras apresentaram resultados semelhantes em meio líquido e em gel. A pequena diferença que pode ser observada nas figuras 14, 15 e 16 é atribuída ao fato de que coeficientes de difusão de sais em Agar gel são de 5 a 10% mais baixos (SCHANTZ et. al., 1962) do que os obtidos pelo método de difusão livre em água. As moléculas de Agar ocupam espaço e, portanto, reduzem o volume de solvente no interior do volume de gel. Eles também atuam como obstrução mecânica, uma vez que foi observado que as redes de gel são muito finas e os poros menores que as partículas de soluto, dessa forma as partículas de soluto devem se desviar das partículas de gel, causando, assim, um aumento efetivo no caminho para a difusão do soluto ou uma diminuição no coeficiente de difusão.

Desde que os sinais de ruído são gerados a partir da liberação e consumo dos elétrons livres, o processo catódico assim como o anódico, é também um dos importantes fatores que afetam ele (HEYN et. al., 2010). Para a reação catódica de redução do oxigênio, as moléculas deste elemento devem estar adsorvidas na superfície do metal, a fim de que ocorra a reação. Assim, as moléculas de oxigênio devem ser transportadas do seio do eletrólito líquido ou gel até a interface solução / metal. Este transporte ocorre por processos de difusão e convecção. A taxa de transporte de espécies redutíveis controla a taxa de redução. A densidade de corrente catódica alcança um valor limite equivalente à taxa de transporte e é denominado limite de densidade de corrente de difusão e sua magnitude aumenta com o aumento da concentração da espécie redutível (THOMAS, 1982).

As reações catódicas e anódicas básicas do processo corrosivo são responsáveis pela criação de condições favoráveis à formação da camada passiva. Dessa forma, a diminuição do coeficiente de difusão afeta diretamente a formação e estabilidade da camada passiva. Heyn et. al. (2010) demonstrou que superfícies cobertas de camadas passivas mais estáveis apresentaram taxas de redução de oxigênio mais lentas do que aqueles com um filme passivo recém-formado como em atmosfera terrestre. O que explica a diminuição de transientes nos sinais de ruído e nos desvios padrão de medidas realizadas com eletrólito em gel.

5.3 Influência da composição química das amostras

Os registros do ruído da corrente em função do tempo mostrou um comportamento diferente entre as duas amostras em estudo. Em todas as investigações, a amostra 1 apresentou maior atividade eletroquímica que a amostra 2. Isso pode ser explicado levando em consideração que a concentração de enxofre foi o que diferenciou as amostras. Dessa forma, esse comportamento pode ser atribuído à provável precipitação de inclusões de MnS nas amostras com maior concentração de enxofre. A partir disso, pode-se dizer que este estudo provavelmente reafirma o efeito prejudicial das inclusões ricas em S, as quais criam locais preferenciais para nucleação de pites em aços inoxidáveis austeníticos. É comumente aceito que a dissolução das inclusões de sulfeto é a razão para iniciação do pite, formando um ambiente agressivo devido aos produtos da dissolução. Muitos autores demonstraram que a dissolução ocorre inicialmente e predominantemente na borda da inclusão, resultando em um aumento da densidade de corrente e formação de uma crosta de enxofre através da inclusão e do aço ao redor (SCHMUKI et. al., 2005; WILLIAMS et. al., 1998). Por isso, o evento crítico parece ser o desencadeamento de uma alta velocidade de dissolução eletroquímica na inclusão.

Uma análise sobre a iniciação do pite no que diz respeito às inclusões de sulfeto foi feito por Stewart et. al. (1992), que levou em consideração pites metaestáveis. Ele afirmou que as inclusões ricas em enxofre dominam os locais de nucleação de pite e que o tempo de vida de pite metaestáveis está relacionado ao tamanho das partículas de inclusão. Em outro trabalho, Williams et. al. (1998) propôs que a eletroquímica das inclusões controla a iniciação de pite em aços inoxidáveis. Com base em dados obtidos a partir de um microscópio eletroquímico de varredura com resolução submicron esses autores postularam que a densidade de corrente local da dissolução de certas inclusões de MnS pode ser muito alta e que essa dissolução química conduz a uma diminuição significativa do pH local e a deposição de uma crosta enriquecida de enxofre em torno da inclusão. Além disso, foi proposto que a eletromigração através da crosta de enxofre é necessária para suportar a alta corrente de dissolução, que por sua vez leva a uma concentração local de cloreto sob a crosta que catalisa a dissolução da inclusão.

