

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Caracterização eletroquímica do filme passivo formado em superfície de uma junta soldada por fricção radial de tubos de aço inoxidável supermartensítico
Luis F. S. Baroni^a, Rodrigo Silva^b, Carlos A. D. Rovere^c, Sebastião E. Kuri^d

Abstract

Properties of the passive film formed on a radial friction welded Supermartensitic Stainless Steel (SMSS) surface was analyzed by using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Mott-Schottky plot in H_2SO_4 0.5 mol/L acidic media. The welded joint was divided into three different regions, namely base metal, consumable ring and thermomechanical affected zone. Results show that the base metal presents the worst passive film in terms of corrosion protection compared to the other analyzed regions. EIS results show inferior impedance in this region, which brings the oxide and charge transfer resistances of the base metal to lower values. Mott-Schottky plot shows that defect density, that act as charge transfer elements, is higher in the base metal, what contributes for the redox reactions to occur more easily in the metal-solution interface. These results are in agreement with other works found in the literature for the same radial friction welded material.

Keywords: radial friction welding, supermartensitic, electrochemical impedance spectroscopy, Mott-Schottky Plot.

Resumo

As características do filme passivo formado na superfície de uma junta soldada por fricção radial de um aço inoxidável supermartensítico (SMSS) foram analisadas através da utilização de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e medidas de capacitância (Mott-Schottky) em meio ácido contendo H_2SO_4 0,5 mol/L. A junta foi dividida em três regiões distintas, dentre elas o metal de base, anel consumível e zona termomecanicamente afetada. Os resultados mostram que o metal de base apresenta filme com piores propriedades protetoras em relação às outras regiões. A impedância medida por EIE nesta região é inferior, e conseqüentemente as resistências do óxido e de transferência de carga são menores. Já os resultados de capacitância mostram que a densidade de defeitos, que atuam como transportadores de carga, é maior no metal de base, o que contribui para que ocorram reações de oxidação-redução entre o metal e o eletrólito. Estes resultados estão de acordo com prévios trabalhos encontrados na literatura para o mesmo material soldado em condições semelhantes.

Palavras-chave: soldagem por fricção radial, supermartensítico, espectroscopia de impedância eletroquímica, capacitância

^a Mestre, Engenheiro de Materiais – Laboratório de Corrosão Prof. Munir Rachid – PPGCEM/UFSCar

^b Doutor, Químico – Laboratório de Corrosão Prof. Munir Rachid – PPGCEM/UFSCar

^c Mestre, Químico - Laboratório de Corrosão Prof. Munir Rachid – PPGCEM/UFSCar

^d PHD, Físico – Laboratório de Corrosão Prof. Munir Rachid – PPGCEM/UFSCar

Introdução

Aços inoxidáveis supermartensíticos (SMSS) com baixos teores de carbono são muito utilizados na indústria de óleo e gás, pois estas ligas apresentam propriedades favoráveis em aplicações que requerem alta resistência mecânica e resistência a corrosão em meios contendo níveis intermediários de cloretos e H_2S . Na soldagem em meios convencionais, os tratamentos térmicos pós-soldagem geralmente são utilizados em tubos desta liga para correção da microestrutura da junta soldada, porém agregam custo ao produto final.

O desenvolvimento de novas técnicas de soldagem, principalmente as soldas por fricção que fazem a união em estado sólido, permitem que os tratamentos pós-soldagem sejam minimizados ou até mesmo eliminados. Entre estas novas técnicas de soldagem, se encontra a Soldagem por Fricção Radial (SFR). Neste sistema, dois tubos são posicionados em contato de topo e fixados por mordentes. Um anel consumível de composição similar à da liga dos tubos é colocado na interface entre os tubos e rotacionado em alta velocidade, ao mesmo tempo em que é comprimido radialmente para exercer pressão na região de solda.

Três regiões distintas são identificadas nas juntas soldadas por SFR, entre elas o metal de base (MB), anel consumível (AC) e a zona termomecanicamente afetada (ZTMA). Este trabalho consiste em identificar as características do filme passivo formado em cada uma destas regiões e determinar sua habilidade de proteção à corrosão. Para isto, foram utilizadas duas técnicas de análise de superfície, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Medidas de Capacitância (Mott-Schottky).

