

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Estudo da Corrosão Atmosférica do Aço AISI 1020 Usando
a Técnica de Ruído Eletroquímico e Microscopia Óptica”**

Eduardo Fagiani Fraga*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor EM CIÊNCIAS, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Mascaro

*** bolsista CNPq**

São Carlos – SP

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Eduardo Fagiani Fraga, realizada em 13/12/2019:



Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales
UFSCar



Prof. Dr. Neriiso Bocchi
UFSCar

Prof. Dr. Emerson da Costa Rios
UFAM



Prof. Dr. Cecilio Sadão Fugivara
UNESP



Prof. Dr. José Mario de Aquino
UFSCar

DEDICATÓRIA

- ✚ A minha mãe Cecília Fagiani, minha avó Magdalena Peretti e a Evelyn Stephano pela força e apoio ao longo da minha caminhada.

- ✚ Aos amigos do laboratório e do Departamento de Química da UFSCar em especial a: Josiane, Kaline, Alex Zimer, Sirlon, Dyovani, João Pedro, Rorivaldo, Ricas, Tiago, Ademir, Alessandra e as secretárias do PPGQ Cristina, Ariane e Luciane.

- ✚ Ao amigo Ederval Guerreiro pela força, conselhos e apoio inicial a pós-graduação.

- ✚ Ao amigo e Contra Mestre Edson Gibi e ao Grupo de Capoeira Alumbê pela amizade e energia

- ✚ A todos que contribuíram para a realização desse trabalho direta ou indiretamente.

AGRADECIMENTOS

❖ A Prof. (a). Dra. Lucia Helena Mascaro, pela orientação, pela inspiração criativa deste projeto e por me conceder a oportunidade de iniciar esta área de pesquisa em corrosão dentro de nosso laboratório. Obrigado pela dedicação e confiança.

❖ Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira pelas orientações e amizade.

❖ Agradecimento especial prof. Dr. Emerson da Costa Rios pela força ao longo desse trabalho.

❖ Ao grupo de Eletroquímica do LIEC.

❖ A Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), ao Departamento de Química e ao LIEC.

❖ Ao CNPq pela bolsa concedida e apoio financeiro necessário ao desenvolvimento deste trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

I - SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
RE	Ruído Eletroquímico
ECN	Ruído de Corrente Eletroquímico
EPN	Ruído de Potencial Eletroquímico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
t	Tempo
T	Temperatura
TDO	Transformada Direta de Ondaleta
TF	Transformada de Fourier
TJF	Transformada Janelada de Fourier

II - LISTA DE TABELA

TABELA 1.1 - Comparação entre as técnicas eletroquímicas para o monitoramento de corrosão [60].	18
TABELA 1.2 – Frequência e período para cada nível de decomposição.	31
TABELA 3.1 - Dados de concentração das soluções de ácido acético utilizadas no trabalho.	40
TABELA 4.1 - Composição química das amostras de aço carbono obtida pela análise de absorção atômica (% em massa) :	57
TABELA 4.2 - Valores das bandas de FTIR obtidas do produto de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em atmosfera de HAc 1,0 % (V/ V) em 2000 s [103].	72
TABELA 4.3 - Valores das bandas de FTIR obtidas do produto de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em atmosfera de HAc 50,0 % (V/ V), 2000 s [103].	78
TABELA 4.4 - Valores das bandas de FTIR obtidas do produto de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em atmosfera de HAc glacial, por 2000s [103].	84
TABELA 4.5 - Valores das bandas de FTIR obtidas do produto de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em meio de solução de HAc 1,0 % (V/ V), por 1000 s [113].	115

III - LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Arranjo dos eletrodos e o esquema de um sistema para medição de ruído eletroquímico em ZRA, adaptado de Chao Ma <i>et al.</i> [60] e Rios [74].....	20
FIGURA 1.2 - Curvas típicas de ruído de potencial e ruído de corrente eletroquímico.....	22
FIGURA 1.3 - Esquema de decomposição por transformada rápida de ondaleta ortogonal, adaptado de Aballe <i>et al.</i> [82]	27
FIGURA 1.4 – Diagrama esquemático da para a decomposição do sinal de corrente da figura 1.2 com 8 níveis de decomposição	29
FIGURA 1.5 – Diagrama de nível de decomposição, adaptado de Chao Ma <i>et al.</i> [60].....	30
FIGURA 1.6 - Representação das TDO de um sistema composto de corrosão do aço 1020 em meio de HAC em meio atmosférico por 2000 s.	31
FIGURA 1.7 - Diagramas de distribuição de energia obtido a partir da análise de ondaletas do ruído de corrente do sistema aço/HAC, por 2000s.	33
FIGURA 3.1 - Eletrodos de trabalho de aço AISI 1020 (ET ₁ e ET ₂) e um pseudo eletrodo de referência aço inox 304 (ER).....	43
FIGURA 3.2 - Amostras de aço AISI 1020 utilizadas nas análises de caracterização	44
FIGURA 3.3 – a) fotografia e b) figura esquemática da célula eletroquímica com os eletrodos utilizados nas medidas de ruído eletroquímico.....	46
FIGURA 3.4 - Conexões elétricas utilizadas nas medidas de ruído eletroquímico, esquema utilizado por Rios [74].....	47
FIGURA 3.5 - Foto do aparato experimental utilizado para a realização das medidas eletroquímicas.	48
FIGURA 3.6 - Diagrama das etapas envolvidas no tratamento das imagens, diagrama adaptado de Zimer <i>et al.</i> [17,101].....	51

FIGURA 4.1 - Micrografia da superfície de aço AISI 1020 utilizada para análise de inclusões. a) superfície da amostra de aço após polimento e b) micrografia binarizada.....	58
FIGURA 4.2 - Diagrama de fases do Ferro-Carbeto de ferro, adaptado de Callister [105].....	60
FIGURA 4.3 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020 após ataque em solução Nital 2,0 % por 30 s. Em destaque ampliação da fase perlita (área escura).	61
FIGURA 4.4 - Imagem binarizada da superfície do aço AISI 1020 após ataque de solução de Nital 2,0 % por 30 s.....	62
FIGURA 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrodo de aço AISI 1020 após ataque químico por solução de Nital 2,0 % por 30 s...	63
FIGURA 4.6 - Micrografias ópticas <i>in situ</i> da superfície do aço AISI 1020 sem a presença de HAc, em diferentes tempos.	64
FIGURA 4.7 - Micrografias ópticas <i>in situ</i> da superfície do aço AISI 1020 em atmosfera de HAc 1,0 % (V/ V) em diferentes tempos de exposição.	67
FIGURA 4.8 - Micrografias óptica <i>in situ</i> binarizadas da superfície do aço AISI 1020 em atmosfera de HAc 1,0 % (V/ V) em diferentes tempos de exposição.....	68
FIGURA 4.9 - Número de pites e fração de área corroída da superfície do aço AISI 1020 em função do tempo de exposição em atmosfera de HAc 1,0 %, (V/V).....	69
FIGURA 4.10 - Infravermelho do produto de corrosão, aço 1020 em meio de vapor de HAc 1,0 % (V/ V), 2000 s.	71
FIGURA 4.11 - MEV do produto de corrosão formado sobre o aço AISI 1020 em uma atmosfera de HAc 1,0 % (V/ V) após 2000 s de exposição.....	74
FIGURA 4.12 - Micrografias ópticas <i>in situ</i> da superfície do aço AISI 1020 em atmosfera de HAc 50,0 % (V/ V) e diferentes tempos de exposição, 2000 s.	75

FIGURA 4.13 – Destaque da micrografia óptica <i>in situ</i> da superfície do aço AISI 1020 durante o RE, em atmosfera de HAc 50,0 % (V/ V), tempo de 250 s.....	76
FIGURA 4.14 - Infravermelho do produto de corrosão do aço 1020 em meio de HAc 50,0 % (V/ V), 2000 s de exposição	77
FIGURA 4.15 - MEV do produto de corrosão formado sobre o aço AISI 1020 em uma atmosfera de HAc 50,0 % (V/ V), por 2000 s.....	79
FIGURA 4.16 - Micrografias ópticas <i>in situ</i> da superfície do aço AISI 1020 em atmosfera de HAc glacial para diferentes tempos de exposição.	81
FIGURA 4.17 - Infravermelho do produto de corrosão, aço 1020 em meio de HAc glacial, 2000 s.	83
FIGURA 4.18 - MEV do produto de corrosão formado sobre o aço AISI 1020 em uma atmosfera de HAc glacial, por 2000 s.....	85
FIGURA 4.19 - Sinal do ruído eletroquímico de corrente para o aço AISI 1020 durante um período de tempo de exposição em diferentes atmosferas, T= 25 °C; $f_{(s)} = 12$ Hz.	88
FIGURA 4.20 - Representação bidimensional de TDO em função do tempo para os sinais de corrente de ruído no aço AISI 1020 em meio de HAc 1,0 % e 50,0 % (V/ V) e HAc glacial, T = 25°C, 2000 s.	90
FIGURA 4.21 - Diagrama de energia total relativa para oscilações de ECN para aço AISI 1020 em meio de HAc 1,0 % (V/ V), T = 25 °C, 2000 s.....	91
FIGURA 4.22 – Ruído eletroquímico de corrente do sistema aço AISI 1020 em meio de HAc 1,0 % (V/ V) de HAc e T = 25 °C; $f_{(s)} = 12$ Hz.	93
FIGURA 4.23 - Diagrama de energia relativa em função do tempo para oscilações de ECN, aço AISI 1020 em meio de HAc 1,0 % (V/ V), T= 25°C, 1000s.....	94
FIGURA 4.24 - Diagrama de dispersão de energia relativa em função do tempo; aço AISI 1020 em meio de HAc 1,0 % (V/ V), T = 25 °C, 1000 s.....	96

FIGURA 4.25- Micrografias <i>ex situ</i> do aço AISI 1020 sobre atmosfera de HAc 1,0 %: (V/V) (a) após o processo de corrosão (b) após a limpeza da superfície do eletrodo e (c) e (d) as respectivas imagens a e b binarizadas, T = 25 °C, 1000 s.	97
FIGURA 4.26 – Diagrama de energia total relativa para oscilações de ECN para aço AISI 1020 em meio de HAc 50,0 % (V/ V), T = 25 °C, 2000 s.....	99
FIGURA 4.27 – Ruído eletroquímico de corrente do sistema aço AISI 1020 em meio de HAc 50,0 % (V/ V), T = 25 °C; $f_{(s)} = 12$ Hz.....	100
FIGURA 4.28 - Diagrama de energia relativa em função do tempo para oscilações de ECN, aço AISI 1020 em meio de HAc 50,0 % (V/ V), T = 25 °C, 1000 s.	101
FIGURA 4.29 - Diagrama de dispersão de energia relativa em função do tempo; aço AISI 1020 em meio de HAc 50,0 % (V/ V), T = 25 °C, 1000 s.....	103
FIGURA 4.30 - Micrografias <i>ex situ</i> do aço AISI 1020 sobre atmosfera de HAc 50,0 % (V/ V): (a) após o processo de corrosão (b) após a limpeza da superfície do eletrodo e (c) micrografia da imagem (b) binarizada, T = 25 °C, 1000 s.	104
FIGURA 4.31 - Diagrama de energia total relativa para oscilações de ECN para aço AISI 1020 em meio de HAc glacial, T = 25 °C, 2000 s.	106
FIGURA 4.32 – Ruído eletroquímico de corrente do sistema aço AISI 1020 em meio de HAc glacial, T = 25 °C; $f_{(s)} = 12$ Hz.....	107
FIGURA 4.33 - Diagrama de energia relativa em função do tempo para oscilações de ECN, aço AISI 1020 em meio de HAc glacial, T = 25 °C, 1000 s.....	108
FIGURA 4.34 - Diagrama de dispersão de energia relativa em função do tempo; aço AISI 1020 em meio de HAc glacial, T = 25 °C, 1000 s.	110
FIGURA 4.35 - Micrografias <i>ex situ</i> do aço AISI 1020 em atmosfera de HAc Glacial (a) após o processo de corrosão (b) após a limpeza da superfície do eletrodo e (c) micrografia da imagem (b) binarizada, T = 25 °C, 1000 s. .	111

FIGURA 4.36 – Micrografias ópticas <i>in situ</i> da superfície do aço AISI 1020 em diferentes tempos de exposição, em solução de HAc 1,0 % (V/ V).	113
FIGURA 4.37 - Infravermelho do produto de corrosão, aço 1020 em meio de solução de HAc 1,0 % (V/ V), 1000 s.....	114
FIGURA 4.38 - MEV do produto de corrosão formado sobre o aço AISI 1020 em meio de solução de HAc 1,0 % (V/ V), por 1000 s.....	116
FIGURA 4.39 – Ruído eletroquímico de corrente do sistema aço AISI 1020 em solução de HAc 1,0 % (V/ V), T = 25 °C; $f_{(s)} = 12\text{Hz}$	117
FIGURA 4.40 - Diagrama de energia total relativa para oscilações de ECN, aço AISI 1020 em solução de HAc 1,0 % (V/ V), T = 25°C, 1000 s.....	118
FIGURA 4.41 - Diagrama de energia relativa em função do tempo para oscilações de ECN, aço AISI 1020 em solução de HAc 1,0 % (V/ V), T = 25 °C, 1000 s.	119
FIGURA 4.42 - Diagrama de dispersão de energia relativa em função do tempo; aço AISI 1020 em solução de HAc 1,0 % (V/ V), T = 25 °C, 1000 s	121
FIGURA 4.43 - Micrografias <i>ex situ</i> do aço AISI 1020 em meio de solução HAc 1,0 % (V/ V) (a) após o processo de corrosão (b) após a limpeza da superfície do eletrodo e (c) micrografia binarizada da imagem (b), T = 25 °C, 1000 s.	122

IV – RESUMO

ESTUDO DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO AÇO AISI 1020 USANDO A TÉCNICA DE RÚIDO ELETROQUÍMICO E MICROSCOPIA ÓPTICA. O objetivo deste trabalho foi estudar a corrosão do aço AISI 1020 exposto em atmosfera contendo vapor de ácido acético (HAc). As oscilações de ruído eletroquímico (RE) e as micrografias das superfícies das amostras foram obtidas simultaneamente durante o processo de corrosão por 2000 s. Um potenciostato/galvanostato foi usado para adquirir os sinais RE e dois eletrodos idênticos de aço AISI 1020 foram utilizados como eletrodos de trabalho e outro eletrodo de aço AISI 304 como um pseudo-referência. Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula de vidro selada, saturada com vapor de HAc. A célula possui um fundo plano adaptada em um microscópio óptico (MO) a fim de obter imagens da superfície do aço, em uma taxa de 6 frames/min. As atmosferas formadas a partir de soluções contendo 0,0%, 1,0%, 50,0% e 100% (V/V) de HAc mostraram diferentes tipos de processos corrosivos indicando diferentes mecanismos de corrosão. Para as soluções contendo 1,0%, 50,0% e 100% de HAc as amplitudes dos transientes de corrente foram 9,2 pA, 50,0 pA, 62,0 pA e 57,0 pA, respectivamente. Os resultados obtidos foram analisados através de Transformadas de Ondaletas (TO) e os resultados foram organizados em um diagrama de distribuição de energia (EDP) onde as energias são dispostas em 8 níveis de decomposição (d_1 - d_8). Para os experimentos realizados em atmosferas a partir de soluções contendo 1,0% de HAc a distribuição de energia está concentrada nos níveis mais altos (d_5 - d_8) onde o processo é caracterizado por corrosão localizada. Esse resultado foi confirmado através de imagens obtidas *in situ*, as quais mostraram a formação de pites. Os dados de EDP para os experimentos realizados a partir de soluções de 50,0% de HAc mostraram uma distribuição de energia concentrada nos extremos do diagrama (d_1 e d_8). Neste caso através das imagens obtidas, foi possível notar que, após a condensação do vapor, há a formação de uma corrosão generalizada na superfície do eletrodo seguida da formação de produtos de corrosão. Entretanto, em uma simulação *ex situ* com as mesmas condições anteriores, a superfície do eletrodo foi lixada, tendo sido observado que também ocorreu a formação de pites. Por fim, os experimentos realizados a partir de soluções de 100% de HAc mostraram um aumento na concentração da distribuição de energia relativa nos níveis d_1 e d_2 e uma distribuição de energia relativa menor para os demais níveis. As imagens *in situ* mostram uma corrosão mais intensa após os 700 s iniciais do experimento. Com a análise *ex situ*, foi constatada a corrosão localizada simultaneamente a corrosão generalizada. O uso da técnica de RE aliada a TO e a MO se mostraram efetivas em tempos curtos para avaliar e classificar o processo corrosivo.

Palavras-chaves: Corrosão atmosférica, ácido acético, ruído eletroquímico, microscopia óptica, transformada de ondaletas.

V – ABSTRACT

STUDY OF ATMOSPHERIC CORROSION OF AISI 1020 STEEL USING THE TECHNIQUE OF ELECTROCHEMICAL NOISE AND OPTICAL MICROSCOPY. The objective of this work was to study the corrosion of AISI 1020 exposed in an atmosphere containing acetic acid (HAc) vapor. Electrochemical noise (RE) oscillations and surface micrographs of the samples were obtained simultaneously during the corrosion process for 2000 s. A potentiostat/galvanostat was used to acquire the RE signals. Two identical AISI 1020 steel electrodes were used as working electrodes and another AISI 304 steel electrode as a pseudo-reference. For electrochemical measurements, a sealed glass cell saturated with HAc vapor was used. The cell has a flat bottom which has been adapted in an optical microscope (MO) to obtain steel surface images at 6 frames/min rate. Atmospheres formed from solutions containing 0.0%, 1.0%, 50.0% and 100% (V/V) HAc showed different types of corrosive processes indicating different corrosion mechanisms. For solutions containing 1.0% (V/V), 50.0% (V/V) and 100% HAc the current transient amplitudes were in the order of 9.2 pA, 50.0 pA, 62.0 pA and 57.0 pA respectively. The results were analyzed by Wavelet Transforms (TO) and the results were organized in an energy distribution diagram (EDP) where the energies are arranged in 8 decomposition levels (d_1 - d_8). For atmospheric experiments using solutions containing 1.0% HAc the energy distribution is concentrated at the highest levels (d_5 - d_8) where the process is characterized by localized corrosion. This information is confirmed by the images obtained *in situ*, which showed the formation of pits. The EDP data for the experiments performed from 50.0% HAc solutions showed a concentrated energy distribution at the ends of the diagram (d_1 and d_8). In this experiment, through the obtained images it is possible to notice that, after the steam condensation, there is a generalized corrosion formation on the electrode surface followed by the formation of corrosion products. However, in an exact simulation with the same conditions as above, the electrode surface was sanded and thus it was observed that pitting also occurred. Finally, experiments using 100% HAc solutions showed an increase in the concentration of the relative energy distribution at levels d_1 and d_2 and a smaller relative energy distribution for the other levels. *In situ* images show more intense corrosion after the initial 700 s of the experiment. With the successful analysis, localized corrosion and generalized corrosion were contacted. The use of the RE technique combined with TO and OM proved to be effective in a short time to evaluate and classify the corrosive process.

Keywords: Corrosion, atmospheric, acetic acid, electrochemical noise, optical microscopy, wavelet transform.

SUMÁRIO

<i>I - SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</i>	v
<i>II - LISTA DE TABELA</i>	vii
<i>III - LISTA DE FIGURAS</i>	ix
<i>IV – RESUMO</i>	xv
<i>V – ABSTRACT</i>	xvii
<i>VI – CONSIDERAÇÕES INICIAIS</i>	xxi
<i>1 – INTRODUÇÃO</i>	2
<i>1.1 Corrosão</i>	2
<i>1.2 - Corrosão atmosférica</i>	6
<i>1.3 – Mecanismos de corrosão por ácido acético</i>	10
<i>1.4 – Técnicas de monitoramento de corrosão</i>	14
<i>1.4.1 – Técnica de ruído eletroquímico - RE</i>	17
<i>1.5.1. Ferramentas para análise dos dados da técnica de ruído eletroquímico</i>	23
<i>1.5.1.1 Transformadas de ondaletas (TO)</i>	24
<i>1.6 - Uso de imagens em análises de corrosão</i>	33
<i>2 - OBJETIVOS</i>	38
<i>3 – EXPERIMENTAL</i>	40
<i>3.1 - Reagentes e soluções</i>	40
<i>3.2 - Equipamentos e softwares utilizados</i>	41
<i>3.3 – Confecção dos eletrodos</i>	42
<i>3.3.1 - Eletrodos de trabalho e eletrodo de referência</i>	42
<i>3.3.2 - Eletrodos utilizados caracterizações ex situ</i>	43
<i>3.4 - Polimento dos eletrodos</i>	44
<i>3.5 - Célula eletroquímica</i>	45
<i>3.6 - Procedimento geral</i>	47
<i>3.7 - Procedimento para o tratamento das imagens e conversão das imagens em informação</i>	50
<i>3.8 - Análise de inclusões</i>	52
<i>3.9 - Análise metalográfica</i>	52

<i>3.10 - Análise ex situ de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....</i>	<i>53</i>
<i>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	<i>56</i>
<i>4.1 - Determinação da Composição Química das Amostras.....</i>	<i>56</i>
<i>4.2 - Análise de inclusões no aço.....</i>	<i>57</i>
<i>4.3 - Análise metalográfica das amostras do aço</i>	<i>59</i>
<i>4.4 - Análises de microscopia óptica da superfície exposta do aço nas diferentes concentrações de ácido acético.....</i>	<i>64</i>
<i>4.4.1- Avaliação da superfície na ausência de ácido acético.....</i>	<i>64</i>
<i>4.4.2- Avaliação da superfície na presença de 1,0 % (V/ V) de ácido acético... 65</i>	
<i>4.4.3- Avaliação da superfície na presença de 50,0 % (V/ V) de ácido acético. 75</i>	
<i>4.4.4- Avaliação da superfície na presença de ácido acético glacial.....</i>	<i>80</i>
<i>4.5 – Análise de ruído eletroquímico.....</i>	<i>86</i>
<i>4.5.1 – Técnica de ruído eletroquímico aplicada em meio atmosférico</i>	<i>86</i>
<i>4.5.2 – Técnica de ruído eletroquímico aplicada em meio aquoso.</i>	<i>112</i>
<i>CONCLUSÕES</i>	<i>126</i>
<i>Referências Bibliográficas</i>	<i>127</i>
<i>REFERÊNCIAS:.....</i>	<i>128</i>

VI – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Um levantamento realizado pela Organização Mundial da Corrosão (W.C.O.)¹ publicado em 2019 apontou um gasto anual aproximado de 2,2 trilhões de dólares com danos provocados pela corrosão. Esse valor corresponde de 3,0 a 4,0 % de todo PIB dos países industrializados [1, 2]. Uma parcela substancial desse valor está relacionada com danos causados pela corrosão atmosférica [2, 3, 4, 5]. Devido a sua grande importância, este tipo de corrosão tem se tornando alvo de estudos desenvolvidos na área acadêmica, entretanto, o seu número de trabalhos publicados ainda é reduzido comparado com processos em outros meios. Na plataforma *Web of Science*² há cerca de 190 mil artigos relacionados com corrosão e apenas cerca de 3,0 % desses são inerentes à corrosão atmosférica.

Em uma definição ampla a corrosão é, em geral, um processo espontâneo de deterioração de materiais metálicos, ligas ou materiais não metálicos pela interação química (transferência de carga ou elétrons) ou eletroquímica (corrente elétrica) [6]. A oxidação dos materiais pode ocorrer através do contato com o ambiente sendo os oxidantes mais usuais o oxigênio e a água [6]. As características dos produtos de corrosão formados dependem da solubilidade ao meio, porosidade ou da aderência do produto na forma de filme na superfície corroída [7]. Esses filmes podem apresentar propriedades protetivas, onde a formação dessa camada de filme aderente impede a propagação do processo corrosivo, como é o caso da oxidação de materiais de alumínio e cobre expostos ao ar [6].

Dentro deste contexto, o estudo, monitoramento, prevenção e estimativa desse tipo de corrosão tornam-se muito importantes. Estudos

¹ Site da *World Corrosion Organization* - WCO, <http://www.corrosion.org/> (Acessado em 15/10/2019).

² Site da *Web of Science*, <http://www.https://webofscience.org/> (Acessado em 28/05/2019)

relacionados aos processos de corrosão são bastante complexos, dada às inúmeras variáveis que devem ser avaliadas, dentre elas podem ser citadas: o tipo de material e o meio ao qual ele está submetido.

Referente ao material deve-se considerar a composição química e a microestrutura [8, 9]. Quanto aos meios estes podem ser: o ar atmosférico (rural, industrial ou marítimo), o solo, produtos químicos e/ou águas naturais [6, 9]. Com relação ao meio corrosivo ainda temos que levar em consideração o pH, a presença de microrganismos, a temperatura, o fluxo, a condutividade, a composição, entre muitos outros fatores [9]. Por fim, considerar a interface metal/meio onde o processo de corrosão verdadeiramente ocorre, principalmente, as condições de contorno presentes nesta interface vão definir muitas vezes o tipo de corrosão que irá ocorrer, assim como a cinética das reações presentes, os pontos favoráveis à corrosão e ainda a formação de filmes de passivação e produtos de corrosão [9,10].

Considerando o exposto acima nesta tese foi estudado o processo de corrosão do aço 1020 em atmosfera de ácido acético e mistura de ácido acético-água sendo a mesma apresentada no decorrer dos 5 capítulos. No Capítulo 1 temos uma breve **Introdução** sobre os diferentes tipos de corrosão, os mecanismos de corrosão do aço carbono em presença de ácido acético e uma revisão bibliográfica dos trabalhos mais relevantes da literatura. Também neste capítulo apresentamos as técnicas utilizadas no monitoramento de processos corrosivos com um enfoque maior na técnica de ruído eletroquímico utilizada para a detecção da corrosão. A seguir discutimos a técnica de Microscopia Óptica *in situ* acoplada e como a mesma foi utilizada para complementar as informações obtidas através da técnica eletroquímica.

O Capítulo 2 é uma descrição completa dos **Objetivos** ao qual o trabalho propõe. Em seguida no Capítulo 3 apresentamos toda a descrição da

metodologia adotada na **Parte Experimental** deste trabalho. Neste capítulo abordamos como foram preparados os eletrodos, a célula eletroquímica, os equipamentos e suas conexões, os procedimentos para o início dos experimentos bem como os procedimentos para obter a atmosfera corrosiva. E também como foram realizadas as caracterizações *ex situ* do produto de corrosão.

Os **Resultados e Discussão** deste trabalho foram apresentados no Capítulo 4 em diversos subitens, tais como: (i) monitoramento *in situ*, por meio de microscopia óptica juntamente com a espectroscopia de infravermelho (FTIR), a proposta do mecanismo de corrosão nos diversos sistemas atmosféricos e as micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV); (ii) apresentação dos dados das oscilações de corrente obtidos através da técnica de ruído eletroquímico (RE) juntamente com os cálculos em transformadas de ondaletas; (iii) apresentação de um processo de corrosão em meio de solução aquosa de ácido acético. No Capítulo 5 apresentamos as **Conclusões** inerentes a este trabalho e finalizando com as **Referências Bibliográficas** utilizadas.

Introdução

1 – INTRODUÇÃO

1.1 Corrosão

Os processos corrosivos podem ser classificados como sendo uma corrosão química, onde há uma interação entre o material metálico, ou não metálico, diretamente com o meio corrosivo ocorrendo uma transferência de elétrons. Entretanto, a corrosão pode apresentar uma natureza eletroquímica onde as reações envolvem a transferência de carga ou elétrons na interface entre o material e o meio corrosivo [6]. Em uma visão mais abrangente, a corrosão pode ser classificada quanto a sua forma ou aparência dos ataques, as diferentes causas de corrosão e seus mecanismos. Neste contexto, os diversos tipos de corrosão podem ser classificados quanto [6,7, 10-12]:

1) *Causas ou Mecanismos*: quando há corrosão entre metais distintos (corrosão galvânica), relacionados a diferenças microestruturais (corrosão intergranular) etc.;

2) *Fatores Mecânicos*: esse processo corrosivo se dá através da tensão, atrito, fadiga ou erosão;

3) *Meio Corrosivo*: essa classificação se dá considerando o meio no qual o material está inserido.

4) *Localização do Ataque*: a corrosão se dá em regiões mais pré-dispostas ao ataque. Podem ser processos corrosivos localizados onde uma pequena área é atacada ou processos corrosivos generalizados, onde a corrosão se estende por todo material.

5) *Morfologia*: essa classificação é relativa quanto ao tamanho e forma que o processo de corrosão pode gerar. A caracterização da forma a qual o

processo corrosivo apresenta pode indicar informações importantes quanto ao mecanismo. As principais características quando as morfologias são:

- *Corrosão uniforme*: o processo corrosivo se estende por toda a área do material e de uma forma única gerando uma perda de massa. Esse tipo de corrosão é conhecido também como corrosão generalizada.

- *Corrosão por placas*: a corrosão se dá em determinadas áreas do material sendo que o ataque resulta em formação de placas.

- *Corrosão alveolar*: é um tipo de corrosão localizada produzindo sulcos ou escavações que se assemelham a alvéolos onde a profundidade é inferior ao seu diâmetro.

- *Corrosão intergranular*: esse tipo de corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do metal. Esse tipo de corrosão afeta principalmente as propriedades mecânicas do material.

- *Corrosão intragranular*: ao contrário da corrosão apresentada anteriormente, esse tipo de processo corrosivo se dá sobre os grãos da rede cristalina, entretanto, também afeta as propriedades mecânicas do material corroído.

- *Filiforme*: a corrosão se processa sob forma de finos filamentos, que se propagam em diferentes direções e que não se ultrapassam e são pouco profundos.

- *Esfoliação*: esse tipo de corrosão se processa sempre de forma paralela à superfície metálica. Ocorre frequentemente em chapas de ligas metálicas que passaram por extrusoras e tiveram seus grãos alongados.

- *Empolamento pelo hidrogênio*: O hidrogênio atômico penetra no material metálico e, difunde-se rapidamente e em regiões com descontinuidades, ele se transforma em H_2 exercendo pressão e originando formação de bolhas.

- *Corrosão puntiforme ou pite*: A corrosão por pites é uma das formas de corrosão mais encontradas na literatura. O ataque em ligas de aço carbono se dá geralmente por íons cloreto. Este tipo de corrosão se dá por meio de ataques localizados formando pequenas cavidades onde a profundidade é maior que o diâmetro.

A composição química do material metálico pode favorecer o surgimento de corrosão localizada por pites. Durante o processo de metalurgia, alguns aditivos são adicionados com a finalidade de gerar melhorias nas ligas metálicas. O silício e o manganês, por exemplo, têm funções de agentes desoxidantes, isto é, eliminar o oxigênio durante o processo de metalurgia. Em ligas de aço carbono, a presença de inclusões de MnS geram regiões pré-dispostas a sofrer corrosão localizada [13-16].

Zimer *et al.* [17] estudaram o ataque localizado por pites no aço carbono AISI 1040. O estudo baseou-se em um ataque corrosivo em meio de sulfeto com e sem a adição de íons cloreto e foram utilizadas técnicas eletroquímicas e o monitoramento da superfície do eletrodo por um microscópio óptico para avaliar o processo corrosivo. O acoplamento das técnicas pôde mostrar que durante o monitoramento do potencial de circuito aberto houve a iniciação de pites juntamente com a passivação da superfície do eletrodo por um filme de sulfeto de ferro. Outra informação importante observada foi que durante a curva de polarização pode-se distinguir regiões referentes à formação de pites em defeitos ou inclusões presentes no metal e a formação de pites em regiões próximas aos pites já formados.

Em 2014, Chemin *et al.* [18] estudaram a corrosão por pites em ligas de alumínio utilizadas em aeronaves e exposta em um meio contendo íons cloreto. Neste trabalho foi verificado que a formação do pite é revelada assim que ocorre o processo de *breakdown*, isto é, quando a camada de óxido protetivo se rompe.

Em um estudo realizado utilizando a técnica de ruído eletroquímico em potencial de circuito aberto acoplado ao microscópio óptico, Rios *et al.* [19] estudaram o processo inicial de corrosão do aço AISI 1020 em água do mar artificial. Foi possível observar uma variação no tipo de corrosão do aço com o tempo, onde inicialmente predominava o surgimento de pites seguido pela formação de corrosão intergranular, e a partir de 14 h de exposição, a corrosão uniforme se tornava predominante. O acoplamento das duas técnicas, nesse caso, permitiu identificar a sequência de surgimento dos diferentes tipos de corrosão e distinguir a contribuição de cada tipo no processo corrosivo.

Para os estudos de corrosão em ligas metálicas há 3 fatores importantes que devem ser levados em consideração [6, 7, 20]:

1) *Fatores inerentes à caracterização do material metálico*: a composição química da liga metálica, presença de impurezas na matriz metálica, estrutura atômica, heterogeneidades (defeitos atômicos, microscópicos e macroscópicos), estresse (tensão, compressão, etc.), descontinuidade na camada de óxidos protetivos na superfície das estruturas metálicas.

2) *Fatores referentes à interfase metal/meio*: este se refere principalmente ao estudo da cinética da reação de oxidação e dissolução do metal e das reações de redução de espécies em solução, a natureza e localização dos produtos de corrosão, etc.

3) *Fatores referentes ao meio corrosivo*: a natureza química e concentração de espécies corrosivas, presença de impurezas, pressão, temperatura, velocidade do fluxo (em casos de tubulações), etc.

O foco principal do trabalho desenvolvido nesta tese foi o estudo da corrosão da liga de aço AISI 1020 exposta em um meio atmosférico corrosivo. Assim no próximo subcapítulo apresentamos uma breve discussão apenas da corrosão em meio atmosférico.

1.2 - Corrosão atmosférica

A norma ABNT NBR14643 define a corrosão atmosférica como a capacidade de uma atmosfera corroer um determinado material [21]. A corrosão atmosférica úmida é um dos processos de corrosão mais comuns, uma vez que basta a interação entre o material com uma atmosfera corrosiva para que o processo de deterioração se inicie. Neste modelo, a corrosão se dá por natureza eletroquímica uma vez que o processo corrosivo se inicia a partir da condensação da umidade atmosférica sobre a superfície do metal formando uma fina camada de eletrólito [2, 22, 23]. A reação de corrosão se processa através do equilíbrio entre as reações anódicas e catódicas na superfície do metal [24,25]. A reação de oxidação sempre está acompanhada pela reação de redução onde o meio em questão é receptor de elétrons.

O processo corrosivo atmosférico depende de diversos fatores, tais como, a presença de material poluente, temperatura, umidade relativa, tempo de exposição, radiação solar, pressão entre outros [23, 26, 27]. A atmosfera, tanto em grandes centros industriais quanto centros urbanos, possuem alta concentração de gases poluentes como SO₂, SO₃, SO₄, H₂S, CO₂ e NO_x. Estes

gases, na presença de umidade, são os principais precursores de corrosão em estruturas metálicas [22, 28, 29]. Enquanto, em regiões litorâneas o agente da deterioração de materiais metálicos é a presença de íons cloreto na atmosfera [26, 29].

É importante salientar que, segundo a literatura [6], os principais meios corrosivos estão o atmosférico, águas naturais, solo e produtos químicos. Sendo que as principais variáveis utilizadas nos estudos de corrosão atmosférica são a umidade relativa, partículas corrosivas, temperatura e tempo de exposição [22, 23]. Em relação à umidade relativa do meio, os processos de corrosão atmosférica podem ser subdivididos quanto ao grau de umidade presente na superfície metálica [6]:

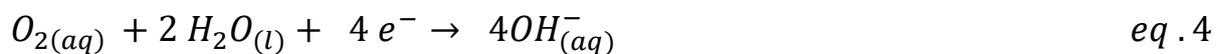
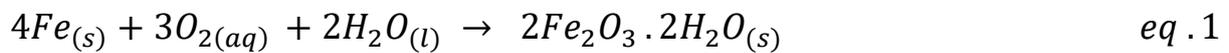
- *Corrosão atmosférica seca*: a reação ocorre em atmosfera sem nenhuma umidade presente e conseqüentemente sem a formação de um eletrólito. Os vapores e gases são os agentes corrosivos. Geralmente as reações envolvidas são lentas e se trata de um mecanismo puramente químico.

- *Corrosão atmosférica úmida*: a reação ocorre em atmosfera onde a umidade relativa é inferior a 100 %, onde a precipitação de vapores forma uma camada fina de eletrólito na superfície do eletrodo. A velocidade do processo corrosivo é proporcional à umidade relativa e concentração de agentes corrosivos.

- *Corrosão atmosférica molhada*: a reação ocorre em atmosfera onde a umidade relativa está próxima a 100 % e tem a condensação do eletrólito sobre toda a superfície metálica.

A condensação e formação de uma película de água ocorrem mesmo em ambientes com baixa umidade. Attwood [30] relatou que em um ambiente com umidade de 60 % já é suficiente para ocorrer à formação dessa

película. Entretanto, outros autores relatam que a corrosão atmosférica do aço carbono só é observada quando a umidade relativa está acima de 80%. Sendo assim, em uma atmosfera nestas condições há a formação de um filme eletrolítico responsável pelo processo de corrosão atmosférica [2, 31, 32]. As Equações de 1 a 4 podem ser utilizadas como exemplos nos processos corrosivos de estruturas metálicas de aço expostas a atmosfera na presença de oxigênio e umidade [6].



Considerando que as reações atmosféricas ocorrem apenas com os elementos apresentados, a Equação 1 representa a reação global do sistema onde o ferro, elemento majoritário de uma liga de aço, está na presença de oxigênio e água. Enquanto as Equações 2 e 3 representam a reação de oxidação (anódica) onde a dissolução do ferro gera íons metálicos. Por outro lado, a reação de redução (catódica), a Equação 4, representa a redução do oxigênio na presença de água.

Thee *et al.* [33] empregaram EIS para estudar a corrosão de uma liga de aço em um filme de eletrólito em ciclos de umidade e secagem, simulando uma atmosfera costeira em uma temperatura de 30 °C e umidade relativa de 60 %. O objetivo era investigar o efeito da espessura do eletrólito na

evolução da corrosão a cada ciclo. Os autores concluíram que a cada ciclo de secagem, a taxa de corrosão aumentava durante o processo de secagem, devido a um aumento na concentração de íons cloreto e a um aumento na difusão de oxigênio pelo afinamento do filme eletrolítico.

O produto de corrosão formado conhecido popularmente como ferrugem é composto por óxidos de ferro. Contudo em uma atmosfera onde há a presença de gás oxigênio e umidade, os produtos da corrosão atmosférica do ferro podem ser compostos formados por oxihidróxidos (a goetita α -FeOOH; lepidocrocita γ -FeOOH; akaganeita β -FeOOH), o óxido ferroso-férrico (Fe_3O_4 , magnetita) e o hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Entretanto, em uma atmosfera distinta, contendo outros agentes corrosivos como, por exemplo, ânions como cloreto, sulfetos, carbonatos há a formação de uma variedade de produtos de corrosão, dentre eles a formação de complexos de Fe^{2+} e Fe^{3+} [2, 34-37].

Oh *et al.* [35] realizaram um estudo para a caracterização do produto de corrosão formado em 6 diferentes amostras de aço em meios corrosivos distintos. As ligas de aço foram expostas em ambiente marinho, rural e industrial por 16 anos. Para as caracterizações foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Mossbauer, Raman, raios X e microscopia óptica de varredura. Os testes indicaram a formação goetita, magnetita e lepidocrocita em todas as amostras. Os autores concluíram que a distribuição e a morfologia dos óxidos formados tinham papel importante no processo de corrosão. Em uma camada mais interna do produto de corrosão foi constatado a presença de goetita e magnetita, enquanto, em níveis mais externos a presença de goetita e lepidocrocita. Cristais grandes de goetita influenciaram na formação de uma camada de óxido compacta e protetiva. composta por partículas menores de magnetita e lepidocrocita. Outro resultado interessante foi a relação entre a composição química das amostras com o processo corrosivo. Uma liga metálica

com maiores concentrações de silício e baixas concentrações de fósforo propiciaram a formação de goetita e, conseqüentemente, uma menor taxa de corrosão.

Em um trabalho semelhante, Antunes *et al.* [34] investigaram o produto de corrosão formado em amostras de aço expostas por até 3 meses nas áreas urbana, florestal e industrial no estado de São Paulo. As técnicas utilizadas para caracterização dos produtos corrosivos foram difração de raios X, microscopia Raman e microscopia eletrônica. As análises mostraram a formação de goetita e lepidocrocita. As imagens mostraram que em atmosferas mais agressivas a camada de óxido formada apresentava características irregulares e com mais rachaduras.

1.3 – Mecanismos de corrosão por ácido acético

Um dos agentes corrosivos importantes utilizados nos estudos de corrosão são os ácidos orgânicos. As espécies químicas como o dióxido de carbono (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S) juntamente com os ácidos orgânicos de cadeia curta como o ácido fórmico (CHOOH), ácido propiônico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) e ácido acético (CH_3COOH) são agentes corrosivos muito encontrados na indústria do petróleo [38-40].

A concentração de ácidos orgânicos, em sistema de gasodutos, pode estar entre de 300 a 2000 ppm [40-41]. Dependendo do local de extração a concentração de ácido acético (HAc) pode variar entre 50 % até 90 % dos ácidos orgânicos presentes no sistema [40, 42]. Devido a este fato o ácido acético é representativo nos estudos de corrosão em presença de ácidos orgânicos [40, 41, 43,44].

É relatado na literatura a presença do HAc em águas de formação nos oleodutos em estações de extração de petróleo em regiões litorâneas. A água de formação se trata de uma quantidade de água que entra no sistema de tubulação durante o processo de extração de petróleo. A condensação desta água de formação na superfície das tubulações e em presença de CO₂, H₂S e de ácidos orgânicos alteram o valor do pH local e, conseqüentemente, geram os processos corrosivos nas estruturas e nas tubulações de petróleo [38, 42, 44, 45].

Um estudo realizado por Nyborg e Dugstad [41] mostrou que em sistemas de gasodutos contendo CO₂ a presença de HAc aumenta a solubilidade do ferro em solução o que, por consequência, aumenta a taxa de corrosão. Em meio aquoso o HAc é mais forte comparado ao ácido carbônico (pKa 4,76 vs. 6,35 a 25 °C), sendo então, a principal fonte de íons hidrogênio responsável pelo processo corrosivo de dutos de gás e petróleo.

Assim como o ácido carbônico, o HAc é um ácido fraco que ioniza parcialmente em meio aquoso (Equação 5).



$$K_{HAc} = 1,75 \cdot 10^{-5} \quad T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

onde o K_{HAc} é a constante de equilíbrio correspondente do HAc [46].

Na literatura é possível encontrar 2 mecanismos diferentes para o estudo da corrosão do aço em meio de HAc, (i) **Mecanismo de Redução Direta** e (ii) **Mecanismo de Efeito Tampão**. Apesar de que a maioria dos estudos sobre os mecanismos apontem que o HAc aumenta a taxa de corrosão do aço acelerando a reação catódica, nenhum trabalho deixa claro qual dos mecanismos prevalece [45-47]. Para ambos os mecanismos temos a dissolução do ferro

representando a reação anódica do sistema, onde o ferro é oxidado a Fe^{2+} (representado na Equação 2).

No ***Mecanismo de Redução Direta*** a reação de oxidação do ferro é acompanhada pelas reduções do próton e do HAc não ionizado simultaneamente na superfície do metal, Equações 6 e 7, respectivamente. Ambas as reações de reduções possuem um papel importante no processo de corrosão [45-47].