6. CONCLUSÃO

No presente estudo a aplicação do teste indicador Korropad para a avaliação da resistência à corrosão do aço inoxidável se mostrou eficiente, tendo seus resultados confirmados com os resultados do ruído eletroquímico.

A comparação entre os eletrólitos líquido e gelatinoso por meio da técnica do ruído, mostrou que não há grandes diferenças nos resultados, no entanto, o Korropad oferece vantagens para utilização em campo visto que ele permite uma leitura direta, é portátil, podendo ser facilmente aplicado sem a necessidade de uma medição adicional e tem uma sensibilidade comparável à medições eletroquímicas. Além disso, no eletrólito líquido, a interface metal – eletrólito é constantemente ‘renovada’ devido à alta difusividade de íons e moléculas, e essa não é a condição frequente do eletrólito em serviço.

A pior resistência à corrosão por pites da amostra com maior concentração de enxofre reafirma o efeito prejudicial das inclusões de sulfeto de manganês.

REFERÊNCIAS

ANDREON P. B. Electrochemical and Morphological corrosion studies on stainless steel by the use of Gel-type electrolytes. Diploma Thesis. Otto von Guericke Magdeburg Universität and Federal Institute for Materials Researching and Testing, Berlin 2013.

BERTHOMÉ G., MALKI B., BARAOUX B., Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential. *Corrosion Science* 48 (2006) 2432-2441.

BULLARD, S.J.; COVINO, B.S.; RUSSEL, J.H.; HOLCOMB, G.R.; CRAMER, S.D.; MOROZ, M.Z. Electrochemical Noise Sensors for Detection of Localized and General Corrosion of Natural Gas Transmission Pipelines. Albany Research Center: Final Report for the Period July 2001- October 2002. Prepared for the United States Department of Energy, National Energy Laboratory. 2002.

BURKERT A., KLAPPER H. S., LEHMANN J. Novel strategies for assessing the pitting corrosion resistance of stainless steel surfaces,” *Materials Corrosion* 64 (2013) 675-682.

BURSTEIN G. T., PISTORIUS P. C., MATTIN S. P. The nucleation and growth of corrosion pits of stainless steel. *Corrosion Science* 35 (1993) 57-62.

CARBÓ H. M. Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações. ArcelorMittal Inox Brasil, Janeiro 2008.

CASTLE J. E., QIU J. H. A co-ordinated study of the passivation of alloy steels by plasma source mass spectroscopy – I.Characterization of the passive film. *Corrosion Science* 29 (1989) 591-603.

COTTIS, R. A. An Evaluation of Electrochemical Noise for the Estimation of Corrosion Rate and Type. *Corrosion, NACEExpo 2008*, n.6432, 2006.

COTTIS, R. A.; TURGOOSE, S.; NEWMAN, R. *Corrosion Testing Made Easy: Electrochemical Impedance and Noise*. USA NACE Internacional, 1999.

COTTIS, R.A. Interpretation of Electrochemical Noise Data. *Corrosion*, v.57, n.3, p.265-285, 2001.

FRANKEL G. S., STOCKERT L., HUNKELER F., BOEHMI H. Metastable Pitting of Stainless Steel,” *Corrosion Science* 43 (1987) 429–436.

FÓFANO, S.; JAMBO, H. C. M. *Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle*. Petrobras. Editora: Ciência Moderna, 2007.

HEYN A., KLAPPER H. S., GOELLNER J. The influence of the cathodic process on the interpretation of electrochemical noise arising from pitting corrosion of stainless steels. *Corrosion Science* 52 (2010) 1362-1372.

HUET, F.; BAUTISTA, A. ; BERTOCCI, U. Listening to corrosion. *The Electrochemical Society Interface*, p. 40-43, 2001.

IVERSON W. P. Transient Voltage Changes Produced in Corroding Metals and Alloys. *Electrochem. Soc.* 6 (115) (1968) 617.

LAYCOCK N. J., NEWMAN R. C. Localized dissolution kinetics, salt films and pitting potentials. *Corrosion Science* 39 (1997) 1790-1790.

LEHMANN J., BURKERT A., STEINHOFF U. –M. German Patent, Nr. DE 10 2010 037 775.9,2010.

MAGDY A. M. I., REHIM S. S. A. E., HAMZA M. M. Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments. *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 80-85.