Na EIE a impedância do eletrodo é medida com a variação da frequência, e o potencial DC é dado pelas reações eletroquímicas na superfície do eletrodo (1). Para que sejam tiradas informações quantitativas das variáveis envolvidas, tais como resistência à transferência de carga e capacitância da dupla camada, são utilizados circuitos elétricos equivalentes. Já a medida de capacitância (Mott-Schottky) é uma maneira de caracterização do filme passivo formado na superfície do metal que permanece em contato direto com a solução eletrolítica (2). O gráfico obtido traz informações importantes da concentração de defeitos (dopantes) e do potencial de banda plana (E_{FB}) na região de carga espacial. Esta região é a área do semicondutor onde existe excesso ou depleção de condutores de carga, e basicamente é governada pela diferença entre o potencial de eletrodo e o potencial de banda plana (3).

Metodologia

O material utilizado no trabalho foi o aço inoxidável supermartensítico UNS S41426, recebido na forma de uma junta soldada tubular com diâmetro externo de 168,3 mm e espessura de parede de 14,3 mm, previamente temperado e revenido. A Figura 1 mostra um esquema da SFR utilizada na união dos tubos recebidos.

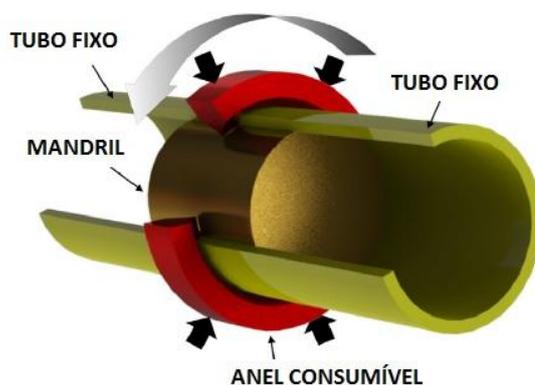


Figura 1 – Esquema ilustrativo do sistema de SFR (4)

A solda foi executada utilizando-se um anel consumível de composição similar à do tubo e a composição de ambos está indicada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química da liga da amostra tubular e do anel consumível

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti
Metal de Base da Amostra Tubular	0,01	0,17	0,47	12,01	6,4	2,42	0,1
Anel Consumível	0,01	0,14	0,42	11,94	6,36	2,42	0,07

A junta foi cortada no sentido longitudinal, conforme mostrado na Figura 2 (4), e foram tiradas três pequenas amostras cilíndricas das diferentes regiões da solda, também indicado na Figura 2. Estas amostras foram cortadas por eletroerosão a fio, com área de $0,196 \text{ cm}^2$ e foram posteriormente embutidas em resina epóxi de cura a frio. A preparação da superfície foi feita por lixa até granulação 1200 para todas as amostras de EIE, e polidas com alumina com granulação de $1 \mu\text{m}$ para as amostras de Mott-Schottky.

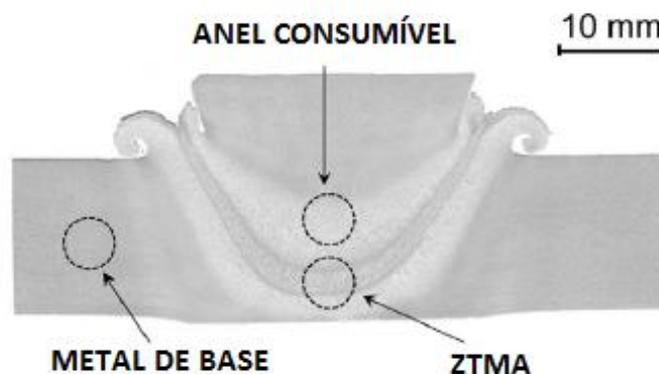


Figura 2 – Seção longitudinal da junta soldada por SFR

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica foram feitas em um equipamento Solartron 1260 com célula de três eletrodos, onde o eletrodo de trabalho era a própria amostra a ser analisada, eletrodo de referência de calomelano saturado e contra-eletrodo de platina. A solução utilizada em ambos os casos foi de H_2SO_4 0,5 mol/L. A amostra foi deixada em solução por duas horas para a obtenção do potencial de circuito aberto, e então foi utilizada uma perturbação de amplitude de 10 mV em torno deste potencial numa faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz. Foram medidos dez pontos por década.