Chang *et al.* [48] estudaram o processo de corrosão do aço API X65 utilizando água de formação em meio de solução saturada de CO_2 . O estudo foi baseado em uma comparação entre solução contendo HAc e outra sem a presença do ácido. Através de técnicas eletroquímicas foi constatado que a presença de HAc provocou um acréscimo na densidade de corrente catódica. Esse aumento de corrente está diretamente associado à redução do HAc não dissociado. O mesmo resultado foi observado por Crolet e Bonis [49] que estudaram o efeito de íons acetato e bicarbonato em água de formação. Os autores mostraram que o íon acetato tem um efeito de potencializar a densidade de corrente catódica associada à difusão de H^{+} .

Em outra abordagem, o mecanismo é conhecido como ***Mecanismo de Efeito Tampão*** [45, 46]. Estudos mais recentes mostram que o HAc na sua forma não ionizada não é uma espécie eletroativa significativa e sua única contribuição é para as correntes anódicas (Equação 2). Nesta visão o papel do HAc é apenas como um transportador de íons hidrogênio que são reduzidos na superfície do metal, sendo considerado como um “tampão”. A presença do HAc na solução aumentaria as correntes limites catódicas de transferência de massa.

A ionização do HAc na superfície do eletrodo tem um efeito sobre o pH local, isto é, o HAc é fonte de prótons que são consumidos no processo de corrosão (Equação 6) [46]. Por fim, a Equação 8 mostra a reação global, onde há a formação de acetato de ferro ($FeAc$) como produto.

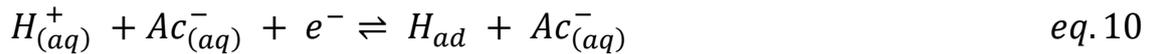


Cabe ressaltar que o mecanismo de redução direta está relacionado com eletroatividade do ácido acético não ionizado, enquanto, o mecanismo de efeito tampão está relacionado com a ionização do ácido.

Martines *et al.* [42] estudaram os efeitos da adição de HAc nos estudos de corrosão do aço API 5LX52 em sistemas de fluxo turbulento contendo soluções aquosas de cloreto de sódio saturada por CO_2 e na presença de HAc. A presença do HAc teve um papel importante na cinética de corrosão. Os autores propuseram que a oxidação do ferro é a principal reação anódica envolvida no processo e que a cinética de corrosão catódica é controlada pela difusão de prótons do seio da solução em direção à superfície do eletrodo. Entretanto, o processo de corrosão foi independente do fluxo.

George *et al.* [50], através de varreduras potenciodinâmicas, realizaram um estudo sobre os efeitos na densidade de corrente após variação na concentração de HAc em uma solução tamponada em pH 4. Os autores observaram que o aumento da concentração de HAc não resultou em um acréscimo da densidade de corrente global, porém, os experimentos mostraram um acréscimo da densidade de corrente catódica e uma diminuição na densidade de corrente anódica. Assim, foi sugerido que o processo de corrosão foi governado pelo mecanismo de efeito tampão onde o HAc atua como um fornecedor de prótons para a reação catódica.

Em outro trabalho Army [51] propõe que o HAc seja adsorvido na superfície do eletrodo e que a ionização do HAc segue as reações de Volmer-Heyrovsky (Equações 9, 10 e 11):



O autor afirma que se a reação fosse governada pela redução direta do HAc (Mecanismo de redução direta) a taxa de corrosão seria diretamente proporcional a variação na concentração de HAc na solução, independente do pH do meio. Entretanto, a única reação possível é a redução dos íons hidrogênio (mecanismo efeito tampão), uma vez que a taxa de corrosão é constante, mesmo com o aumento da concentração de HAc.

1.4 – Técnicas de monitoramento de corrosão

Dependendo da morfologia do produto de corrosão formado o processo de degradação é contínuo, isto é, em casos de formação de produto de corrosão com uma morfologia porosa ou solúvel não impedirá o avanço da corrosão. Assim se faz necessário uma inspeção periódica para avaliar o estado de estruturas metálicas ou equipamentos expostos em atmosferas corrosivas. Existem muitos métodos para avaliar a corrosão, sendo que os mais utilizados na área industrial são os ensaios de exposição à névoa salina e por imersão [52]. Entretanto, a velocidade de corrosão atmosférica pode ser lenta em determinados locais e a inspeção através de técnicas tradicionais de detecção

física, como perda de massa, leva muito tempo até que mostrem algum resultado. O monitoramento de processos corrosivos em diferentes meios podem ser realizados através de três metodologias distintas [6, 53]:

1) **Métodos analíticos**: são baseados na medição de íons ou substâncias que estão diretamente associadas ao processo corrosivo como, por exemplo, a medição de íons metálicos como alumínio, cobre e ferro. Um aumento na concentração de íons metálicos pode indicar um processo de deterioração do material metálico. Outros tipos de análises não destrutivas que podem indicar o processo de corrosão são: medição do pH, consumo de prótons do meio, medidas de liberação de gases como oxigênio e atividade microbiológica.

2) **Métodos não destrutivos**: são métodos de verificação de materiais sem interferência da integridade do material. São indicados para a presença de ataques, fissuras trincas, reduções de espessura, porosidade e vazamentos. Dentre eles podemos citar os ensaios por ultrassom, correntes parasitas, líquido penetrante, radiologia e partículas magnéticas, exame visual, termografia e emissão acústica. Algumas técnicas apresentam a possibilidade de serem utilizadas mesmo com o equipamento em funcionamento como, por exemplo, o caso do teste de emissão acústica.

3) **Métodos corrosionais**: Estes métodos são baseados na perda de massa do corpo de prova e pode ser subdividido em métodos de natureza eletroquímica e de natureza não eletroquímicos.

Nos métodos *Não Eletroquímicos* geralmente são utilizados cupons de prova que são constituídos de mesmo material do que a estrutura estudada. Os cupons são submetidos às mesmas condições físico-químicas a qual o material está inserido (temperatura, umidade, pressão, meio corrosivo) e através de análise periódica são avaliados quanto à variação de massa e área superficial.

Outra metodologia não eletroquímica é o uso sensores de resistência elétrica, onde a variação da resistência pode indicar um processo de corrosão [53].

Os métodos *Eletroquímicos* são baseados na natureza eletroquímica dos processos corrosivos e são realizados através de medidas de potencial e corrente eletroquímica, permitindo também informações sobre a cinética do processo de corrosão e os mecanismos envolvidos [54]:

- *Medições de Potencial*: método para aferir o potencial de eletrodo em relação ao meio. Permite a caracterização do estado eletroquímico do material (ativo ou passivo).

- *Técnica de polarização*: a polarização anódica e catódica permite obter informações como o potencial e corrente de corrosão através da extrapolação das retas de Tafel.

- *Técnica de Resistência de Polarização Linear*: é derivada da extrapolação de Tafel. Essa técnica indica a resistência de um material exposto a determinado eletrólito. É possível obter a taxa de corrosão.

- *Amperometria de resistência nula*: através de amperímetros de baixa impedância (alta condutância) e uso de potencial constante permite avaliar em tempo real as correntes envolvidas no processo de corrosão.

- *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*: esta técnica fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução e é indicada para sistemas no estado estacionário. O método consiste em aplicar uma perturbação através de variação de corrente ou potencial em torno de um determinado valor.

1.4.1 – Técnica de ruído eletroquímico - RE

O processo de corrosão possui natureza eletroquímica sendo caracterizada pelas transferências de elétrons na interface da superfície do metal/eletrólito. Todo processo corrosivo de um metal ou liga metálica gera as flutuações aleatórias de corrente e potencial, em função do tempo. A técnica de RE é responsável por aferir essas flutuações de corrente e potencial em torno de um estado estacionário sem perturbar o sistema [55-58].

A técnica de RE aplicada nos estudos de corrosão foi apresentada em 1968 por Warren P. Iverson [59]. O estudo utilizou soluções levemente acidificadas de ferrocianeto de potássio sobre diversas ligas metálicas onde foi observada a formação de vários ânodos pontuais responsáveis por gerar flutuações transitórias de cargas elétricas responsáveis pela corrosão. Cada liga metálica apresentava um valor diferente de flutuação de potencial. Essa variação no potencial por sua vez gerava uma frequência e amplitude característica de cada liga metálica estudada.

Os métodos de análises eletroquímicas tradicionais para o monitoramento possuem algumas desvantagens e limitações quando relacionadas à formação de produtos de corrosão e mudanças na condutividade do meio de corrosão. Outro ponto é que, durante a aplicação dos métodos eletroquímicos tradicionais, há a aplicação de interferências adicionais no meio como, por exemplo, a aplicação de potencial ou corrente. Nos testes de polarização é aplicado um potencial externo no sistema eletroquímico, o que impossibilita ser utilizado em testes de corrosão atmosférica. Neste caso à medida que a camada de eletrólito se dilui, a posição relativa do eletrodo de referência e do contra eletrodo em relação ao eletrodo de trabalho faz com que a distribuição de corrente no eletrodo de trabalho fique distorcida. Outra

desvantagem de métodos tradicionais, é que estes métodos não são capazes de identificar com precisão quando se trata de corrosão localizada [60]. A TABELA 1.1 apresenta algumas comparações entre algumas técnicas tradicionais de detecção de corrosão.

TABELA 1.1 - Comparação entre as técnicas eletroquímicas para o monitoramento de corrosão [60].

Metodologia	Cupom de Prova	Resistência Elétrica	Resistência Linear de Polarização	Impedância Eletroquímica	Método Galvanostático	Ruído Eletroquímico
Tempo de resposta	10-365 dias	2h - dias	instantâneo	instantâneo	Instantâneo	instantâneo
Corrosão localizada qualitativa	sim	não	Não	não	não	sim
Corrosão localizada quantitativa	sim	não	Não	não	não	sim
Corrosão generalizada	sim	sim	Sim	sim	não	sim
Sensibilidade / alcance	baixo	baixo	Alta	-	alta	alta
Atmosférico	sim	sim	Não	não	sim	sim

Comparado com as técnicas de monitoramento de corrosão mencionadas acima, o RE pode monitorar a corrosão localizada dos metais, enquanto as demais técnicas eletroquímicas monitoram apenas corrosão

generalizada. Outra vantagem do uso de RE é a possibilidade de realizar medidas em meio atmosférico mesmo em baixa umidade [60].

A técnica de RE vem sendo muito utilizada nos estudos de corrosão, pois através dos dados obtidos é possível obter informações cinéticas e termodinâmicas da interface metal-eletrólito [23, 61, 62]. Cheng e Luo [63], através de uma análise estatística, investigaram o papel do íon cloreto na formação de corrosão por pite de um aço carbono A516-70 em um eletrólito de 0,5 M de bicarbonato de sódio. O aumento da concentração de íons favorece a quebra do filme passivo e o surgimento de pites. Isso foi comprovado através do incremento dos valores de frequência e amplitude de corrente e potencial obtidos. Garcia-Ochoa *et al.* [64] estudaram a corrosão atmosférica do cobre exposto por 4 meses a uma atmosfera de H₂S utilizando a técnica de RE. Os autores concluíram que foi possível avaliar o nível de proteção de produtos de corrosão de cobre em um curto período de exposição.

As oscilações de corrente e potencial eletroquímico podem ser originários de fenômenos corrosivos que ocorrem na superfície do metal e apresentam diferentes características que estão relacionadas a cada tipo de mecanismo. Através dos resultados das análises de RE é possível distinguir o processo corrosivo entre localizado ou generalizado. Alguns dos principais mecanismos que geram ruído eletroquímico são: nucleação e propagação de trincas por stress [65, 66]; nucleação, crescimento e desprendimento de bolhas de hidrogênio; formação e crescimento de filme passivo [67]; corrosão por clivagem [68]; nucleação, crescimento e propagação de pites [69,70]; corrosão microbiológica [71] e corrosão uniforme [57, 63, 72].

Os resultados obtidos através da técnica RE são oriundos totalmente do processo corrosivo, uma vez que as medições são realizadas em potencial de

circuito aberto, isto é, não há a aplicação de nenhum potencial ou corrente extra ao sistema [69, 71, 73]. O RE é uma técnica fácil de ser aplicada e relativamente de baixo custo sendo que as medidas podem ser realizadas utilizando um voltímetro de alta impedância para as medidas de potencial elétrico e o uso de um amperímetro de resistência nula para as medidas de corrente. As medidas de potencial são realizadas entre um eletrodo de trabalho constituído do metal em estudo e um eletrodo de referência. Existem alguns equipamentos que operam com as duas medidas simultaneamente. Os módulos atuais de teste RE incluem um módulo potenciostático para obter as oscilações de ruído de corrente eletroquímica, um modulo galvanostático para obter as oscilações de potencial e também um modulo de resistência amperométrica zero (ZRA) para registrar simultaneamente potencial e corrente [60, 66, 71]. A FIGURA 1.1 mostra o arranjo utilizado nos experimentos de RE, junto com o esquema do modulo de ZRA utilizado para obtenção dos dados eletroquímicos [60, 74].

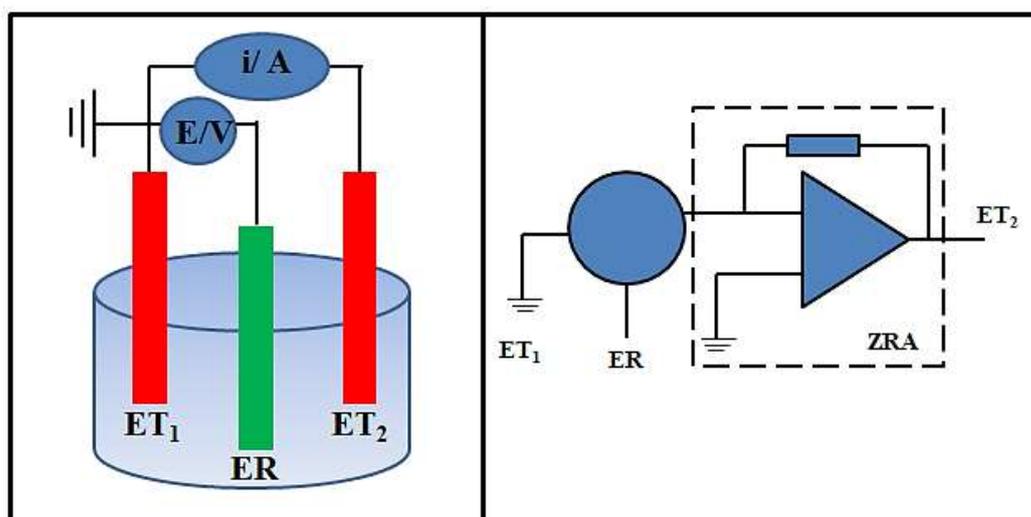


FIGURA 1.1 - Arranjo dos eletrodos e o esquema de um sistema para medição de ruído eletroquímico em ZRA, adaptado de Chao Ma *et al.* [60] e Rios [74].

O arranjo é montado a partir de 2 eletrodos de trabalho similares (ET_1 e ET_2), isto é, eletrodos de mesmo material, mesma área superficial e que passaram pelo mesmo processo de polimento. Também é utilizado um eletrodo de referência (ER) e entre este eletrodo e o eletrodo de trabalho são obtidos os dados de ruído de potencial. A diferença no ruído de potencial entre dois eletrodos de trabalho funciona como um sinal interno onde uma pequena diferença de tensão momentânea gerada entre os eletrodos produz um ruído de corrente, ou seja, o ruído de corrente é impulsionado pela diferença do ruído de potencial randômico [56]. Neste caso, pode-se considerar que a pequena polarização gerada ocorre na região linear, uma vez que os dois eletrodos são do mesmo material imersos no mesmo meio e supondo-se que devam ter potenciais de corrosão idênticos [74]. Para os experimentos realizados em meio atmosférico os resultados da densidade de corrente de corrosão é um valor extremamente baixo ($< nA/cm^2$) assim o equipamento deve apresentar uma resolução suficientemente alta [23, 60, 61].

É possível encontrar na literatura um arranjo um pouco diferente para os eletrodos. Legat e Zevnik [75] realizaram um estudo onde o eletrodo de referencia utilizado foi um eletrodo idêntico aos outros dois eletrodos de trabalho, assim o sistema consistia basicamente de 3 eletrodos idênticos. Os autores afirmaram que as oscilações de ruído de corrente eram originadas do transporte de massa, enquanto as oscilações de potencial eram decorrência das reações na superfície do eletrodo.

Os resultados podem ser apresentados em registros de curvas de potencial ou corrente em função do tempo (registros temporais das oscilações) ou em função da frequência (densidades espectrais de potência) [76]. A

FIGURA 1.2 mostra um exemplo de uma curva de ruído de potencial e ruído de corrente obtidas em função do tempo. Esta curva mostra um processo de corrosão de aço AISI 1020 em meio atmosférico contendo vapor de ácido acético. Através da análise de uma curva de ruído de corrente é possível obter informações sobre o processo de corrosão (localizado ou generalizado) e quanto à formação ou rompimento de um filme passivo [65, 73, 77].

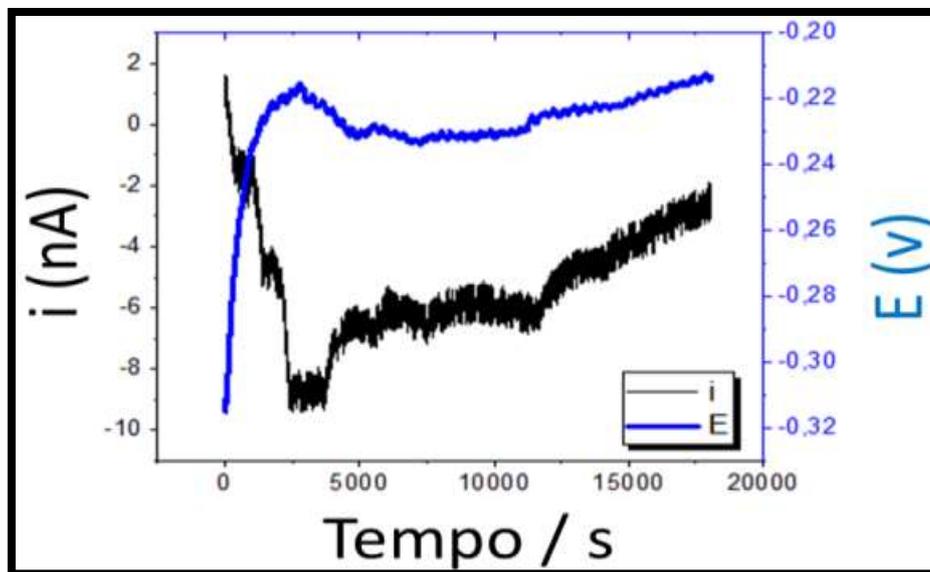


FIGURA 1.2 - Curvas típicas de ruído de potencial e ruído de corrente eletroquímico.

Apesar da técnica apresentar algumas vantagens nos estudos de corrosão, existem alguns pontos que devem ser levados em conta na realização dos experimentos em meio atmosférico. Como o sinal das oscilações são muito baixos há a possibilidade de ser afetado por algumas interferências provenientes das linhas de energia elétrica ou por radiação eletromagnética. Caso a interferência elétrica apresentar uma amplitude superior ao ruído a ser medido,

pode sobrepor o sinal do sistema e causar um erro na interpretação dos dados. A interferência eletromagnética pode ser eliminada através de um sistema de aterramento e uma gaiola de Faraday [2, 60].

Outro ponto que pode gerar erros nos resultados é o *aliasing*. A frequência máxima no processo de amostragem pode ser representada no registro de tempo. Há um limite de frequência no sistema de metade da frequência de amostragem, conhecido como limite de Nyquist ou frequência de Nyquist. O número mínimo de amostras deve ser igual a dois para cada frequência de ruído. As frequências que estão acima do limite de Nyquist, presentes no sinal imediatamente antes da amostragem, reaparecerão em uma frequência mais baixa pelo processo. Para remover o *aliasing* é necessário realizar uma filtragem dos resultados com as frequências acima do limite de Nyquist [56, 60, 62, 78].

1.5.1. Ferramentas para análise dos dados da técnica de ruído eletroquímico

Como o volume de informações obtidas nos experimentos de RE é muito grande, se faz necessário uso de ferramentas matemáticas para a análise destes dados. Um método muito utilizado no meio acadêmico para o tratamento de grande volume de dados é a Transformada de Fourier (TF). O método de Fourier consiste na transformação de um domínio em um novo domínio onde as características do sinal analisado são reveladas. Este domínio transformado é o domínio espectral ou da frequência, enquanto, o domínio original da função é o domínio temporal ou espacial.

A TF baseia-se na somatória de ondas senoidais onde essas ondas são consideradas como sendo auto vetores lineares invariantes no tempo. Isso significa que a técnica fornece o conteúdo das frequências, porém, não as informações no tempo correto a qual elas se encontram. Assim a TF é indicada para sinais estacionários onde o resultado final obtido é a média dos principais resultados. Este fato faz com que no uso das TF ocorram perdas de informações importantes na análise de RE. Assim, em sistemas onde há variações bruscas na frequência, como é o caso nos processos de corrosão a TF não é indicada [56, 60, 62, 76, 78].

Uma alternativa seria o uso da Transformada Janelada de Fourier (TJF), que por definição pode ser empregada em sistemas onde os sinais são não estacionários. Este é um método derivado da TF onde o sinal é dividido em pequenos intervalos de tempo (janelas temporais) e cada seguimento é analisado com funções de onda de diferentes frequências. Uma desvantagem é que essas janelas são fixas no tempo o que faz com que haja perdas de informações quando há variações de alta e baixa frequência simultaneamente. Outra desvantagem deste método é que quanto menor o intervalo da janela de tempo, os sinais de baixa frequência serão perdidos [60, 78, 79]. Uma alternativa para a análise dos dados é o uso das Transformadas de Ondaletas (do inglês Wavelet).

1.5.1.1 Transformadas de ondaletas (TO)

A ferramenta da TO foi introduzida por Jean Morlet no início dos anos 80 em estudos de dados sísmicos onde apresentavam grandes variações de frequência em rápida mudança [80]. A TO foi desenvolvida a partir de transformada de Fourier, sendo uma metodologia eficaz nas análises de sinais

com características instáveis. Ao contrário das TFs a TO é indicada para sinais não estacionários e é uma ferramenta de análise espaço/frequência. A TO possui janelas móveis no espaço ou no tempo, isto é, as janelas podem dilatar ou comprimir para capturar tanto os sinais de alta frequência quanto os sinais de baixa frequência. Apesar de ser uma técnica relativamente nova a TO é muito utilizada para a análise dos dados de RE [19, 56, 60, 76, 78, 81-83]. Entretanto, através da análise de TO é possível estimar informações sobre a taxa de corrosão através do cálculo da integral do módulo da corrente em função do tempo, e também é possível identificar os principais tipos de corrosão [57, 58, 79]. Existem dois tipos distintos de transformadas de ondaletas:

- *Transformada de Ondaleta Continua*: trata-se de uma operação linear que é utilizada na exploração de características de sinais não estacionários a fim de extrair informações de variações de certas bandas de frequências ou detectar estruturas locais presentes [76, 80, 84].

- *Transformada de Ondaleta Discreta (TDO)*: é uma decomposição e filtragem de qualquer série-temporal. Uma derivada desta transformada é a transformada de ondaleta ortogonal, a qual é a metodologia mais utilizada nos estudos de corrosão [60, 76, 60]. Esta metodologia que foi utilizada no tratamento de dados desta tese e que serão apresentados os principais pontos.

Sendo os resultados obtidos através da técnica de RE em função do tempo temos que: $x_n = (n = 1, 2, 3, \dots, N, \in R)$ estão representados em uma base cartesiana, na transformada de ondaleta discreta, assim como na TF podemos representar x_n utilizando funções de oscilantes infinitas como base. Pela combinação linear das funções de base $\Phi_{j,n}$ e $\psi_{j,n}$ construídas a partir dos

coeficientes de ondaleta ($s_{j,k}$, $d_{j,k}$, ... $d_{1,j}$) podemos representar o sinal de x_n , Equação 12 [60, 74, 82]:

$$x_n(t) = \sum_k s_{j,k} \Phi_{j,k}(t) + \sum_k d_{j,k} \Psi_{j,k}(t) + \sum_k d_{j-1,k} \Psi_{j-1,k}(t) + \dots + \sum_k d_{1,k} \Phi_{1,k}(t) \quad eq.12$$

onde j é um número natural derivado de N e da função base e k varia de 1 ao número de coeficientes no componente especificado.

Mallat [85] em 1998 apresentou a teoria de multiresolução para construir famílias de ondaletas e a partir destas desenvolver algoritmos rápidos para o cálculo das transformadas de ondaletas discretas. Podemos considerar a existência de duas funções ortogonais básicas, a função de escalonamento Φ e a função de ondaleta ψ . Assim podemos afirmar que função de base da Equação 12 foi gerada a partir das Equações 13 e 14:

$$\Phi_{j,k}(t) = 2^{-j/2} \Phi(2^{-j}t - k) = 2^{-j/2} \Phi\left(\frac{t - 2^j k}{2^j}\right) \quad eq.13$$

$$\Psi_{j,k}(t) = 2^{-j/2} \Psi(2^{-j}t - k) = 2^{-j/2} \Psi\left(\frac{t - 2^j k}{2^j}\right) \quad eq.14$$

onde $k = 1, 2, 3, \dots, N/2^j$ e $j = 1, 2, 3, \dots, J$. o fator 2^j esta relacionado com a frequência e $2^j k$ é um fator relacionado com a posição.

Os valores dos coeficientes da Equação 12 podem ser calculados a partir das áreas sob a curva resultante da multiplicação do sinal pelo conjugado da função de base correspondente:

$$s_{j,k} = \int f(x(t)) \Phi_{j,k}^*(t) dt \quad eq.15$$

$$d_{j,k} = \int f(x(t)) \Psi_{j,k}^*(t) dt \quad eq.16$$

onde $\Phi_{j,k}^*$ e $\Psi_{j,k}^*$ são respectivamente os conjugados complexos de $\Phi_{j,k}$ e $\Psi_{j,k}$.

Assim o coeficiente mede a correlação ou a concordância entre a ondaleta com os altos e baixos e o segmento correspondente do sinal analisado. Ao comprimir e expandir as ondaletas possibilita-se que o sinal seja analisado em diferentes resoluções e escalas. Realizar a transformada de ondaleta ortogonal é matematicamente equivalente à multiplicação do registro de tempo original por uma matriz ortogonal W (eq. 17):

$$w = W x_n(t) \quad eq.17$$

onde w é o vetor que possui ambos os coeficientes da ondaleta. No entanto, a transformada de ondaleta ortogonal é calculada por meio do algoritmo de transformação de ondaleta rápida, cujo esquema é representado na FIGURA 1.3 [60, 74, 82].

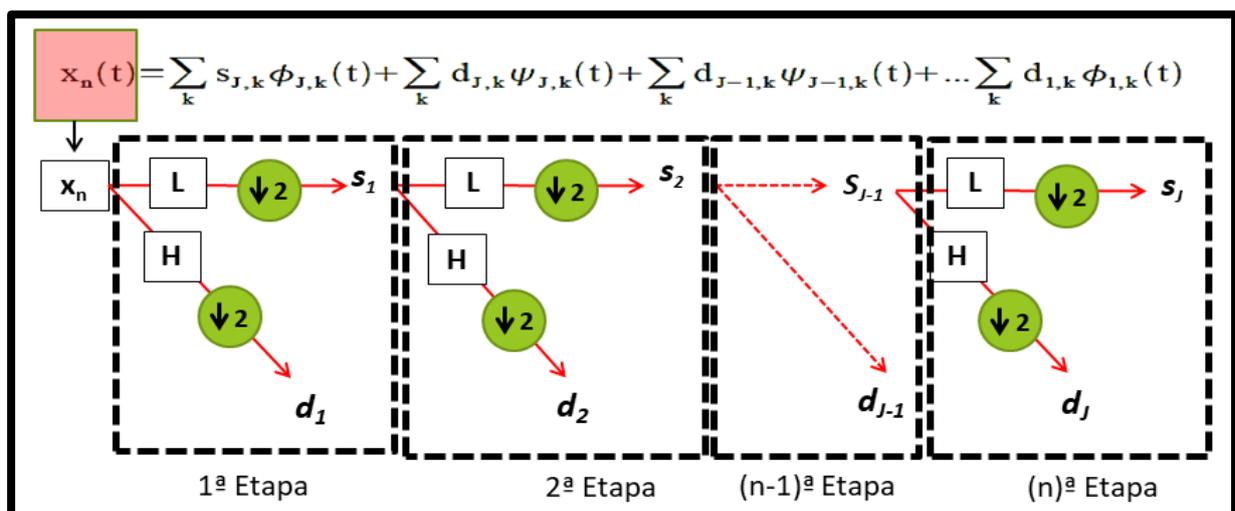


FIGURA 1.3 - Esquema de decomposição por transformada rápida de ondaleta ortogonal, adaptado de Aballe *et al.* [82]

A partir da função de base x_n são realizadas três operações distintas: filtro de passa-baixo ou filtro de baixas frequências (\downarrow_2), filtro de passa-alto ou

filtro de altas frequências (H) e filtro de “down sampling” (L). Esta última operação tem como objetivo de apenas apagar um de dois coeficientes consecutivos. Após a passagem destas três operações consecutivas é gerada uma nova função de base S_l que possui a informação sobre a tendência geral do sinal e o conjunto de coeficientes de detalhes d_l que contém a informação sobre a flutuação locais no sinal. É esse coeficiente que possui as informações sobre as características de frequência contidas no sinal. Esta operação pode ser realizada J vezes, até que o sinal original se torne um decomposto em um número de conjuntos de ondaletas: $d_1 = (d_{1,1}, d_{1,2}, \dots, d_{1,N/2})$, $d_2 = (d_{2,1}, d_{2,2}, \dots, d_{2,N/4}) \dots d_g = (d_{g,1}, d_{g,2}, \dots, d_{g,2^{-J}})$, $s_J = (s_{J,1}, s_{J,2}, \dots, s_{J,N/2^{-J}})$, onde cada um dos conjuntos de coeficientes d_1, d_2, \dots, d_g e s_J são chamados de cristais. Como a operação de “down sampling” é aplicada em cada interação, o cristal s_j resultante contém metade do número de pontos de dados do anterior. Isso significa que o sinal é analisado sucessivamente na metade da resolução anterior. Dessa maneira, o algoritmo de transformada rápida de ondaletas fornece uma descrição do sinal original em várias escalas ou resoluções. Ressaltando que para os estudos de corrosão são comumente utilizados 8 níveis de decomposição d_1 à d_8 [60, 74, 82], entretanto, dependendo da quantidade de fenômenos em estudos ou mesmo a necessidade de resolução, podem ser utilizados mais ou menos níveis de energia.

O diagrama esquemático para a transformada de ondaletas da FIGURA 1.4 mostra a relação entre a frequência com cada nível de decomposição (d_1 à d_8). O sinal S representa o sinal de ruído de corrente puro obtido através do ensaio eletroquímico. Deste sinal são realizados as operações de decomposição e o número de dados, os quais são reduzidos pela metade a cada estágio de decomposição. Deste modo uma vez que a família de ondaletas Daubechies utilizada no algoritmo apresenta um formato próximo aos sinais de

ruído e a frequência do ruído esta relacionada ao tipo de corrosão, é possível associar e quantificar a energia em cada nível de decomposição ao tipo de corrosão referente ao sinal de corrente original através de diagramas de distribuição de energia. Além dos níveis de detalhes é gerado um sinal S_8 que é uma representação da tendência do sinal original e está relacionado com a oscilação de frequência muito baixa (<10mHZ) ou tendência de corrente continua (dc) que é gerada entre os eletrodos de trabalho. Assim a energia contida no sinal a_8 não esta relacionado com nenhum processo corrosivo e será desconsiderado na análise [82, 87].

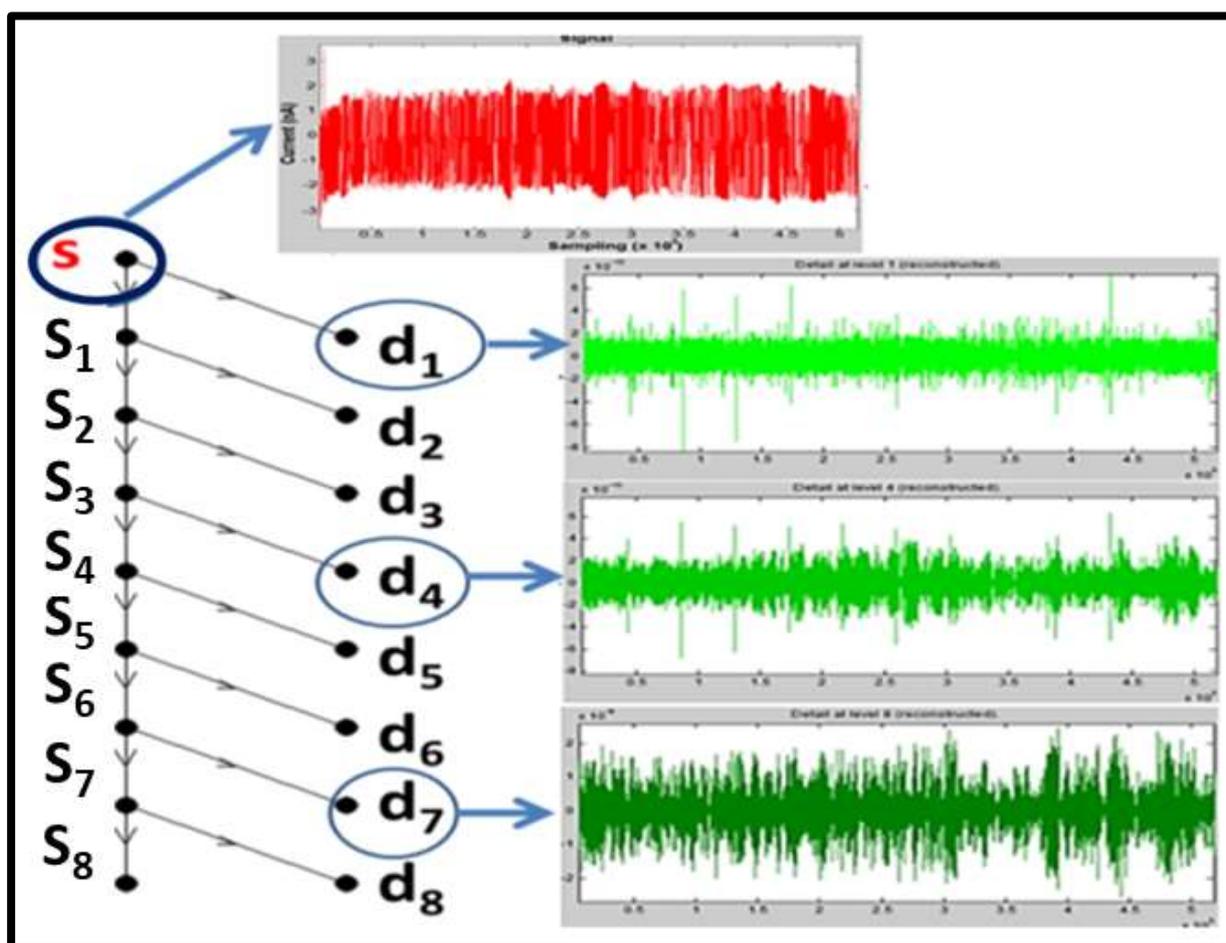


FIGURA 1.4 – Diagrama esquemático da para a decomposição do sinal de corrente da figura 1.2 com 8 níveis de decomposição

As energias relativas acumuladas em cada cristal podem ser plotadas em um gráfico em função do nome do cristal (d_1 à d_8). Esses gráficos são referidos como gráficos de distribuição de energia (EDP) FIGURA 1.5. Assim cada cristal fornece uma medida da atividade do evento ou eventos que estão operando em escala associada [60].

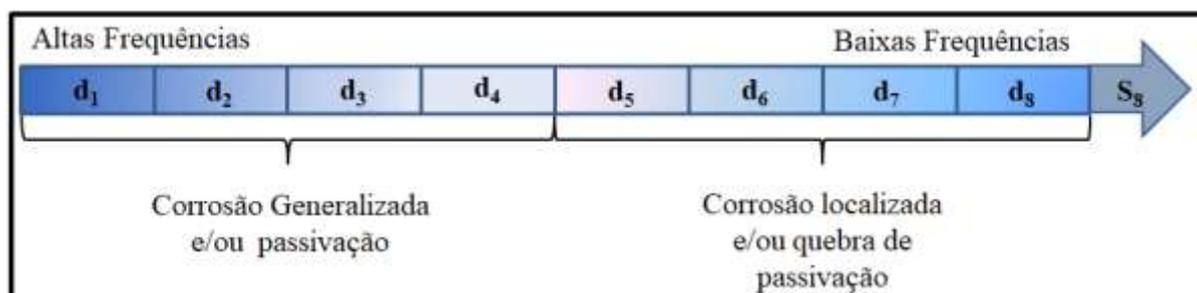


FIGURA 1.5 – Diagrama de nível de decomposição, adaptado de Chao Ma *et al.*[60].

Seguindo a evolução ao longo do tempo do EDP, as mudanças que ocorrem no sistema de corrosão podem ser monitoradas. Xia [86] usou a distribuição de energia de ondaletas para classificar o tipo de corrosão da liga de aço 304 SS e 306L SS em diferentes meios corrosivos. Os resultados mostraram que a energia das ondaletas de um processo uniforme de corrosão está concentrada principalmente na faixa de altas frequências, e a energia das ondaletas de um processo local de corrosão está concentrada principalmente na faixa de baixa frequência. A TABELA 1.2 mostra a frequência média do sinal e o período que está relacionado com cada nível de decomposição da transformada de ondaleta para os sinais de RE. É importante salientar que tanto a frequência quanto o período são relativos ao sinal original do RE.

TABELA 1.2 – Frequência e período para cada nível de decomposição.

	Sinal	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈
Freq. (Hz)	12,048	6,024	3,012	1,506	0,753	0,377	0,188	0,94	0,047
Período (s)	0,083	0,17	0,33	0,66	1,33	2,66	5,31	10,62	42,50

Outra maneira de representar os resultados do RE é através de diagramas bidimensionais da transformada discreta de ondaleta. Nesta representação os valores de energia são representados em função dos valores discretos de frequências e de tempo [19]. A representação bidimensional do tempo (número de série do ponto de amostragem) e a frequência (nível, escala) são mostradas FIGURA 1.6.

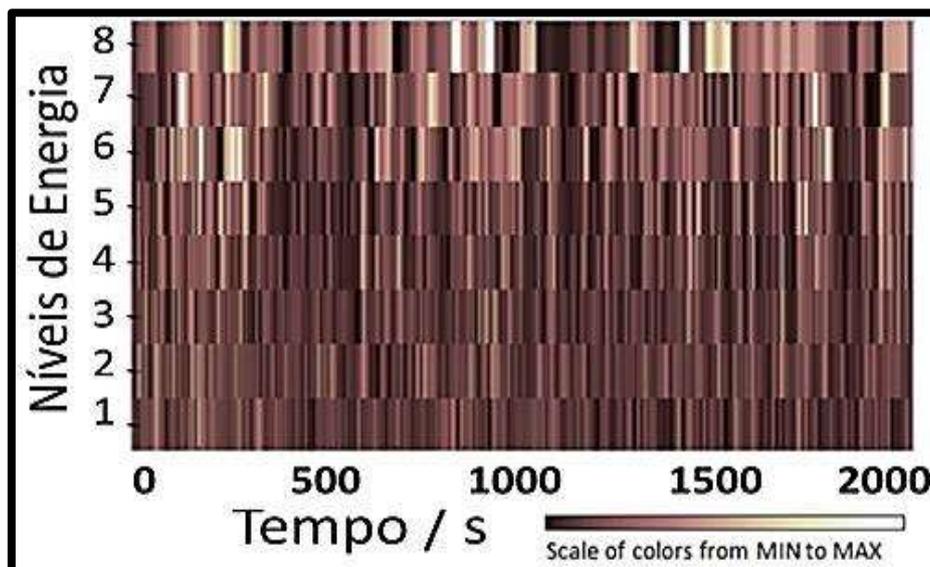


FIGURA 1.6 - Representação das TDO de um sistema composto de corrosão do aço 1020 em meio de HAC em meio atmosférico por 2000 s.

Cada retângulo no plano mostra o coeficiente de ondaleta correspondente, no código em escala de cinza, com o preto representando o mínimo e branco representando o valor máximo. As mudanças repentinas no sinal são evidenciadas com uma região clara no diagrama, como aquelas que ocorrem na formação de corrosão localizada. A distribuição de energia, relativa aos coeficientes de nível, d_1 à d_8 , reflete principalmente informações sobre os processos de iniciação (ou desenvolvimento) da corrosão sendo investigada. Dos níveis d_1 à d_4 são atribuídos à corrosão generalizada e dos níveis de d_5 à d_8 , estão associados à corrosão localizada [19]. O gráfico da FIGURA 1.6 mostra uma grande variação de distribuição de energia em níveis mais altos (d_5 à d_8) o que indica que o sistema é caracterizado por corrosão por pites.

Uma análise visual do diagrama da FIGURA 1.6 é subjetiva e sujeita a erros de interpretação. Considerando que cada conjunto de tons de cinza corresponde a um coeficiente de ondaleta e sendo assim a um dos níveis de decomposição é possível construir um diagrama de energia relativa acumulada por cada cristal versus o nome do cristal. Esses diagramas são nomeados como gráfico de distribuição de energia (EDP) [19, 82, 88]. A FIGURA 1.7 mostra um diagrama de distribuição de energia de um sistema composto por aço AISI 1020 em meio atmosférico de HAc após 2000 s.

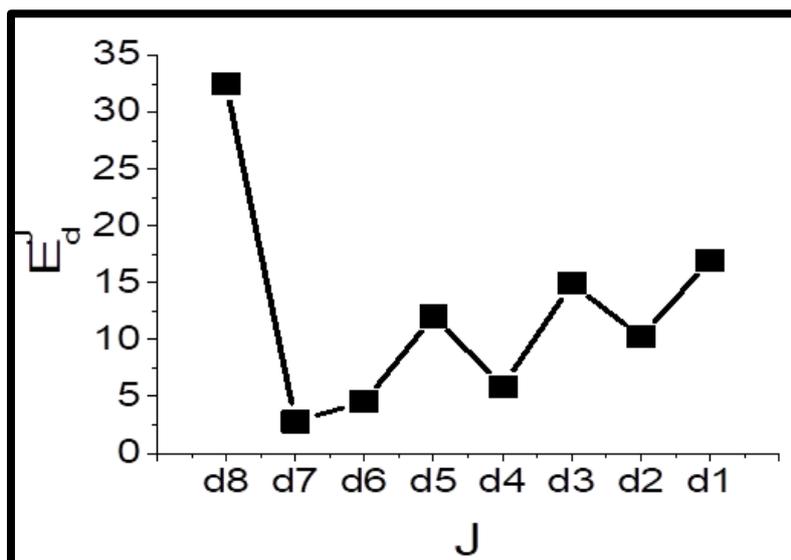


FIGURA 1.7 - Diagramas de distribuição de energia obtido a partir da análise de ondaletas do ruído de corrente do sistema aço/HAc, por 2000s.

Neste diagrama podemos observar um acúmulo de energia relativa equilibrada ($\pm 15,0\%$) entre os níveis d_1 à d_5 , após uma pequena baixa nos níveis d_6 e d_7 podemos notar um acúmulo maior de energia relativa no nível d_8 , próximo a $35,0\%$, o que indica uma maior tendência de corrosão localizada no sistema.