MARCUS P., *Corrosion mechanisms in theory and practice*, 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, 2002.

MIYATA Y., HANDA T., TAKAZAWA H., Na analysis of current fluctuations during passive film breakdown and repassivation in stainless alloys. *Corrosion Science* 31 (1990) 465-470.

OLSSON C. –O. A., LANDOLT D. Passive films on stainless steels – chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1093-1104.

PARDO A., MERINO M. C., COY A. E., VIEJO F., ARRABAL R., MATYKINA E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion science* 50 (2008) 1796-1806.

PISTORIUS P.C., BURSTEIN G.T. Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability, *Philosophical Transactions Series A: Mathematical, Physical, and Engineering Sciences* 341 (1992) 531–559.

PUJAR M. G., MUDALI U. K., SINGH S. S. Electrochemical noise studies of the effect of nitrogen on pitting corrosion resistance of high nitrogen austenitic stainless steels. *Corrosion Science* 53 (2011) 4178-4186.

QIU J. H. Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys. *Surf. Interface Anal* 33 (2002) 830-833.

RILEY A. M., WELLS D. B., WILLIAMS D. E., Initiation events for pitting corrosion of stainless steel. *Corrosion Science* 32 (1991) 1307-1313.

ROSEMANN P., MUELLER T., BABUTZKA M., HEYN A. “Influence of microstructure and surface treatment on the corrosion resistance of martensitic stainless steels 1.4116, 1.4034, and 1.4021: Influence of microstructure and surface treatment on the corrosion of stainless steels, *Mater. Corros.*, p. n/a–n/a, Dec. 2013.

SCHANTZ E J., LAUFFER M. A., “Diffusion Measurements in Agar Gel,” *Biochemistry (Mosc.)* 1 (1962) 658–663.

SCHMUKI P., HILDEBRAND H., FRIEDRICH A., VIRTANEN S. The composition of the

boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion. *Corrosion Science* 47 (2005) 1239–1250.

SCHULTZE J. W., LOHRENGEL M. M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2499-2513.

SMULKO, J. M.; DAROWICKI, K.; ZIELINSKI, A. On Electrochemical Noise Analysis for Monitoring of Uniform Corrosion Rate. *IEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v.56, n.5, p. 2018-2022, 2007.

SUDESH L. T. L., WIJESINGHE L., BLACKWOOD J. D. Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions. *Corrosion Science* 49 (2007) 1755-1764.

TAN Y. Sensing localized corrosion by means of electrochemical noise detection and analysis. *Sensors and Actuators B* 139 (2009) 688-698.

TAVARES C. S. S. Monitorização da Resistência à corrosão localizada do aço Inoxidável no Betão. Dissertação de Mestrado em química tecnológica. Universidade de Lisboa, 2013.

TULLMIN, M. KLASSEN, R.D., ROBERGE P. R. Electrochemical noise analysis for corrosivity assessment. *Corrosion*, n.281, 2000.

THOMAS J. G. N. *The electrochemistry of Corrosion*. Edited by Gareth Hinds, 1982.

VALOR A., CALEYO F., ALFONSO L., RIVAS D., HALLEN J. M. Stochastic modeling of pitting corrosion: A new model for initiation and growth of multiple corrosion pits. *Corrosion Science* 49 (2007) 559-579.

WILLIAMS D. E., WESTCOTT C., FLEISCHMANN M. Studies of the initiation of pitting corrosion on stainless steels, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 180 (1984) 549–564.

WILLIAMS D. E., WESTCOTT C., FLEISCHMANN M. Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels: 2. Measurement and interpretation of data at constant potential, *Journal of the Electrochemical Society* 132 (1985) 1804–1811.

WILLIAMS D. E., WESTCOTT C., FLEISCHMANN M. Stochastic models of pitting corrosion of stainless steels: 1. Modelling of the initiation and growth of pits at constant potential, *Journal of the Electrochemical Society* 132 (1985) 1796–1804.

WILLIAMS D. E., STEWART J., BALKWILL P. H., The nucleation, growth and stability of micropits in stainless steel, *Corrosion Science* 36 (1994) 1213–1235.

WILLIAMS D. E., MOHIUDDIN Y. Y. Z. *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 2664–2672.

WILLIAMS D. E., KILBURN M. R. CLIFF J., WATERHOUSE G. I. N. Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion *Corrosion Science* 52 (2010) 3702-3716.