Para o ensaio de Mott-Schottky utilizou-se a mesma célula eletrolítica e mesmo eletrólito, e as medidas foram feitas utilizando um equipamento modelo Gamry 3000. Para este ensaio, foi feito primeiramente uma limpeza catódica na superfície da amostra, pela aplicação de -1,1 V (ECS) durante 300 s. Após este período, a amostra foi submetida a um potencial anódico de +0,5 V (ECS), valor que se encontra dentro do regime passivo da curva de polarização anódica do material (5), para que ocorresse o crescimento controlado do filme passivo. Finalmente, as medidas de Mott-Schottky foram tomadas na faixa de potencial de +0,5 V (ECS) a -0,5 V (ECS) com passos de 0,025 V, amplitude de 0,01 V e frequência de 1000 Hz.

Resultados e discussão

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado nas três regiões distintas da junta soldada, e o resultado da análise está representado neste trabalho pelos diagramas de Nyquist e Bode. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos.

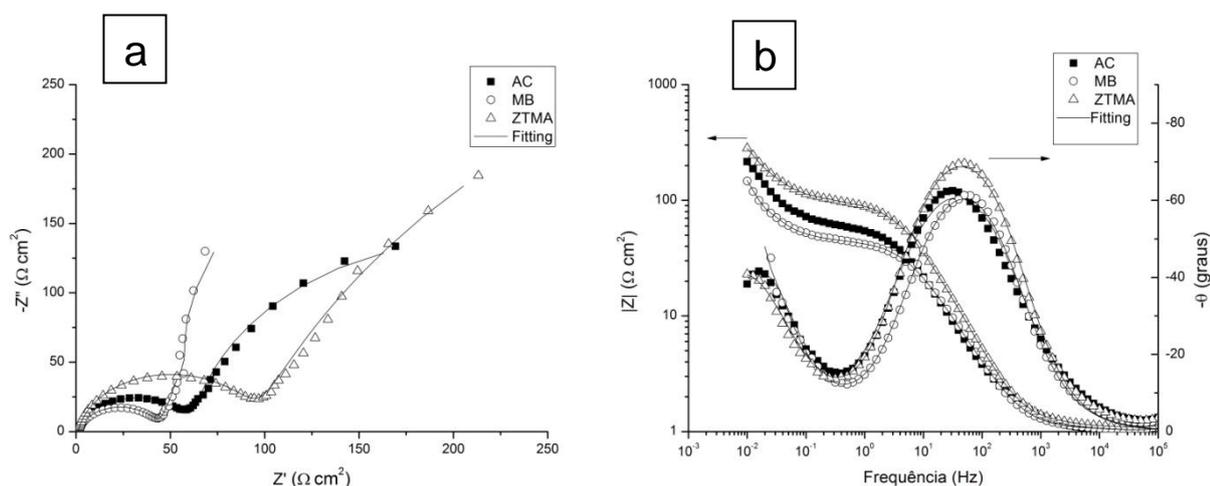


Figura 3 – Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b) das diferentes regiões da junta soldada

Nas curvas da Figura 3, observa-se a presença de duas constantes de tempo, sendo uma relativa à alta e média frequência, e outra relativa a baixas frequências. Nota-se no diagrama de Bode que a zona termomecanicamente afetada possui maior valor de módulo de impedância, seguida pelo anel consumível, e o metal de base possui o menor valor. Isto indica que em meio ácido, a ZTMA deverá possuir filme superficial com melhor comportamento em termos de proteção à corrosão.

Atribui-se o arco capacitivo em alta frequência à presença do filme passivo, e os valores de capacitância e resistência são definidos para uma dada condição de temperatura, pH, natureza do eletrólito, aeração e tempo de imersão. Já o arco de baixa frequência é relativo às reações de transferência de carga, como oxidação do substrato e redução do oxigênio em solução (6) e depende do transporte de espécies químicas no interior do filme.