1.6 - Uso de imagens em análises de corrosão

As técnicas comumente utilizadas no monitoramento da corrosão são a inspeção visual, medidas de perda de massa, resistência à polarização linear, sensores, ultrassom entre outras. No entanto, algumas dessas técnicas são de difícil implementação ou então, podem fornecer resultados não conclusivos para o monitoramento de alguns tipos de corrosão. Um exemplo é a análise da

corrosão puntiforme por perda de massa, onde neste caso os resultados não são confiáveis devido à pequena massa perdida durante este tipo de ataque. Em relação à inspeção visual, esta é bastante subjetiva quanto há pequenas mudanças no avanço da corrosão, ou mesmo, para o avanço da corrosão puntiforme [89].

Em 2005, Choi e Kim [10] propuseram o uso da análise quantitativa de imagens para investigar os processos de corrosão, ao invés de métodos eletroquímicos. Neste caso, a observação de uma superfície corroída pode fornecer informações importantes sobre a evolução, mecanismos e tipos de corrosão. Mesmo com técnicas de imagem simples, por exemplo, a microscopia óptica, a comparação de superfícies corroídas para determinar o tamanho de grão (metalografia) pode ser usada para se correlacionar estas informações ao histórico de processamento do material [90] ou ainda de maneira mais avançada para se realizar extrapolações sobre a estrutura de grãos através de modelos tridimensionais [91].

Em 2007, Pereira e Bueno [92] utilizaram imagens juntamente com análise quimiométrica com a finalidade de avaliar e controlar de qualidade de tintas. A classificação dos depósitos anticorrosivos foi conseguida analisando-se na imagem o grau de degradação destas aos testes de corrosão acelerada em laboratório. Rios *et al.* [19] mostraram a importância de associar os resultados obtidos no ECN com series temporais de micrografias ópticas no estudo da corrosão de um aço carbono na presença de água do mar simulada. Verificou-se que o sinal de RE relativo aos processos iniciais de corrosão, em termos do tipo predominante de corrosão, se altera nas 14 primeiras horas de monitoramento. As flutuações iniciais de corrente na ordem de 1 nA puderam definir um mecanismo cíclico de dissolução e formação de filme passivo sobre toda a superfície do eletrodo. O estudo do processo de corrosão utilizando análise de

imagens de microscopia óptica *in situ* acoplada a técnicas eletroquímicas tem se mostrado também uma ferramenta poderosa para análise de mecanismos de corrosão de metais em diferentes meios como cloreto, carbonato, H₂S, etc.

Para analisar as imagens da superfície corroída é necessário convertê-las em sistemas de coordenadas de cor adequada a análise. Por exemplo, quando estudamos a textura, cor e forma de uma superfície corroída, as imagens podem ser coloridas (32 bits) e representadas no sistema tricromático de cores RGB (Red, Green e Blue) que se subdivide em três classes, com diferentes máximos de sensibilidade. Outra característica normalmente usada para se distinguir cores entre si é o sistema HSI (Hue, Saturation, Intensity), onde H expressa um comprimento de onda específico de cor, S o seu grau de pureza e I a intensidade luminosa da cor [93, 94]. Por outro lado, as imagens podem ser convertidas em escala de cinza (8 bits) [89, 95], gerando 256 níveis de tons de cinza, os quais podem ser relacionados a diferentes tipos de ataque.

Choi e Kim [10] apresentaram uma análise morfológica e classificação dos tipos de danos na superfície por corrosão através do processamento digital de imagens coloridas, ao passo que, Kapsalas *et al.*[96] usaram a escala de cinza para a detecção de pontos negros para quantificar os danos por corrosão.

ZIMER *et al.* [97] utilizaram técnicas eletroquímicas acopladas à microscopia óptica a fim de obter uma série temporal de micrografias durante a formação de pites, causados pela variação de potencial, na superfície do aço AISI 1040 em meios contendo H₂S e Cl⁻. O acoplamento das duas técnicas permitiu que os autores pudessem criar correlações precisas entre o desenvolvimento dos pites, em termos dimensionais, com a carga elétrica consumida durante o experimento eletroquímico. Os autores utilizaram imagens

coloridas e binarizadas para quantificar a formação inicial de filmes de sulfeto de ferro em regiões específicas da superfície do aço carbono (grãos perlíticos). A influência do Cl^- neste tipo de corrosão foi evidente, devido a sua adsorção competitiva entre as espécies HS^- e Cl^- levando a um processo cíclico na formação de filmes de FeS como já sugerido na literatura [98].

Rybala *et al.* [99] utilizando experimentos potencioestáticos e medidas *in situ* com um microscópio óptico, estudaram a corrosão do aço 20Kh13 em soluções contendo íons Cl^- . Os autores mostraram que existe uma dependência do número de pites com o potencial aplicado, e do diâmetro médio dos pites com o tempo de exposição ao meio agressivo. Reuter e Heusler [100] mostraram que o número de pites aumenta com a polarização e com a concentração de Cl^- , mas decrescia com o incremento do pH da solução. Uma área adjacente a um pite ativo foi encontrada, onde nenhum novo pite se formaria em determinadas condições experimentais. O raio desta área aumentava com o decréscimo da concentração de íons cloreto e com o incremento do pH da solução, mas se apresentava independente do potencial.

Um dos objetivos do presente projeto foi estudar a corrosão puntiforme. Neste caso, as imagens binarizadas (para 1 bit) são melhor empregadas, pois é possível separar o fundo da imagem (background) dos objetos em análise, isto é, é possível determinar a porcentagem de área ocupada pelos pites da região visualizada. Com o uso de uma série temporal de imagens obtidas *in situ*, será possível quantificar a evolução dos ataques puntiformes no tocante a área e números de pites, de maneira dinâmica, em emulsões de água salina e carbonatos.

Objetivos

2 - OBJETIVOS

Considerando o exposto acima, os principais objetivos deste projeto são:

- i. Estudar a corrosão do Aço AISI 1020 em meio atmosférico utilizando a técnica de ruído eletroquímico acoplado a séries temporais de imagens *in situ* e *ex situ*.
- ii. Processar as micrografias obtidas de acordo com o tempo de exposição aos meios agressivos, quantificando dados da corrosão tais como: tamanho de pites, número de pites, taxas de crescimento.
- iii. Comparar as informações qualitativas obtidas das imagens com os dados obtidos através da técnica de ruído eletroquímico.
- iv. Caracterizar a microestrutura e identificar a composição dos produtos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de infravermelho (FTIR) da superfície após os ensaios corrosivos.

Experimental

3 – EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes e soluções

Para a realização dos experimentos foram utilizados reagentes de grau analítico sem qualquer purificação e todas as soluções utilizadas foram preparadas com água ultra pura através de Sistema de Milli-Q modelo OS- 20-LX- FARMA.

As soluções foram preparadas a partir de ácido acético glacial (Themis) diluídas em água destilada até atingir as concentrações de 1,0 % e 50,0 % (V / V). Também foi realizado um experimento onde a atmosfera corrosiva foi composta a partir do ácido acético glacial. A mesma solução preparada com ácido acético 1,0 % (V/ V) foi utilizada para o experimento em meio aquoso onde a superfície do eletrodo foi submersa na solução.

As diferentes concentrações de ácido acético podem ser expressas de outras formas que são importantes na avaliação do processo de corrosão, tais como, concentração molar, fração em massa, grau de ionização, etc, os quais são dadas na TABELA 3.1

TABELA 3.1 - Dados de concentração das soluções de ácido acético utilizadas no trabalho.

[HAc] % (V/V)	x HAc m/m	[HAc] mol L ⁻¹	α	[H ⁺] _{aq} mol L ⁻¹
1	1	0,175	$9,83 \times 10^{-3}$	$1,71 \times 10^{-3}$
50	49	8,74	$1,41 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-2}$
100	100	17,48	-	-

α = grau de ionização, calculado considerando $K_{HAc} = 1,75 \times 10^{-5}$ e $[H^+]_{aq} = \alpha[HAc]$

Para a análise metalográfica da amostra de aço AISI 1020 foi utilizada uma solução de Nital 2,0 %, sendo a mesma composta por 2 mL de ácido nítrico concentrado (Synth 65% m/m) em 98 mL de etanol (Merck 99% V/V).

3.2 - Equipamentos e softwares utilizados

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- politriz da marca **Arotec APL-4**: utilizada para lixar e polir os eletrodos;
- banho termostático da marca **Polystat**: para controle da temperatura da célula eletroquímica;
- ultrassom da marca **Maxclean** modelo 1450: para a limpeza de eletrodos e preparo de soluções;
- nobreak senoidal **VERTIV** modelo **GTXMT+**;
- potenciostato da **AutoLab** modelo **PGSTAT-20**: para a realização dos ensaios eletroquímicos. Esse potenciostato foi conectado a um microcomputador com o software **NOVA 1.11** para controle e aquisição de dados;
- termohigrômetro digital **Instrutherm HT-350**: para verificar umidade no interior da célula eletroquímica;
- microscópio **Zeiss** modelo **DSM-940A SUPRA_35**: para aquisição das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- espectrofotômetro de infravermelho com transformada rápida de Fourier (FTIR) **Bruker Equinox 55**: para a aquisição dos espectros de

infravermelho em temperatura ambiente. A faixa comprimento de infravermelho utilizada foi de 400 a 2000 cm^{-1} ;

- microscópio metalográfico trinocular invertido marca **Opton** modelo **TNM-07T-PL**: para a aquisição das imagens da superfície dos eletrodos de aço. Esse microscópio contendo uma câmera digital 5.0 Mpixels foi conectado a um microcomputador com o software **Lissview®**, possibilitando o controle dos parâmetros de aquisição de imagens;

- software **Image J**, versão **1.45S**: utilizado para caracterização das imagens obtidas *in situ* com a análise de ruído eletroquímico e também a determinação da fração das fases presentes no material (caracterização por metalografia) e cálculo das inclusões;

- softwares **Matlab R2014a** e **Origin Pro 8.5**: utilizados para tratamento dos dados.

3.3 – Confeção dos eletrodos

3.3.1 - Eletrodos de trabalho e eletrodo de referência

Foram utilizados dois eletrodos de trabalho (ET_1 e ET_2) similares, isto é, de mesmo material e mesmas dimensões e um eletrodo de referência (ER). Para confeccionar os eletrodos de trabalho foram utilizados tarugos cilíndricos do aço AISI 1020 com 0,47 cm de diâmetro o que conferia uma área geométrica de 0,173 cm^2 exposta para as medidas de corrosão. Foi utilizado também um eletrodo de aço inox AISI 304 de diâmetro de 0,34 cm como um eletrodo de pseudo-referência. Assim as três peças foram unidas lado a lado, tomando-se o cuidado de não haver contato físico entre os eletrodos, em um molde de tubo de PVC e preenchido com resina Epoxi®, FIGURA 3.1.



FIGURA 3.1 - Eletrodos de trabalho de aço AISI 1020 (ET_1 e ET_2) e um pseudo eletrodo de referência aço inox 304 (ER).

As ligas metálicas utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa Aço Mix. A determinação da composição química do aço AISI 1020 foi realizada por meio de espectroscopia de absorção atômica (AAS) em um Espectrômetro de Emissão de Massa com Plasma Induzido, mod. **VISTA**, da marca **Varian** (ITAQ-240 ver.005). Dos metais analisados, carbono e enxofre determinados em combustão direta em equipamento **LECO CS-444** (IT AQ-242 ver.008), do CCDM – DEMA-UFSCar.

3.3.2 - Eletrodos utilizados caracterizações *ex situ*

Para as caracterizações de FTIR e MEV (serão discutidos nos itens 3.8, 3.9 e 3.10), foram confeccionados eletrodos individuais de aço AISI 1020 com mesma área exposta dimensões dos eletrodos utilizados nas análises de

corrosão, mas com uma altura de cerca de 0,5 cm. Estes discos foram embutidos em resinas Epoxi[®] e estão representados na FIGURA 3.2.



FIGURA 3.2 - Amostras de aço AISI 1020 utilizadas nas análises de caracterização

3.4 - Polimento dos eletrodos

Para os ensaios de corrosão e para as análises de caracterização metalográfica, microscopia e medida de infravermelho, os eletrodos foram polidos com o auxílio de uma politriz e utilizando lixas de diferentes granulometrias na sequência de 80, 120, 240, 400, 600, 1200 e 2000. Durante o polimento adotou-se o procedimento de rotação das amostras em 90° e aumento do tempo de exposição do eletrodo ao material abrasivo na medida em que se trocavam as lixas, a fim de garantir que todos os riscos da abrasão anterior fossem removidos.

Para o acabamento final foi utilizado feltro de polimento com alumina Arotec[®] de 1,0 μm para os eletrodos de aço AISI 1020 e durante o processo foi utilizado água como material refrigerante. Finalmente os eletrodos foram lavados ultrasonicamente com uma solução de água destilada e sabão

líquido por 20 segundos e após enxaguados com água deionizada em abundância e secos com papel absorvente.

3.5 - Célula eletroquímica

A célula eletroquímica de vidro foi construída com uma camisa externa para o controle da temperatura junto a um termostato. Também possui uma tampa de Teflon[®] com 5 entradas distintas: 1 para o conjunto de eletrodos embutidos na resina, 1 fluxo de gás (N₂), 1 termo higrômetro e 2 entradas para introduzir a solução de HAc. A parte interna da tampa possui um o-ring o qual garantia a vedação da célula eletroquímica. O fundo da célula consistia de um vidro transparente plano o que possibilitou acoplar a célula eletroquímica a um microscópio óptico triocular metalográfico invertido (MO). Assim foi possível obter as imagens digitais da superfície do ET₁ em tempo real durante a evolução do processo de corrosão e assim associa-las com os dados eletroquímicos.

O fundo plano da célula foi selado com adesivo de Araldite[®], um O-ring de diâmetro maior que os eletrodos, porém inferior as bordas internas da célula eletroquímica. A finalidade do O-ring foi criar uma barreira física no momento de introduzir a solução de HAc no interior da célula impedindo que a solução ácida entrasse em contato direto com a superfície do eletrodo, como ilustrado na FIGURA 3.3. A FIGURA 3.3 mostra uma foto e um esquema de montagem da célula eletroquímica. Como pode ser observado a superfície do eletrodo de trabalho está voltada para baixo e de frente para a lente do MO. É importante salientar que devido à alta sensibilidade, o conjunto, microscópio e célula eletroquímica ficaram dentro de uma gaiola de Faraday durante toda a medida.

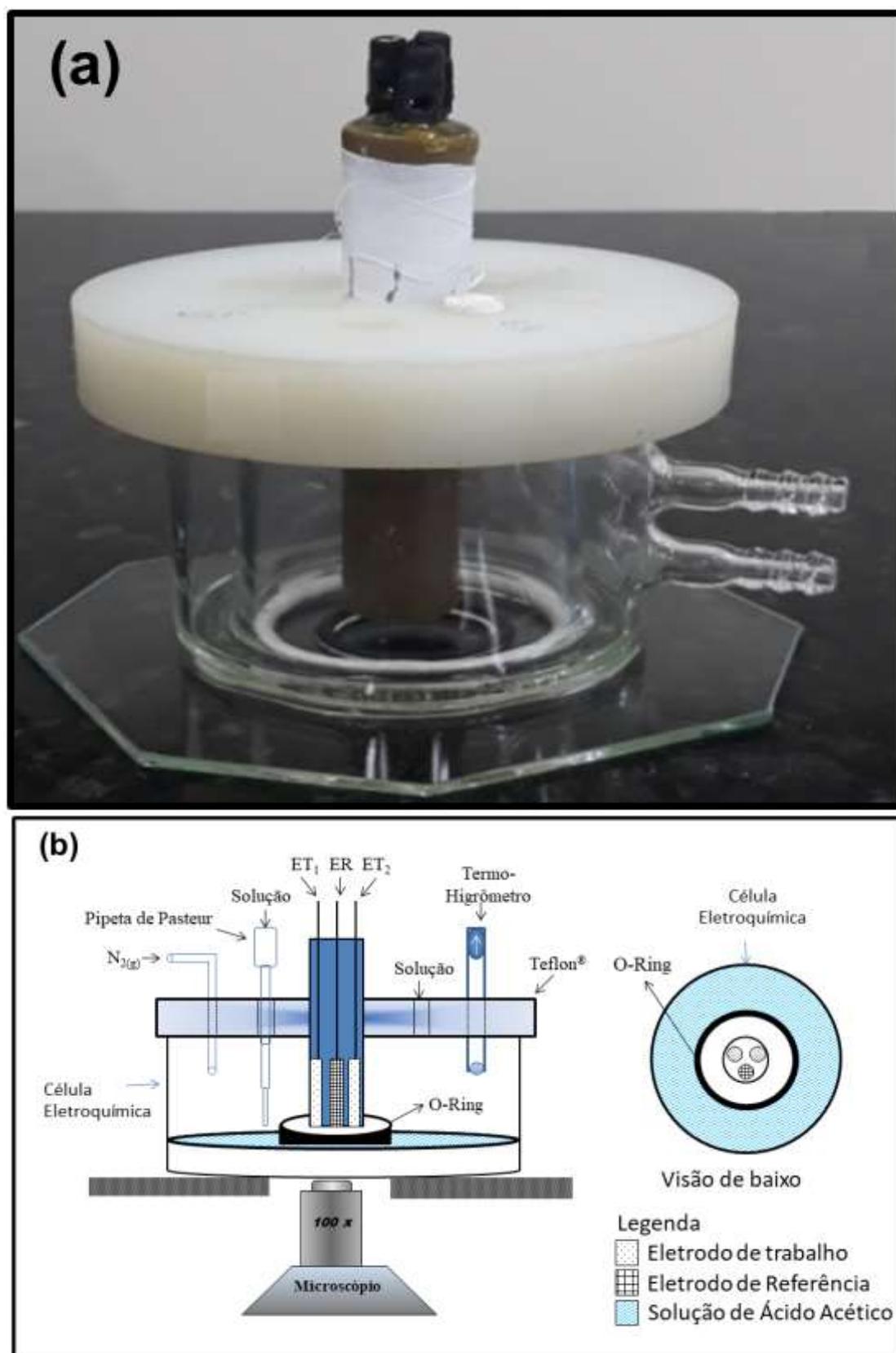


FIGURA 3.3 – a) fotografia e b) figura esquemática da célula eletroquímica com os eletrodos utilizados nas medidas de ruído eletroquímico.

3.6 - Procedimento geral

Um potenciostato Autolab-PGSTAT20 com o módulo de ruído eletroquímico controlado pelo software NOVA 1.11 foi utilizado nas medidas de ECN. O ruído foi registrado em condições de potencial de circuito aberto (E_{oc}) em uma frequência de amostragem, f_s , de 12 Hz (83 mS). As conexões elétricas para este tipo de medida diferem um pouco daquelas comumente utilizadas em eletroquímica, sendo que foi necessária a utilização de um cabo auxiliar, conforme o esquema da FIGURA 3.4, onde o ruído de corrente é monitorado entre os eletrodos ET_1 e ET_2 e o ruído de potencial entre os eletrodos de trabalho ($ET_1 + ET_2$) e o eletrodo de referência (ER). Os terminais referentes ao contra eletrodo (CE) e o eletrodo de referência do PGSTAT não são utilizados [74].

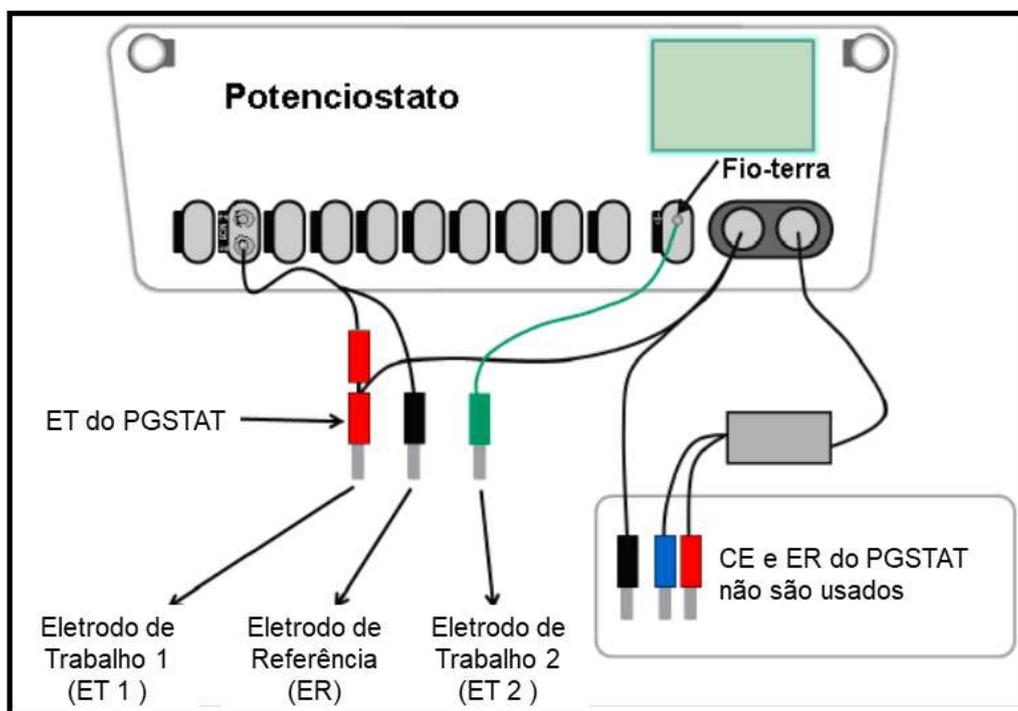


FIGURA 3.4 - Conexões elétricas utilizadas nas medidas de ruído eletroquímico, esquema utilizado por Rios [74].

A célula eletroquímica montada conforme esquema da FIGURA 3.3, juntamente com as conexões elétricas apresentadas na FIGURA 3.4 foram acoplados a um microscópio óptico (FIGURA 3.5).

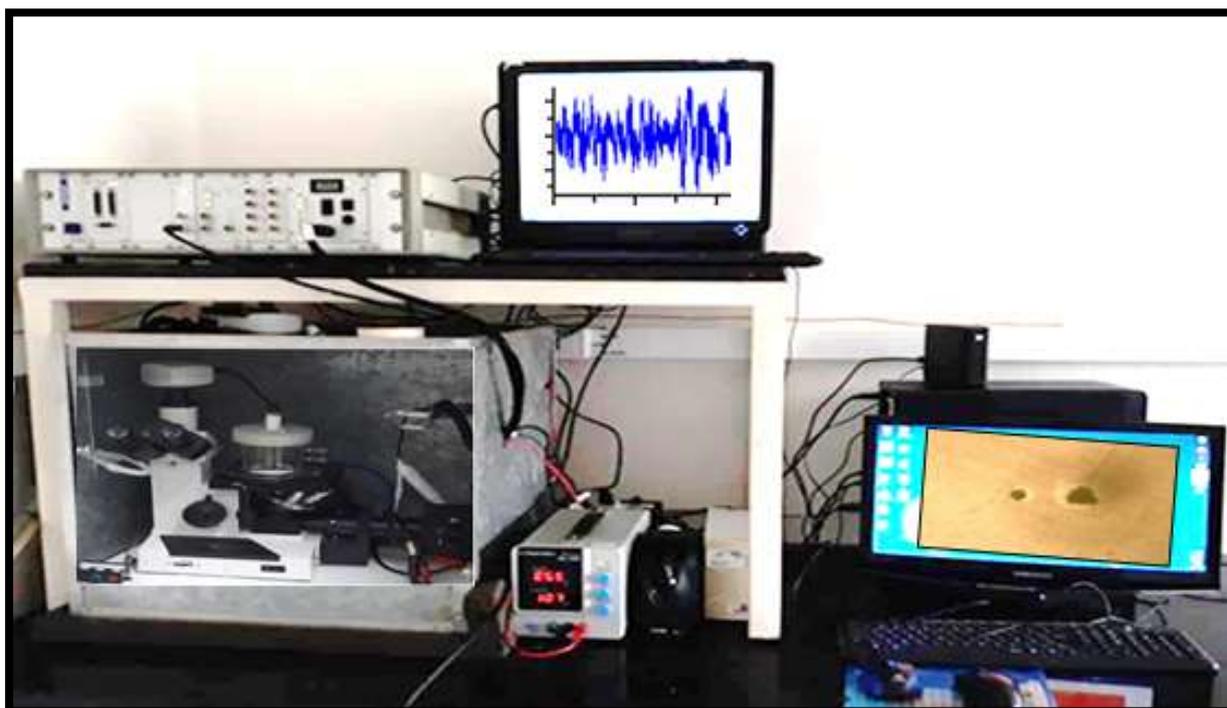


FIGURA 3.5 - Foto do aparato experimental utilizado para a realização das medidas eletroquímicas.

Primeiramente foram realizadas medidas de RE e MO na ausência de HAc. Nesse caso no interior da célula eletroquímica foi utilizado sílica gel, fluxo de gás nitrogênio seco e um termohigrômetro para aferir o teor umidade. Esse foi considerado o brando do sistema. Enquanto para as medidas realizadas na presença de HAc, não foi utilizado sílica gel e o fluxo de gás nitrogênio era interrompido no momento da adição da solução de ácido. Assim foi adicionado

1 mL da solução de ácido nas diferentes concentrações, através de uma pipeta de Pasteur, na borda inferior da célula, sempre tomando o cuidado para a solução que chegasse ao fundo da célula eletroquímica não ultrapassasse a barreira do O-ring. Após adicionar a solução de ácido a célula eletroquímica foi fechada e selada. O HAc é um ácido volátil, e rapidamente há a formação de vapor ácido que irá preencher todo interior da célula incluindo a superfície do eletrodo. Note na FIGURA 3.3 que as faces dos eletrodos estão voltadas para baixo, assim há a condensação do vapor na superfície ao entrar em contato com o metal e inicia-se o processo corrosivo.

As soluções de HAc utilizadas foram de 1,0 % e 50,0 % (V/ V) diluídas conforme descrito no item 3.1. Em outra análise foi utilizado uma alíquota de HAc glacial. Após fechar a célula eletroquímica e a gaiola de Faraday iniciou-se as medidas de ruído de corrente simultaneamente com a tomada das imagens no microscópio óptico. Os testes iniciais de corrosão nas diferentes atmosferas foram realizados de 1 h até 12 h, entretanto, os dados tratados de imagens de corrosão e ruído eletroquímico foram realizados até 2000 s. Foi observado que após 2000 s quase toda a superfície do eletrodo estava corroída e não apresentava alterações tanto nas imagens quanto nos sinais de RE. Cada experimento foi realizado em triplicata.

Todas as análises de corrosão foram realizadas em temperatura controlada por um banho termostático a 25 °C por todo o tempo do experimento. Para se ter certeza que o sinal registrado era apenas o sinal referente às reações na superfície do eletrodo à célula eletroquímica o microscópio óptico foi colocado no interior de uma Gaiola de Faraday. Também foi utilizado um nobreak senoidal, que alimentou constantemente todo o sistema com uma tensão de 120 V em uma frequência de 60 Hz. O sinal de ruído eletroquímico foi analisado no software do *MatLab* através da transformada de ondaleta, sendo

que foi utilizada a função ortogonal Daubechies "db4" aplicando oito níveis de decomposição.

3.7 - Procedimento para o tratamento das imagens e conversão das imagens em informação

Durante as medidas eletroquímicas foi feita a filmagem próxima ao centro da superfície dos eletrodos de trabalho. Para tanto, as imagens ampliadas da superfície foram feitas com aumentos de 100 vezes com o arranjo experimental representado na FIGURA 3.5.

As filmagens *in situ* foram coletadas em uma taxa de aquisição de 6 frames por minuto durante toda a análise de ruído eletroquímico. Após, essas imagens foram analisadas no software do *Image J*, para o tratamento quantitativo. A resolução da micrografia obtida foi de 2592 x 1944 pixels o equivalente a uma imagem de 581,19 x 435,93 μm . Este procedimento foi realizado pela atribuição de uma distância em pixels de 0,22 micrometro/pixel para este aumento. Um diagrama das etapas envolvidas neste tratamento das imagens é mostrado na FIGURA 3.6 [17, 101].

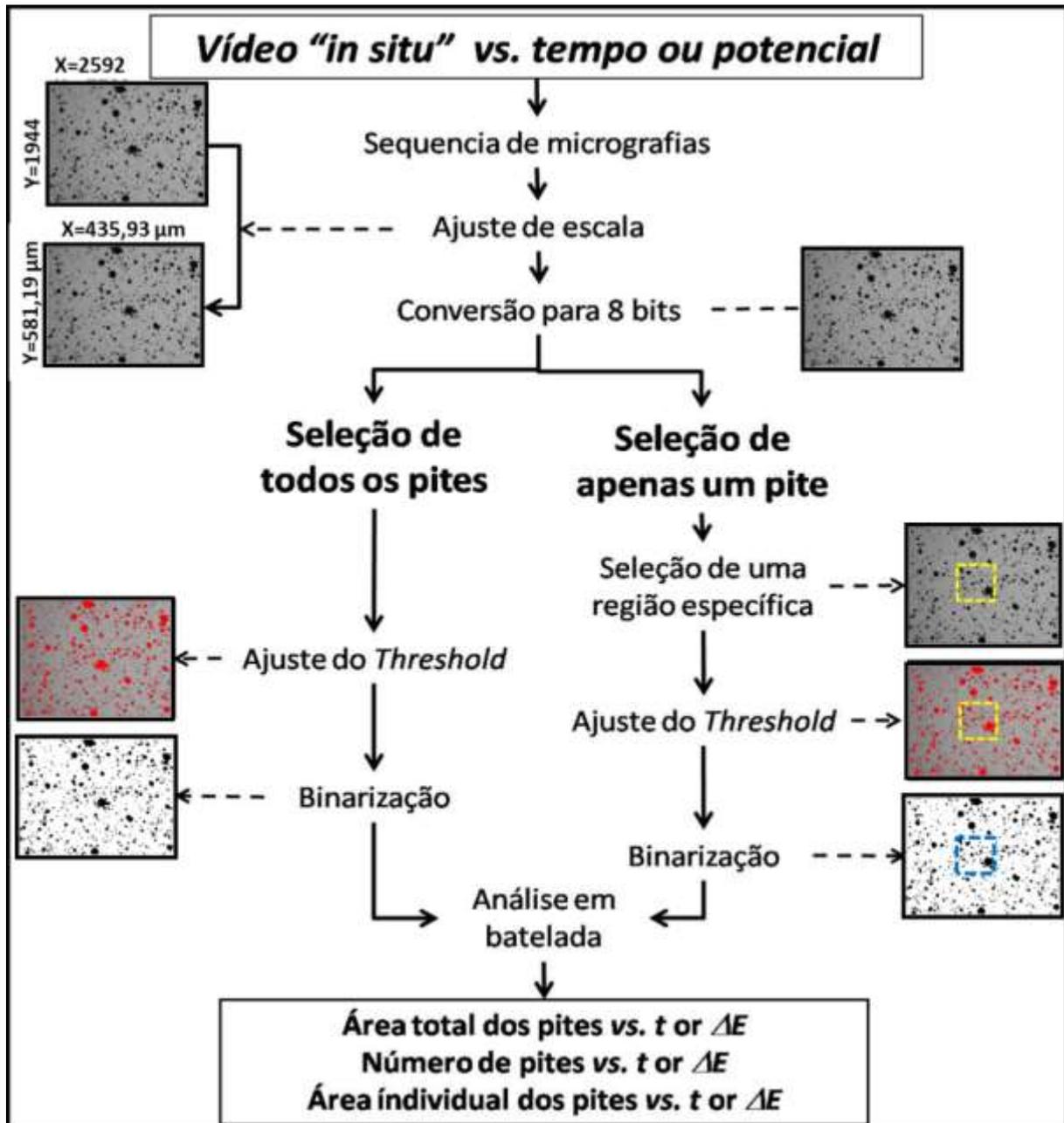


FIGURA 3.6 - Diagrama das etapas envolvidas no tratamento das imagens, diagrama adaptado de Zimer *et al.*[17,101].

As imagens obtidas foram convertidas para 8 bits (256 tons de cinza). Os ajustes de cor e saturação (threshold) foram estabelecidos. Para finalizar o tratamento fez-se a binarização de todas as imagens. Desta forma, comparando-se as áreas das regiões pretas (bit 0) e brancas (bit 1) pode-se

facilmente determinar quais regiões superficiais foram corroídas e quantificá-las em função do tempo.

3.8 - Análise de inclusões

As amostras, descritas no item 3.3.2, foram utilizadas para análise de inclusões. Essas amostras foram lixadas e polidas até obter uma superfície especular, sendo estas levadas ao microscópio óptico e capturadas, aleatoriamente, 10 imagens com aumento de 100 vezes. Esse procedimento foi realizado para identificar e determinar o possível número de inclusões por unidade de área da amostra. As imagens foram tratadas no software *IMAGE J*. Essa análise é importante para os estudos posteriores de corrosão por pite, uma vez que é conhecido que os mesmos se iniciam nestas inclusões.

3.9 - Análise metalográfica

Para analisar a microestrutura das amostras das ligas metálicas foi realizada uma análise metalográfica. As amostras utilizadas foram descritas no item 3.3.2, as quais foram lixadas e polidas até obter uma superfície especular.

Para a revelação metalográfica do aço AISI 1020 foi utilizada a solução de Nital 2,0 %, pingando de 1 a 3 gotas dessa solução a fim de recobrir toda a superfície do eletrodo e controlou-se o tempo de exposição do corpo de teste em 30 s. Em seguida, a amostra foi lavada rapidamente com água destilada, e seca em ar quente. A superfície do eletrodo foi observada em um microscópio óptico previamente ajustado para obter as micrografias com aumentos de 400, 200 e 100 vezes. Foi realizada a captura de 10 imagens por campo de observação, devido a possíveis diferenças de heterogeneidade das amostras de

aço, de acordo com a norma ASTM E-1382 [102]. As imagens obtidas foram binarizadas utilizando o software *IMAGE J* conforme descrito no item 3.7. Desta forma, as áreas das regiões pretas (bit 0) representam a presença de inclusões na superfície do eletrodo e a área branca (bit 1) representa a superfície do aço. O número de inclusões foi calculado através da média dos valores obtidos das 10 imagens analisadas.

3.10 - Análise *ex situ* de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Foram preparadas amostras distintas para serem utilizadas nas análises de MEV e FTIR. Essas amostras foram descritas no item 3.3.2. As amostras foram lixadas e polidas até obter uma superfície especular. Esses eletrodos foram adaptados na célula eletroquímica de forma que a posição da superfície foi exposta as mesmas condições de corrosão utilizadas nas medidas de ruído eletroquímico e microscopia óptica. Para cada atmosfera corrosiva foi utilizada uma amostra diferente e após o tempo necessário o eletrodo foi retirado da célula eletroquímica lavado com água destilada e seco com gás nitrogênio. As amostras foram reservadas em um dessecador a vácuo até o momento das análises. Esse procedimento não impede de que haja crescimento do filme de óxido de ferro ao ar, mas minimiza esse processo.

Foram realizadas as caracterizações morfológica dos produtos de corrosão através da MEV em um microscópio Zeiss modelo DSM-940A SUPRA_35. O produto de corrosão também foi analisado por FTIR com um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (Bruker Equinox 55). Os espectros foram coletados em temperatura ambiente na faixa de 400 a 2000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 128 vareduras.

Resultados e Discussão

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Determinação da Composição Química das Amostras

Um dos fatores principais para o estudo de corrosão é a composição das ligas metálicas. Os principais elementos constituintes das ligas de aço carbono são o ferro e o carbono. Entretanto, existem alguns elementos secundários nessas ligas que são adicionados durante o processo de fabricação de forma direta ou indireta. Cabe ao carbono o efeito endurecedor, entretanto, elementos como o manganês, fósforo e silício também geram uma maior resistência às ligas de aço. A classificação dos aços é baseada em sua composição química, microestrutura, métodos de processamento ou mesmo as aplicações dessas ligas. O sistema de classificação de ligas de aço da American Iron and Steel Institute (AISI) utiliza-se de uma sequência de quatro códigos numéricos para identificação das ligas de aços e cada componente de liga. Por exemplo, a série numérica iniciada pelo número 1 trata de um conjunto de ligas formada por aço carbono simples, isto é, as ligas em que o carbono é o principal elemento de liga. O segundo dígito da série indica a presença de elementos principais, como por exemplo, na série 10XX o número zero na sequência mostra uma liga de aço com enxofre. Os dois últimos algarismos dos códigos representam a quantidade de carbono existentes na liga como, por exemplo, a liga 1020 representa uma liga que possui 0,2% de carbono [103]. Na TABELA 4.1 são apresentadas as porcentagens de cada um dos elementos de liga presentes no aço junto com uma comparação com valores encontrados na literatura [103]. Os teores dos elementos base da liga estão de acordo com as normas estabelecidas pela AISI.

TABELA 4.1 - Composição química das amostras de aço carbono obtida pela análise de absorção atômica (% em massa) :

Aço AISI 1020					
	Amostra	Literatura [100]		Amostra	Literatura [100]
C	0,186	0,180 -0,230	Ti	0,0	-
Mn	0,509	0,300-0,600	Al	0,001	-
Cu	0,017	-	Cr	0,022	-
Si	0,106	-	Mo	0,002	-
Mg	0,0	-	Ni	0,013	-
Fe	99,111	-	P	0,003	0,040 máx.
Zn	<0,0005	-	S	0,030	0,050 máx.

Os teores dos elementos de base da liga (C, Mn, P e S) estão de acordo com as normas estabelecidas pela AISI para um aço 1020.

4.2 - Análise de inclusões no aço

Algumas inclusões podem ser geradas durante o processo de fabricação das ligas metálicas, as quais podem ser classificadas em: inclusões endógenas, que se refere aos produtos de reações de desoxigenação durante a metalurgia do aço e as inclusões exógenas, que são originadas a partir de interações químicas ou mecânicas não desejadas entre o metal e a atmosfera ou escoria ou mesmo os refratários utilizados [104, 105,106].

Foi realizada uma análise de inclusões com a finalidade de identificar e determinar o número de inclusões por cm^2 da área exposta da amostra de aço AISI 1020. Essa análise é importante para os estudos posteriores

de corrosão, uma vez que é conhecido que a corrosão localizada tem predisposição por iniciar em regiões onde há a presença de inclusões, contornos de grãos e diferentes fases metálicas [107, 108]. Na FIGURA 4.1a está representada uma micrografia da superfície da amostra de aço após polimento até que a superfície ficasse especular. Nesta micrografia observam-se pontos escuros atribuídos à presença de inclusões na liga. Para uma melhor contagem destas inclusões foi realizada a binarização da imagem em preto e branco, conforme FIGURA 4.1b, e eliminado os riscos provenientes do processo de polimento. Na análise, realizada como descrito na parte experimental e com uma amostragem de 10 diferentes regiões, contou-se uma média de 207 ± 88 inclusões/cm².

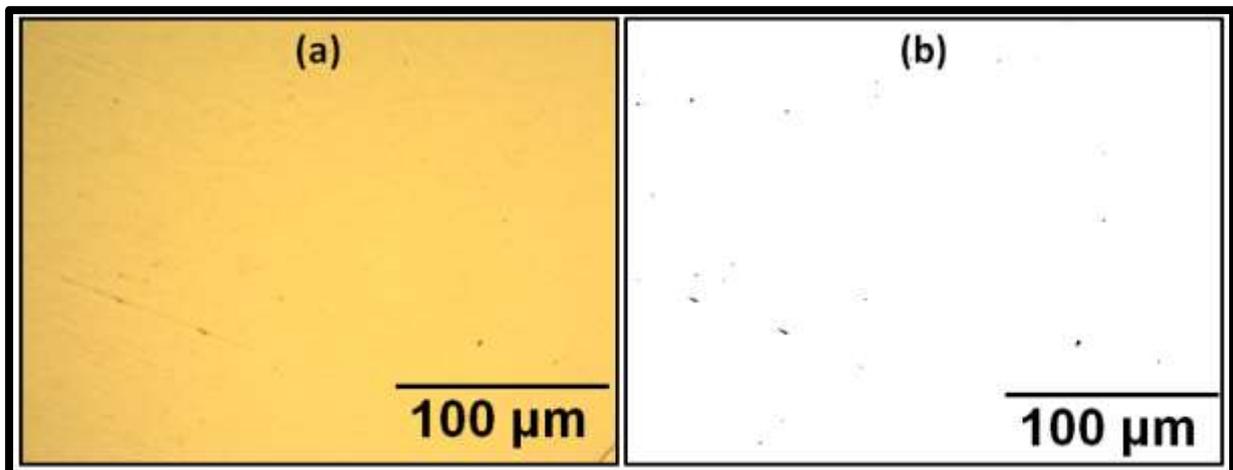


FIGURA 4.1 - Micrografia da superfície de aço AISI 1020 utilizada para análise de inclusões. a) superfície da amostra de aço após polimento e b) micrografia binarizada.

Considerando a composição química do aço na TABELA 4.1, onde consta uma quantidade apreciável de manganês, pode-se inferir que as inclusões sejam formadas principalmente de sulfeto de manganês ou óxido de manganês.

4.3 - Análise metalográfica das amostras do aço

A metalografia é o estudo da morfologia e estrutura dos metais sendo utilizada para a verificação das fases presentes na microestrutura dos materiais. A caracterização microestrutural é de grande interesse em estudos de corrosão uma vez que influenciam no processo de corrosão. Dependendo da concentração de carbono na matriz do aço a microestrutura pode ser modificada por adição de outros elementos, aquecimento, têmpera ou recozimento. As micro estruturas mais comuns para o aço são apresentadas no diagrama de fases do Ferro-Carbeto de ferro na FIGURA 4.2. As principais fases presentes são: a **ferrita**, composta por α -ferro e baixos teores de carbono; a **cementita**, composta por carbeto de ferro; a **perlita** que é formada por uma mistura eutetóide das fases ferrita e cementita em uma temperatura de 723 °C. A estrutura da perlita é constituída por lâminas alternadas de ferrita e cementita na qual a sua composição é formada por carbeto de ferro (Fe_3C) e lamelas intercaladas de α -ferro e; a **austenita**, que é uma fase obtida a partir do aquecimento da ferrita sendo encontrada em altas temperaturas (> 912 °C) [108-110].

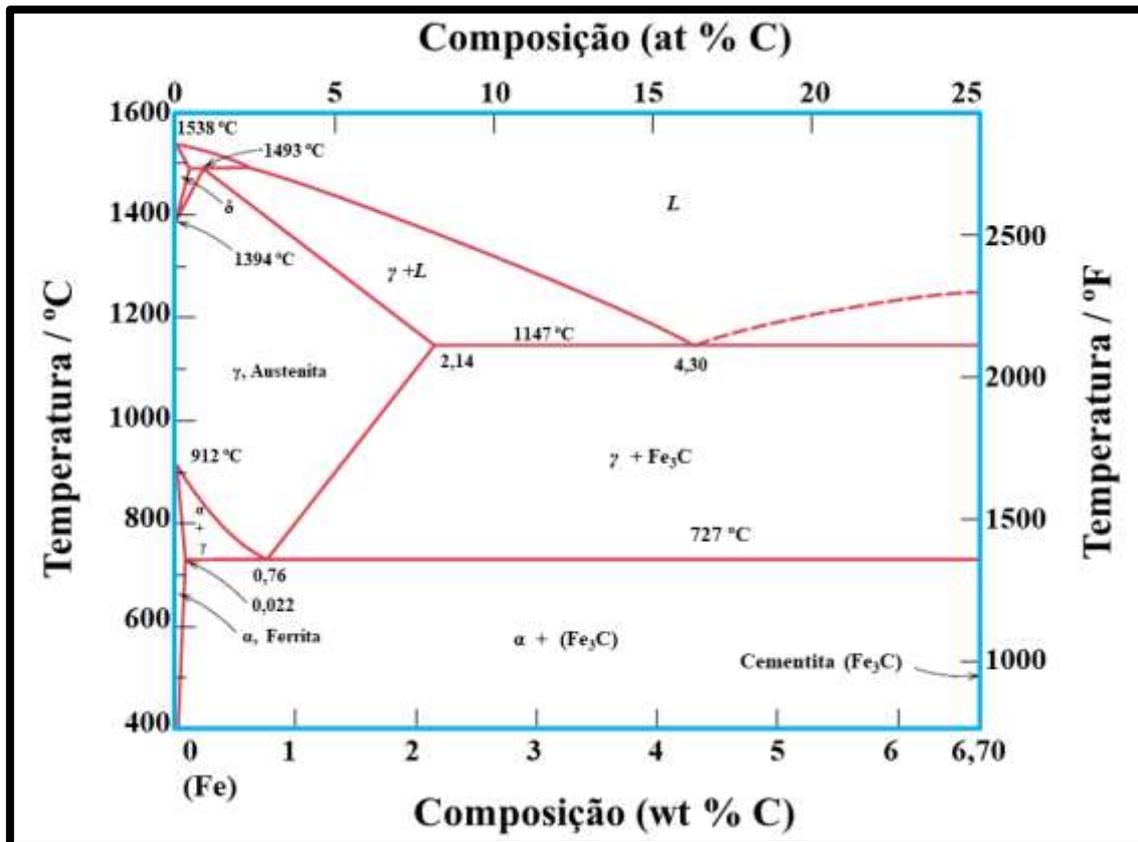


FIGURA 4.2 - Diagrama de fases do Ferro-Carbeto de ferro, adaptado de Callister [105].