As diferenças observadas na Figura 3 entre as regiões da junta são decorrentes das características apresentadas por cada uma. Fatores como concentração de Cr no filme passivo e tamanho de grão determinarão suas propriedades, uma vez que outras variáveis são iguais para todas as regiões. O tamanho de grão é responsável por alterar a reatividade da superfície através da alteração da entalpia de formação do filme, e assim o potencial de passivação também será modificado (7). A reação correspondente a esta variação pode ser escrita da forma:

$$E_p = \frac{G_p}{2F} \quad \text{Eq. 1}$$

onde E_p é o potencial de passivação, G_p é a entalpia da reação de formação do filme passivo e F é a constante de Faraday. Além disso, grãos refinados também são responsáveis por facilitar a migração de Cr para a superfície do metal através do aumento do número de caminhos difusionais (8). O outro fator determinante para a característica protetora da camada passiva é a concentração de Cr e Fe presentes. A composição química do filme varia com a microestrutura do corpo e com o potencial aplicado, onde ocorre o empobrecimento de cromo na parte superior da região passiva da curva de polarização, pois a estabilidade do Fe se torna maior, suprimindo a difusão de cromo para o interior do filme (9).

Com os resultados obtidos através da EIE, é possível relacionar estas duas características. Rovere et al (5) observaram uma junta soldada por SFR em microscópio ótico, e relataram que o AC possui menor tamanho de grão do que as outras regiões. Já a ZTMA, apesar de possuir grãos maiores que AC, apresenta uma alta concentração de cromo dissolvido na matriz, o que também leva a uma melhora na formação do filme passivo. Estas propriedades justificam o pior desempenho do metal de base em relação à impedância apresentada pelo filme passivo.

Para conhecer os valores de resistência e capacitância das constantes de tempo encontradas em cada região da junta soldada, se faz necessário o uso de circuitos elétricos

equivalentes. Primeiramente foi utilizado um circuito amplamente difundido na literatura, apresentado na Figura 4a. Este circuito apresentou bom ajuste para AC e ZTMA, porém não para o metal de base. Ao colocar a amostra MB na solução ácida, observou-se a formação de um produto de corrosão escuro na superfície, e a resistência obtida em baixa frequência (relativo à transferência de carga) não permitia que a curva fosse corretamente ajustada. Como visualmente ficou claro a presença de produto de corrosão na superfície da amostra, foi necessário utilizar um circuito que incluísse um elemento de Warburg, que ocorre em casos onde existe controle difusional na reação eletroquímica no interior do filme. Desta forma, utilizou-se o circuito apresentado na Figura 4b e o ajuste da curva ocorreu de forma satisfatória (vide Figura 3). No caso da ZTMA e do AC, não existe a presença do produto de corrosão, e apenas o filme passivo formado na superfície é responsável pela resistência à difusão de elementos químicos em direção da superfície. Desta forma, os defeitos presentes no filme limitam sua proteção pelo bloqueio da difusão de espécies ativas, e por isso a impedância de Warburg não aparece nestes casos (10).

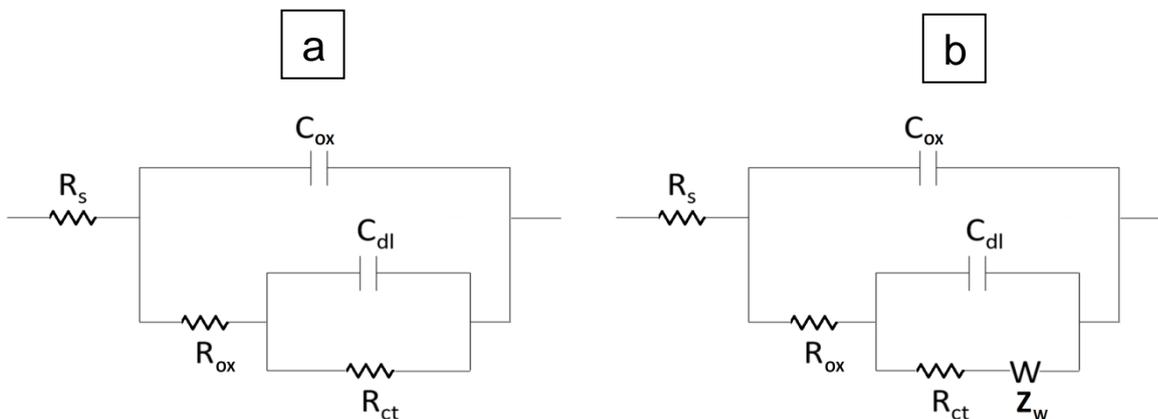


Figura 4 – Circuitos equivalentes utilizados para ajustar as curvas de impedância para o anel consumível e zona termomecanicamente afetada (a) e metal de base (b)

Os dados numéricos obtidos através dos circuitos da Figura 4 estão apresentados na Tabela 1. Observa-se que de fato os maiores valores de resistência pertencem à ZTMA, e os menores valores ao MB. A resistência denominada R_{ox} é referente à presença da camada de óxido formada na superfície do material, depende principalmente de sua composição e estrutura (6) e é obtida com medidas em alta frequência. Como o cromo é o principal elemento de liga responsável por melhorar as propriedades anti-corrosivas da camada passiva, e sabe-se que a região de interface de solda possui maior teor de cromo dissolvido na matriz (5,11), a ZTMA apresenta maior valor de R_{ox} . Apesar de o anel consumível possuir microestrutura com grãos menores (o que aumentaria o valor de R_{ox}), possivelmente a deformação sofrida pela ZTMA faz com que os precipitados de $M_{23}C_6$ sejam dissolvidos com maior eficiência. A resistência R_{ct} se refere à resistência à transferência de carga, e depende principalmente da diferença de potencial entre o filme e a solução. Novamente a ZTMA

possui maior resistência, indicando melhor habilidade de proteção do filme passivo e melhor capacidade de repassivação após a nucleação de pites (10).

Tabela 2 – Valores dos elementos dos circuitos equivalentes a partir do ajuste da curva obtida em ensaio de EIE

	C_{ox} (F.cm ²)	R_{ox} (Ω.cm ²)	C_{dl} (F.cm ²)	R_{ct} (Ω.cm ²)	R_w (Ω.cm ²)	Z_w (F.cm ²)
MB	1,12E-03	44,06	7,37E-02	46,1	30,53	7,46E-04
AC	1,40E-03	64,56	6,25E-02	304,6	-	-
ZTMA	6,26E-04	95,98	3,82E-02	838,4	-	-

O valor de R_{ct} no metal de base está bem abaixo das outras regiões, pois o circuito equivalente utilizado possui um elemento de Warburg, que representa uma resistência extra ao transporte de condutores de carga através do bloqueio difusional devido ao acúmulo de produto de corrosão depositado na superfície. Este elemento também pode ser indicativo de corrosão generalizada ocorrendo na amostra (10). Este produto de corrosão pode estar relacionado à maior concentração de precipitados intermetálicos no metal de base, uma vez que nesta região houve pouca ou nenhuma redissolução destes precipitados durante o ciclo térmico de soldagem.

Os valores de capacitância mostram que a ZTMA possui os menores valores, AC valores intermediários e o MB os maiores valores. Os valores encontrados para C_{ox} são compatíveis com os valores de R_{ox} para estas regiões, pois existe a tendência de redução da capacitância do óxido quando há um aumento na resistência do mesmo por algum motivo externo (6). Em linhas gerais, os capacitores são compostos por duas placas paralelas separadas por um meio dielétrico. O valor da capacitância atribuída a este conjunto é determinado pela constante dielétrica deste meio, pela área das placas e pela distância entre elas. No caso da superfície da junta estudada, é mais provável que a variável alterada seja a constante dielétrica do meio, pois já foi visto que existe variação no filme formado nas diferentes regiões da junta soldada (10).

Medidas de Capacitância

Os ensaios de Mott-Schottky foram realizados nas três regiões distintas da junta soldada por SFR, e mostram resultados complementares à impedância eletroquímica. Nele é revelada a característica de condução de carga no filme passivo, bem como a densidade de condutores presentes no mesmo, levando em consideração que esta camada é semicondutora e pode transferir carga tanto por elétrons (tipo n) quanto por buracos (tipo p).

A Figura 5 mostra os gráficos obtidos através deste ensaio. Novamente o comportamento do metal de base se mostra inferior aos demais, conforme será discutido nesta seção.