O estudo da morfologia dos metais foi realizado para verificação e constatação de fases presentes na microestrutura da amostra de aço. Para a revelação metalográfica da amostra de aço AISI 1020 foi utilizada a metodologia apresentada anteriormente onde utilizou-se uma solução de Nital 2,0% durante 30 s. O reagente Nital é o responsável por gerar uma corrosão localizada nos contornos de grãos. Na FIGURA 4.3 tem-se uma imagem da superfície do aço AISI 1020 obtida no microscópio óptico. Nessa micrografia podem ser observadas diferenças cristalinas evidenciadas em função da dissolução seletiva provocada pela solução de Nital.

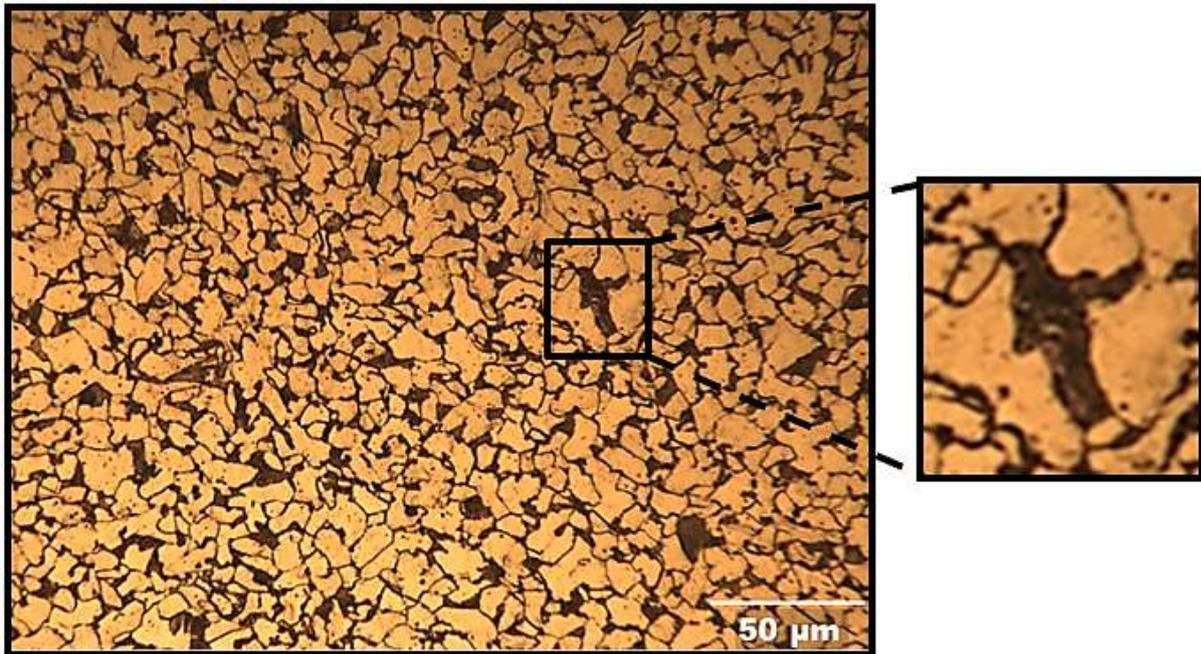


FIGURA 4.3 - Micrografia óptica da amostra de aço AISI 1020 após ataque em solução Nital 2,0 % por 30 s. Em destaque ampliação da fase perlita (área escura).

Como pode ser observado na FIGURA 4.3, o ataque da solução de Nital resultou em um processo de corrosão sobre as regiões dos contornos de grão. Essa região, por se tratar de uma área de maior desordem atômica, é uma área de maior predisposição a processos corrosivos [17]. Também é possível observar na imagem duas regiões distintas pela coloração. A área mais escura é composta pela fase perlítica e a área mais clara é referente à fase ferrítica.

Para uma análise mais detalhada foi utilizado o software *Image J* para o tratamento de imagens e assim poder quantificar o tamanho médio dos grãos e a porcentagem de cada fase presente. Foram capturados 10 campos distintos para ser realizada uma média dos parâmetros calculados para cada

imagem. Este procedimento está de acordo com a norma ASTM E-1382 [102] estabelecida devido a possíveis diferenças de homogeneidade das amostras de aço. A FIGURA 4.4 apresenta a imagem binarizada da FIGURA 4.3 que foi utilizada para os cálculos.

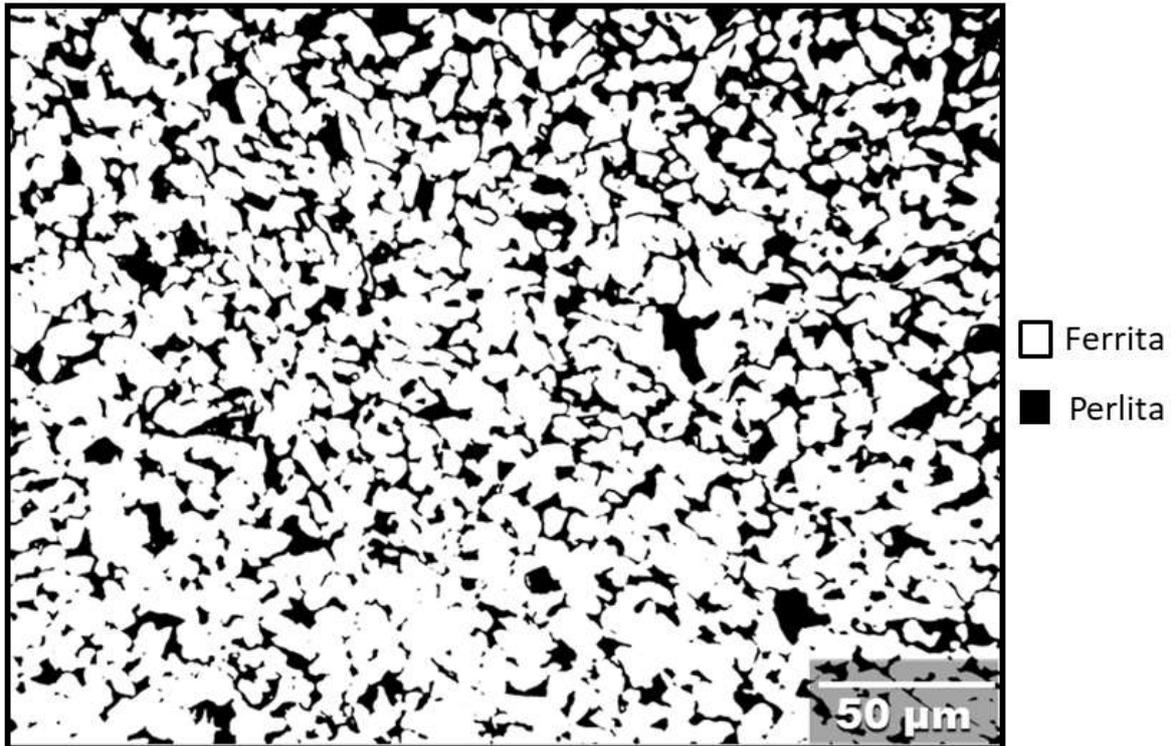


FIGURA 4.4 - Imagem binarizada da superfície do aço AISI 1020 após ataque de solução de Nital 2,0 % por 30 s.

Os resultados dos cálculos mostram que a fase perlítica representa $26,66\% \pm 1,57$ da área total da superfície da amostra. A micrografia a seguir (FIGURA 4.5) mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrodo de aço AISI 1020 após ataque de Nital 2,0% por 30 s. Nesta micrografia é possível observar com mais detalhes a formação das lamelas de α -ferro compostas na fase perlítica e a área não lamelar referente a ferrita.

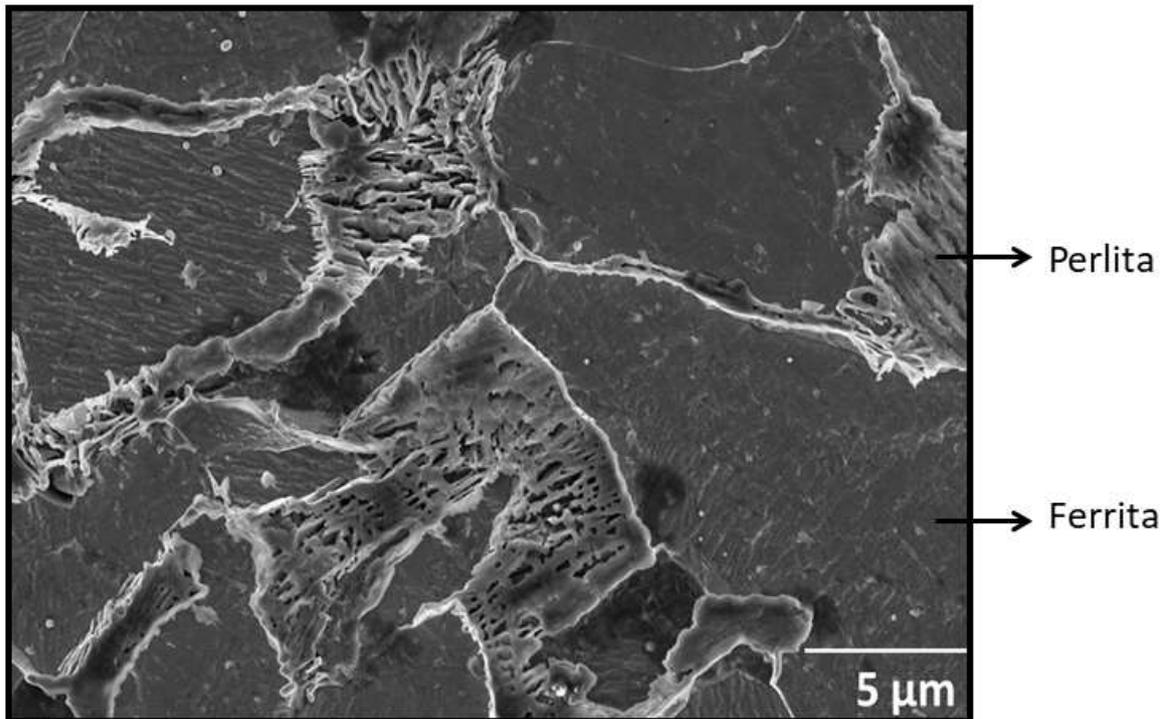


FIGURA 4.5 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrodo de aço AISI 1020 após ataque químico por solução de Nital 2,0 % por 30 s.

Como pode ser observado na Figura 4.5 o ataque do reagente de Nital concentrou nos contornos de grãos que são regiões mais pré-dispostas à corrosão (regiões de maior energia e desordem). O resultado foi uma revelação seletiva que expôs a fase ferrita (fase lamelar) e a fase perlita, caracterizada pela fase não lamelar.

As superfícies dos eletrodos apresentam diferenças estruturais tais fases metalúrgicas distintas, contornos de grãos, inclusões, tensões internas entre outros. Sendo assim, uma vez a superfície do eletrodo em contato com eletrólito corrosivo possibilita a formação de inúmeras micro pilhas galvânicas. As micro pilhas são formadas sobre sítios anódicos onde ocorre as reações de oxidação e os sítios catódicos responsável pelas reações de redução caracterizando o processo corrosivo nos metais.

4.4 - Análises de microscopia óptica da superfície exposta do aço nas diferentes concentrações de ácido acético

4.4.1- Avaliação da superfície na ausência de ácido acético

A FIGURA 4.6 mostra as micrografias obtidas *in situ* com aço AISI 1020 na atmosfera sem a presença de vapor de HAc. Esse experimento foi realizado conforme detalhado no capítulo experimental, onde não foi utilizado nenhum meio corrosivo e a atmosfera foi controlada através de purga de gás nitrogênio e na presença de sílica gel, com o objetivo de ser o branco dos experimentos.

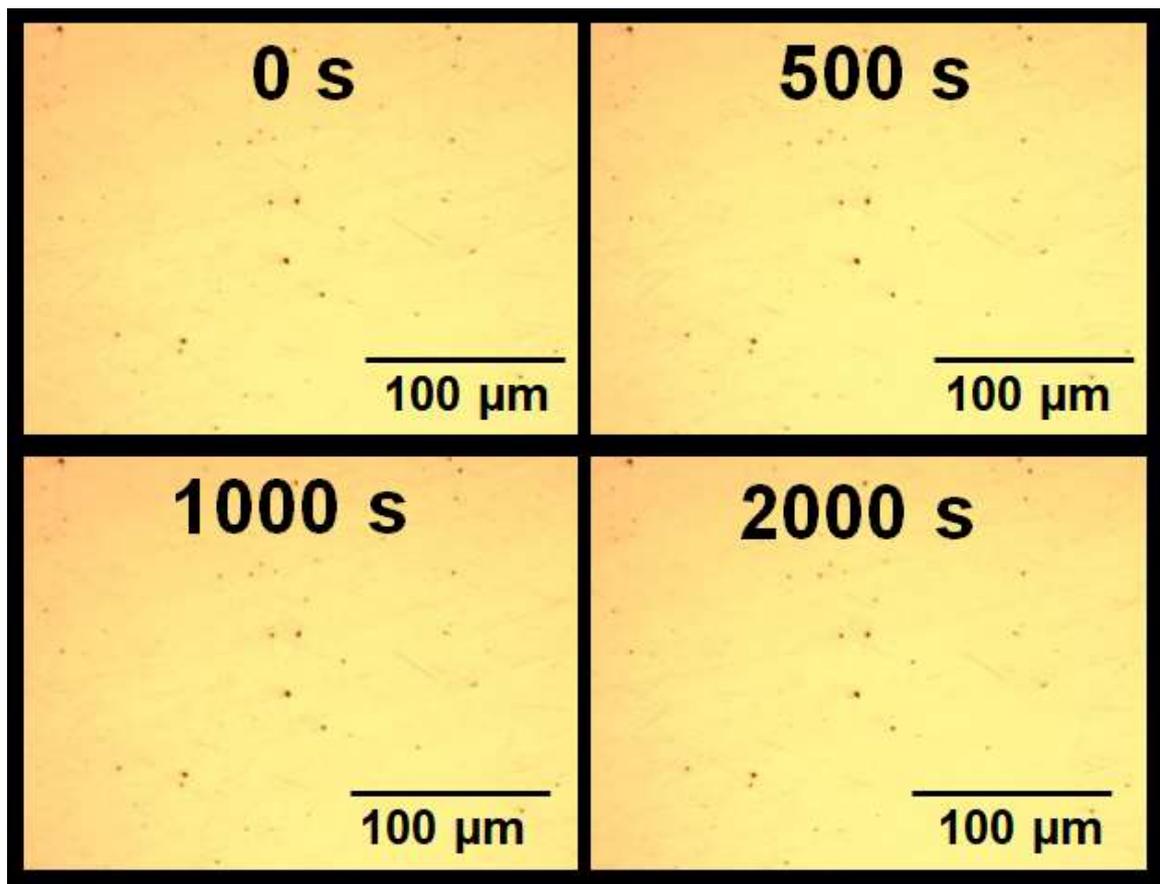


FIGURA 4.6 - Micrografias ópticas *in situ* da superfície do aço AISI 1020 sem a presença de HAc, em diferentes tempos.

A umidade foi controlada durante todo o tempo do experimento e ficou em 4,5 %, isto é, no limite do termohigrômetro utilizado. Nessas condições experimentais, como era esperado, não houve nenhuma alteração nas imagens o que mostra a ausência de produtos corrosivos.

4.4.2- Avaliação da superfície na presença de 1,0 % (V/ V) de ácido acético

Para as demais sequências de imagens os experimentos foram realizados em presença de atmosfera corrosiva. Entretanto, é necessário considerar as diferenças entre as concentrações de ácido na solução precursora, na atmosfera do interior da célula eletroquímica e no filme de eletrólito condensado na superfície do eletrodo [111]. Tem-se ainda que é importante saber a quantidade de água presente em cada região. Esse é um ponto crítico deste trabalho, porque determinar a concentração de ácido acético e a porcentagem de água em cada um destes locais não é trivial.

Como foi detalhado no capítulo experimental, logo após a adição da solução ácida a célula é totalmente vedada e assim iniciam-se os testes. Assim, foi considerado que no início, a atmosfera é composta apenas por gás nitrogênio proveniente da purga realizada antes de cada experimento. Após a adição de solução de HAc no interior da célula, sendo o HAc um composto volátil, rapidamente há a evaporação do ácido tornando a atmosfera no interior da célula uma atmosfera corrosiva. O que se pode inferir é que a concentração das soluções adicionadas na região externa do O-ring são aquelas dadas na TABELA 3.1, assim como a concentração das espécies H_{aq}^+ e a porcentagem em

massa de água. A concentração na fase vapor pode ser estimada a partir do diagrama líquido-vapor da mistura binária água-ácido acético.

Othmer *et al* apresentaram um diagrama líquido-vapor da mistura binária água-ácido acético em diferentes pressões. Nestes diagramas é dada a fração mássica da água na fase vapor em função da fração mássica da água na fase líquida [112]. Por estes diagramas pode-se dizer que para as soluções utilizadas neste estudo de 1,0%, 50,0 % e 100% (V/ V) de HAc, tem-se na fase vapor 1,0 %, 40,0% e 100% (m/ m) de HAc. Destaca-se ainda que após o término do experimento foi verificado que toda a solução adicionada na célula eletroquímica evaporou sendo que parte do vapor formado condensou na superfície do eletrodo formando o eletrólito.

Por outro lado, a quantidade de HAc e água condensada na superfície já é um parâmetro mais difícil de se medir e sabemos que este é importante na avaliação do processo de corrosão. Entretanto, dada a escassez de trabalhos na literatura com a abordagem proposta nesta tese, optamos por fazer as análises considerando a concentração na superfície igual à da fase vapor, Talvez esta não seja a concentração real, mas acreditamos que a mesma seria bastante similar e pode ser usada numa primeira análise do processo de corrosão.

As micrografias da FIGURA 4.7 mostram a corrosão da superfície do eletrodo de aço AISI 1020 em atmosfera constituída a partir de uma solução de 1,0 % de HAc. Nos primeiros minutos do experimento já é possível observar a formação de uma corrosão localizada caracterizada pela formação de pites na superfície do eletrodo.

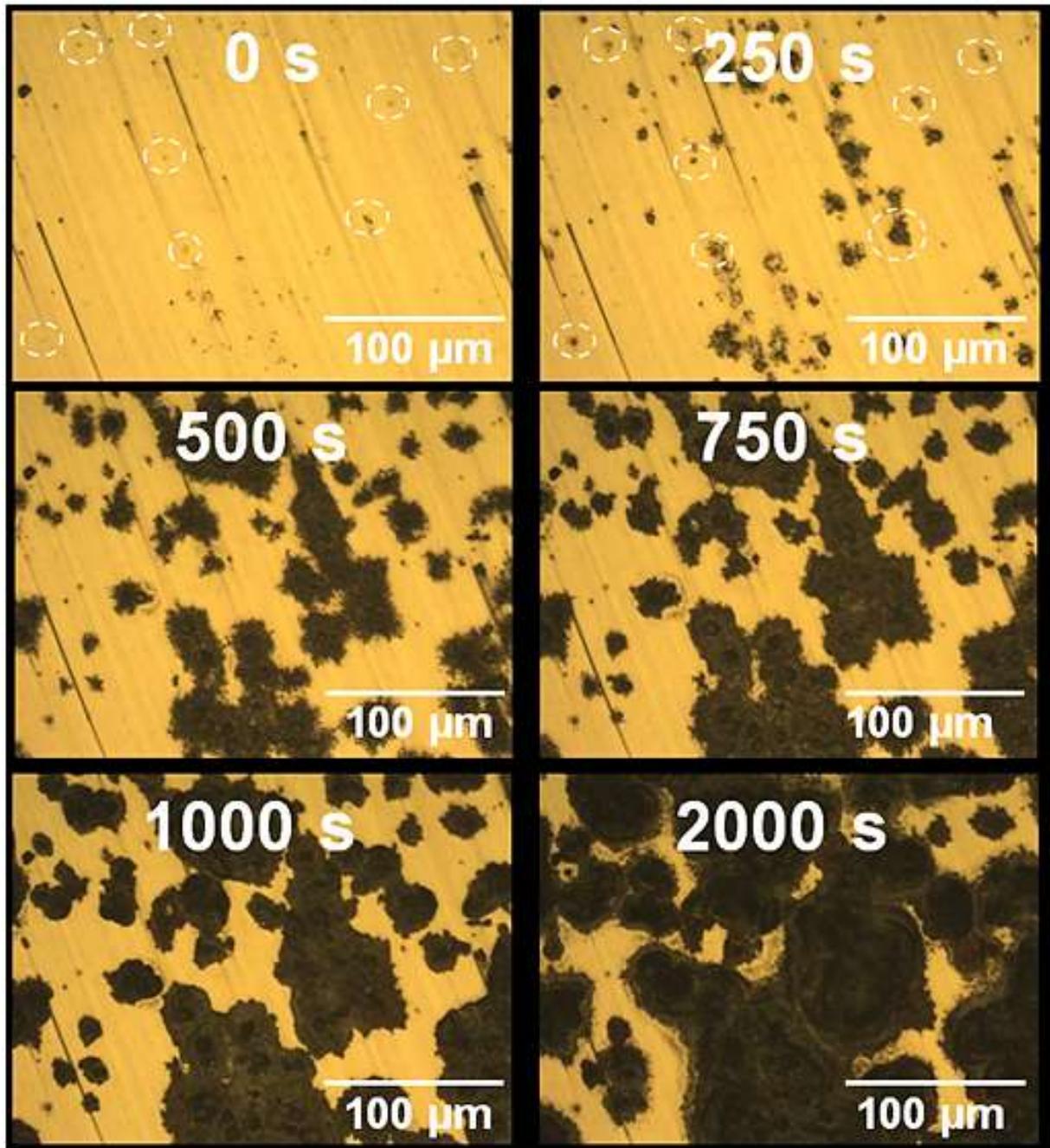


FIGURA 4.7 - Micrografias ópticas *in situ* da superfície do aço AISI 1020 em atmosfera de HAc 1,0 % (V/ V) em diferentes tempos de exposição.

Na imagem inicial é possível notar os pontos escuros que são referentes às inclusões e alguns riscos devido ao processo de polimento. Em determinados pontos de inclusão é possível observar a iniciação e evolução de

corrosão por pites (áreas com um círculo branco na imagem inicial). O processo de corrosão é rápido, a partir de 500 s não é possível distinguir a diferença entre o produto de corrosão formado e o surgimento de novos pites ou mesmo o aumento do tamanho dos pites já presentes na superfície do eletrodo. O processo de corrosão evolui até que em 2000 s 88,1% da superfície do eletrodo está recoberta por pites e produtos de corrosão. Para realizar um estudo mais detalhado da evolução dos pites foi realizado a binarização das micrografias em diferentes tempos até o máximo de 500 s no software do *Image J* e o resultado é apresentado na FIGURA 4.8.

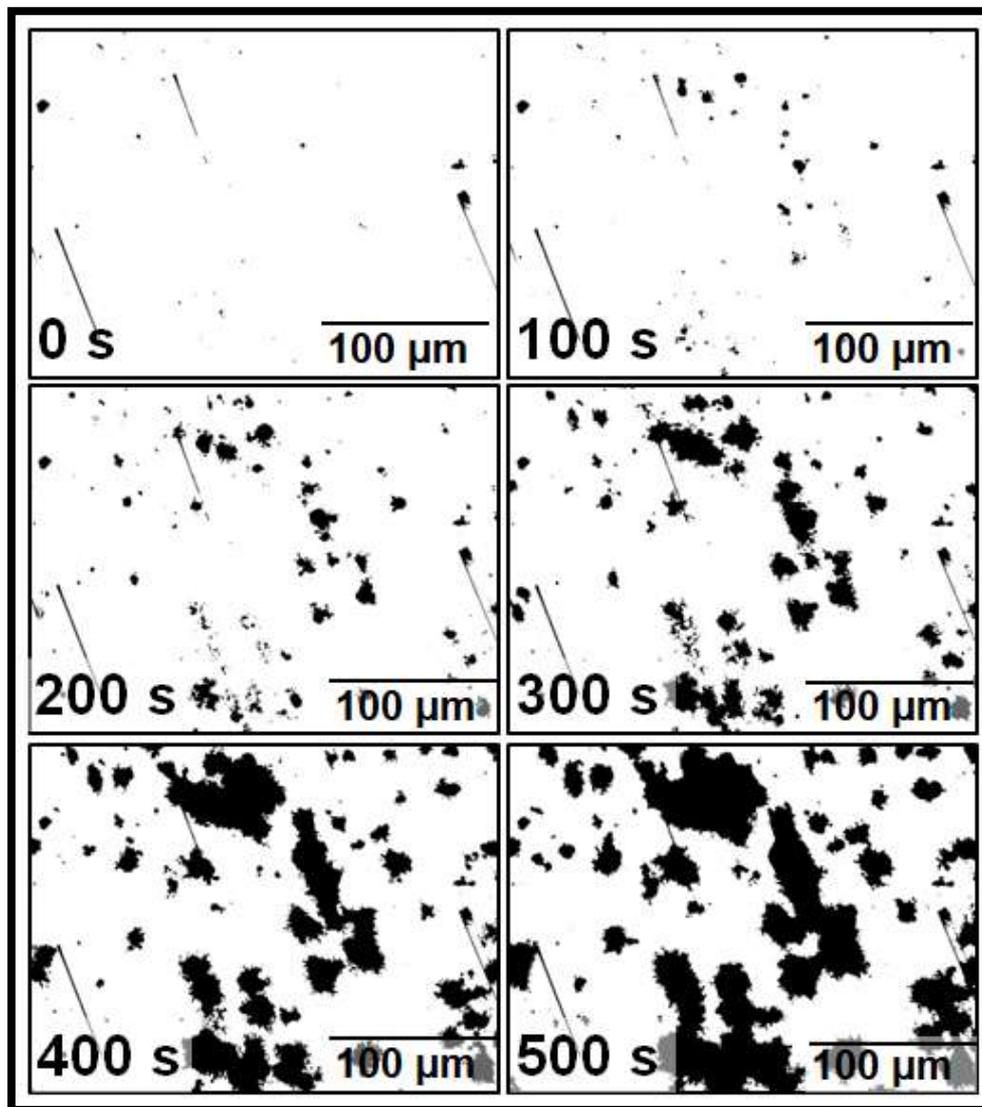


FIGURA 4.8 - Micrografias óptica in situ binarizadas da superfície do aço AISI 1020 em atmosfera de HAc 1,0 % (V/ V) em diferentes tempos de exposição.

Na micrografia inicial binarizada da FIGURA 4.8 é possível observar com maiores detalhes os riscos provenientes do processo de polimento e os pontos pretos na superfície do eletrodo referentes às inclusões presentes no aço AISI 1020. As imagens foram tratadas com o objetivo de se estudar a evolução do número de pites e a fração de área corroída em função do tempo de corrosão e o resultado é apresentado na FIGURA 4.9.

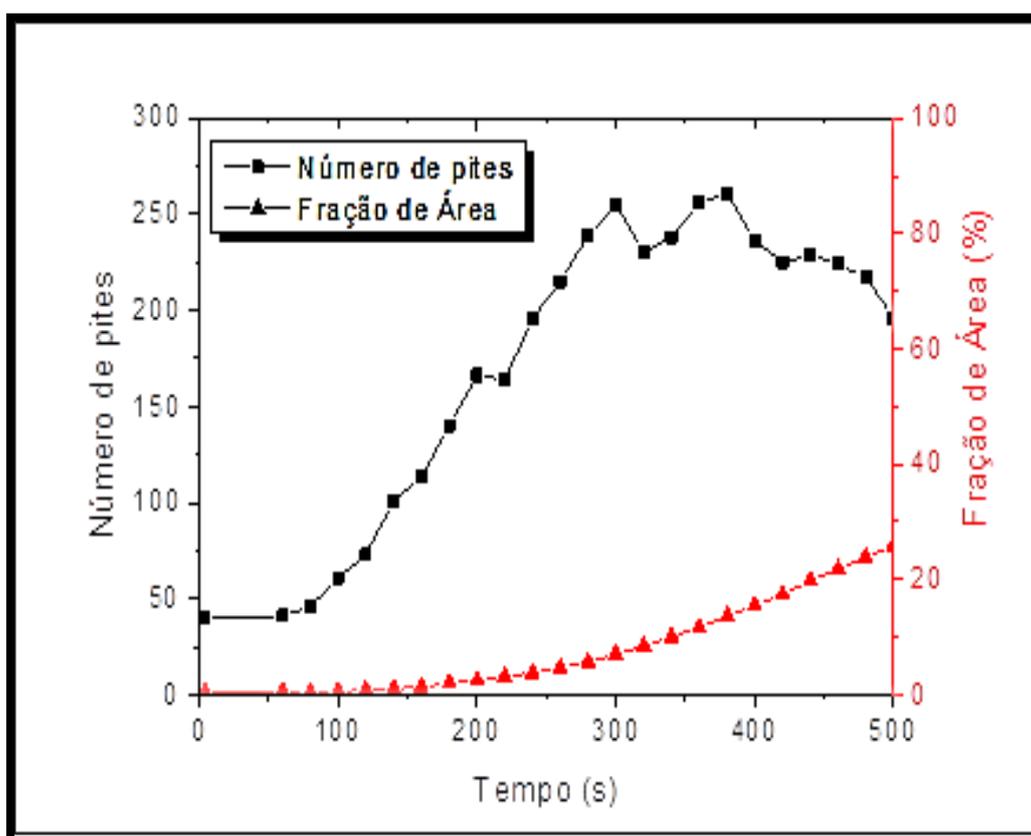


FIGURA 4.9 - Número de pites e fração de área corroída da superfície do aço AISI 1020 em função do tempo de exposição em atmosfera de HAc 1,0 %, (V/V).

Inicialmente o gráfico da FIGURA 4.9 mostra um total de 40 pontos de inclusões presente na superfície do eletrodo. O crescimento de pites acontece de forma aleatória e lentamente até os primeiros 80 s (46 pites), após tem-se um crescimento abrupto do número de pites até 300 s com cerca de 250 pites. Após esse tempo, com o aumento do diâmetro superficial, os pites próximos começam a coalescer e, apesar do surgimento de novos pites, o número de pites cai para 196 no final de 500 s. Concomitante com o número de pites é possível avaliar a evolução da fração de área corroída em função do tempo. A área corroída está abaixo dos 2,0 % até os primeiros 100 s de experimento indicando apenas o surgimento de novos pites. Após esse período de tempo há um aumento do diâmetro dos pites juntamente com um aumento na fração de área superficial corroída. Em 500 s de experimento a área corroída corresponde a 25,9 % de toda a superfície do eletrodo.

Para obter informações sobre a composição química do produto de corrosão formado foi realizada uma análise de infravermelho (FTIR) em uma amostra do produto de corrosão. Foi utilizado um eletrodo discutido no item 3.3.2 e a metodologia apresentada no item 3.10. A FIGURA 4.10 mostra o espectro de infravermelho obtido entre 400 a 2000 cm^{-1} de uma amostra de aço AISI 1020 exposta em atmosfera formada a partir de uma solução de HAc 1,0 % por 2000 s.

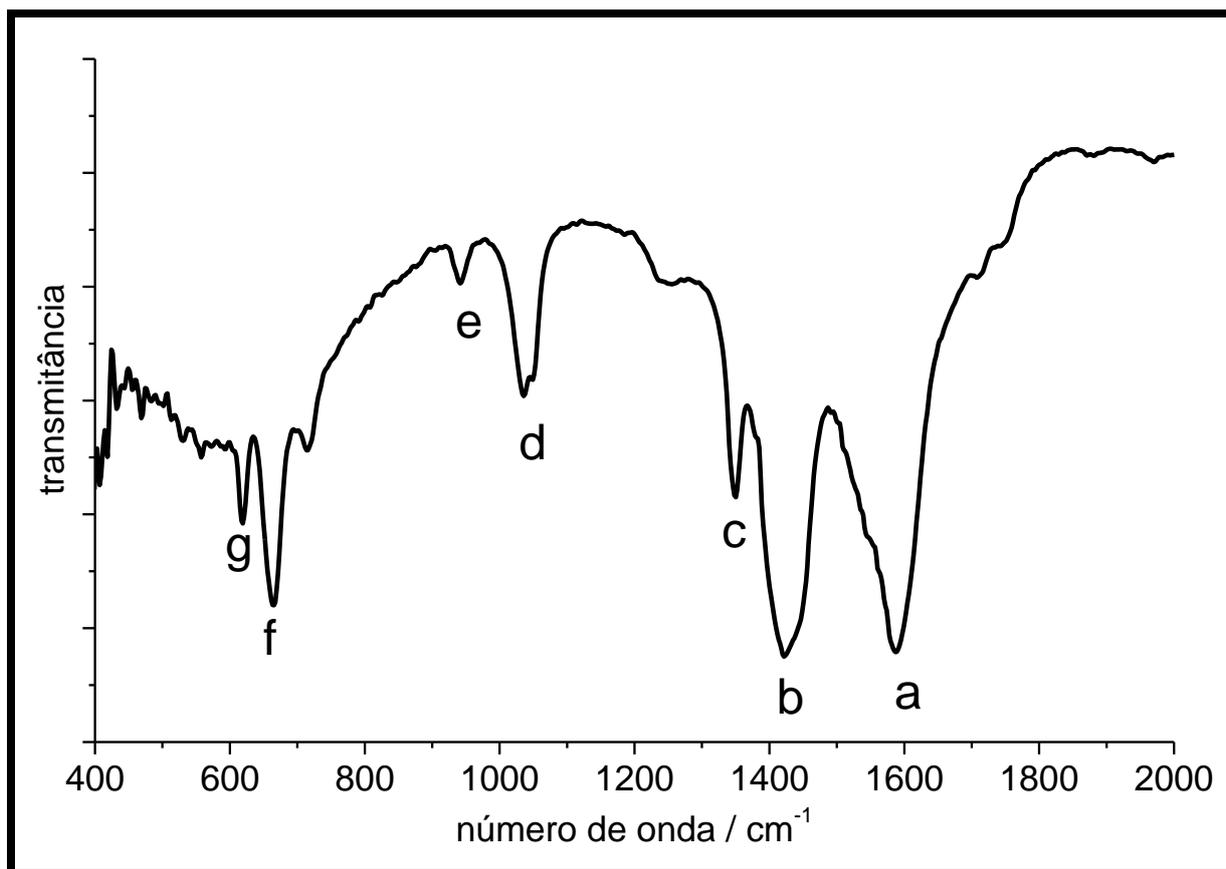


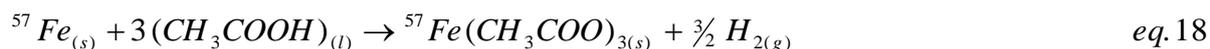
FIGURA 4.10 - Infravermelho do produto de corrosão, aço 1020 em meio de vapor de HAc 1,0 % (V/ V), 2000 s.

As bandas obtidas do FTIR na FIGURA 4.10 mostram que o produto de corrosão é formado de um composto de acetato de ferro. A TABELA 4.2 mostra os valores referentes ao número de onda obtido no experimento e uma comparação com valores encontrados na literatura [103].

TABELA 4.2 - Valores das bandas de FTIR obtidas do produto de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em atmosfera de HAc 1,0 % (V/ V) em 2000 s [103].

Banda	Número de Onda / cm ⁻¹		Grupo Funcional	Definição
	Obtidos	Literatura		
a	1587	1583	COO ⁻	(v _{as}) estiramento assimétrico
b	1421	1431	COO ⁻	(v _s) estiramento simétrico
c	1350	1342	CH ₃	(δ) deformação
d	1036	1033	CH ₃	(ρ) "rocking" - Deformação angular
e	941	945	C-C	(v _{c-c}) estiramento
f	644	664	OCO	(δ) deformação
g	618	615	COO	π _(COO)

Esses valores concordam com o que foi apresentado por SOUZA *et al.* [113] onde os autores estudaram a síntese, liofilização e a caracterização do acetado de ferro a partir da metodologia proposta por Nandi, utilizando um isótopo de ⁵⁷Fe e em meio de solução de ácido acético glacial. Os autores verificaram através de análise termogravimétrica que o composto formado não se tratava de acetato de ferro anidro, mas sim de composto hidratado. A literatura relata que a formação do composto hidratado se deve a umidade do ar presente durante o preparo da amostra. A Equação 18 mostra a formação de acetato de ferro anidro e a Equação 19 a reação de formação do complexo de acetado ferro hidratado.



O eletrólito condensado na superfície do eletrodo de aço é composto por uma solução aquosa de HAc e não mostrou as bandas referentes ao acetato livre (próximas a 978, 1412 cm^{-1}), o que seria esperado dada a baixa concentração de acetato livre devido ao baixo grau de ionização, ver Tabela 3.1.

Considerando os resultados acima, onde o filme de eletrólito condensado no eletrodo é formado por uma solução mais diluída de HAc, com presença de HAc e do próton, o mecanismo proposto para este processo corrosivo pode ser o de redução direta, onde a redução do próton tanto quanto a redução do HAc ocorrem simultaneamente na superfície do eletrodo e ambas as reações possuem um papel importante no processo de corrosão. Provalmente a iniciação do processo catódico é devido a redução do próton e liberação de $\text{H}_{2(g)}$ o que leva à oxidação do ferro formando Fe^{2+} ou Fe^{3+} que se combina com acetato e produz acetato de ferro. Isto desloca o equilíbrio de HAc e mais próton é gerado, alimentando a reação catódica e assim o processo vai sendo acelerado com o passar do tempo e uma grande quantidade de produto de corrosão é formada, como se observa nas imagens de microscopia. Foi realizada uma caracterização *ex situ* através de microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de se obter uma análise morfológica do produto de corrosão. A FIGURA 4.11 apresenta o produto de corrosão formado na superfície do eletrodo após 2000 s em uma atmosfera constituída a partir de uma solução de HAc 1,0 %.

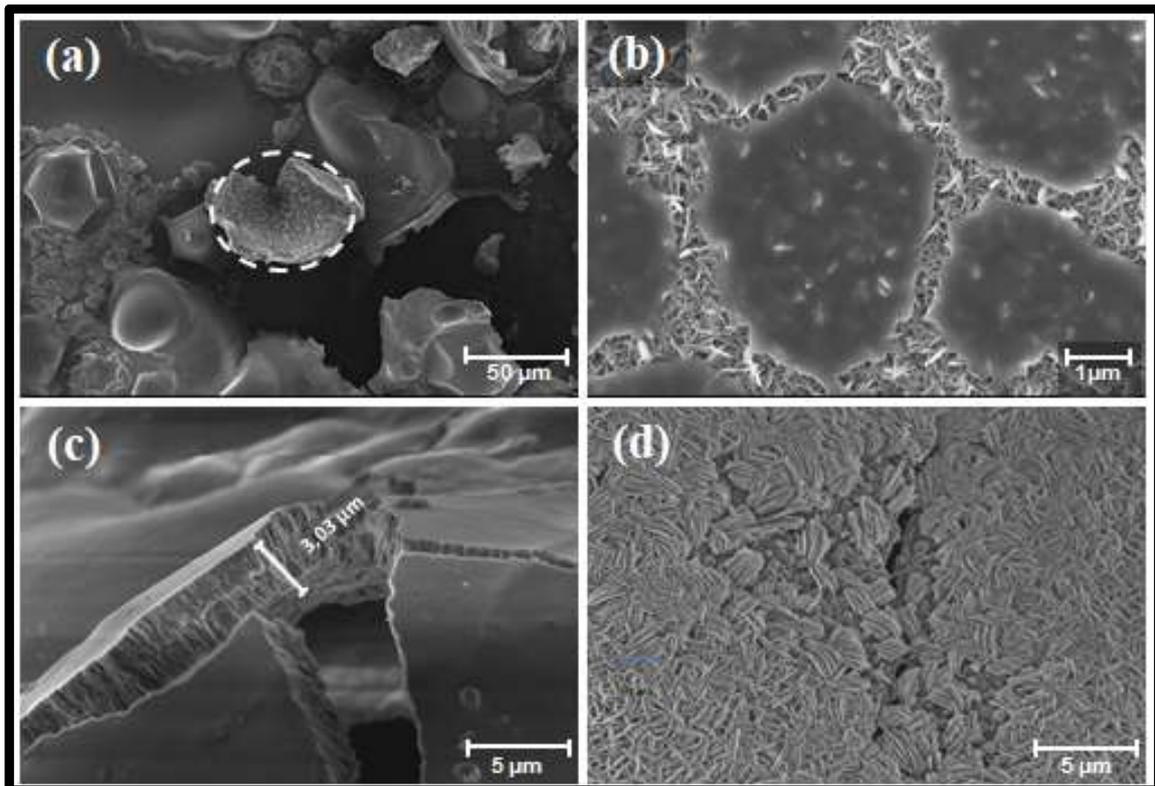


FIGURA 4.11 - MEV do produto de corrosão formado sobre o aço AISI 1020 em uma atmosfera de HAc 1,0 % (V/ V) após 2000 s de exposição.

Na FIGURA 4.11 é possível observar regiões com diferentes morfologias do produto de corrosão. A FIGURA 4.11a mostra regiões formadas por grandes placas do produto de corrosão. A FIGURA 4.11b é uma região ampliada da região demarcada da figura anterior. Nesta figura é possível observar a formação de pequenos grãos de morfologia acicular e sobre essas estruturas a formação de novas placas. A FIGURA 4.11c mostra outra região, onde o produto de corrosão despreendeu-se da superfície do eletrodo, onde mediu-se a espessura do filme formado que foi de aproximadamente 3 μm , o que daria uma velocidade de formação de filme de 5 $\mu\text{m}/\text{h}$. A FIGURA 4.11d mostra com mais detalhes o produto de corrosão onde é possível notar que, mesmo com a formação de placas, o produto formado é poroso o que facilita que o eletrólito permeie até a superfície do eletrodo mantendo o processo corrosivo.

4.4.3- Avaliação da superfície na presença de 50,0 % (V/ V) de ácido acético

A próxima sequência de micrografias, a FIGURA 4.12 mostra o processo corrosivo na superfície do eletrodo de aço AISI 1020 exposto em atmosfera com vapor corrosivo constituída a partir de uma solução de 50,0 % de HAc por um período total de 2000 s.

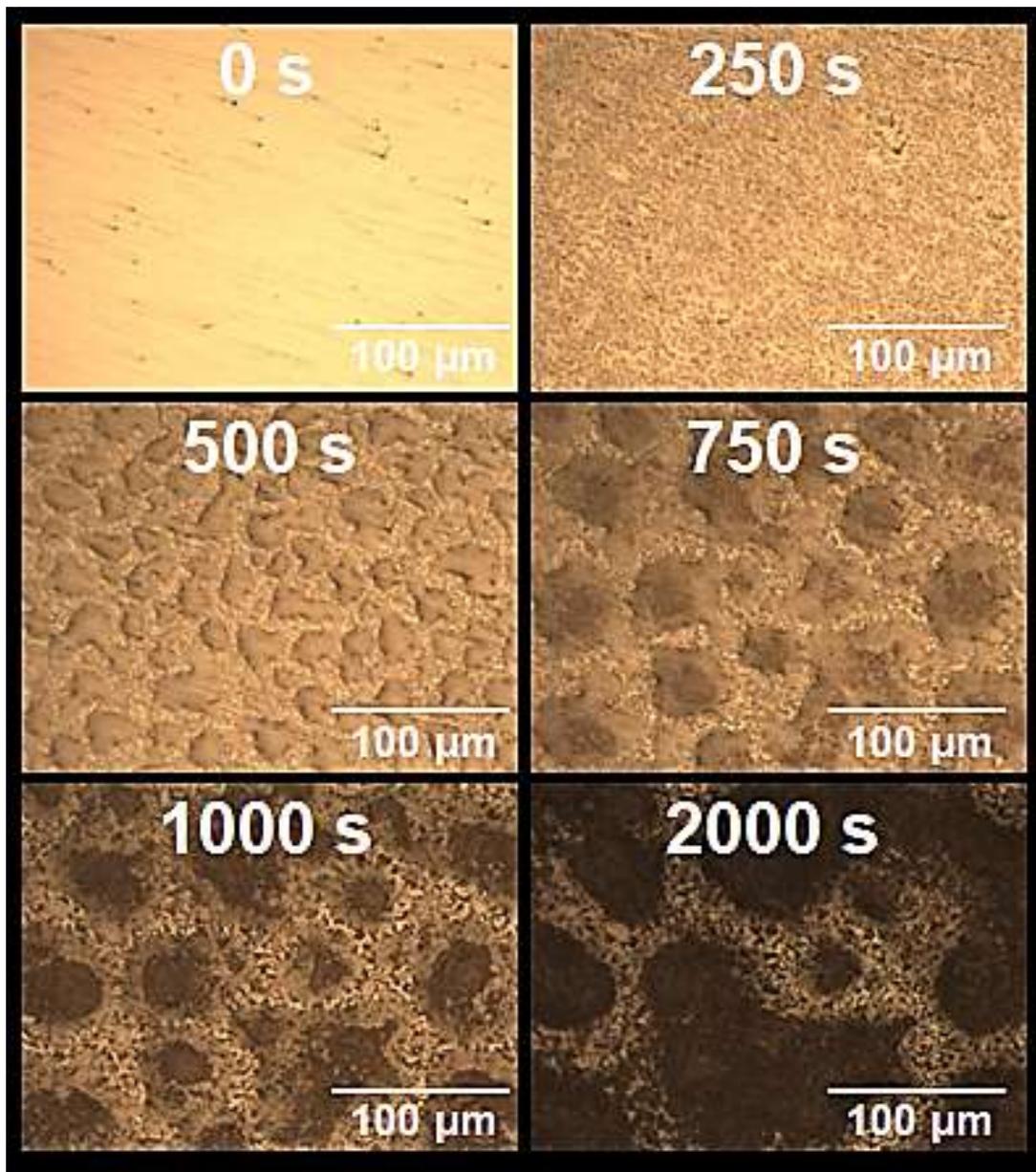


FIGURA 4.12 - Micrografias ópticas *in situ* da superfície do aço AISI 1020 em atmosfera de HAc 50,0 % (V/ V) e diferentes tempos de exposição, 2000 s.

A utilização de uma solução precursora de concentração de ácido superior comparado ao experimento anterior resultou em um processo de corrosão distinto. Logo em 250 s já há um escurecimento de toda a superfície do eletrodo indicando a formação de um filme e também que houve condensação do vapor na superfície. No tempo de 500 s o vapor condensado na superfície se aglomera em gotículas de solução. Em 750 s estas gotículas aumentam de volume devido à coalescência das mesmas e claramente se observa que o interior das mesmas vai ficando mais escuro, indicando que o processo anódico ocorre no interior da gota e o catódico na parte externa. Em 2000 s a região escura aumenta, mas ainda se vê contornos claros de área não atacada, referente a área catódica da reação. Estas diferentes regiões anódica e catódica é característico da formação de pilhas galvânicas na superfície do eletrodo e que podem ocorrer devido aos grãos observados na microestrutura. A FIGURA 4.13 mostra uma ampliação da imagem em 250 s, onde é possível observar com um pouco mais de detalhes pequenas regiões com eletrólito provenientes da condensação do vapor de HAc.

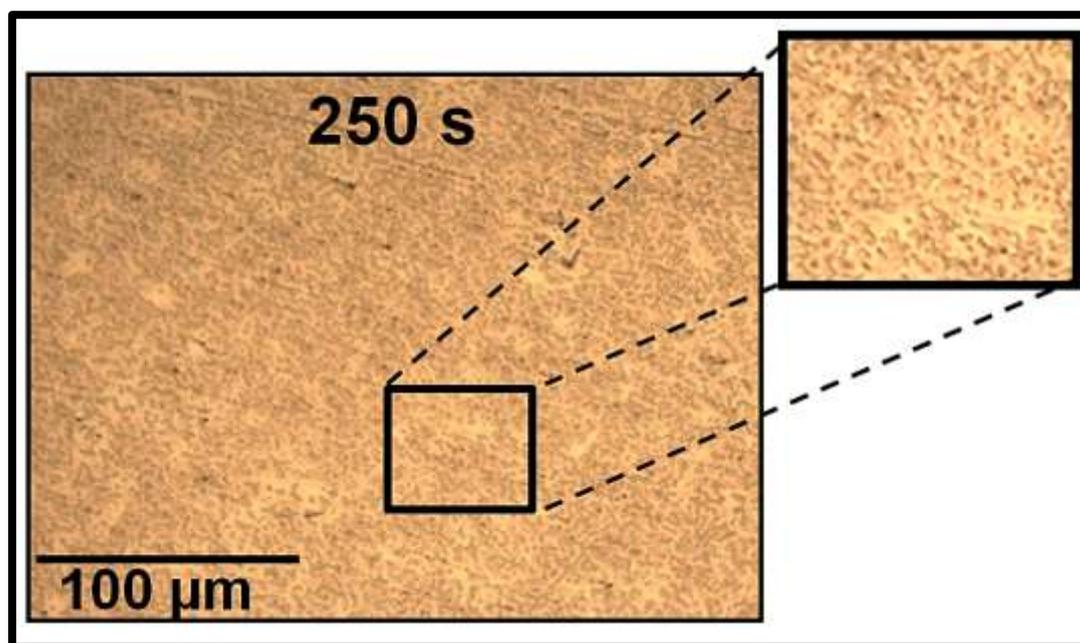


FIGURA 4.13 – Destaque da micrografia óptica in situ da superfície do aço AISI 1020 durante o RE, em atmosfera de HAc 50,0 % (V/V), tempo de 250 s.

Foi realizado o espectro de FTIR sobre uma amostra do produto de corrosão, o eletrodo utilizado foi o mesmo discutido no item 3.3.2 e a metodologia apresentado no item 3.10. A FIGURA 4.14 mostra o espectro de infravermelho obtido entre 400 a 2000 cm^{-1} em uma amostra de aço AISI 1020 exposta em atmosfera formada a partir de uma solução de HAc 50,0 % por 2000s.

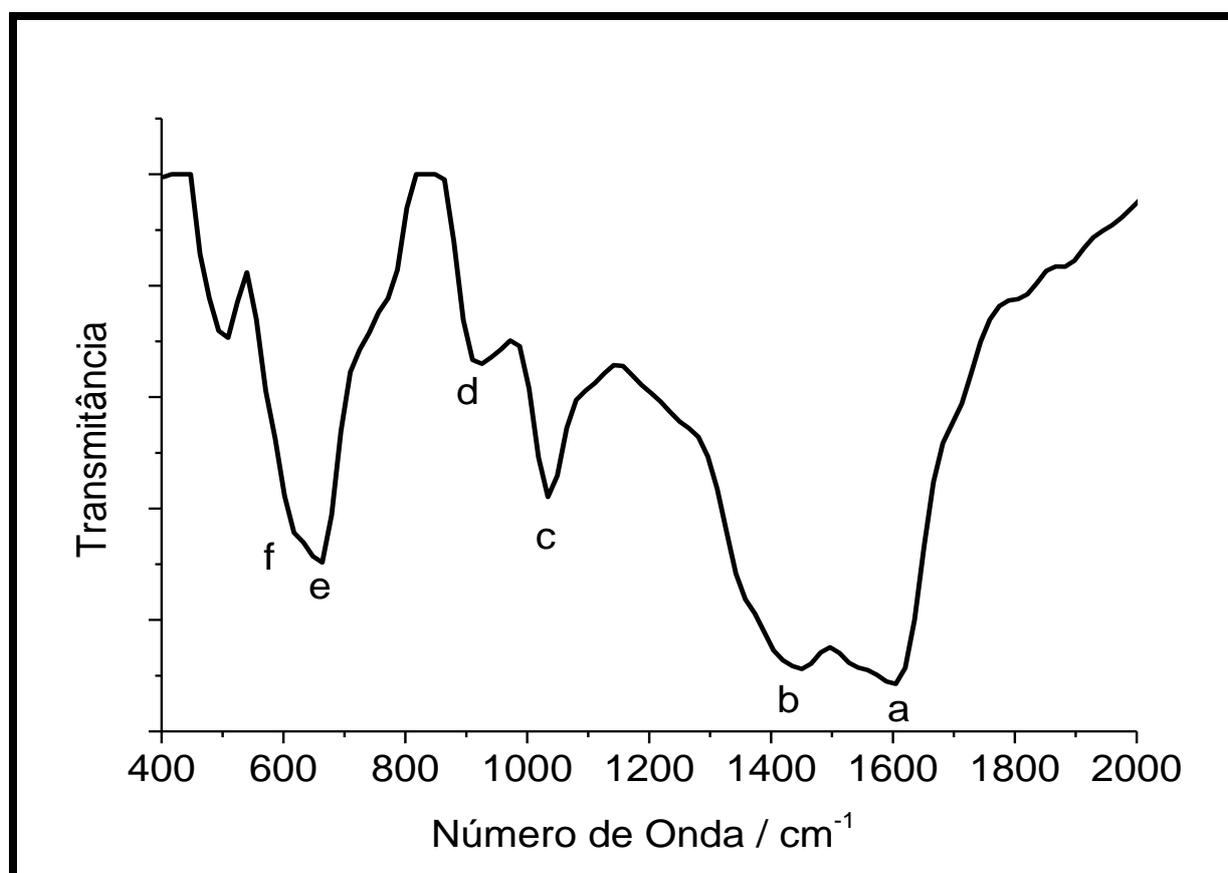


FIGURA 4.14 - Infravermelho do produto de corrosão do aço 1020 em meio de HAc 50,0 % (V/ V), 2000 s de exposição

Através da análise das bandas obtidas do FTIR, os valores apresentados estão muito próximos aos valores obtidos no experimento anterior. Entretanto, observou-se algumas sobreposições principalmente em regiões onde

as bandas estão mais largas entre 1600 e 1450 cm^{-1} . A TABELA 4.3 mostra os valores referentes aos números de onda obtidos no experimento e uma comparação com valores encontrados na referência literatura [103].

TABELA 4.3 - Valores das bandas de FTIR obtidas do produto de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em atmosfera de HAc 50,0 % (V/ V), 2000 s [103].

Banda	Número de Onda / cm^{-1}		Grupo Funcional	Definição
	Obtidos	Literatura		
a	1605	1583	COO^-	(ν_{as}) estiramento assimétrico
b	1449	1431	COO^-	(ν_{s}) estiramento simétrico
c	1033	1033	CH_3	(ρ) "rocking" - Deformação angular
d	925	945	C-C	$(\nu_{\text{c-c}})$ estiramento
e	663	664	OCO	(δ) deformação
f	616	615	COO	$\pi_{(\text{COO})}$

O espectro não mostra a banda referente à deformação do grupo metila (1342 cm^{-1}) que possivelmente foi sobreposta pelas bandas de maior intensidade. As bandas referentes ao acetato livre também não apareceram no espectro. Mesmo utilizando uma solução precursora de maior concentração ácida e as micrografias mostrando um processo de corrosão diferente comparado ao primeiro experimento, à análise das bandas de FTIR sugere a formação de acetato de ferro hidratado (Equação 19).

A composição do eletrólito condensado na superfície do eletrodo, segundo discutido anteriormente é de cerca de 60% (m/m) de água. A presença de água leva a uma pequena ionização do HAc e as espécies presentes são o próton e o HAc. Assim, o mecanismo de corrosão proposto para este sistema

pode ser o mesmo do experimento anterior, isto é, o processo corrosivo é decorrente do mecanismo de redução direta.

Foi realizada a caracterização morfológica *ex situ* do produto de corrosão formado através de MEV. A FIGURA 4.15 apresenta as micrografias do produto de corrosão formado na superfície do eletrodo após 2000 s em uma atmosfera constituída a partir de uma solução de HAc 50,0 % (V/V), por 2000 s.

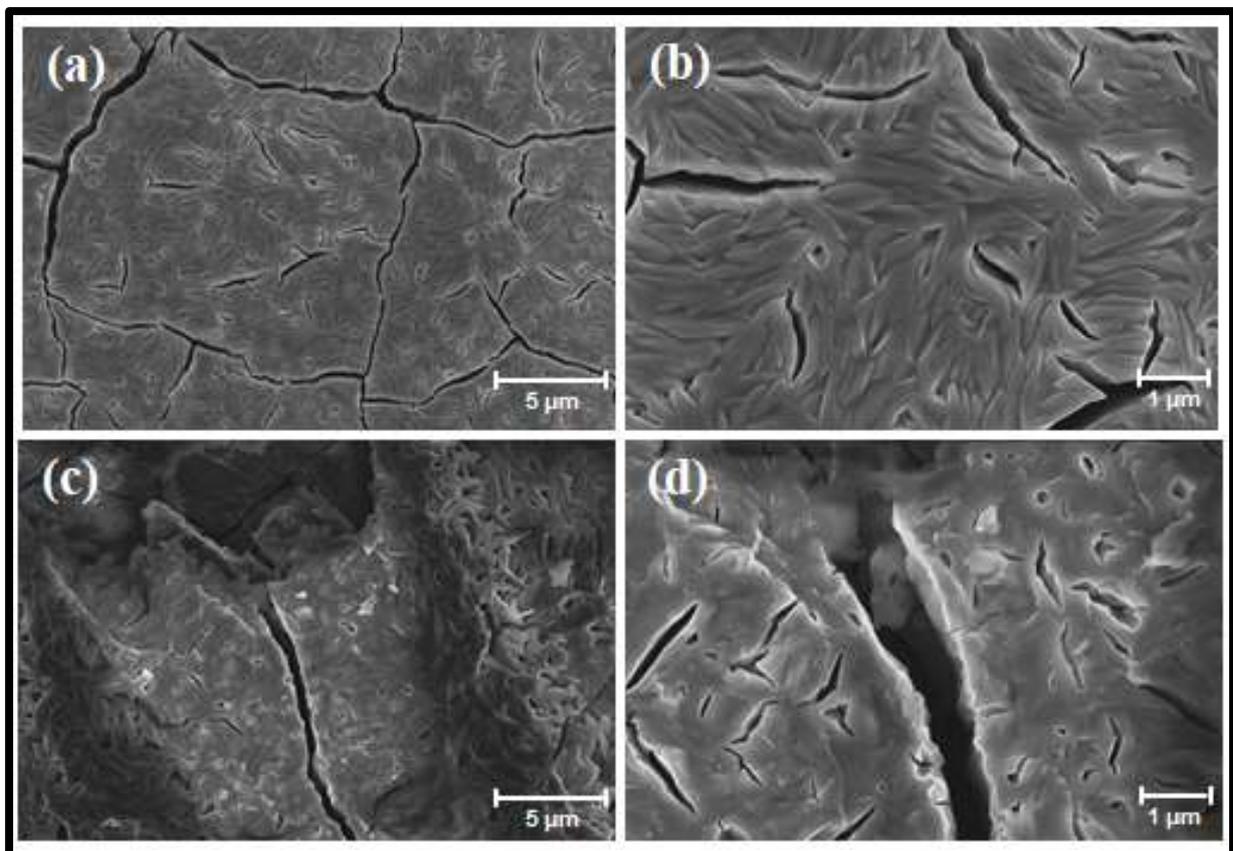


FIGURA 4.15 - MEV do produto de corrosão formado sobre o aço AISI 1020 em uma atmosfera de HAc 50,0 % (V/ V), por 2000 s.

Em todas as ampliações nas imagens da FIGURA 4.15 é possível observar que o produto de corrosão apresentou uma morfologia bastante

compacta. Na FIGURA 4.15b é possível observar que a estrutura é composta por um aglomerado com as mesmas placas observada na FIGURA 4.11, mas os grãos aciculares parecem ter maior tamanho. Outra característica importante do produto de corrosão é a presença de trincas o que possibilita que o eletrólito, chegue à superfície do eletrodo mantendo o processo de corrosão ativo. Neste caso não houve uma região de deslocamento para se medir a espessura, mas na FIGURA 4.15 d, na região de trinca o filme aparenta ser mais fino.

4.4.4- Avaliação da superfície na presença de ácido acético glacial

A próxima sequência de micrografias, FIGURA 4.16, mostra o processo corrosivo na superfície do eletrodo de aço AISI 1020 exposto em atmosfera com vapor corrosivo constituída a partir de HAc glacial, por um período de 2000 s.

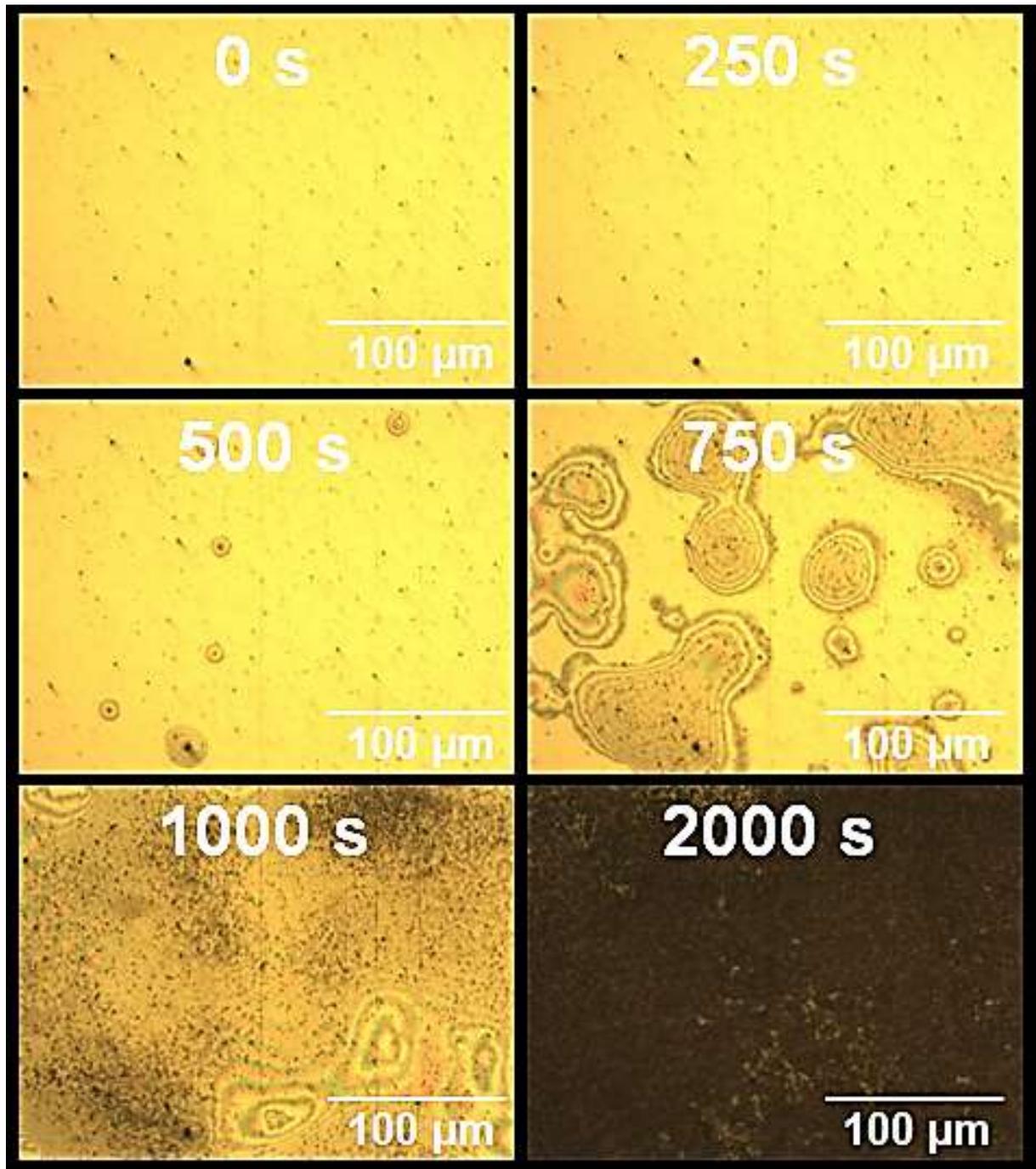


FIGURA 4.16 - Micrografias ópticas *in situ* da superfície do aço AISI 1020 em atmosfera de HAc glacial para diferentes tempos de exposição.

O processo de corrosão para este sistema foi diferente comparado aos realizados anteriormente. Através da análise das micrografias da FIGURA

4.16 os primeiros sinais de condensação de vapor de HAc só aparecem próximo a 500 s depois de iniciado o experimento. Este fato mostra que na ausência de água a condensação na superfície do eletrodo é mais lenta. Neste momento é possível notar que a formação de processos corrosivos ocorre preferencialmente sobre as inclusões, seguido do aparecimento de pequenos halos catódicos que se expandem com o decorrer do experimento. A micrografia referente a 750 s mostra o momento em que os halos catódicos coalescem e também é possível notar a presença de corrosão localizada na região interna dos halos seguido da liberação de produto de corrosão. Após 1000 s de experimento há uma grande quantidade de produto de corrosão na superfície do eletrodo, porém ainda é possível notar algumas regiões onde há os halos catódicos. O processo de corrosão continua até que no fim do experimento a superfície do eletrodo está totalmente recoberta por produtos de corrosão.

Foi realizado o espectro de FTIR sobre uma amostra do produto de corrosão, o eletrodo utilizado foi o mesmo discutido no item 3.3.2 e a metodologia apresentado no item 3.10. A FIGURA 4.17 mostra o espectro de infravermelho obtido entre 400 a 2000 cm^{-1} em uma amostra de aço AISI 1020 exposta em atmosfera formada a partir de uma solução de HAc glacial por 2000 s.

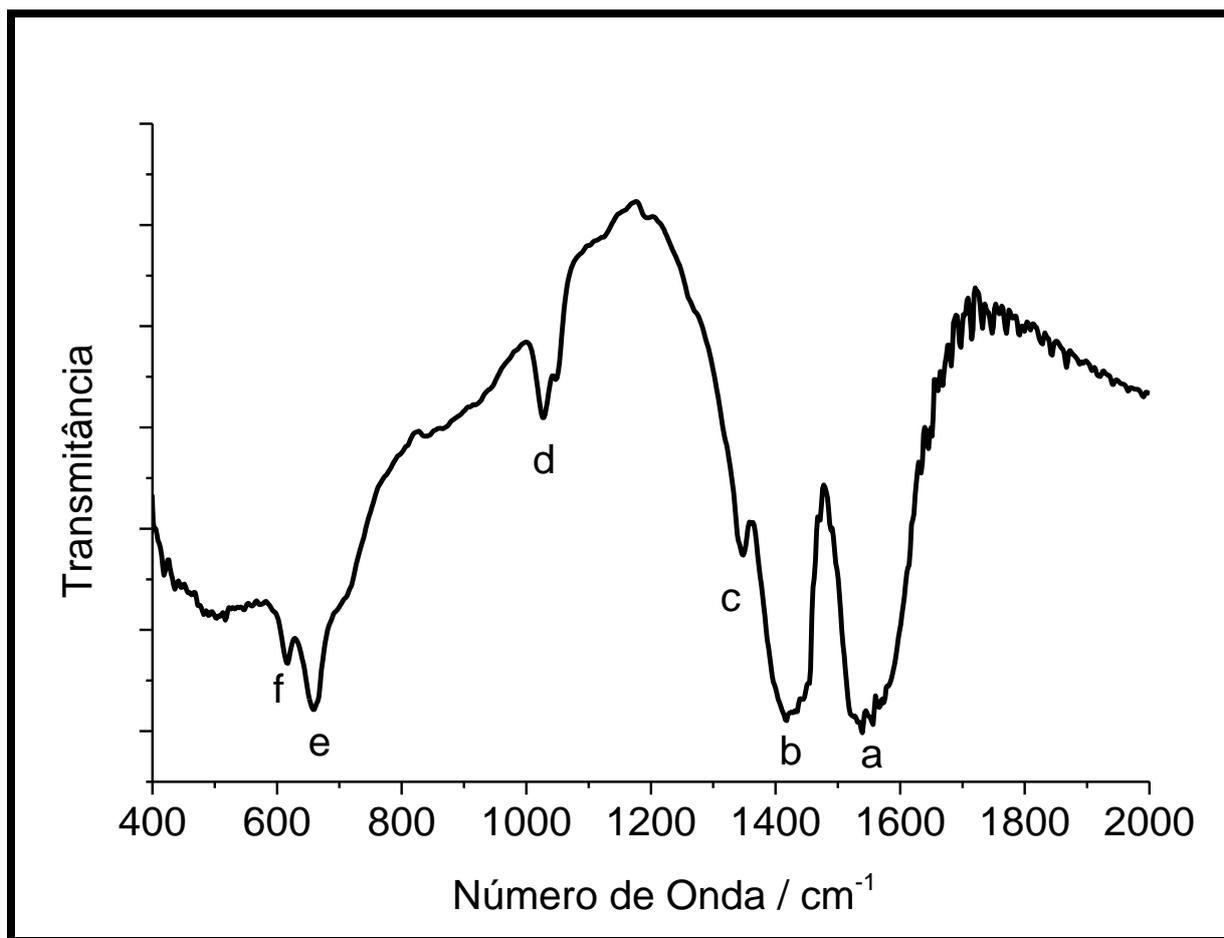


FIGURA 4.17 - Infravermelho do produto de corrosão, aço 1020 em meio de HAc glacial, 2000 s.

Através da análise das bandas obtidas do FTIR na FIGURA 4.17 mostram bandas sobrepostas em torno de 1539 e em 1417 cm^{-1} responsáveis pelo estiramento assimétrico e estiramento simétrico do grupo carboxilato respectivamente. A banda próxima a 945 cm^{-1} referente ao estiramento entre os átomos de carbono não apareceu no gráfico possivelmente devido a sobreposição. A TABELA 4.4 mostra os valores referentes ao número de onda obtido no experimento e uma comparação com valores encontrados na literatura [113].

TABELA 4.4 - Valores das bandas de FTIR obtidas do produto de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em atmosfera de HAc glacial, por 2000s [103].

Banda	Número de Onda / cm^{-1}		Grupo Funcional	Definição
	Obtidos	Literatura		
a	1539	1583	COO^-	(ν_{as}) estiramento assimétrico
b	1417	1431	COO^-	(ν_{s}) estiramento simétrico
c	1348	1342	CH_3	(δ) deformação
d	1025	1033	CH_3	(ρ) "rocking" - Deformação angular
e	658	664	OCO	(δ) deformação
f	616	615	COO	$\pi_{(\text{COO})}$

Os resultados também sugerem a formação do composto de acetato de ferro hidratado, pois mesmo sendo utilizado um ácido glacial há a possibilidade da presença de traços de vapor de água no sistema. A possível origem de uma pequena quantidade de vapor de água no sistema é no momento de retirada da purga de gás nitrogênio e introduzir o HAc na célula eletroquímica. Entretanto, o mecanismo proposto para este processo corrosivo está relacionado com o mecanismo de efeito tampão uma vez na ausência de água não haveria ionização e em atmosfera com baixa umidade o papel do HAc fica apenas como doador de prótons no processo de corrosão mantendo a superfície tamponada.

A análise morfológica *ex situ* através de do produto de corrosão formado neste experimento é apresentada na FIGURA 4.18.

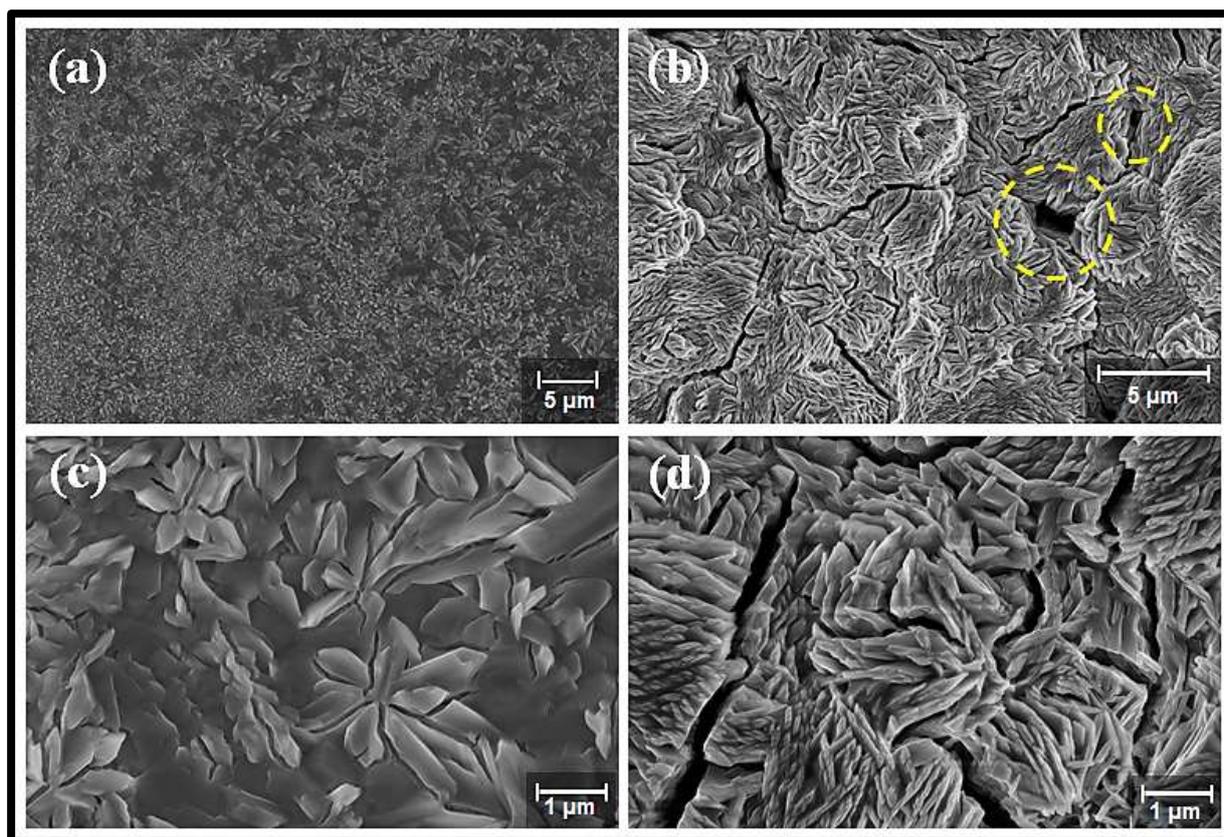


FIGURA 4.18 - MEV do produto de corrosão formado sobre o aço AISI 1020 em uma atmosfera de HAc glacial, por 2000 s.

A micrografia da FIGURA 4.18a mostra a superfície do eletrodo recoberta. Na FIGURA 4.18b é uma ampliação onde observa-se que o produto de corrosão possui morfologia semelhante às apresentadas anteriormente. Nesta mesma imagem também é possível notar a presença de trincas. Como foi apresentado nas Equações 18 e 19, na reação de corrosão tem como produto a liberação de gás hidrogênio o que pode estar relacionado com o aparecimento de algumas regiões que se assemelham a buracos (FIGURA 4.18b). A FIGURA 4.18c mostra uma morfologia semelhante ao produto de corrosão da FIGURA 4.15b, na forma de aglomerados. A FIGURA 4.18d apresenta cristais que têm uma forma mais definida semelhante a bastões (morfologia acicular), porém com muitas trincas.

4.5 – Análise de ruído eletroquímico

Nos estudos das oscilações de ECN os experimentos foram realizados no sistema onde o meio atmosférico apresenta as mesmas condições descritas anteriormente para os resultados de microscopia óptica (0, 1,0, 50,0, 100 % (V/ V) de HAc). Também para efeito de comparação, fez-se as medidas com o eletrodo submerso em uma solução 1,0 % (V/ V) de ácido acético. Apesar dos meios corrosivos nos dois tipos de estudos serem muito distintos e, conseqüentemente, os processos de corrosão o experimento foi realizado com o intuito de avaliar as diferenças nos transientes de corrente nas medidas de ECN quando se tem meios corrosivos tão diferentes.

4.5.1 – Técnica de ruído eletroquímico aplicada em meio atmosférico

Comumente os estudos de corrosão utilizando as técnicas eletroquímicas como a de ruído são realizados em meios aquosos, entretanto, o presente estudo foi realizado em atmosfera corrosiva contendo vapor de ácido acético. Em uma condição como essa normalmente o sinal medido é muito baixo e de alta sensibilidade, podendo ser detectada variações que não são provenientes dos processos de corrosão da superfície do aço. Para certificarmos que o sinal observado na medida de ECN era relativo ao processo de corrosão o primeiro teste realizado foi uma medida utilizando o eletrodo de aço dentro da célula eletroquímica sem a adição de solução de HAc. Esse experimento é correspondente às micrografias apresentadas na FIGURA 4.6, onde a célula

eletroquímica continha apenas sílica gel e com purga de nitrogênio seco. Cabe lembrar que para todos os experimentos foram utilizados a gaiola de Faraday e um nobreak senoidal, o que garante o fornecimento de uma tensão e corrente constante para o sistema eletroquímico, assegurando que não há interferência da rede elétrica externa. Dessa maneira, para esse experimento na ausência de atmosfera ácida podemos dizer que o sinal gerado não é proveniente de corrosão, mas devido ao limite de detecção no sistema. Esse resultado seria considerado o branco do sistema ou ruído de fundo.

A FIGURA 4.19a mostra as oscilações de ECN, em um intervalo de 2000 s, para o aço AISI 1020 nessa atmosfera isenta de ácido. É possível observar uma oscilação no sinal de corrente com uma amplitude na ordem de $9,7 \pm 2,2$ pA e durante todo o experimento não há grandes variações nas intensidades dos transientes de corrente. Uma vez sabendo como é o perfil do ruído de fundo, ou o limite de detecção do nosso sistema, é possível fazer uma análise do aço exposto em atmosfera contendo vapor de HAc. A FIGURA 4.19 mostra também uma comparação entre os sinais de ECN para as condições atmosféricas criadas a partir de solução contendo (b) 1,0%, (c) 50,0% e (d) 100% (V/ V) de HAc.

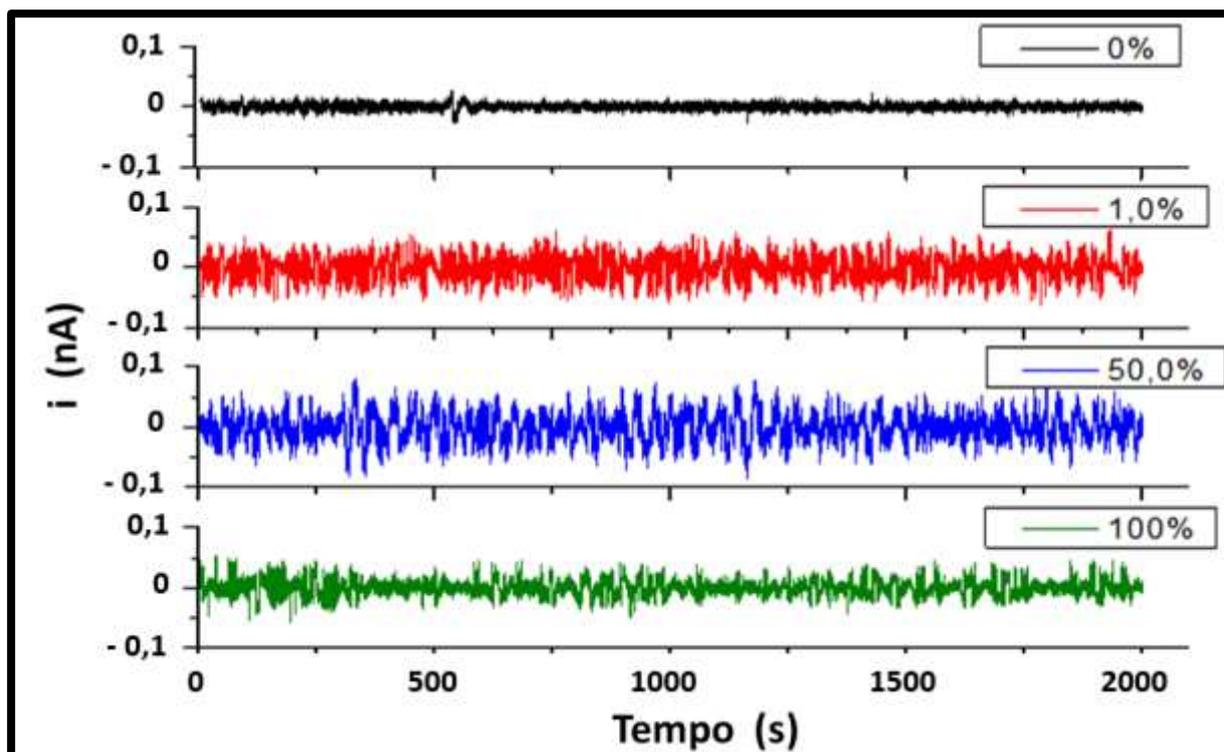


FIGURA 4.19 - Sinal do ruído eletroquímico de corrente para o aço AISI 1020 durante um período de tempo de exposição em diferentes atmosferas, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $f_{(s)} = 12\text{ Hz}$.

A literatura mostra que as formas dos transientes de corrente podem variar com o tipo de metal e com o meio corrosivo envolvido [32, 53, 54]. Lin et al. [54] propõem que o número de transientes está relacionado com o número de inclusões e/ou limites de grãos onde se iniciam os pites. Durante o tempo da medida eletroquímica as amplitudes dos transientes de corrente, para os sistemas contendo 1,0 %, 50,0 %, e 100 % de HAc, foram da ordem de $50,7 \pm 6,3\text{ pA}$, $62,9 \pm 9,1\text{ pA}$ e $56,5 \pm 7,2\text{ pA}$ respectivamente. Esses sistemas, assim como o branco, também não apresentaram grandes variações nas amplitudes dos transientes de corrente no intervalo de 2000 s. Entretanto, na presença de atmosfera corrosiva, as amplitudes dos transientes de corrente são superiores comparado com o experimento realizado sem adição de ácido. Dessa forma é

possível afirmar que a presença do HAc alterou a resposta do sistema, ou seja, o efeito de corrosão é detectável através dessa técnica. Contudo, em se tratando de soluções com concentrações muito distintas, era esperada uma diferença na amplitude de corrente e oscilações com valores mais expressivos entre elas.

Pode-se fazer uma correlação entre as micrografias ópticas e o sinal de ECN para cada condição estudada, como a apresentada por Rios *et al.*, [19] então esta foi a primeira análise a ser realizada neste trabalho.

Na FIGURA 4.7, onde a atmosfera foi constituída a partir de uma solução de 1,0 % de HAc, observou-se a formação de pites na superfície do eletrodo. Segundo alguns resultados da literatura, neste caso é esperado que o sistema apresente variações intensas nas amplitudes das oscilações de ECN [19, 60, 82], mas não foi o que ocorreu em nosso caso, provavelmente por não se tratar de medidas feitas com o eletrodo mergulhado em solução. O mesmo comportamento foi observado para as demais concentrações de 50 e 100% onde, mesmo o processo de corrosão não sendo por pites, mas predominantemente do tipo generalizada, era esperado uma oscilação maior nos valores de corrente com o tempo. Então, apesar de se ter uma oscilação de corrente neste sistema esta não varia significativamente com o tempo e optou-se por se fazer outro tipo de análise.

Uma maneira de interpretar os resultados dos sinais de ECN é através do uso dos cálculos de transformadas discretas de ondaleta (TDO). Os resultados dos cálculos de TDO são apresentados através dos diagramas bidimensionais de energia, em que os valores de energia são representados em função dos valores discretos das frequências e do tempo. A FIGURA 4.20 é uma representação bidimensional do tempo (número de série do ponto de amostragem) e a frequência (nível, escala) para os sistema de HAc 1,0 % e 50,0 % (V/ V) e HAc glacial.

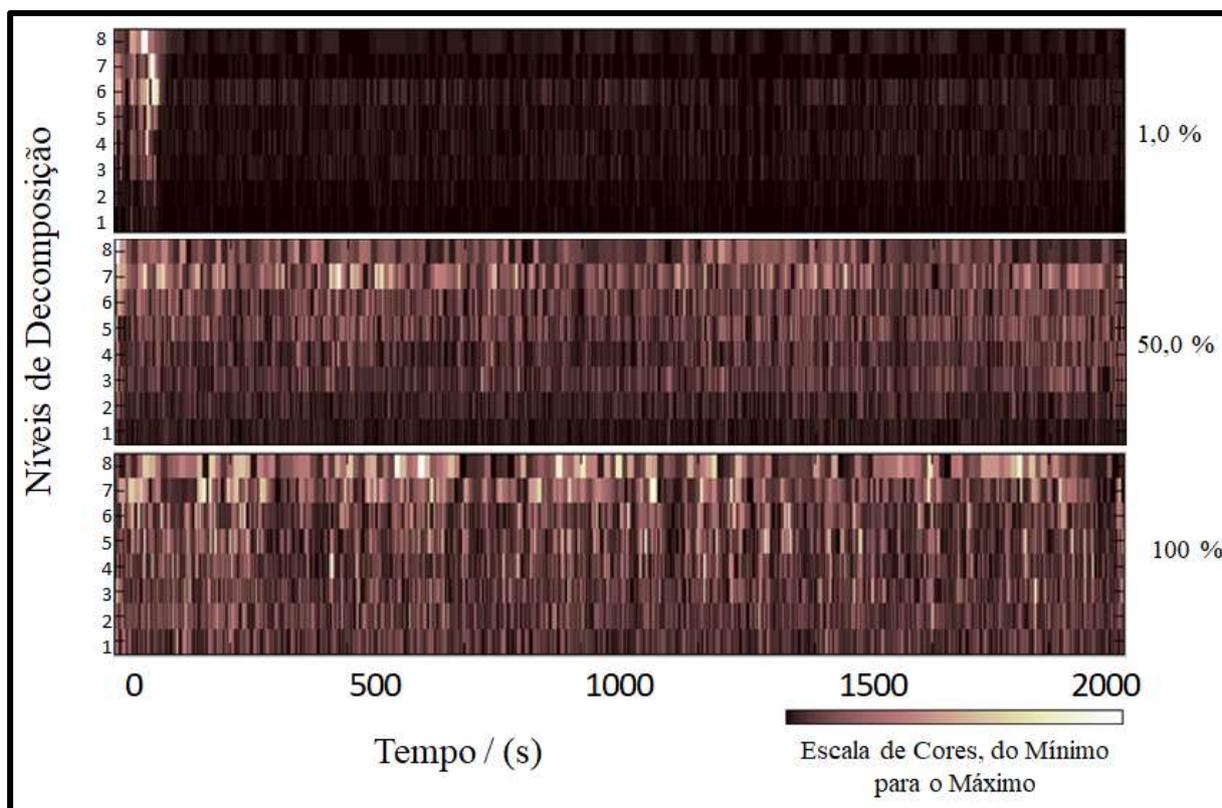


FIGURA 4.20 - Representação bidimensional de TDO em função do tempo para os sinais de corrente de ruído no aço AISI 1020 em meio de HAc 1,0 % e 50,0 % (V/ V) e HAc glacial, $T = 25^{\circ}\text{C}$, 2000 s.