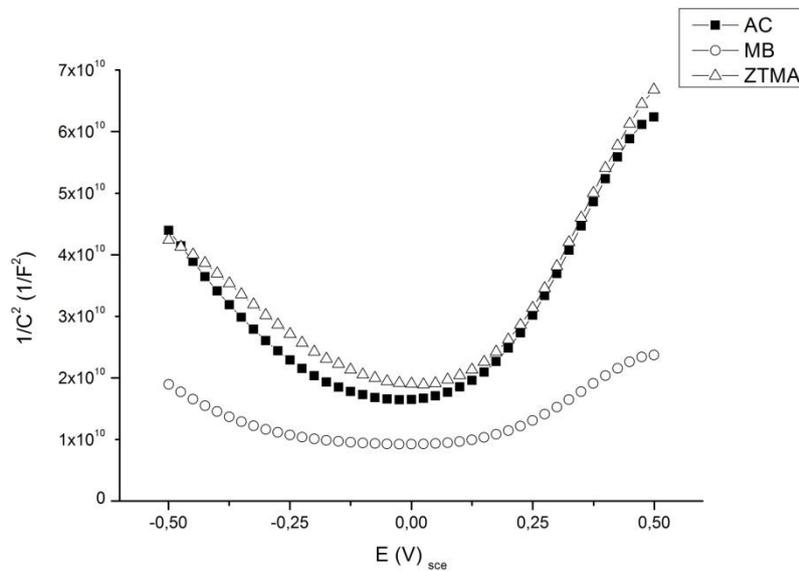


Figura 5 – Gráfico do ensaio de Mott-Schottky para as três regiões da junta soldada

A partir dos dados do gráfico, é possível obtermos parâmetros quantitativos sobre as características condutoras da camada passiva, sendo o mais importante deles a densidade de condutores de carga. Este valor pode ser obtido através das seguintes equações:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

para um semiconductor de tipo n e

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_A} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Eq. 3}$$

para um semiconductor do tipo p, onde e é a carga de um elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C); N_D é a densidade de doadores em semicondutores do tipo n (cm^{-3}); N_A é a densidade de receptores em semicondutores do tipo p (cm^{-3}); ε é a constante dielétrica do filme passivo (usualmente se usa o valor pré determinado de 15,6); ε_0 é a permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-14}$ F/cm); k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K); T é a temperatura absoluta e E_{FB} é o potencial de banda plana.

Para que não haja transferência de carga entre o eletrodo e a solução, o potencial aplicado deve ser igual à sua Energia de Fermi, e neste caso recebe o nome de Potencial de Banda Plana (E_{FB}). Se o potencial estiver acima de E_{FB} em semicondutores do tipo n, ocorrerá a chamada zona de depleção onde há uma escassez de elétrons na região de carga espacial. Se o

potencial estiver abaixo de E_{FB} ocorrerá a zona de acumulação (12). Nos semicondutores do tipo p tem-se a situação oposta, onde potenciais acima de E_{FB} geram zona de acumulação e abaixo de E_{FB} geram zona de depleção.

A Tabela 3 mostra os resultados quantitativos do ensaio de Mott-Schottky. A densidade de condutores de carga é obtida através da inclinação da parte linear do gráfico da Figura 5. Na região onde a inclinação é negativa (de -500 mV (ECS) a aproximadamente 50 mV (ECS)) o filme age como um semiconductor tipo p, e é calculada a densidade de receptores de elétrons (N_A). Na região onde a inclinação é positiva (de aproximadamente 50 mV (ECS) a +500 mV (ECS)) o filme age como um semiconductor do tipo n, e é calculada a densidade de doadores (N_D). Nas equações 2 e 3 a inclinação aparece na forma do termo $(2/\epsilon\epsilon_0eN)$ e assim é possível o cálculo de N. Já o valor de E_{FB} é obtido através da extrapolação da região linear até o eixo da abscissa em $1/C^2 = 0$ das curvas de Mott-Schottky.

Na região próxima a 0 V (ECS) existe a inversão do semiconductor, passando de tipo p para tipo n. Nesta região, ambos os tipos estão com potenciais igual ao de banda plana, que determina a posição das bandas de acordo com o potencial dos íons da solução. A transferência de carga, por sua vez, governa a posição destas bandas através da interface semiconductor/eletrólito (13).