A FIGURA 4.20 mostra um alto número de regiões de cor branca e tons de cinza nos níveis de decomposição d_7 e d_8 durante todo o experimento. O surgimento das cores brancas no diagrama são indicadores de mudanças repentinas na frequência do sistema. As regiões brancas tratam de mudanças para baixas frequências, o que é característico do processo de surgimento ou crescimento de corrosão localizada. No mesmo diagrama, para níveis de alta frequência (d_1 à d_4) os tons de cinza e a cor preta estão presentes em maior quantidade, o que pode indicar a presença de corrosão generalizada. O resultado deste diagrama está de acordo com as micrografias *in situ*, entretanto, devido a

sutileza nas variações energéticas entre os cristais vizinhos a interpretação visual do gráfico pode induzir a interpretações imprecisas. Desse modo, outro tipo de análise foi realizado com os dados de ECN e será apresentada a seguir.

Como foi demonstrado no capítulo de introdução, uma maneira de facilitar o entendimento dos dados apresentados na FIGURA 4.20 é calculando a energia total relativa (E_d^J) de cada nível e fazer um gráfico desta versus os níveis de decomposição (J). Assim cada nível possui um acúmulo de energia relativa que pode estimar a contribuição total em função do tempo. Este procedimento foi realizado para os dados da atmosfera de 1,0 % (V/ V) de HAc e a FIGURA 4.21 mostra os valores de energia distribuídos nos 8 níveis de decomposição.

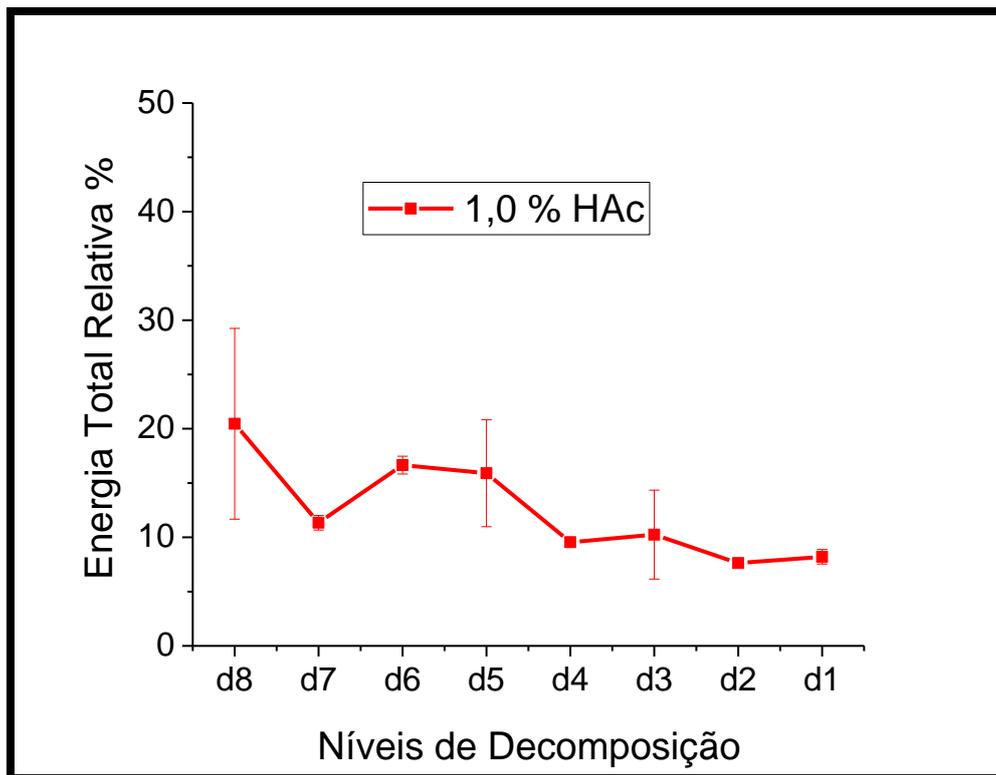


FIGURA 4.21 - Diagrama de energia total relativa para oscilações de ECN para aço AISI 1020 em meio de HAc 1,0 % (V/ V), $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2000 s.

Analisando os resultados de microscopia óptica onde observamos inicialmente a corrosão localizada e no decorrer do tempo à superfície do eletrodo começa a ser recoberta por produto de corrosão, era esperado para o diagrama da FIGURA 4.21 um acúmulo de energia relativa nos níveis d_5 à d_8 , que são característicos para o tipo de corrosão localizada. Entretanto, o diagrama mostra uma tendência equilibrada entre os níveis de energia, apenas os níveis d_1 e d_2 apresentam energia menor que 10,0 % correspondente à energia total. Esses resultados implicariam em um sistema misto entre corrosão localizada e corrosão generalizada no sistema e nas medidas de ECN não houve sensibilidade para detectar estes dois processos separadamente no período de tempo analisado.

Por outro lado, como foi mencionado anteriormente, para a concentração de 1,0 % (V/ V), o processo de corrosão por pite só era visível para tempos menores do que 500 s e após este período a superfície do eletrodo ficava quase que totalmente recoberta por um produto de corrosão escuro. Assim, o fato de utilizar todo o período do experimento para o cálculo fez com que sejam adicionados diferentes efeitos corrosivos em uma única análise o que pode gerar forte influencia no resultado. Em se tratando de um sistema complexo, decidiu-se dividir os dados obtidos em intervalos de tempo menores e assim realizar novamente os cálculos de TDO. A FIGURA 4.22 apresenta os mesmos resultados dos sinais de ECN mostrados anteriormente para a atmosfera com 1,0 % (V/ V) de HAc, porém utilizando apenas os primeiros 1000 s de experimento e ampliados na escala de tempo.

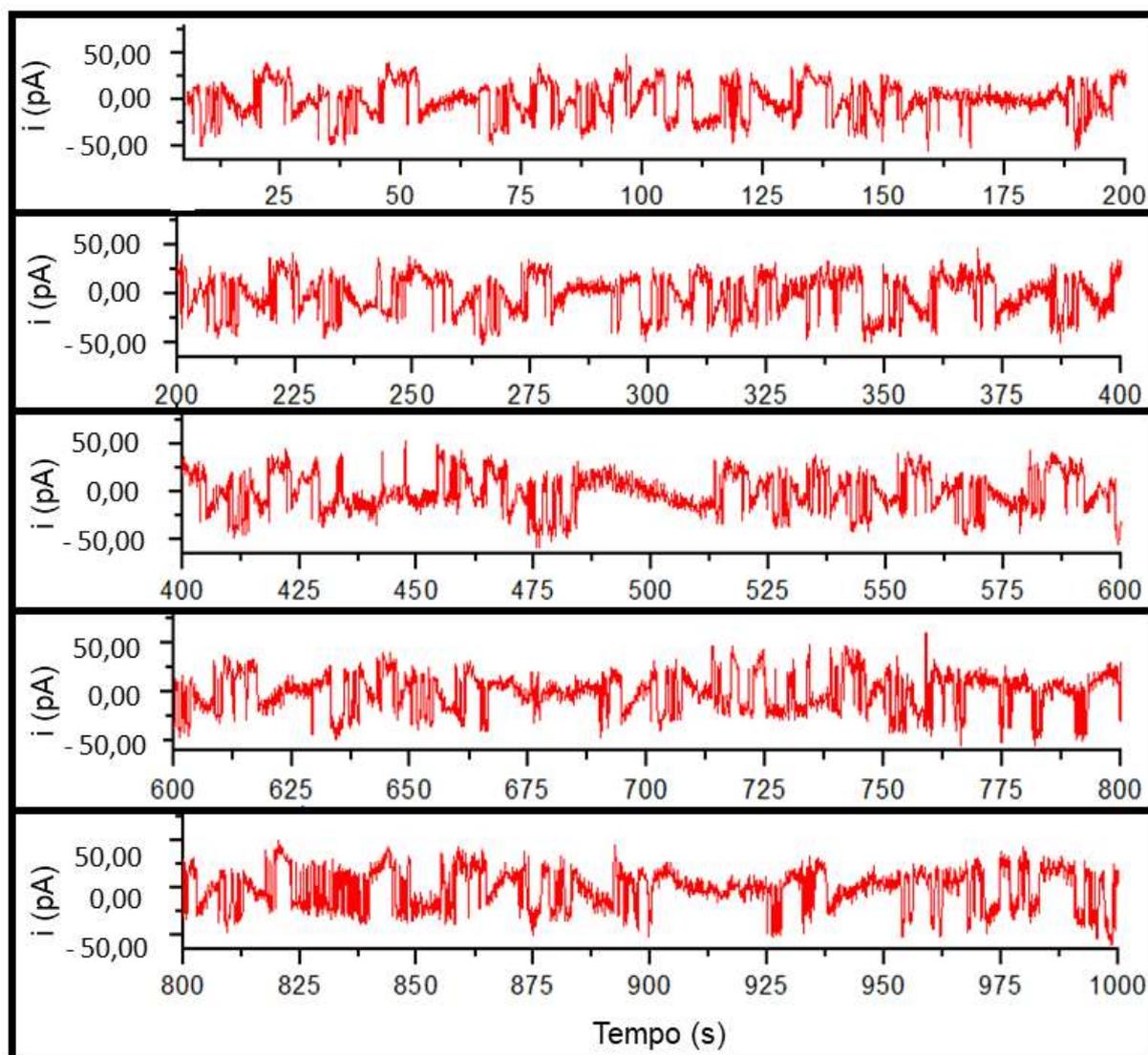


FIGURA 4.22 – Ruído eletroquímico de corrente do sistema aço AISI 1020 em meio de HAc 1,0 % (V/ V) de HAc e $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $f_{(s)} = 12\text{ Hz}$.

Ao diminuir a escala de tempo e expandir o gráfico é possível observar as variações entre amplitudes dos sinais de ECN mesmo que em pequenos espaços de tempo. Estas oscilações podem ser subdivididas em dois grupos quanto à intensidade dos transientes de corrente. Por exemplo, nos intervalos de tempo próximos a 60, 175, 285, 500, 625, 910 e 945 s, os transientes de corrente, por um curto intervalo de tempo, possuem uma

amplitude de corrente mais baixa. O valor da amplitude de corrente mais baixa é $15,42 \pm 3,22$ pA, enquanto, para os períodos com uma amplitude maior, o valor médio é de $50,7 \pm 6,3$ pA. De acordo com a literatura, as regiões que apresentam essa diminuição nas amplitudes dos transientes podem ser relacionadas com corrosão generalizada, formação de camada de óxidos ou mesmo inibição dos pites. As regiões que apresentam um aumento nas amplitudes dos transientes de corrente podem ser relacionadas com o surgimento de corrosão localizada [60, 62, 82]. Partindo dessas informações foi realizado novamente o cálculo de energia para as TDO em períodos de tempo fracionados, como mostrado na FIGURA 4.23.

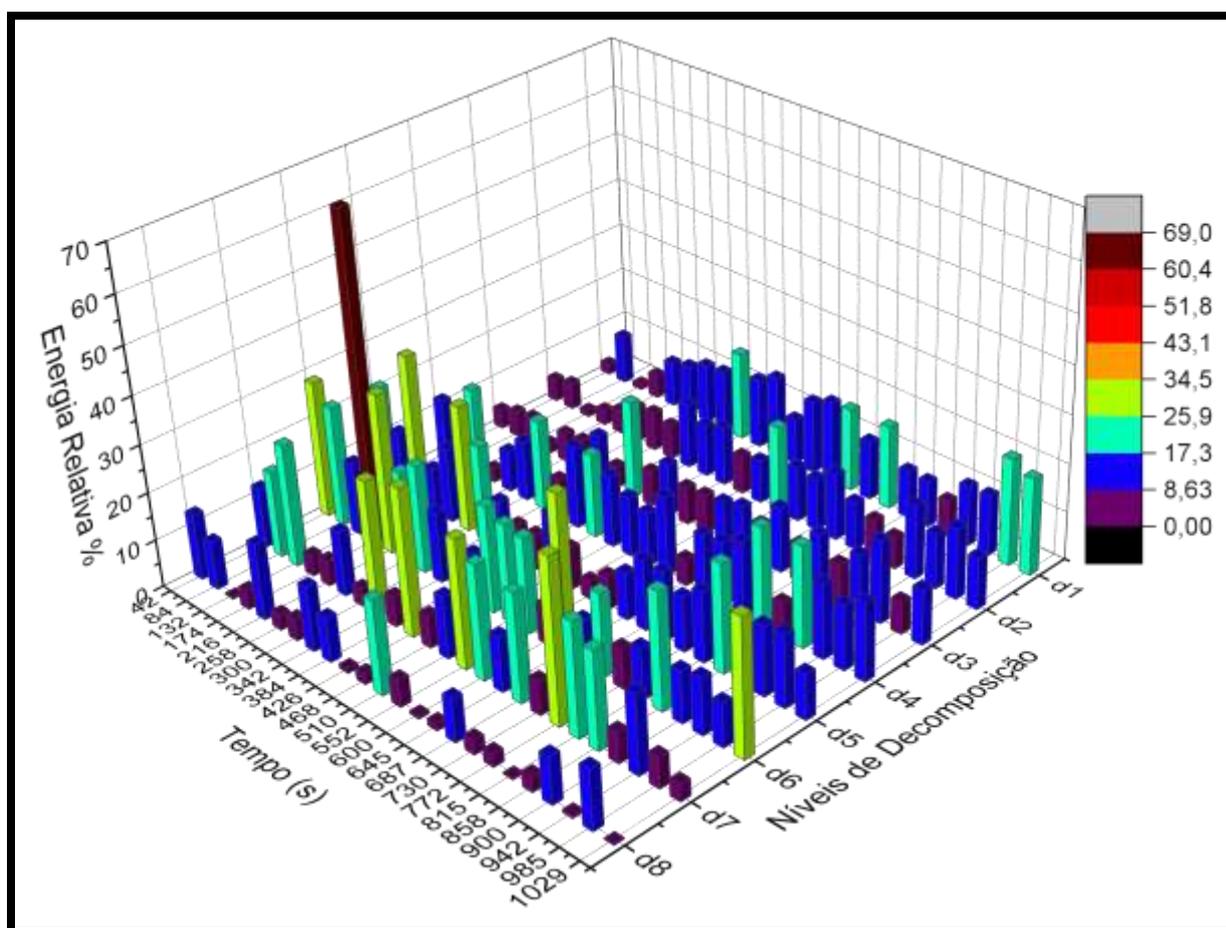


FIGURA 4.23 - Diagrama de energia relativa em função do tempo para oscilações de ECN, aço AISI 1020 em meio de HAc 1,0 % (V/ V), T= 25°C, 1000s.

Neste gráfico é possível notar a evolução dos gradientes de energia referentes aos níveis de decomposição d_1 à d_8 em função do tempo. Podemos observar que os níveis d_5 à d_7 possuem um maior acúmulo de energia relativa no início do experimento e apresenta um valor de máxima dispersão de energia próximo a 160 s no nível d_6 . Esse fato se deve a formação e crescimento de pites na superfície do eletrodo discutidos na FIGURA 4.9. A partir de 400 s os níveis d_1 à d_4 começam a aumentar a representatividade. Esse aumento de energia relativa nos níveis de alta frequência é devido ao processo de liberação de produtos de corrosão na superfície do eletrodo. A partir de 500 s de experimento, momento onde já não é possível distinguir os pites de produto de corrosão, as energias relativas nos grupos d_5 à d_7 começa a diminuir a representatividade. O recobrimento da superfície do eletrodo com produtos de corrosão fez com que houvesse uma mudança nas características das reações químicas e, conseqüentemente, um equilíbrio maior na distribuição das energias relativas entre os níveis d_1 à d_8 .

Depois de realizado fracionamento do tempo foi possível observar que a representatividade do nível de decomposição d_8 diminuiu drasticamente comparado com a FIGURA 4.21. Este fato pode estar relacionado com o uso de um tempo amplo que englobou distintos efeitos durante o experimento.

A partir desses dados foi realizado um cálculo simples da somatória do acúmulo de energia relativa entre os níveis de decomposição referente à corrosão generalizada (d_1 à d_4) e corrosão localizada (d_5 à d_8). A FIGURA 4.24 mostra esse diagrama de dispersão referente à somatória dos acúmulos de energia nos níveis de decomposição em função do tempo.

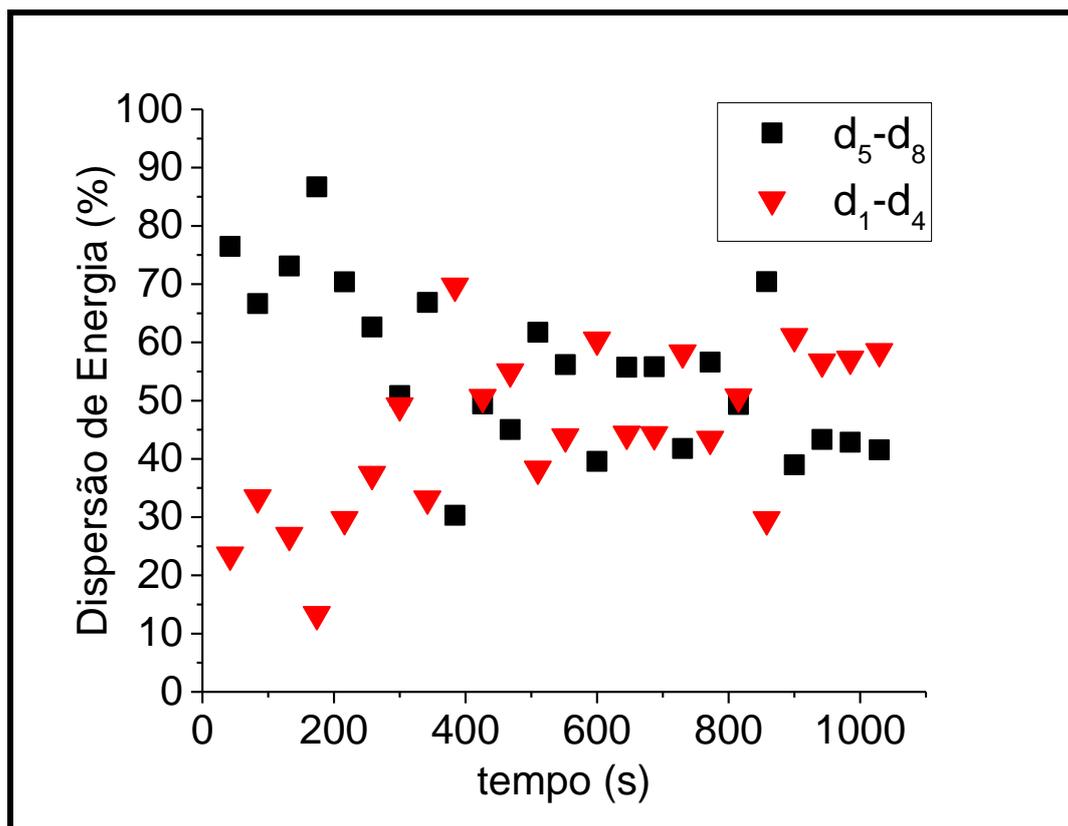


FIGURA 4.24 - Diagrama de dispersão de energia relativa em função do tempo; aço AISI 1020 em meio de HAc 1,0 % (V/ V), T = 25 °C, 1000 s.

O diagrama da FIGURA 4.24 mostra que inicialmente temos um acúmulo maior de energia nos níveis de baixa frequência (d_5 à d_8), o que é referente ao surgimento e evolução dos pites. Esse comportamento se estende até próximo a 300 s. A partir desse tempo há um aumento de energia relativa nos níveis de maior frequência e uma diminuição de energia relativa nos níveis de menor frequência, gerando um equilíbrio referente às energias relativas à corrosão localizada e generalizada. Este momento, de surgimento de novos pites e crescimento dos pites já existentes, é o mesmo no qual ocorre o início do recobrimento do eletrodo por produtos de corrosão.

Para investigar como estava a superfície do eletrodo após esse período de exposição a atmosfera ácida, foi realizado um outro experimento. O eletrodo de aço AISI 1020 foi exposto às mesmas condições experimentais adotadas anteriormente por um período de 1000 s. Após esse tempo, a superfície do aço foi lavada com água destilada e seca com fluxo de gás nitrogênio. Esse procedimento assegura que não há mais corrosão entre o eletrodo e o HAc. Em seguida o eletrodo foi levado ao microscópio óptico e registrado uma micrografia da superfície. A seguir, a superfície do eletrodo foi lixada, por cerca de 30 s, em alumina de 1,0 μm , tomando o cuidado para retirada apenas do produto de corrosão da superfície do aço. A FIGURA 4.25 mostra a micrografia da superfície do eletrodo após o ataque corrosivo e após o processo de limpeza bem como as imagens tratadas através do software *Image J*.

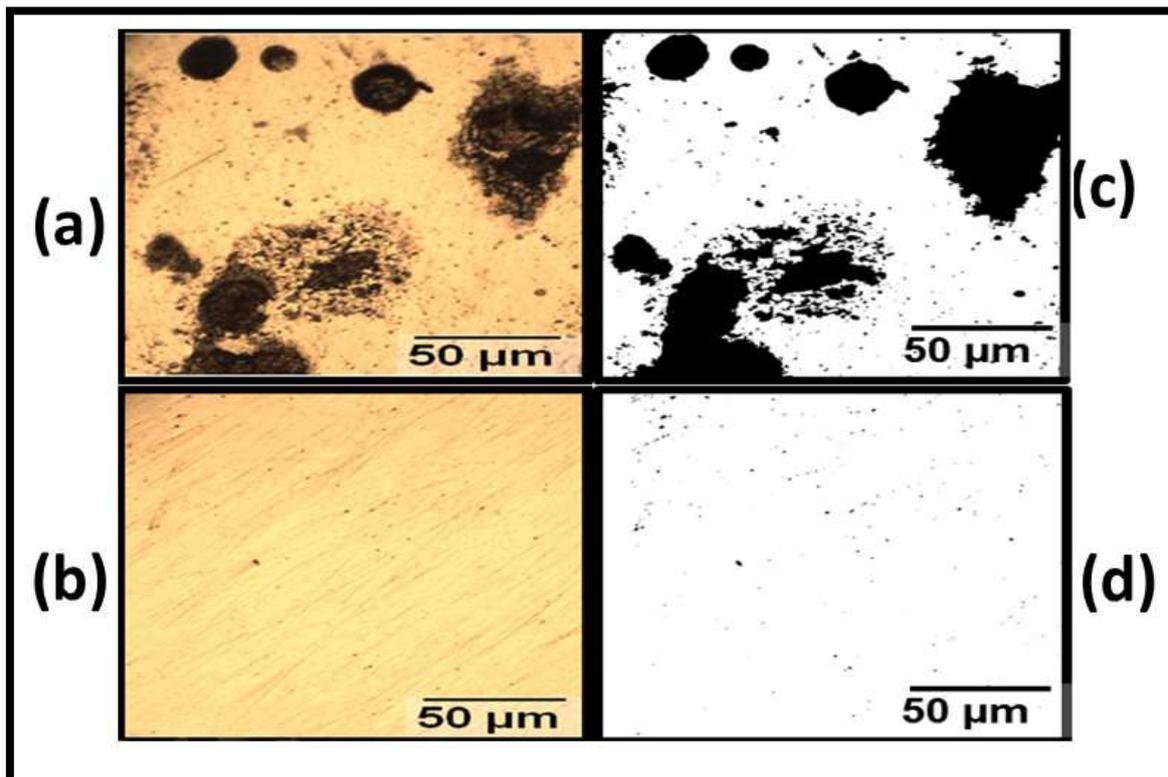


FIGURA 4.25 - Micrografias *ex situ* do aço AISI 1020 sobre atmosfera de HAc 1,0 %: (V/V) (a) após o processo de corrosão (b) após a limpeza da superfície do eletrodo e (c) e (d) as respectivas imagens a e b binarizadas, T = 25 °C, 1000 s.

A FIGURA 4.25a possui 26,8 % de toda superfície recoberta por pites e produto de corrosão. Considerando que cada ponto preto isolado na imagem é considerado como sendo um pite individual, o número total foi de 532 pites. Após a limpeza da amostra, na FIGURA 4.25b é possível observar que grande parte da região escura era de produto de corrosão e não de pites. A nova contagem mostrou um total de apenas 109 pites correspondendo a uma diminuição de 79,5 %. A área total dos pites, após o processo de limpeza da superfície, ocupa apenas 0,1 % de toda a área da superfície do eletrodo, indicando que o processo de corrosão por pite não é o que ocorre em maior proporção neste caso. O baixo número de pites e a formação de grande quantidade de produtos de corrosão prejudicaram a análise por microscopia óptica e por ruído eletroquímico quando se considera todo intervalo de tempo de medida, entretanto, quando se avalia intervalos de tempos menores a técnica de ECN mostrou-se compatível com o observado na superfície do eletrodo. Desse modo, esta mesma análise foi realizada para as demais concentrações.

Para o sistema com atmosfera corrosiva formada a partir da solução de HAc de 50,0 % (FIGURA 4.12) foi observado nas micrografias um escurecimento da superfície do eletrodo proveniente da formação de filme seguido da condensação do vapor de HAc. Em seguida as imagens mostraram que houve a formação de grande quantidade de produtos de corrosão. Para esse sistema foram realizados os cálculos das TDO para as oscilações de ECN, no período total de 2000s. A FIGURA 4.26 mostra o diagrama da energia total relativa (E_a^J) de cada nível, a qual foi calculada e plotada versus os níveis de decomposição (J).

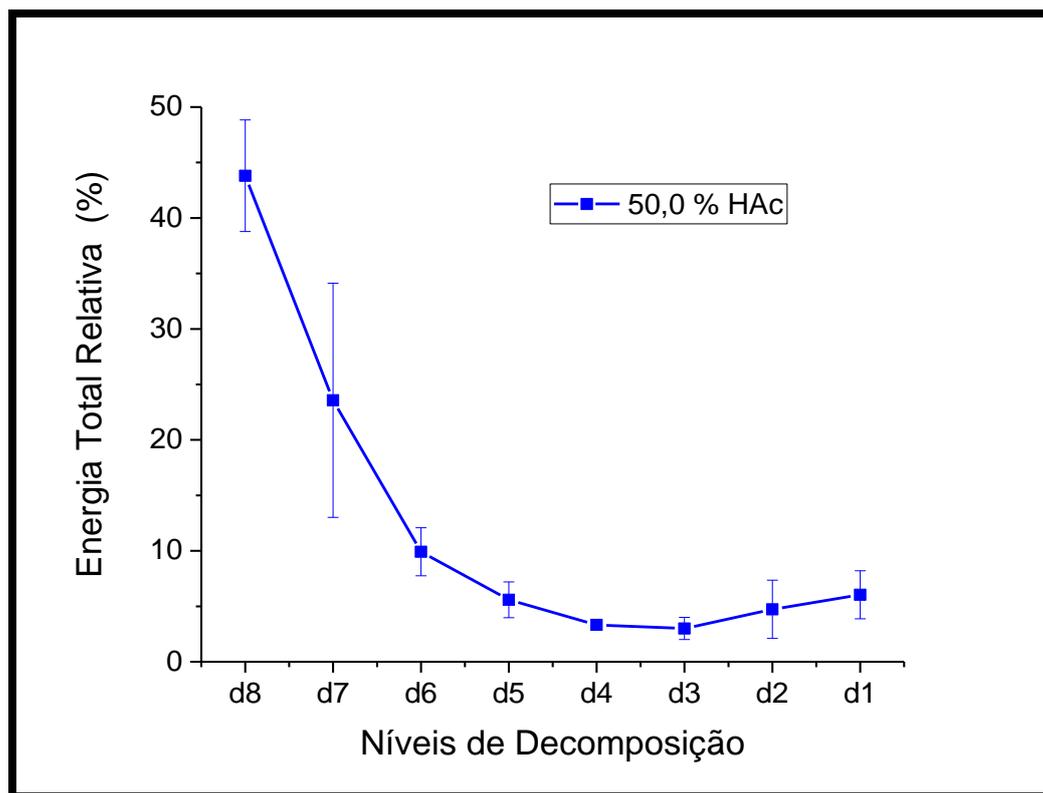


FIGURA 4.26 – Diagrama de energia total relativa para oscilações de ECN para aço AISI 1020 em meio de HAc 50,0 % (V/ V), T = 25 °C, 2000 s.

Analisando as micrografias obtidas para esta concentração na FIGURA 4.12, o diagrama previsto seria um equilíbrio das energias relativas entre todos os níveis de decomposição. Como ocorre a formação de um filme seguido pelo recobrimento da superfície do eletrodo por produtos de corrosão o acumulo de energia relativa esperado seria em níveis de altas frequências (d₁ à d₄). Entretanto, o resultado do diagrama mostra apenas os altos níveis de energia relativa em d₅ à d₈, o que indica apenas corrosão localizada. Uma explicação para este resultado controverso seria que a liberação de grande quantidade de produto de corrosão é, possivelmente, devido à corrosão localizada o que implicaria em um acréscimo de energia relativa nos níveis de baixa frequência, (d₅ à d₈). Esse resultado não confere com as micrografias obtidas e o acumulo de energia relativa em níveis de baixa frequência pode estar vinculado ao uso de

todo período de experimento. Assim os sinais de ECN foram recalculados em intervalos de tempo menores como foi realizado no experimento anterior. A FIGURA 4.27 apresenta os mesmos resultados das oscilações de ECN apresentados anteriormente, porém utilizando apenas os primeiros 1000 s de experimento.

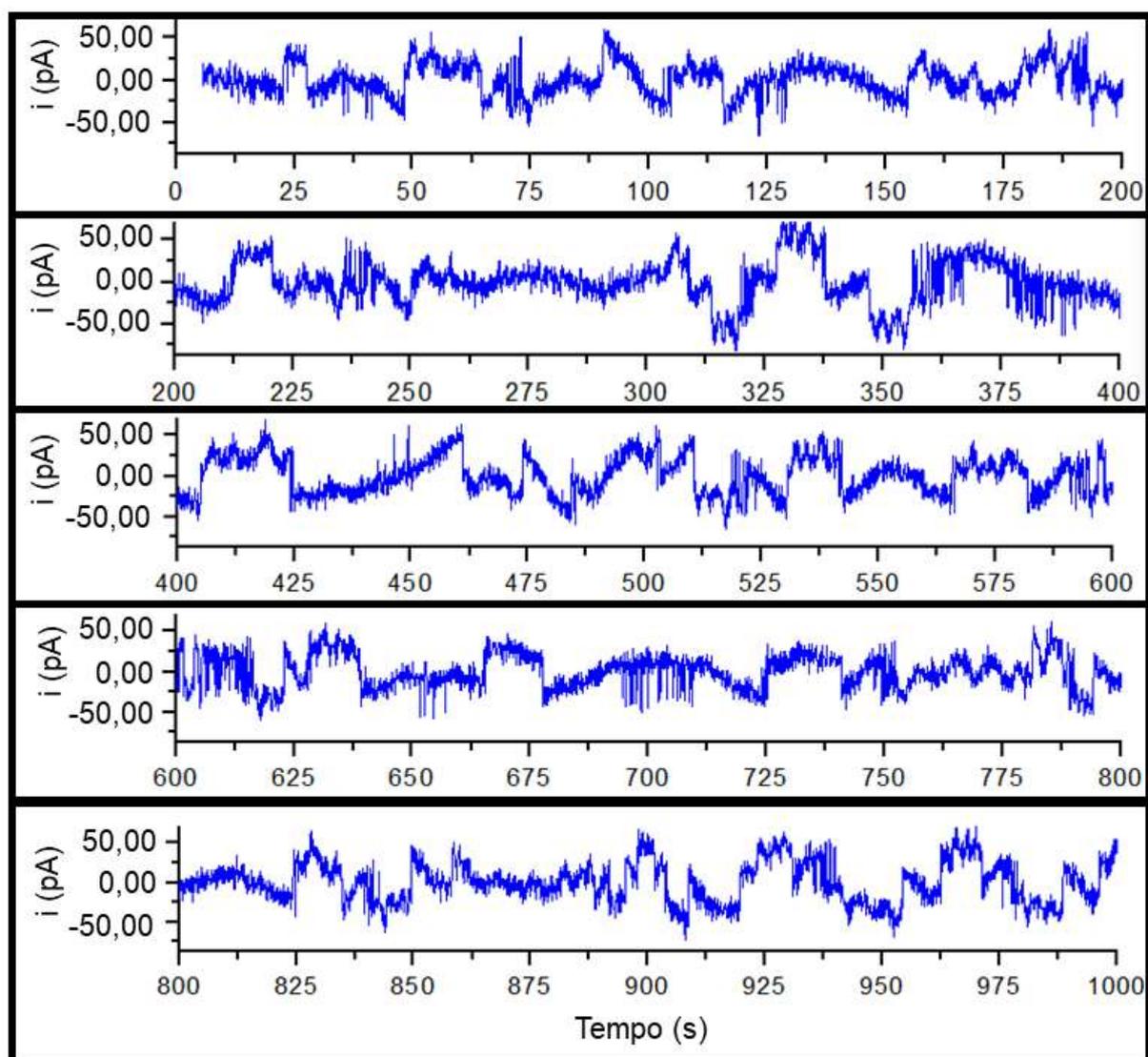


FIGURA 4.27 – Ruído eletroquímico de corrente do sistema aço AISI 1020 em meio de HAc 50,0 % (V/ V), $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $f_{(s)} = 12\text{ Hz}$.

Como no experimento anterior, as oscilações de ECN na FIGURA 4.27 podem ser subdivididas em dois grupos quanto à amplitude dos transientes de corrente. Nos intervalos de tempo próximos a 10, 60, 275, 430, e 670 s, os transientes de corrente possuem uma amplitude de corrente mais baixa ($20,17 \pm 4,84$ pA) comparados aos períodos com uma amplitude maior ($62,61 \pm 9,18$ pA). Essas variações nas intensidades de corrente indicam distintos processos corrosivos. Assim, foi realizado novamente o cálculo de energia relativa para as TDO em períodos de tempo fracionados, como mostrado na FIGURA 4.28.

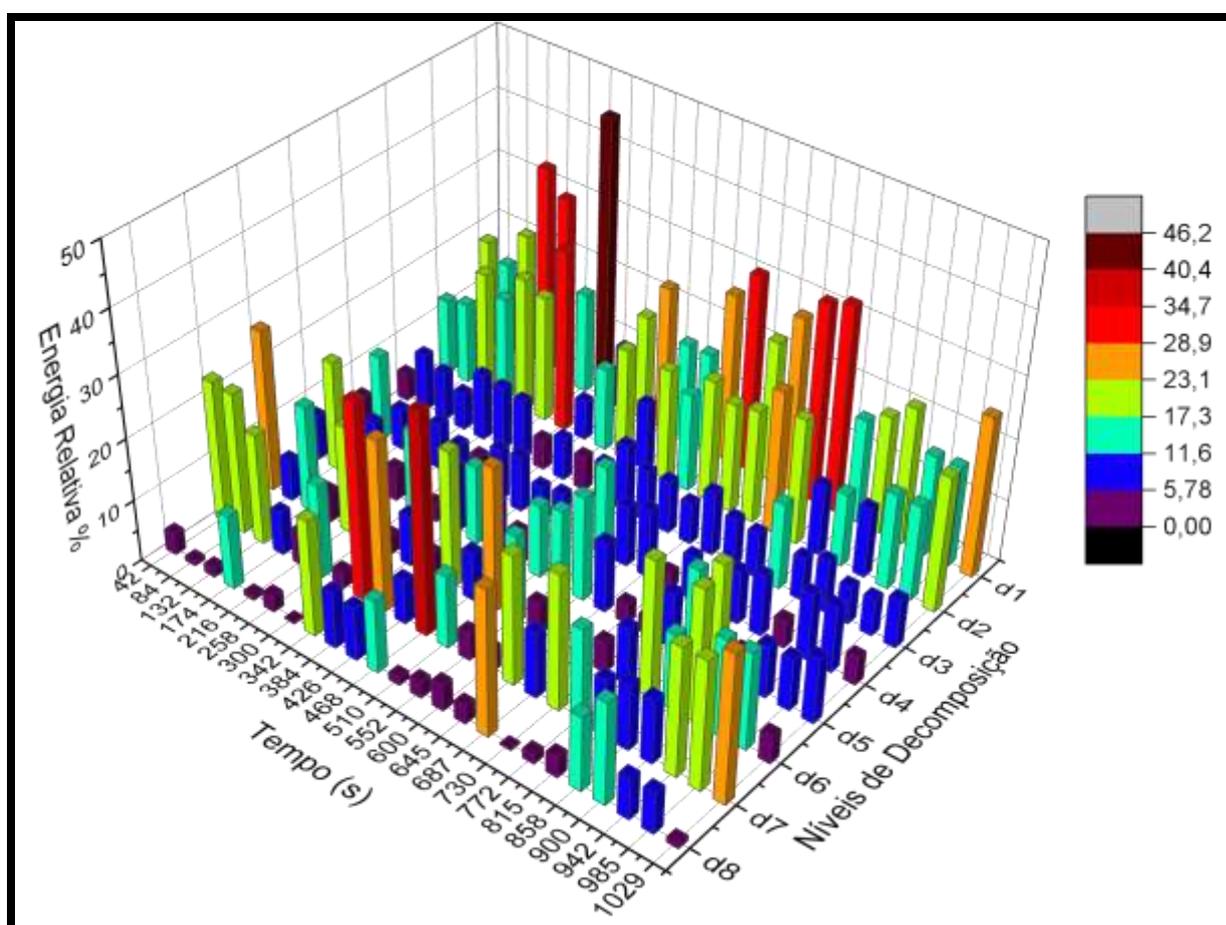


FIGURA 4.28 - Diagrama de energia relativa em função do tempo para oscilações de ECN, aço AISI 1020 em meio de HAc 50,0 % (V/ V), T = 25 °C, 1000 s.

O gráfico mostra que os dois primeiros níveis (d_1 e d_2) possuem um acúmulo maior de energia relativa. O nível d_1 possui um pico com máximo de energia com 46,04 % em 300 s. Esses dados são associados inicialmente a formação da camada de produto de corrosão e a corrosão generalizada. Entretanto, os níveis de baixa frequência, principalmente os níveis d_6 e d_7 , possuem um acúmulo de energia relativa durante todo o período do experimento. Sendo que o pico máximo de energia relativa foi registrado no nível d_7 com 35,32 % em 468 s. O acúmulo de energia relativa nos níveis d_5 à d_8 está relacionado com a formação de corrosão localizada na superfície do eletrodo, o que gerou a liberação do produto de corrosão. Porém, a formação de pites não pode ser observada nas micrografias do experimento. A partir dos dados da FIGURA 4.28 foi realizado o cálculo simples da somatória do acúmulo de energia relativa entre os níveis de decomposição referentes à corrosão generalizada (d_1 à d_4) e corrosão localizada (d_5 à d_8). A FIGURA 4.29 mostra um diagrama de dispersão referente à somatória dos acúmulos de energia nos níveis de decomposição em função do tempo.

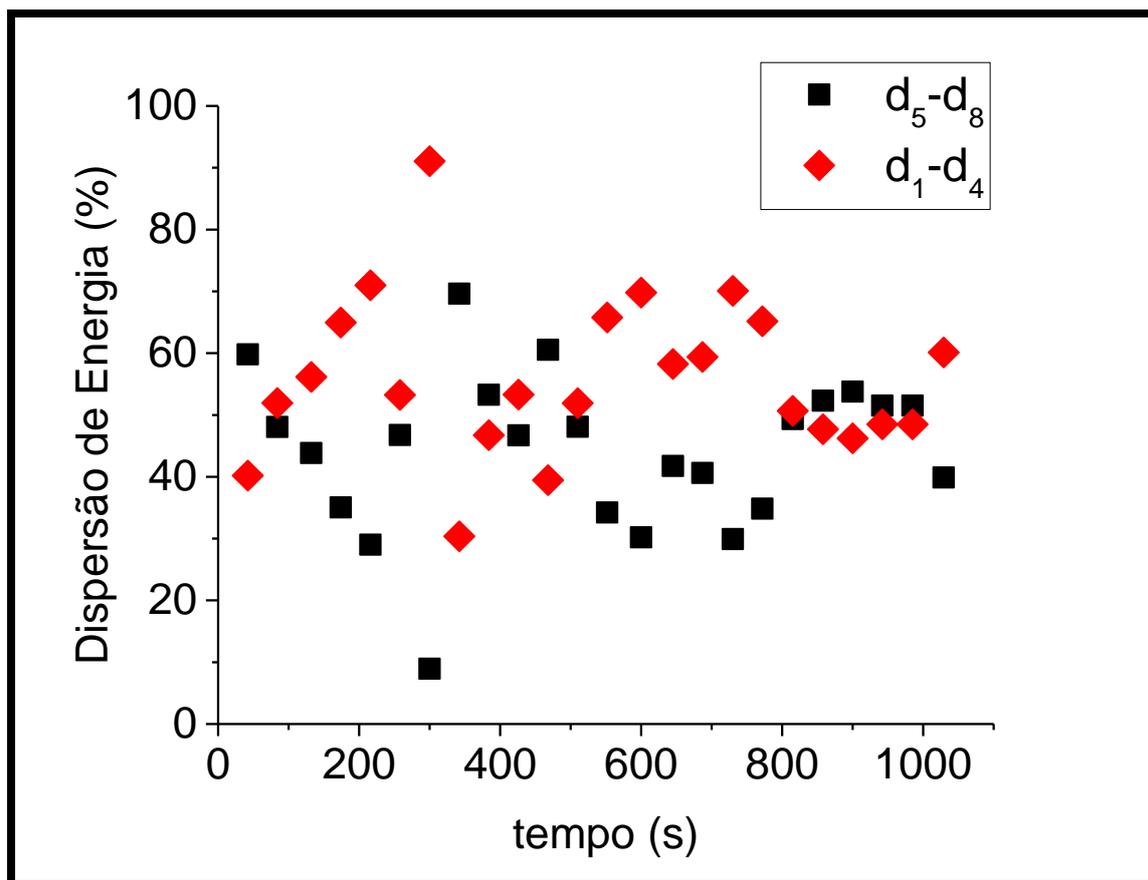


FIGURA 4.29 - Diagrama de dispersão de energia relativa em função do tempo; aço AISI 1020 em meio de HAc 50,0 % (V/ V), T = 25 °C, 1000 s.

O diagrama da FIGURA 4.29 mostra que em todo o experimento há um equilíbrio entre os níveis de decomposição. Esse fato indica que houve um processo misto entre a corrosão localizada e corrosão generalizada. Como no experimento anterior, com a finalidade de investigar a superfície do eletrodo após a exposição a atmosfera corrosiva, foi realizado um experimento onde foram simuladas as condições experimentais e o aço foi exposto à atmosfera corrosiva a partir de uma solução de HAc 50,0 % pelo período de 1000 s. Também foi adotado o procedimento de lavar o eletrodo com água destilada e seco com fluxo de gás nitrogênio para assegurar que não tenha mais reações entre o eletrodo e vapor de HAc. Após o eletrodo foi levado ao microscópio

óptico e registrado uma micrografia da superfície do eletrodo. Posteriormente a superfície do eletrodo foi lixada por 30 s na politriz com alumina 1,0 μm sempre tomando o cuidado para retirada apenas do produto de corrosão da superfície do aço. A FIGURA 4.30 mostra a micrografia da superfície do eletrodo após o ataque corrosivo, após o processo de limpeza bem como a imagem tratada através do software *Image J*.

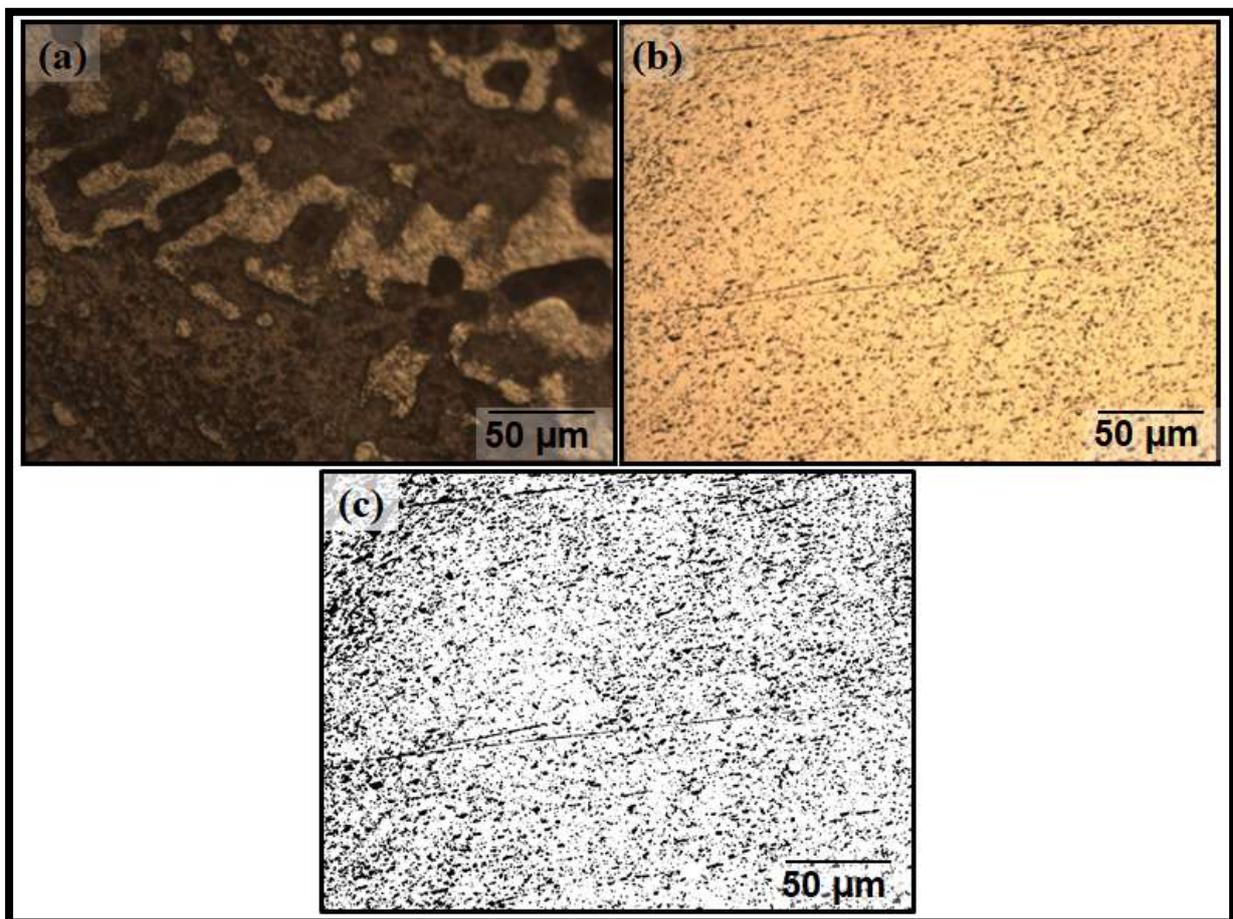


FIGURA 4.30 - Micrografias *ex situ* do aço AISI 1020 sobre atmosfera de HAc 50,0 % (V/ V): (a) após o processo de corrosão (b) após a limpeza da superfície do eletrodo e (c) micrografia da imagem (b) binarizada, T = 25 °C, 1000 s.

A micrografia da superfície do eletrodo após 1000 s (FIGURA 4.30a) mostra uma região do eletrodo onde há uma maior concentração de produtos de corrosão comparada às micrografias da FIGURA 4.12. Após a limpeza da amostra, constatou a presença de corrosão localizada sobre toda a superfície do eletrodo. A análise das micrografias mostra que o número de pites é de 8635 pites, ocupando uma área de 19,0 % da superfície do eletrodo. A formação de corrosão localizada confirma principalmente o acúmulo de energia relativa nos níveis d_7 e d_8 observados na FIGURA 4.26 e nos níveis d_6 e d_7 observados na FIGURA 4.28 para 1000 s. A metodologia de fracionar o tempo para o cálculo das TDO foi essencial para explicar os altos níveis de acúmulo de energia nos níveis de baixa frequência e, posteriormente, pode ser comprovada a corrosão localizada na superfície do eletrodo por análise *ex situ*.

Para o sistema com atmosfera corrosiva formada a partir de ácido acético glacial, as micrografias da FIGURA 4.15 mostraram que a partir da condensação do vapor de ácido na superfície do eletrodo, houve a corrosão por pites seguido por uma liberação generalizada de produtos de corrosão. Para esse sistema foram realizados os cálculos das TDO para as oscilações de ECN, no período total de 2000 s. A FIGURA 4.31 mostra o diagrama da energia total relativa (E'_d) de cada nível foi calculada e plotada versus os níveis de decomposição (J).

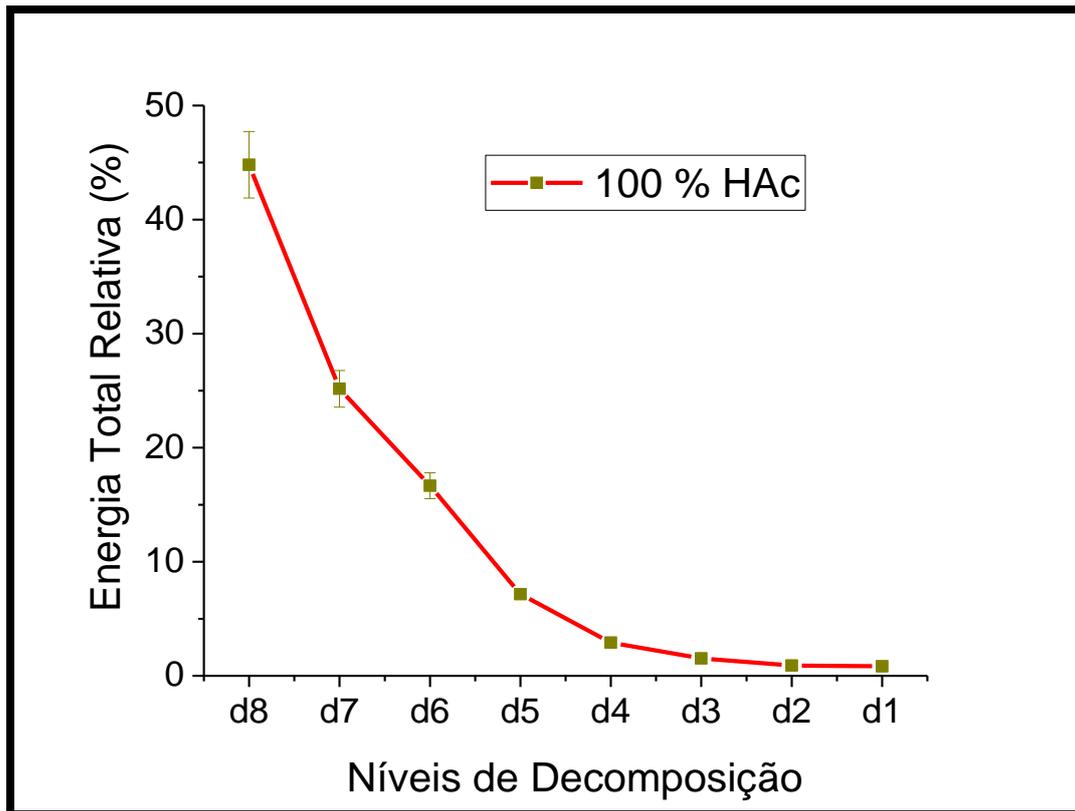


FIGURA 4.31 - Diagrama de energia total relativa para oscilações de ECN para aço AISI 1020 em meio de HAc glacial, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2000 s.

O resultado da TDO mostra um acúmulo de energia relativa nos níveis d_6 à d_8 , o que indica apenas a corrosão localizada. Esses dados conferem com a formação de pites observada nas micrografias. Entretanto, ao fim de 2000 s de experimento a superfície do eletrodo está totalmente recoberta pelo produto de corrosão, como visto nos experimentos anteriores, esse fato faz com que fosse esperado um aumento de energia relativa nos níveis de decomposição d_1 à d_4 . Os sinais de ECN foram recalculados em intervalos de tempo fracionados. Assim a FIGURA 4.32 apresentam os mesmos resultados das oscilações de ECN apresentados anteriormente, porém, utilizando apenas os primeiros 1000 s de experimento.

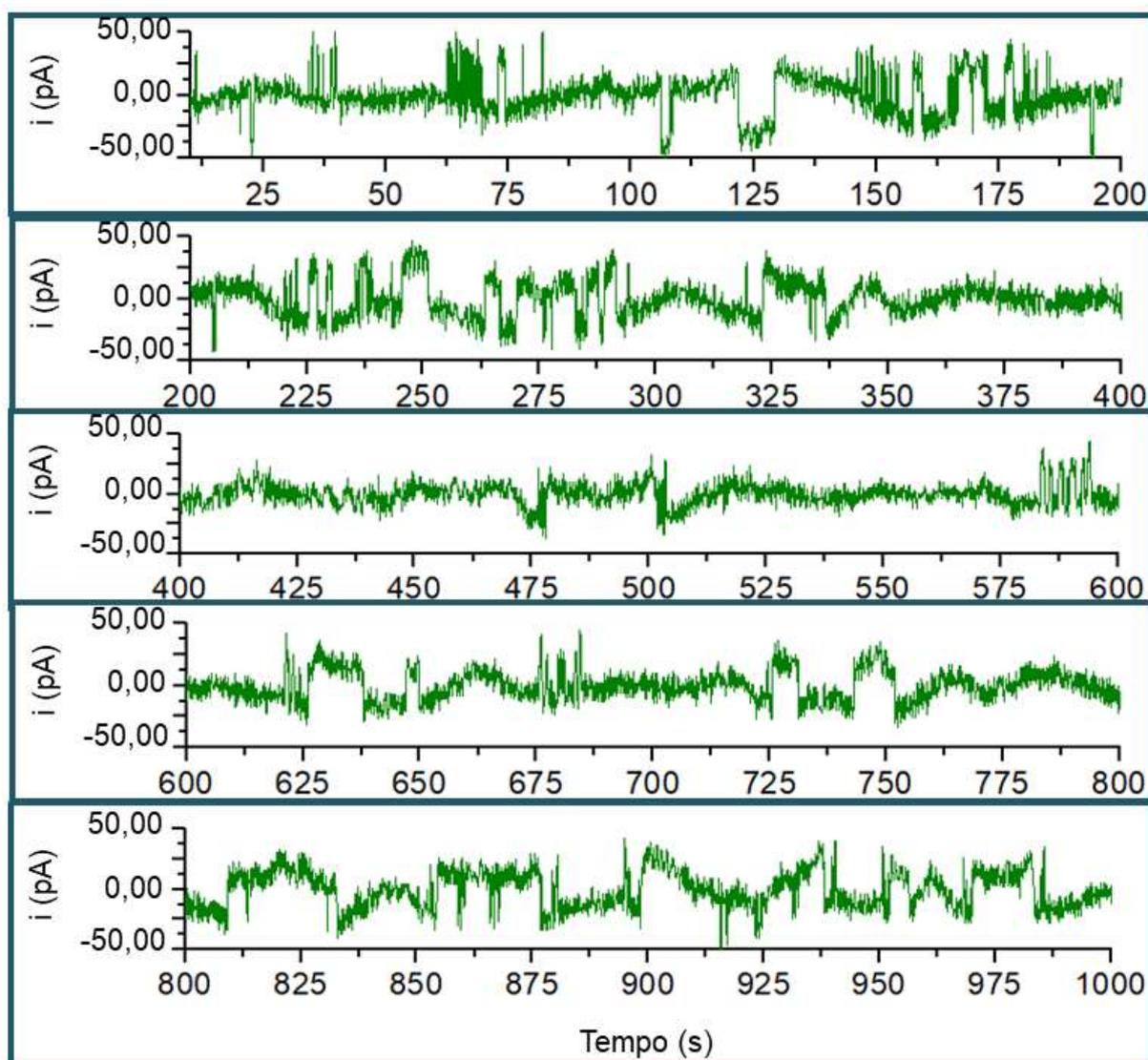
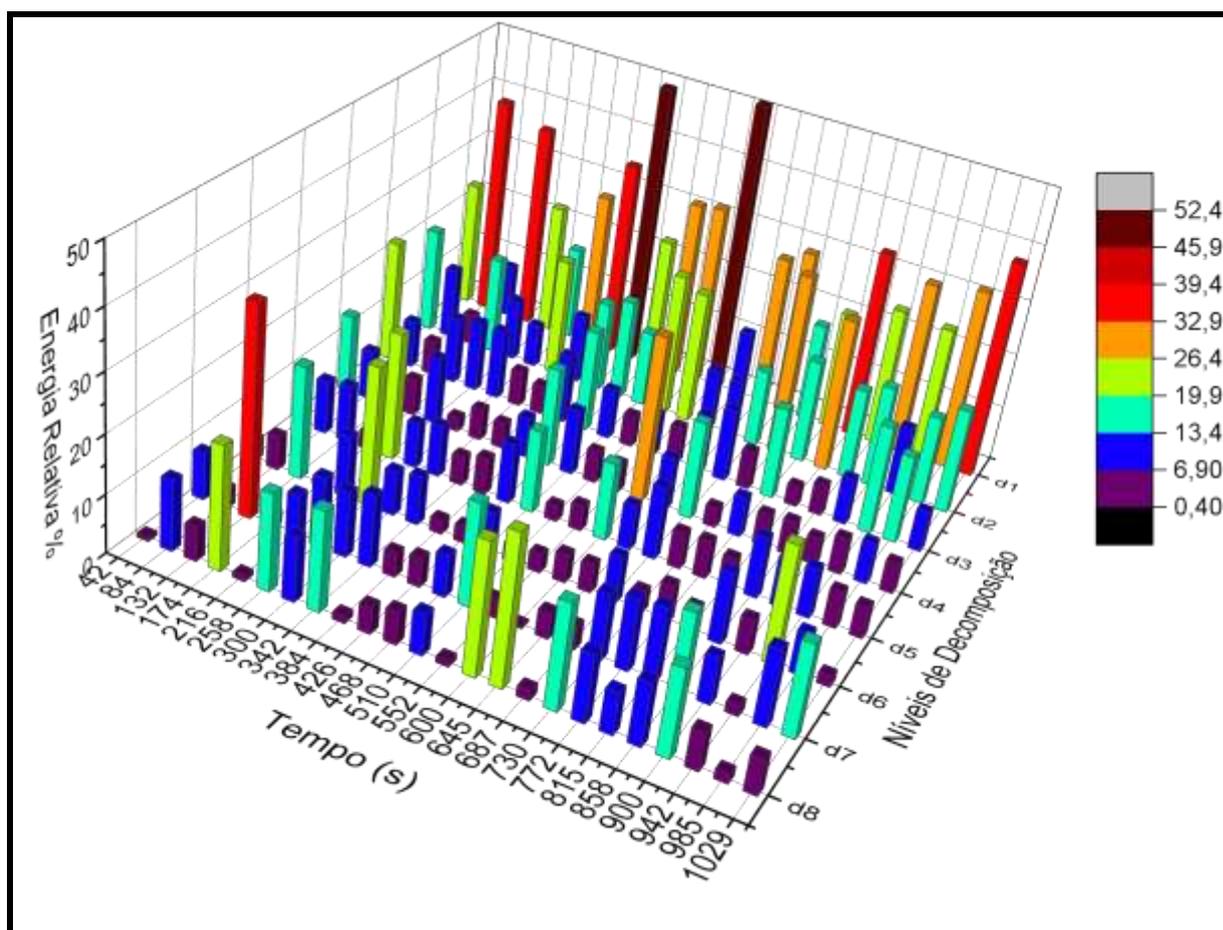


FIGURA 4.32 – Ruído eletroquímico de corrente do sistema aço AISI 1020 em meio de HAc glacial, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $f_{(s)} = 12\text{ Hz}$.

As oscilações de ECN deste gráfico foram subdivididas em dois grupos quanto à amplitude dos transientes de corrente. Como por exemplo, os intervalos de tempo próximos a 50, 90, 310, 375, 425, e 550 e 700 s, os transientes de corrente, por um determinado intervalo de tempo, possuem uma amplitude de corrente mais baixa ($18,32 \pm 4,61\text{ pA}$) comparados aos períodos onde a amplitude de corrente foi maior ($56,50 \pm 7,71\text{ pA}$). Nos primeiros 350 s

de experimento o sistema apresentou algumas variações bruscas de corrente, que representa uma formação de corrosão localizada. Entretanto, as micrografias só apresentaram a evolução dos pites após 500 s de experimento. Para um melhor entendimento do sistema, foi realizado novamente o cálculo de energia relativa para as TDO em períodos de tempo fracionados (FIGURA 4.33).



apenas um pouco antes de decorridos 500 s do experimento. Em tempos menores visualmente é impossível afirmar se ocorreu qualquer processo de corrosão. Assim, a análise dos dados até próximo a 500 s fica sujeita apenas aos dados de energia.

Os picos mais altos de energia nos períodos d_5 à d_8 até 500 s indicam que houve corrosão localizada, isto é, nucleação ou crescimento de pites, em algum ponto do eletrodo, porém, não pode ser observada nas imagens. O valor máximo de energia acumulada neste período foi de 36,33 % em 132 s no nível d_7 . A FIGURA 4.33 mostra um alto acúmulo de energia relativa nos níveis d_1 e d_2 a partir dos 500 s iniciais de experimento com um máximo de energia de 52,20 % em 550 s no nível d_7 . Esses valores mostram que nesse período já ocorre um processo de recobrimento da superfície do eletrodo. Os demais níveis d_5 à d_8 , em menor escala comparado aos níveis d_1 à d_4 , possuem valores significativos de energia relativa no mesmo intervalo de tempo, o que reflete a formação de corrosão localizada.

A partir desses dados foi realizado um cálculo simples de acúmulo de energia relativa entre os níveis de decomposição referentes à corrosão generalizada (d_1 à d_4) e corrosão localizada (d_5 à d_8). A FIGURA 4.34 mostra um diagrama de dispersão referente à somatória dos acúmulos de energia nos níveis de decomposição em função do tempo.

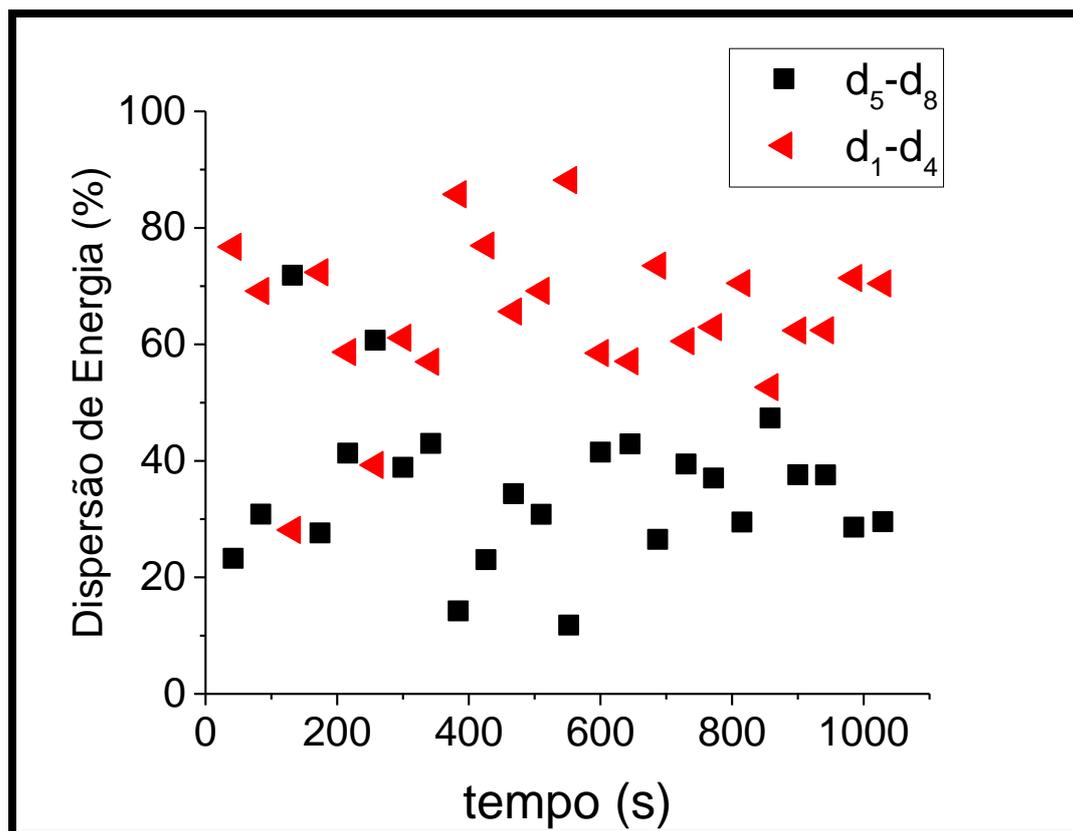


FIGURA 4.34 - Diagrama de dispersão de energia relativa em função do tempo; aço AISI 1020 em meio de HAc glacial, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1000 s.

O diagrama da FIGURA 4.34 mostra que desde o início do experimento há uma predominância de acúmulo de energia relativa nos níveis de decomposição de maior frequência, mesmo as micrografias mostrando a formação de pites na superfície do eletrodo.

Como no experimento anterior, para investigar a composição da superfície do eletrodo, foi realizado uma análise *ex situ* onde foram simuladas as condições experimentais em que o aço AISI 1020 foi exposto a atmosfera corrosiva a partir de HAc glacial pelo período de 1000 s. Após esse tempo, a superfície do aço foi lavada com água destilada e seca com fluxo de gás nitrogênio. Esse procedimento assegura que não há mais corrosão da superfície

do eletrodo pelo vapor de HAc. Em seguida o eletrodo foi levado ao microscópio óptico e registrado uma micrografia da superfície do eletrodo após o processo de corrosão. A seguir, a superfície do eletrodo foi lixada em uma politriz e alumina 1,0 μm por 30 s, tomando o cuidado para retirada apenas do produto de corrosão da superfície do aço. A FIGURA 4.35 mostra a micrografia da superfície do eletrodo após o ataque corrosivo e após o processo de limpeza bem como a imagem binarizada no software *Image J*.

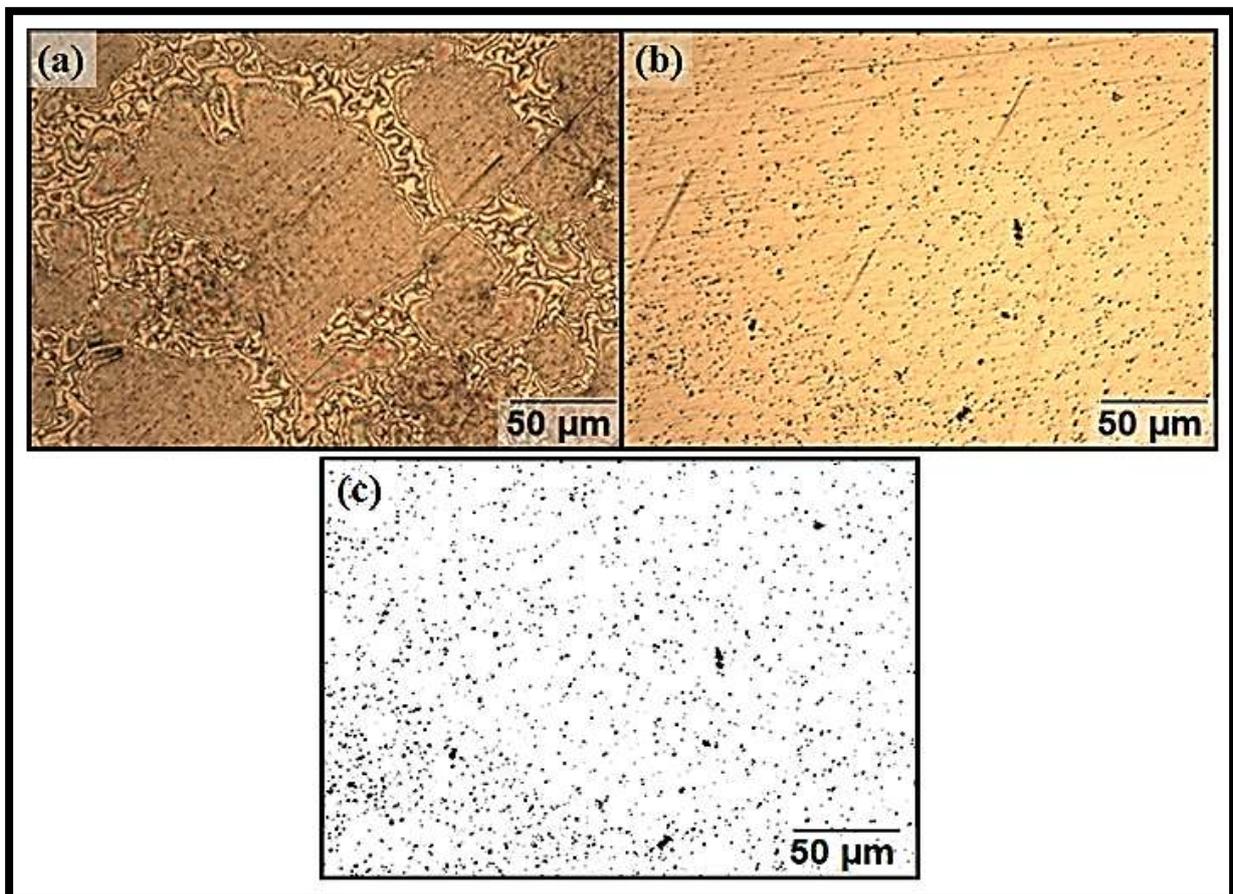


FIGURA 4.35 - Micrografias *ex situ* do aço AISI 1020 em atmosfera de HAc Glacial (a) após o processo de corrosão (b) após a limpeza da superfície do eletrodo e (c) micrografia da imagem (b) binarizada, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1000 s.

Na FIGURA 4.35a é possível distinguir as regiões onde teve uma maior condensação de vapor de ácido na superfície do eletrodo. Nessas regiões a formação de filme gerando uma coloração mais escura comparada às regiões mais claras onde ainda não houve ataque corrosivo. Também é possível observar a formação de pites. Na FIGURA 4.35b, após a limpeza da superfície é possível observar a presença de pites sobre todo o eletrodo. Na última imagem (FIGURA 4.35c), depois de realizado o tratamento no software *Image J*, foi constatado a presença de 2029 pites em toda superfície do eletrodo e representa apenas 2,3 % da área superficial total. A formação de grande quantidade de pites na superfície do eletrodo justifica o acúmulo de energia relativa nos níveis de decomposição d_5 à d_8 mostrada na FIGURA 4.29 e o fracionamento do tempo e os novos cálculos de TDO puderam explicar a formação filme juntamente com a liberação do produto de corrosão.

4.5.2 – Técnica de ruído eletroquímico aplicada em meio aquoso.

Esse experimento foi realizado conforme detalhado no capítulo experimental, com a mesma configuração dos ensaios utilizados atmosféricos, entretanto, este experimento foi realizado com a superfície do eletrodo de aço AISI 1020 mergulhado na solução de HAc 1,0 % (V/ V). As micrografias da FIGURA 4.36 mostram as imagens da superfície do eletrodo de aço AISI 1020 em diferentes tempos de imersão em solução de 1,0 % (V/ V) de HAc.

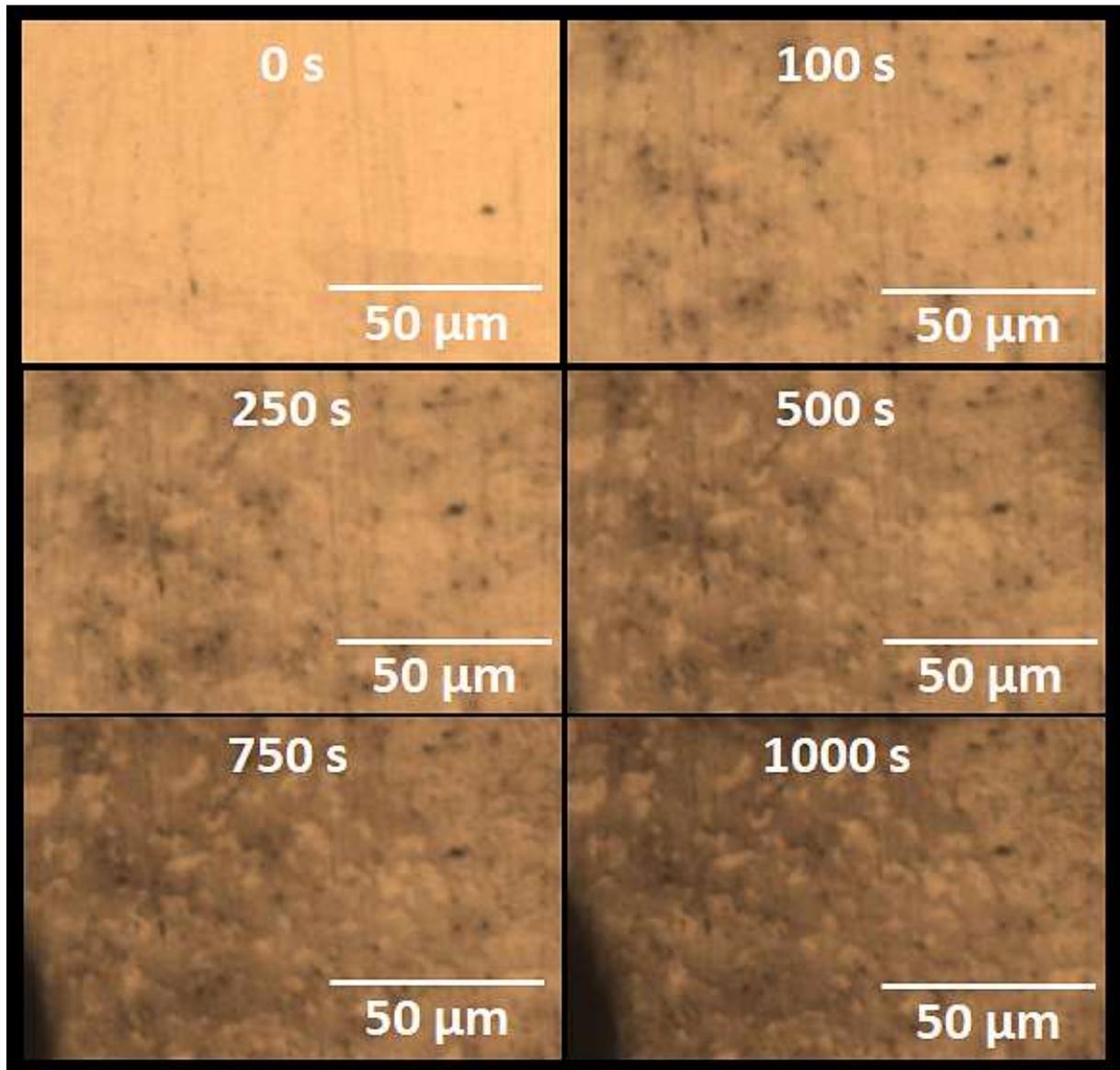


FIGURA 4.36 – Micrografias ópticas *in situ* da superfície do aço AISI 1020 em diferentes tempos de exposição, em solução de HAc 1,0 % (V/ V).

Logo no início do experimento é possível observar a formação de filme na superfície do eletrodo seguido de alguns pontos pretos que indicam a formação de corrosão localizada. A coloração da camada formada vai se tornando mais escura devido à liberação de produtos de corrosão na superfície do eletrodo. Próximo a 750 s, no canto inferior esquerdo, é possível observar o surgimento de uma mancha de cor preta indicando o aparecimento de uma bolha

de gás. A formação da bolha foi comprovada após o término da análise onde foi realizada uma varredura visual da superfície da amostra através MO e pode ser observado a presença de bolha no eletrodo.

Foi realizado o espectro de FTIR sobre uma amostra do produto de corrosão, o eletrodo utilizado foi o eletrodo foi o mesmo discutido no item 3.3.2 e a metodologia apresentado no item 3.10, porém a superfície do eletrodo estava submersa na solução de ácido. A FIGURA 4.37 mostra o espectro de infravermelho obtido entre 400 a 2000 cm^{-1} em uma amostra de aço AISI 1020 em meio de solução de HAc 1,0 % (V/ V), por 1000 s.

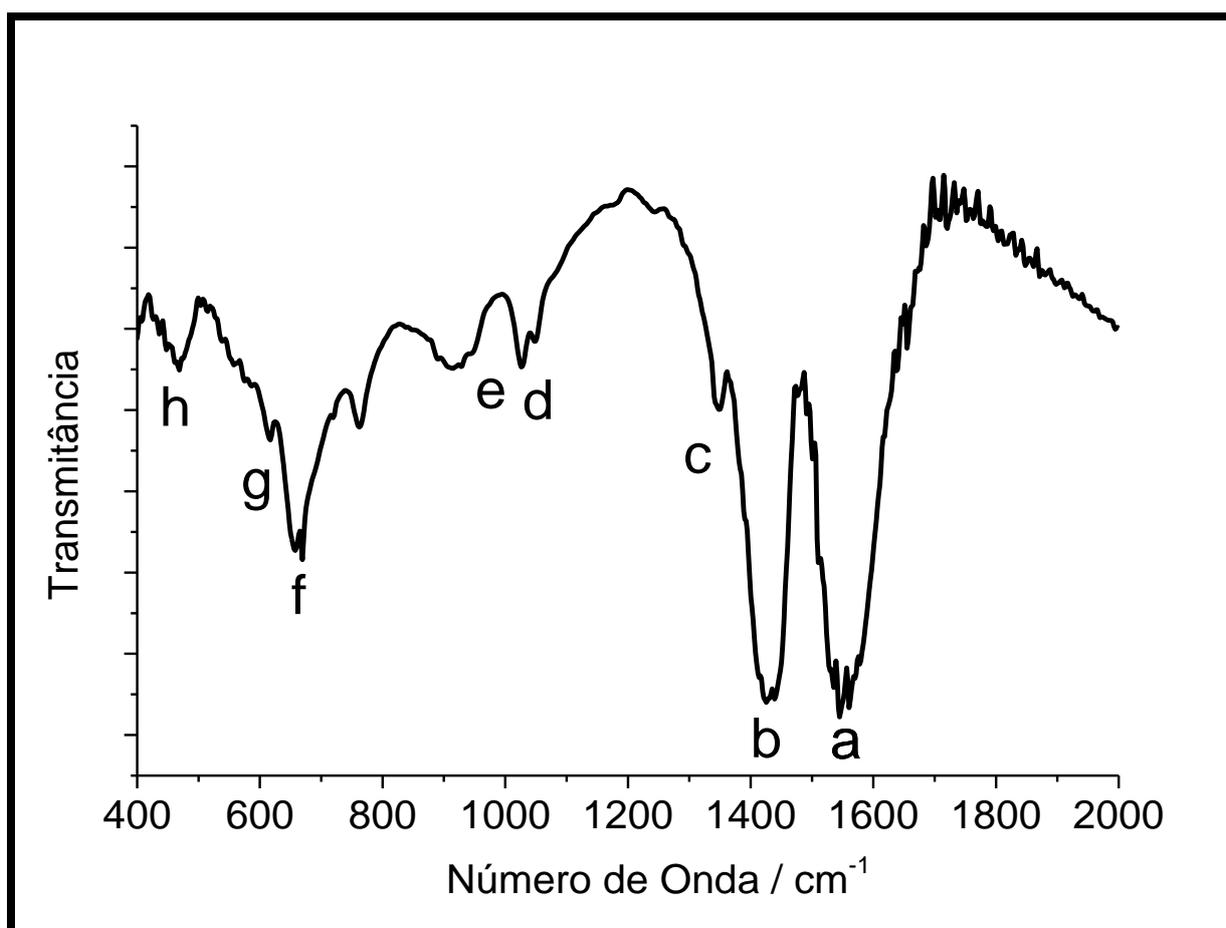


FIGURA 4.37 - Infravermelho do produto de corrosão, aço 1020 em meio de solução de HAc 1,0 % (V/ V), 1000 s.

Algumas bandas foram sobrepostas na região entre 1545 e 1426 característicos pelo estiramento assimétrico e simétrico carboxilato. Das bandas em 470, 978, 1412 cm^{-1} que são características ao acetato livre apenas em 470 cm^{-1} esta representada (banda h), as demais bandas possivelmente foram sobrepostas por bandas mais intensas. A TABELA 4.5 mostra os valores referentes ao número de onda obtido no experimento e uma comparação com valores encontrados na referência bibliográfica [113].

TABELA 4.5 - Valores das bandas de FTIR obtidas do produto de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em meio de solução de HAc 1,0 % (V/ V), por 1000 s [113].

Banda	Número de Onda / cm^{-1}		Grupo Funcional	Definição
	Obtidos	Literatura		
a	1569	1583	COO^-	(ν_{as}) estiramento assimétrico
b	1426	1431	COO^-	(ν_{s}) estiramento simétrico
c	1347	1342	CH_3	(δ) deformação
d	1027	1033	CH_3	(ρ) "rocking" - Deformação angular
e	945	945	C-C	$(\nu_{\text{c-c}})$ estiramento
f	668	664	OCO	(δ) deformação
g	613	615	COO	$\pi_{(\text{COO})}$

Mesmo mudando o meio corrosivo, a FIGURA 4.37 mostra as bandas características de formação do acetato de ferro hidratado. Em meio aquoso e diluído dissociação do HAc é superior comparado nos experimentos realizados em meio atmosférico. Devido às condições apresentadas até o momento, propõe que o mecanismo responsável pelo processo corrosivo é o mecanismo de redução direta.

Foi realizada uma caracterização *ex situ* através de MEV com o objetivo de obter informações da morfologia do produto de corrosão. A FIGURA 4.38 apresenta o produto de corrosão formado na superfície do eletrodo após 1000 s em meio de solução de HAc 1,0 % (V/ V), por 1000 s.

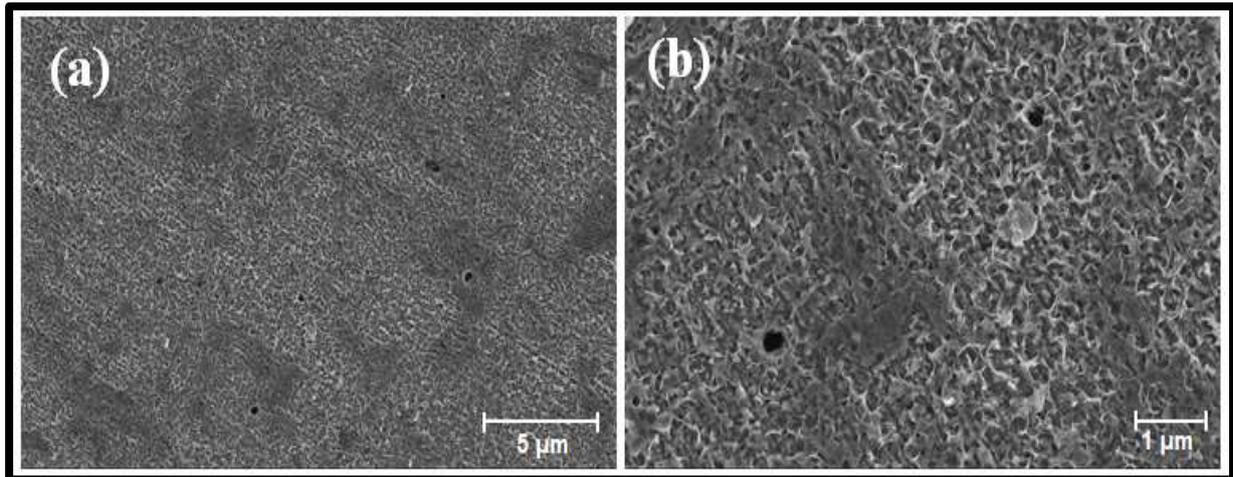


FIGURA 4.38 - MEV do produto de corrosão formado sobre o aço AISI 1020 em meio de solução de HAc 1,0 % (V/ V), por 1000 s.

As micrografias da FIGURA 4.38 apresentam uma morfologia do acetato de ferro hidratado diferente das anteriores. Em ambas as imagens (a e b) são possíveis observar que a microestrutura possui um aspecto irregular recobrando toda a superfície do eletrodo. As imagens não apresentam rachaduras, entretanto, há a presença de cavidades semelhantes a furos.

A FIGURA 4.39 mostra as oscilações decorrente de ruído eletroquímico, em um intervalo de 1000 s, para o aço AISI 1020 em meio de solução de HAc 1,0 % (V/ V), por 1000 s.