Tabela 3 – Resultados do ensaio de Mott-Schottky

	Densidade de condutores (cm^{-3})	Potencial de Banda Plana (mV (ECS))	Condução
MB	1,67E+20	59	n
	2,74E+20	77	p
AC	6,11E+19	19	n
	1,22E+20	45	p
ZTMA	6,42E+19	47	n
	1,45E+20	159	p

Os resultados acima mostram que o metal de base possui maior densidade tanto de doadores quanto de receptores, o que faz com que a camada passiva seja mais ativa nesta região, e conseqüentemente se torne pior em termos de proteção à corrosão. Através da teoria do Modelo de Defeitos Pontuais (Point Defect Model), Macdonald propõe que a desordem do filme passivo é conseqüência dos defeitos pontuais presentes, como vacância de oxigênio e cátions intersticiais, que atuam como dopantes ao semiconductor (14). Assim, quanto menor a concentração de dopantes no filme, mais estável e compacto ele será.

Os valores da N na tabela 3 estão abaixo dos valores encontrados na literatura. Zou et al (15) e Fattah-alhosseini et al (16) obtiveram valores na ordem de 10^{21} cm^{-3} para amostras de aço supermartensítico com 13% em peso de Cr e AISI 316L, respectivamente. Estes resultados indicam que os filmes formados durante os ensaios neste estudo apresentam maior ordenação do que nos outros casos (15).

Os potenciais de banda plana encontrados entre 19 mV (ECS) e 77 mV (ECS) estão na região passiva da curva de polarização para este material (5). Neste ponto o potencial do filme se iguala ao potencial da solução, e a transferência de carga entre eles não ocorrerá naturalmente, sendo necessário um estímulo externo para que esta transferência aconteça.

Segundo Haupt et al (17), para uma liga Fe-15Cr (%p) em solução de 0,5 mol/L de H₂SO₄, em potenciais próximos à -50 mV (ECS), próximo aos E_{FB} encontrados neste estudo, ocorre a dissolução de Cr³⁺ e a formação do óxido de cromo, ou seja, tem-se início a passivação da superfície.

Conclusões

As características do filme passivo formado na superfície de uma junta de aço inoxidável supermartensítico (SMSS) soldada por fricção radial foram analisadas por meio de ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e medidas de capacitância (Mott-Schottky). Três regiões distintas da junta foram analisadas separadamente, sendo elas o metal de base (MB), anel consumível (AC) e zona termomecanicamente afetada (ZTMA).

Os resultados da EIE mostram que os valores de resistência do filme passivo apresentam a seguinte ordem: ZTMA > AC > MB. O motivo para que a região da interface de solda (AC + ZTMA) apresente maior valor de $|Z|$ é sua maior concentração de Cr dissolvido na matriz, associada à microestrutura refinada. Estas características são benéficas na formação do filme passivo e influenciam positivamente sua proteção à corrosão em ligas SMSS. Observou-se também o surgimento de uma camada de produto de corrosão na superfície do metal de base, e o circuito equivalente utilizado para ajustar a curva de impedância utiliza um elemento de Warburg, uma vez que a camada formada altera a transferência de carga introduzindo uma barreira difusional no óxido.

O ensaio de Mott-Schottky mostra novamente uma pior propriedade protetora do filme formado na superfície do metal de base, pois este possui uma maior concentração de condutores de carga do que a interface de solda. Assim, o filme irá apresentar uma maior concentração de defeitos, o que o torna menos estável e menos compacto.

Desta forma, conclui-se que o filme passivo formado nas regiões do anel consumível e da zona termomecanicamente afetada possuem melhores propriedades de proteção à corrosão do que o filme formado no metal de base, mesmo sem a utilização de tratamento térmico pós-soldagem. Este resultado está de acordo com o trabalho de outros autores, que também evidenciaram que a região da interface de uma junta soldada por fricção radial apresenta melhores propriedades anti-corrosivas.

Referências bibliográficas

- (1) REYES T.; BHOLA S.; OLSON D. L.; MISHRA B. *Study of corrosion of super martensitic stainless steel under alternating current in artificial seawater with electrochemical impedance spectroscopy*, **AIP Conf. Proc.**, vol. 1335, n° 2011, p. 1241–1248, 2011.
- (2) BONDARENKO, A. S.; RAGOISHA, G. A. *Variable Mott-Schottky plots acquisition by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy*, **J. Solid State Electrochem.**, vol. 9, n° 12, p. 845–849, 2005.
- (3) GERVASI, C. A.; MÉNDEZ, C. M.; BOLZÁN, A. E.; BILMES, P. D.; LLORENTE, C. L. *Chemical composition and electronic structure of anodic passive films on low-C 13CrNiMo stainless steel*, **J. Solid State Electrochem.**, 2015.
- (4) ROVERE, C. A. D.; RIBEIRO, C. R.; SILVA, R.; BARONI, L. F. S.; ALCÂNTARA, N. G.; KURI, S. E. *Microstructural and mechanical characterization of radial friction welded supermartensitic stainless steel joints*, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 586, p. 86–92, 2013.
- (5) ROVERE, C. A. D.; AQUINO, J. M.; RIBEIRO, C. R.; SILVA, R.; ALCÂNTARA, N. G.; KURI, S. E. *Corrosion behavior of radial friction welded supermartensitic stainless steel pipes*, **Mater. Des.**, vol. 65, p. 318–327, 2015.
- (6) MARCELIN, S.; PÉBÈRE, N.; RÉGNIER, S. *Electrochemical characterisation of a martensitic stainless steel in a neutral chloride solution*, **Electrochim. Acta**, vol. 87, p. 32–40, 2013.
- (7) GUPTA, R. K.; RAMAN, R. K. S.; KOCH, C. C.; MURTY, B. S. *Effect of nanocrystalline structure on the corrosion of a Fe20Cr alloy*, **Int. J. Electrochem. Sci.**, vol. 8, n° 5, p. 6791–6806, 2013.
- (8) SARLAK, H.; ATAPOUR, M.; ESMAILZADEH, M. *Corrosion behavior of friction stir welded lean duplex stainless steel*, **Mater. Des.**, vol. 66, n° PA, p. 209–216, 2015.
- (9) OLSSON C. O. A.; LANDOLT, D. *Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth*, **Electrochim. Acta**, vol. 48, n° 9 SPEC., p. 1093–1104, 2003.
- (10) ZHANG, H.; ZHAO, Y.; JIANG, Z. *Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to CO and Cl environment*, **Mater. Lett.**, vol. 59, n° 27, p. 3370–3374, 2005.
- (11) MA, X.; WANG, L.; SUBRAMANIAN, S. V.; LIU, C. *Studies on Nb microalloying of 13Cr super martensitic stainless steel*, **Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.**, vol. 43, n° 12, p. 4475–4486, 2012.

-
- (12) BOTT, A. W. *Electrochemistry of Semiconductors*, **Sol. Energy**, vol. 8, n° 4, p. 136, 1998.
- (13) HAMADOU, L.; KADRI, A.; BENBRAHIM, N. *Impedance investigation of thermally formed oxide films on AISI 304L stainless steel*, **Corros. Sci.**, vol. 52, n° 3, p. 859–864, 2010.
- (14) MACDONALD, D. D. *The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects*, **Electrochim. Acta**, vol. 56, n° 4, p. 1761–1772, 2011.
- (15) ZOU, D. N.; LIU, R.; LI, J.; ZHANG, W.; WANG, D.; HAN, Y. *Corrosion resistance and semiconducting properties of passive films formed on 00Cr13Ni5Mo2 supermartensitic stainless steel in Cl⁻ environment*, **J. Iron Steel Res. Int.**, vol. 21, n° 6, p. 630–636, 2014.
- (16) FATTAH-ALHOSSEINI, A.; GOLOZAR, M. A.; SAATCHI, A.; RAEISSI, K. *Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels*, **Corros. Sci.**, vol. 52, n° 1, p. 205–209, 2010.
- (17) HAUPT, S.; STREHBLOW, H. H. *A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on FeCr alloys in 0.5M H₂SO₄*, **Corros. Sci.**, vol. 37, n° 1, p. 43–54, 1995.