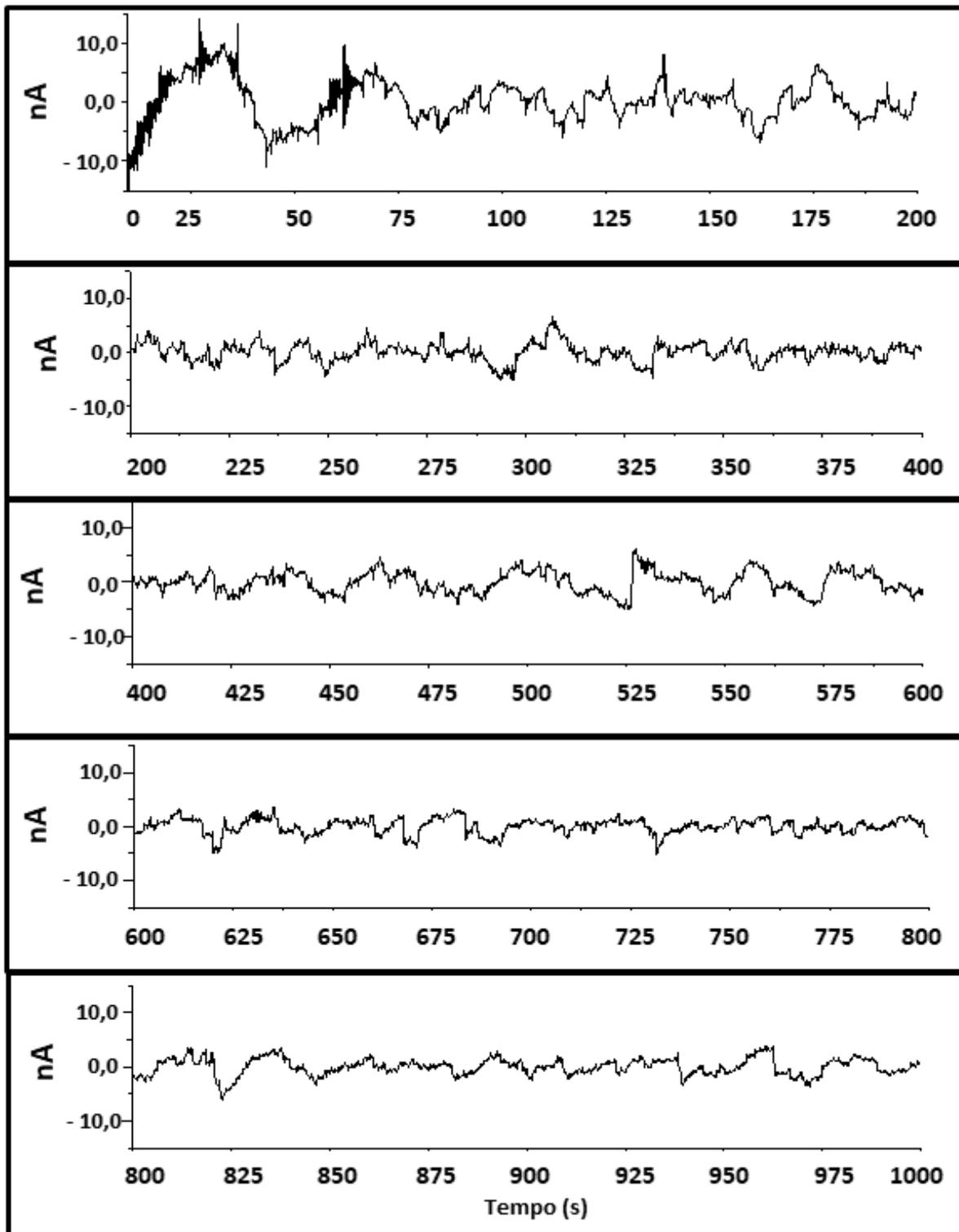


FIGURA 4.39 – Ruído eletroquímico de corrente do sistema aço AISI 1020 em solução de HAc 1,0 % (V/ V), $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $f_{(s)} = 12\text{Hz}$.

Na FIGURA 4.39 é possível observar intensas oscilações de corrente até próximo a 80 s de experimento, onde o maior valor foi de 14,02 nA em 27 s. Essa variação de ECN pode ser explicada pela iniciação de corrosão localizada como pode ser observada na FIGURA 4.36. Na micrografia referente a 100 s de experimento é possível observar a presença de varios pontos de corrosão não observados na imagem inicial. Após os primeiros 100 s do experimento há um aumento na camada de óxido fixando na superfície do eletrodo o que pode explicar a diminuição nos transientes de corrente.

Para maiores detalhes foi realizada a TDO para as oscilações de ECN deste sistema até o tempo de 1000 s. A FIGURA 4.40 mostra o diagrama da energia total relativa (E_d') de cada nível foi calculada e plotada versus os níveis de decomposição (J).

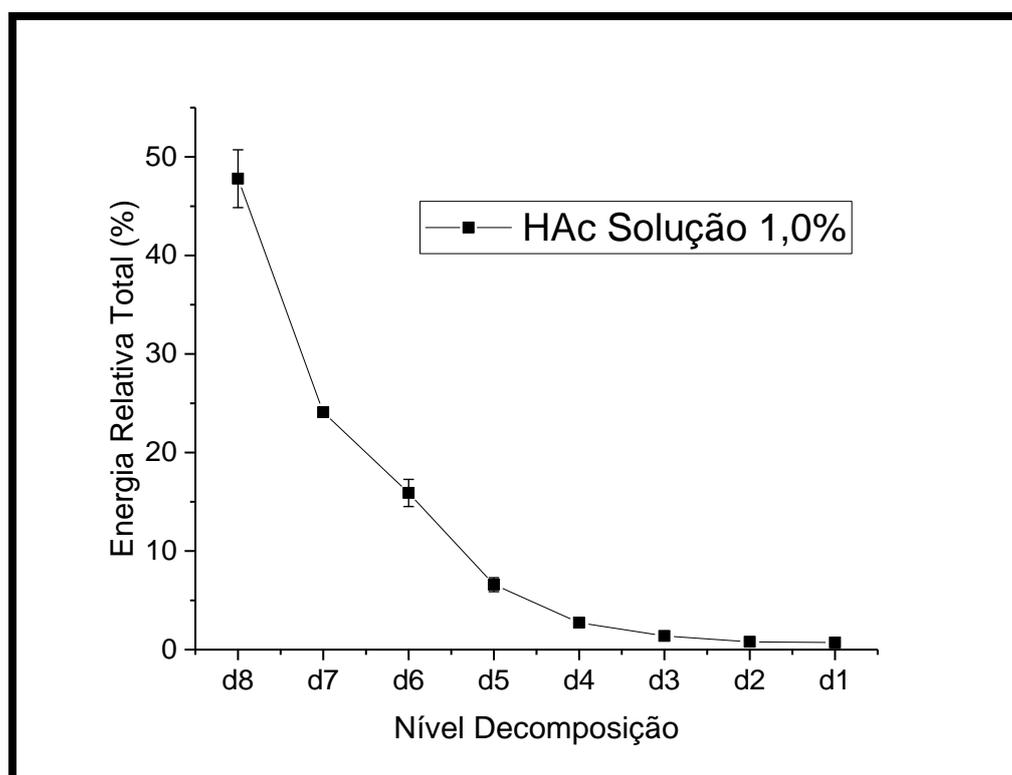


FIGURA 4.40 - Diagrama de energia total relativa para oscilações de ECN, aço AISI 1020 em solução de HAc 1,0 % (V/ V), T = 25°C, 1000 s

Nas micrografias foi observada a formação da camada de óxido, o que resultaria em um acúmulo de energia relativa nos níveis de alta frequência (d_1 a d_4). Entretanto, na FIGURA 4.40 o que pode ser observado é o acúmulo das energias apenas nos níveis de mais baixa frequência, fato que poderia explicar a formação de pites no início do experimento, entretanto, não explicaria a formação de óxido. A FIGURA 4.41 mostra o resultado para os cálculos de TDO para as oscilações de ECN em função do tempo fracionado.

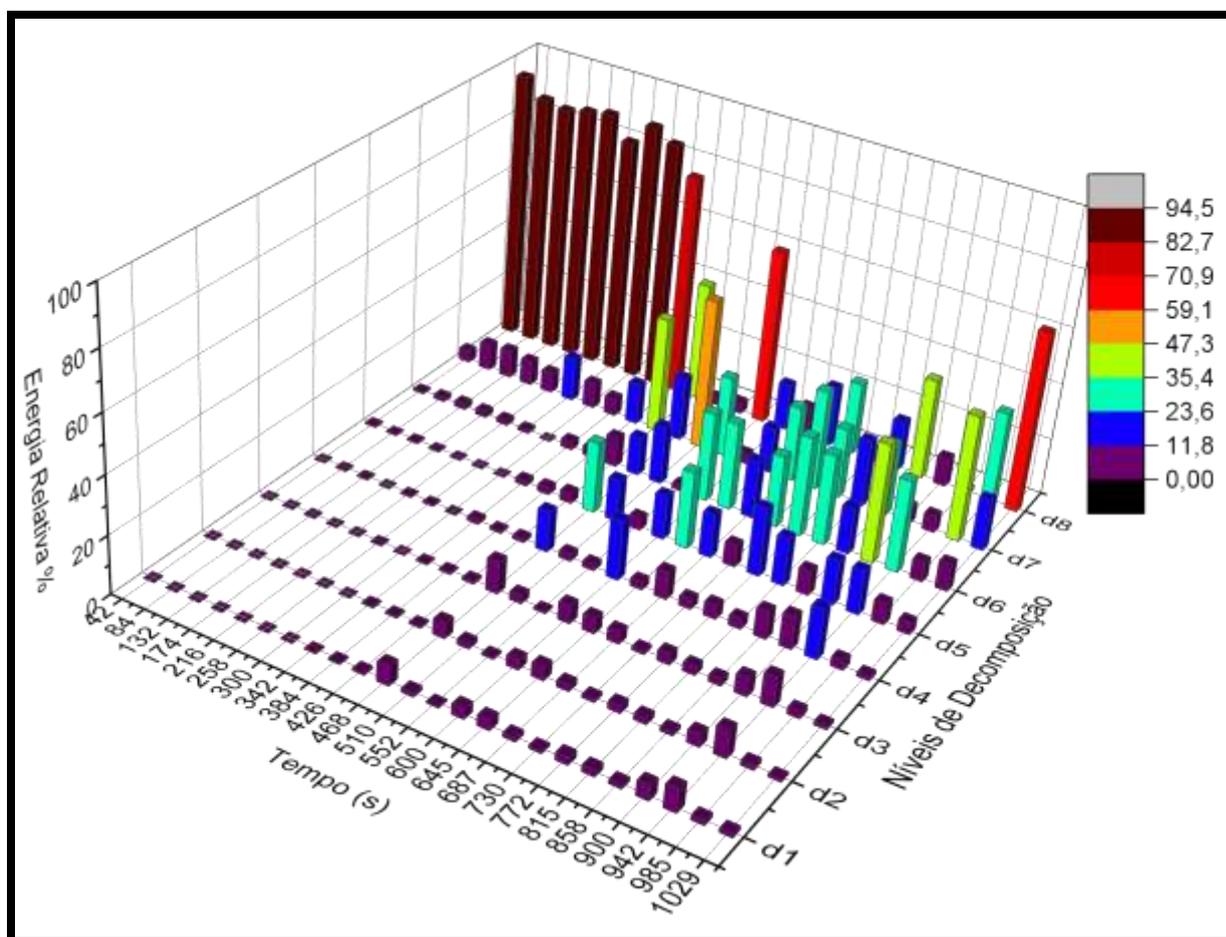


FIGURA 4.41 - Diagrama de energia relativa em função do tempo para oscilações de ECN, aço AISI 1020 em solução de HAc 1,0 % (V/ V), $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1000 s.

Mesmo com o fracionamento do tempo o resultado da TOD na FIGURA 4.41 mostrou que o processo de corrosão localizada demandou quase a totalidade da energia envolvida no processo de corrosão. Após 400 s há uma diminuição da energia no nível d_8 e, conseqüentemente, uma melhor distribuição da energia envolvida nos níveis d_5 à d_8 . Esse fato se deve ao início da passivação dos pites. A demanda de energia nos níveis d_1 à d_4 (níveis referente a corrosão generalizada e/ou passivação da superfície do eletrodo) tem um pequeno aumento após 462 s, entretanto, é uma parcela relativamente pequena da energia total comparado aos dados obtidos para a corrosão localizada.

A FIGURA 4.42 mostra um diagrama de dispersão referente à somatória dos acúmulos de energia nos níveis de decomposição em função do tempo. E, como era esperado, o acúmulo de energia relativa é superior nos níveis de energia d_5 à d_8 durante todo o experimento.

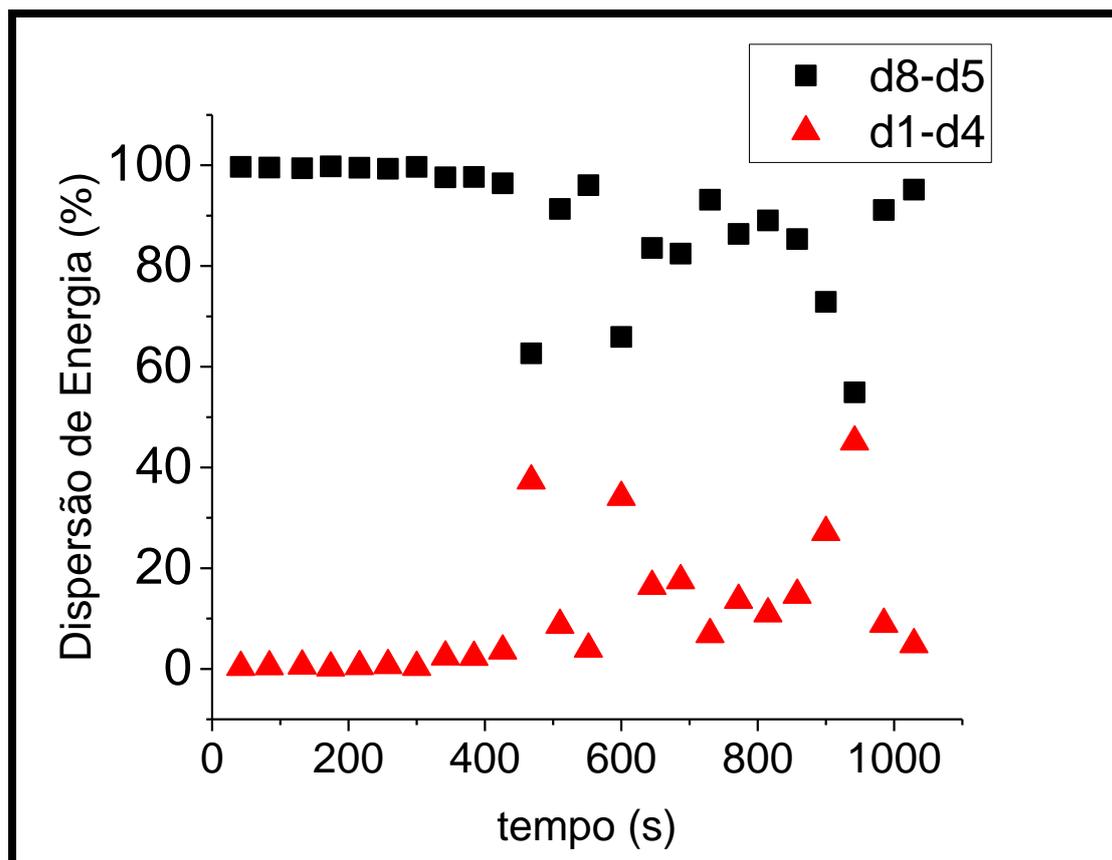


FIGURA 4.42- Diagrama de dispersão de energia relativa em função do tempo; aço AISI 1020 em solução de HAc 1,0 % (V/ V), T = 25 °C, 1000 s

Assim que a superfície do eletrodo entra em contato com a solução de HAc inicia-se o processo de corrosão onde é possível observar a formação de um filme na superfície do eletrodo o que sugere a uma corrosão generalizada. Por outro lado, todos os cálculos de TDO realizados para as oscilações de ECN mostram uma corrosão localizada referente ao surgimento de pites simultaneamente ao crescimento de óxido. Como nos experimentos anteriores, para investigar a composição da superfície do eletrodo, foi realizado um análise *ex situ* onde foram simuladas as condições experimentais, onde o aço AISI 1020 foi mergulhado em uma solução de HAc 1,0 % (V/ V) por um período de 1000 s a temperatura de 25 °C. Após esse tempo, a superfície do aço foi lavada com

água destilada e seca com fluxo de gás nitrogênio. Esse procedimento assegura que não há mais nenhum processo corrosivo na superfície do eletrodo. Em seguida o eletrodo foi levado ao microscópio óptico e registrado uma micrografia da superfície do eletrodo após o processo de corrosão. A seguir, a superfície do eletrodo foi lixada em uma politriz e alumina 1,0 μm por 30 s, tomando o cuidado para retirada apenas do produto de corrosão. A FIGURA 4.43 mostra a micrografia da superfície do eletrodo após o ataque corrosivo e após o processo de limpeza bem como a imagem binarizada no software *Image J*.

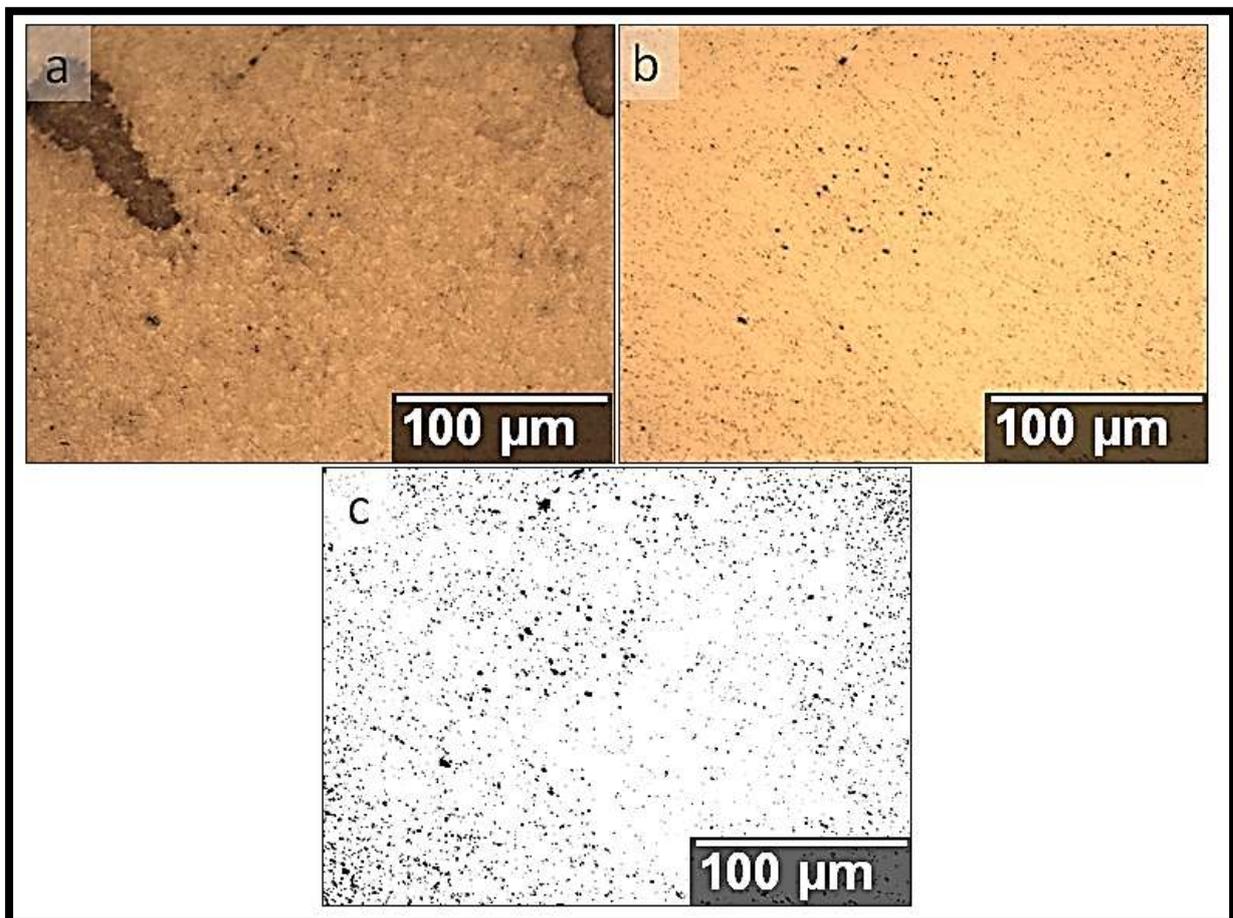


FIGURA 4.43 - Micrografias *ex situ* do aço AISI 1020 em meio de solução HAc 1,0 % (V/ V) (a) após o processo de corrosão (b) após a limpeza da superfície do eletrodo e (c) micrografia binarizada da imagem (b), $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1000 s.

A micrografia da superfície do eletrodo após 1000 s (FIGURA 4.43a) mostra a superfície do eletrodo totalmente recoberta por um filme e alguns pontos pretos que indicam a presença de corrosão localizada. Após a limpeza da amostra (FIGURA 4.43b), a presença da formação de corrosão localizada fica evidente sobre toda a superfície do eletrodo. A análise das micrografias mostra o número de pites é de 4280 pites ocupando uma área de 2,8 % da toda a superfície do eletrodo. Mesmo com a formação de um filme espesso na superfície do eletrodo a energia relativa esta voltada mais à formação de corrosão localizada o que justifica o acúmulo de energia relativa nos níveis de decomposição d_5 à d_8 .

Conclusões

CONCLUSÕES

Através das micrografias ópticas obtidas foi possível observar os diversos tipos de corrosão conforme os diferentes tipos de atmosferas criadas. Nos experimentos realizados com 1,0 % e 50 % de ácido acético e em meio aquoso o mecanismo de corrosão proposto foi diferente em relação ao experimento realizado com HAc glacial. Entretanto, o produto de corrosão formado foi o mesmo em todas as condições utilizadas, o acetato de ferro hidratado.

O uso das micrografias *in situ* também foi útil na caracterização do processo corrosivo do experimento realizado a partir de solução de 1,0 % de HAc. Foi possível calcular variáveis com a taxa de crescimento dos pites e o valor do percentual da área corroída.

A técnica de Ruído Eletroquímico se mostrou eficaz apesar da complexidade do sistema. Mesmo em um sistema onde os meios corrosivos são distintos a técnica foi capaz de identificar as oscilações de corrente decorrente dos processos corrosivos.

As transformadas de Ondas utilizadas foram essenciais para caracterização do tipo de corrosão. Foi possível afirmar o tipo de corrosão presente mesmo às imagens mostrando um efeito de corrosão distinto.

O uso da Técnica de Ruído Eletroquímico simultaneamente com a microscopia óptica *in situ* mostrou ser muito útil para análise de corrosão atmosférica em curtos períodos de tempo.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS *BIBLIOGRÁFICAS*:

1. XU, N.; ZHAO L.; DING, C.; ZHANG, C.; LI, R. & ZHONG, Q. "Laboratory observation of dew formation at an early stage of atmospheric corrosion of metals". *Corros. Science*, 44: 163, 2002.
2. SIMILLION, H.; DOLGIKH, O.; TERRY, H. & DECONINCK J. "Atmospheric corrosion modeling". *Corros Rev.*, 32: 73, 2014.
3. TOMASHOV, N. D. *Theory of Corrosion and Protection of Metals*. New York, Macmillan, 1966. p. 367.
4. BIEZMA M. V & CRISTO, J. R. S. "Methodology to study cost of corrosion". *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 40: 344, 2005.
5. THOMPSON N. G. & YUNOVICH, M. "Cost of corrosion & corrosion maintenance strategies". *Corros. Rev.*, 25: 247, 2007.
6. GENTIL, V. *Corrosão*, 3a ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1987. p. 39.
7. GRUNDMEIER G., "Corrosion properties of chemically modified metal surfaces". *Electrochim. Acta*, 43: 165, 1998.
8. FRAGIEL, A.; SCHOUWENAARF, R.; GUARDIÁN R. & PÉREZ, R. "Microstructural characteristics of different commercially available API 5L X65 steels". *J. New Mat. Electrochem*, 119: 115, 2005.
9. MATTAR S. & HATCH, L. F. *Chemistry of petrochemical processes*. 2a. ed. Houston, Gulf Publishing Company, 2001. p. 11.
10. CHOI, K. Y. & KIM, S. S. "Morphological analysis and classification of types of surface corrosion damage by digital image processing". *Corros. Sci.*, 47: 15, 2005.
11. SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A. & G. T. BURSTEIN. *Corrosion: Corrosion Control*. 3a ed. New York, Butterworth-Heinemann, 1994. p. 19.
12. PEREZ, N. *Electrochemistry of Corrosion*. Boston, Kluwer Academic Publishers, 1968. p. 56.
13. TURNBULL, A.; HORNER D. A. & CONNOLLY, B. J. "Challenges in modelling the evolution of stress corrosion cracks from pits". *Eng. Fract. Mech.*, 76: 633, 2009.

14. ZIMER, A. M.; CARRA, M. A. S.; RIOS, E. C.; PEREIRA E. C. & MASCARO, L. H. “Initial stages of corrosion pits on AISI 1040 steel in sulfide solution analyzed by temporal series micrographs coupled with electrochemical techniques”. *Corros. Sci.*, 76: 27, 2013.
15. HIINGGERBERG, E. T. H. “Micro and nanotechniques to study localized corrosion”. *Electrochim. Acta*, 40: 1361, 1995.
16. SHIBAEVA, T. V.; LAURINAVICHYUTE, V. K.; TSIRLINA, G.; ARSENKIN A. M. & GRIGOROVICH, K. V. “The effect of microstructure and non-metallic inclusions on corrosion behavior of low carbon steel in chloride containing solutions”. *Corros. Sci.*, 80: 299, 2014.
17. ZIMER, A. M.; RIOS E. C.; MENDES, P. D. C. D.; GONÇALVES, W. N.; BRUNO, O. M.; PEREIRA, E. C. & MASCARO, L. H. “Investigation of AISI 1040 steel corrosion in H₂S solution containing chloride ions by digital image processing coupled with electrochemical techniques”. *Corros. Sci.*, 53: 3193, 2011.
18. CHEMIN, A.; MARQUES, D.; BISANHA, L.; MOTHEO, A. D. J.; BOSE FILHO, W. W. & RUCHERT, C. O. F. “Influence of Al₇Cu₂Fe intermetallic particles on the localized corrosion of high strength aluminum alloys”. *Mater. Des.*, 53: 118, 2014.
19. RIOS, E. C.; A. L.; ZIMER; PEREIRA, E. C. & MASCARO L. H. “Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy”. *Electrochim. Acta*, 124: 211, 2014.
20. SHRER, L. L. *Corrosion Control*. New York, Wiley-Interscience, 1978. p. 17.
21. ASTM Standard. E1382: Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis. ASTM int. E1382, 1997. p. 1.
22. FUENTE, D.; DÍAZ, I.; SIMANCAS, J.; CHICO, B. & MORCILLO, M. “Long-term atmospheric corrosion of mild steel”. *Corros. Sci.*, 53: 604, 2011.
23. XIA, D.; SONG, S.; JIN, W.; LI, J.; GAO, Z.; WANG, J. & HU, W. “Atmospheric corrosion monitoring of field-exposed Q235B and T91 steels in Zhoushan offshore environment using electrochemical probes”. *Mater. Sci.* 32: 1433, 2017.

24. PÉREZ, J. H. A.; NEGRÓN, O. J. R; JIMÉNEZ, R. F. E.; AGUILAR, J. F. G. & CHAVARÍN, J. U. “Development of a portable device for measuring the corrosion rates of metals based on electrochemical noise signals”. *Measurement*, 122: 73, 2018.
25. FRANKEL, G. S. “Pitting corrosion of metals, a review of the critical factors”. *J. Electrochem. Soc.*, 145: 2186, 1998.
26. SCHINDELHOLZ, E.; RISTEEN, B. E. & KELLY, R. G. “Effect of relative humidity on corrosion of steel under sea salt aerosol proxies”. *J. Electrochem. Soc.*, 161: 450, 2014.
27. WANG, X.; LI, X. & TIAN, X. “Influence of temperature and relative humidity on the atmospheric corrosion of zinc in field exposures and laboratory environments by atmospheric corrosion monitor”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10: 8361, 2015.
28. SAXENA P. & HILDEMANN, L. M. “Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds”. *J. Atmos. Chem.*, 24: 57, 1996.
29. PFENNIG, A.; WIEGAND R.; WOLF, M. & BORK, C. P. “Corrosion and corrosion fatigue of AISI 420C (X46Cr13) at 60 °C in CO₂-saturated artificial geothermal brine”. *Corros. Sci.*, 68: 134, 2013.
30. ATTWOOD, S. C. J. “Corrosion and coatings”. *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 75: 128, 1992.
31. NYRKOVA, L. I.; OSADCHUK, S. O.; RYBAKOV, A. O.; MEL, S. L. & HAPULA, N. O. “Investigation of the atmospheric corrosion of carbon steel under the conditions of formation of adsorption and phase moisture films”. *Mater. Sci.*, 48: 117, 2013.
32. LAPUERTA, D. F. S.; BERERD, N.; MONCOFFRE, N.; PINARD, N. M.; JAFFREZIC, H. & CRUSSET, D. “The influence of relative humidity on iron corrosion under proton irradiation”. *J. Nucl. Mater.*, 375: 80, 2008.
33. THEE, C.; HAO, L.; DONG, J.; MU, X.; WEI, X.; LI, X.; KE, W. “Atmospheric corrosion monitoring of a weathering steel under an electrolyte film in cyclic wet – dry condition”. *Corros. Sci.*, 78: 130, 2014.

34. ALTOBELLI, R.; COSTA, I.; LÚCIA, D. & FARIA, A. “Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure”. *Mater. Res.*, 6: 403, 2003.
35. OH, S. J.; COOK, D. C. & TOWNSEND, H. E. “Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments”. *Corros. Sci.*, 41: 1687, 1999.
36. DILLMANN, P.; LEGRAND, L. & CHAUSS, A. “Electrochemical study of indoor atmospheric corrosion layers formed on ancient iron artefacts”. *Electrochim. Acta*, 52: 7754, 2007.
37. ELIYAN F. F. & ALFANTAZI, A. “Corrosion of the heat-affected zones (HAZs) of API-X100 pipeline steel in dilute bicarbonate solutions at 90 °C – An electrochemical evaluation”. *Corros. Sci.*, 74: 297, 2013.
38. BARTH, T. “Organic acids and inorganic ions in waters from petroleum reservoirs, Norwegian continental shelf: a multivariate statistical analysis and comparison with American reservoir formation waters”. *Appl. Geochemistry*, 6: 1, 1991.
39. S. NESIC. “Key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review”. *Corros. Sci.*, 49: 4308, 2007.
40. ZHANG G. A. & CHENG, Y. F. “On the fundamentals of electrochemical corrosion of X65 steel in CO₂-containing formation water in the presence of acetic acid in petroleum production”. *Corros. Sci.*, 51: 87, 2009.
41. NYBORG R. & DUGSTAD, A. “Top of line corrosion and water condensation rates in wet gas pipelines”. *NACE Corros.*, 7555: 1, 2007.
42. MARTÍNEZ, M. O. E.; FLORES, J. M.; GÓMEZ, F. J. R.; ROMERO, R. D. & GENESCA, J. “Assessment of the effects of acetic acid and turbulent flow conditions on the corrosion of API 5L X52 steel in aqueous CO₂ solutions”. *Mater. Corros.*, 69: 376, 2018.
43. CROLET, J. L.; THEVENOT, N. & DUGSTAD, A. “Role of free acetic acid on the CO₂ corrosion of steels”. *Corros. Sci.*, 99024: 1, 1999.
44. ZHU, S. D.; FU, A. Q.; MIAO, J.; YIN, Z. F.; ZHOU, G. S. & WEI J. F., “Corrosion of N80 carbon steel in oil field formation water containing CO₂ in the absence and presence of acetic acid”. *Corros. Sci.*, 53: 3156, 2011.

45. TRAN, T.; BROWN, B.; NESIC, S.; TECHNOLOGY, M. & TRIBOLLET, B. "Investigation of the mechanism for acetic acid corrosion of mild steel". *NACE Corros.*, 2487: 1, 2013.
46. KAHYARIAN, A.; SCHUMAKER, A.; BROWN B. & NESIC, S. "Acidic corrosion of mild steel in the presence of acetic acid: Mechanism and prediction". *Electrochim. Acta*, 258: 639, 2017.
47. KAHYARIAN, A.; BROWN, B. & NESÍ, S. "Mechanism of cathodic reactions in acetic acid corrosion of iron and mild steel". *Corrosion*, 72: 1546, 2016.
48. CAINES, S.; KHAN, F.; ZHANG, Y. & SHIROKOFF, J. "Simplified electrochemical potential noise method to predict corrosion and corrosion rate". *J. Loss Prev. Process Ind.*, 47: 72, 2017.
49. BONIS M. R. & CROLET, J. L. "Why so low free acetic acid thresholds in sweet corrosion at low P(CO₂)". *Corrosion*, 5272: 33, 2005.
50. GEORGE, K. Electrochemical investigation of carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of acetic acid. Ohio, Department of Chemical Engineering - University, Athens, 2003. Tese de doutorado, 90 p.
51. AMRI, J.; GULBRANDSEN, E. & NOGUEIRA, R. P. "Role of acetic acid in CO₂ top of the line corrosion of carbon steel," *NACE Corros. Conf.*, 11329: 1, 2011.
52. LUIZ, E.; VAZ, S.; ANDRÉA, H. & NORBERTO, E. "Um método para avaliar a taxa de corrosão". *Quim. Nov.*, 34: 1288, 2011.
53. JAMBO, S. & FOFANO. H. C. *Corrosão. Fundamentos, Monitoração e Controle*. Rio de Janeiro, Ciência Moderna, 2007. p. 372.
54. TICIANELLI E, A. & GONZALEZ, E. A. *Eletroquímica*. 2a ed. São Paulo, EDUSP, 2005, p. 143.
55. KEARNS, J. R.; SCULLY, J. R.; ROBERGE, P. R.; REICHERT, D. L. & DAWSON, J. L. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. Philadelphia, ASTM special technical publication, 1996. p. 471.
56. COTTIS, R. A. "Interpretation of electrochemical noise data". *Corrosion*, 57: 3: 265, 2001.
57. ROBERGE, P. R. "Analysis of spontaneous electrochemical noise for corrosion studies". *J. Appl. Electrochem.*, 23: 1223, 1993.

58. AL-MAZEEDI H. A. A. & COTTIS, R. A. “A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type”. *Electrochim. Acta*, 49: 2787, 2004.
59. IVERSON P. & DETRICK, F. “Transient voltage changes produced in corroding metals and alloys”. *J. Electrochem. Soc.*, 6: 617, 1968.
60. MA, C.; WANG, Z.; BEHNAMIAN, Y.; GAO, Z.; WU, Z.; QIN, Z. & XIA, D. “Measuring atmospheric corrosion with electrochemical noise : A review of contemporary methods”. *Measurement*, 138: 54, 2019.
61. MORCILLO, M.; CHICO, B.; DÍAZ, I.; CANO, H. & FUENTE, D. “Atmospheric corrosion data of weathering steels . A review”. *Corros. Sci.*, 77: 6, 2013.
62. LOTO, C. A. “Electrochemical noise measurement technique in corrosion research”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7: 9248, 2012.
63. CHENG, Y.; WILMOTT, M. & LUO, J. “The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise”. *Appl. Surf. Sci.*, 152: 161, 1999.
64. OCHOA, E. G.; SÁNCHEZ J. G.; F. CORVO; USAGAWA, Z.; PÉREZ L. D. ; & CASTAÑEDA, A. “Application of electrochemical noise to evaluate outdoor atmospheric corrosion of copper after relatively short exposure periods”. *J. Appl. Electrochem.*, 38: 1363, 2008.
65. SHI, Z.; SONG, G.; CAO C.; LIN, H. & LU, M. “Electrochemical potential noise of 321 stainless steel stressed under constant strain rate testing conditions”. *Electrochim. Acta*, 52: 2123, 2007.
66. DURAN, M. G. & MACDONALD, D.D. “Stress corrosion cracking of sensitized Type 304 stainless steel in thiosulphate solution. II. Dynamics of fracture”. *Corros. Sci.*, 48: 1608, 2006.
67. BENZAID, A.; HUET, F.; JEROME, M.; WENGER, F.; GABRIELLI, C. & GALLAND J. “Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel. I. Characterisation of hydrogen evolution on vertical unstressed electrodes”. *Electrochim. Acta*, 47: 4315, 2002.
68. CHENG, Y. & LUO, J. “Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel”. *Electrochim. Acta*, 44: 2947, 1999.
69. BERTHOMÉ, G.; MALKI, B. & BAROUX, B. “Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential”. *Corros. Sci.*, 48: 2432, 2006.

70. CONTRERAS, A.; ALBITER, A., SALAZAR, M. & PEREZ, R. “Slow strain rate corrosion and fracture characteristics of X-52 and X-70 pipeline steels”. *Mater. Sci. Eng., A.*, 407: 45, 2005.
71. MANSFELD, F. “The use of electrochemical techniques for the investigation and monitoring of microbiologically influenced corrosion and its inhibition—a review”. *Mater. Corros.*, 54: 489, 2003.
72. ZHOU, X.; LVOV, S. N.; WEI, X. J.; BENNING, L. G. & MACDONALD, D. D. “Quantitative evaluation of general corrosion of type 304 stainless steel in subcritical and supercritical aqueous solutions via electrochemical noise analysis”. *Corros. Sci.*, 44: 841, 2002.
73. TAN, Y. J. “Interpreting electrochemical noise resistance as a statistical linear polarisation resistance”. *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 1: 20, 1999.
74. RIOS, E. C. Estudo da Corrosão de Aço 1020 em Meio de Petróleo. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2011. Tese de doutorado, 131 p.
75. LEGAT A. & ZEVNIK, C. “The electrochemical noise of mild and stainless steel in various water solutions”. *Corros. Sci.*, 35: 1661, 1993.
76. ZHAO, B.; LI, J. H.; HU, R. G.; DU, R. G. & LIN, C. J. “Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in cement mortar by electrochemical noise measurements”. *Electrochim. Acta.* 52: 3976, 2007.
77. ROBERGE, P. R. *Handbook of Corrosion Engineering*. New York, McGraw-Hill, 1999. p. 1072.
78. COTTIS, R. A.; HOMBORG, A. M. & MOL, J. M. C. “The relationship between spectral and wavelet techniques for noise analysis”. *Electrochim. Acta*, 202: 277, 2016.
79. BOLZAN, A. “Transformada em ondeleta: uma necessidade”. *Rev. Bras. Ensino Física*, 28: 563, 2006.
80. MORLET, J. “Cycle-octave and related transforms in seismic signal analysis”. *Geoexploração*, 23: 85, 1984.
81. ALVES, L. M.; COTTA, R. A. & CIARELLI, P. M. “Identification of types of corrosion through electrochemical noise using machine learning techniques”. *ICPRAM 2017 - Proc. 6th Int. Conf. Pattern Recognit. Appl. Methods*. Porto, 2017. vol. 1, p. 332–340.

82. ABALLE, A.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. & MARCOS M. “Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data”. *Electrochim. Acta*, 44: 4805, 1999.
83. ABALLE A. & HUET. F. “Noise resistance applied to corrosion measurements. VI. partition of the current fluctuations between the electrodes”. *Electrochem. Soc.*, 149: 89, 2002.
84. DOMINGUES, M. O.; MENDES, O.; KAIBARA, M. K.; MENCONI, V. E. & BERNARDES, E. “Explorando a transformada wavelet contínua”. *Rev. Bras. Ensino Física*, 38: 3314, 2016.
85. MALLAT, S. *A Wavelet Tour of Signal Processing*. London, Academic Press, 1998. p. 795.
86. XIA, D.; SONG, S.; WANG, J.; SHI, J.; BI, H. & GAO. Z. “Electrochemistry Communications Determination of corrosion types from electrochemical noise by phase space reconstruction theory”. *Electrochem. commun.*, 15: 88, 2012.
87. RIOS E. C.; ZIMER, A. M.; MENDES, P. D. C. D; FREITAS, M. B. J.; CASTRO, E. V. C.; MASCARO, L. H. & PEREIRA. E. C. “Técnica de ruído eletroquímico no estudo da corrosão de aço em petróleo”. *Corrosão e Proteção*, 42: 18, 2012.
88. QIAO G. & OU, J. “Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA”. *Electrochim. Acta*, 52: 8008, 2007.
89. ZIMER, A. M.; RIOS; MENDES, P. D. C. D.; PEREIRA, E. C. & MASCARO, L. H. “Microscopia óptica in-situ na corrosão do aço-carbono AISI 1040 em meio de sulfeto”. *Corrosão e Proteção*, 35: 24, 2011.
90. LAROCHE S. & FORGET, C. “Grain sizing of anodized aluminum by color image analysis”. *Mater. Charact.*, 36: 203, 1996.
91. LEWIS, A. C.; BINGERT, J. F.; ROWENHORST, D. J.; GUPTA A.; GELTMACHER, B. & SPANOS, G. “Two- and three-dimensional microstructural characterization of a super-austenitic stainless steel”. *Mater. Sci. Eng. A*, 418: 11, 2006.
92. PEREIRA F. M. V. & BUENO, M. I. M. S. “Image evaluation with chemometric strategies for quality control of paints”. *Anal. Chim. Acta*, 588: 184, 2007.

93. CASTLEMAN, K. "Mechanical significance of obliquely striated architecture in nematode muscle". *Biol Bull*, 194:1, 1996.
94. ALSHAMASIN, M.; AL-KASASBEH, R.; KHRAIWISH, A.; SKOPIN, D. E. & P. AMMAN, O. B. "Acceleration of image processing using new color model". *Am. J. Applied Sci.*, 6: 1015, 2009.
95. FILHO O. M. & NETO H. V. *Processamento Digital de Imagens*. Rio de Janeiro, Brasport, 1999. p. 299.
96. KAPSALAS, P.; ZERVAKIS, M. & MARAVELAKI-KALAITZAKI, P. "Evaluation of image segmentation approaches for non-destructive detection and quantification of corrosion damage on stonework". *Corros. Sci.*, 49: 4415, 2007.
97. ZIMER, A. M.; CARRA, M. A. S., MASCARO, L. H. & PEREIRA, E. C. "Temporal series of micrographs coupled with electrochemical techniques to analyze pitting corrosion of AISI 1040 steel in carbonate and chloride solutions". *Electrochim. Acta*, 124: 143, 2014.
98. VELOZ M. A. & GONZÁLEZ, I. "Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S". *Electrochim. Acta*, 48: 135, 2002.
99. RYBALKA, K. V.; BEKETAEVA, L. A.; SHALDAEV, V. S.; KASPAROVA, L. V. & DAVYDOV, D. "Development of pitting corrosion on 20Kh13 steel". *Russ. J. Electrochem.*, 45: 1217, 2009.
100. HEUSLER, K. E. & KORROSION, A. "Statistical investigations of the pitting of passive iron". *Electrochim. Acta*, 35: 1809, 1990.
101. ZIMER, A. M. *Estudo da Corrosão do Aço ao Carbono em Meio de Sulfeto*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2010. Tese de doutorado, 264 p.
102. ASTM Standard. E1382: Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis. ASTM int. E1382, 1997.
103. KUTZ, M. *Handbook of Materials Selection*. New York, Wiley, 2002. p. 1437.
104. KIESSLING. R. "The influence of non-metallic inclusions on the properties of steel". *J. Met.*, 21: 47, 1969.

105. SILVA, A. L. V. C. “Non-metallic inclusions in steels – origin and control”. *J. Mater. Res.*, 7(3): 283, 2018.
106. ORGAN, L.; TIWARY, Y.; SCULLY, J. R.; MIKHAILOV, S. & JHUDSON, L. “Interactions among metastable pits on heterogeneous electrodes”. *Electrochim. Acta*, 24: 6784, 2007.
107. DAVYDOV, A. D. “Analysis of pitting corrosion rate”. *Russ. Journal Electrochem.*, 44: 835, 2008.
108. CALLISTER JR., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*. 5a ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002. p. 488.
109. ZIPPERIAN, D. C. *Metallographic Handbook*. Tucson, PACE Technologies, 2011. p. 342.
110. CHAVES, A. & Melchers, R. E. “Pitting corrosion in pipeline steel weld zones”. *Corros. Sci.*, 53: 4026, 2011.
111. DELGADO, A. L.; CANO, E.; BASTIDAS, J. M. & LÓPEZ, F. A “A laboratory study of the effect of acetic acid vapor on atmospheric copper corrosion”. *J. Electrochem. Soc.*, 145: 4140, 1998.
112. OTHMER, D. F.; SILVIS’ S. J. & SPIEL, A. “Composition of vapors from boiling binary solutions: pressure equilibrium still for studying water–acetic acid system”. *Industrial Eng. Chem.*, 44: 1864, 1952.
113. SOUZA, A. O.; BIONDO, V. & SARVEZUK; P. “Síntese, liofilização e caracterização de acetato de $^{57}\text{Fe}(\text{III})$ ”. *Quim. Nova*, 37(7): 1132. 2014.