

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física

ALOADIR LUCAS SANTOS DE OLIVEIRA

**Efeitos do campo magnético sobre
processos de corrosão em aço AISI
1020**

São Carlos - SP

2017

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física

ALOADIR LUCAS SANTOS DE OLIVEIRA

Efeitos do campo magnético sobre processos de corrosão em aço AISI 1020

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

São Carlos - SP

2017

Oliveira, Aloadir Lucas Santos de

Efeitos do campo magnético sobre processos de corrosão em aço AISI 1020 / Aloadir Lucas Santos de Oliveira. -- 2017.

77 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador: Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

Banca examinadora: Ernesto Chaves Pereira de Souza, Ducinei Garcia, Mauro Chierici Lopes

Bibliografia

1. Corrosão. 2. Campo Magnético. 3. Força de Lorentz. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Aloadir Lucas Santos de Oliveira, realizada em 19/09/2017:

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
UFSCar

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
UFSCar

Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes
UNICENTRO

Profa. Dra. Ducinei Garcia
UFSCar

“Ser paciente e humilde, galgando, um a um, os degraus do conhecimento.”

Sétimo princípio do Sistema Phoenix de Kung Fu Tradicional

I. RESUMO

OLIVEIRA, A. L. S. Título. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2017

Nessa dissertação de mestrado foram investigados os efeitos devido à aplicação de campo magnético durante as reações eletroquímicas de corrosão em amostras de aço AISI 1020 em solução de KNO_3 . Os experimentos realizados foram medidas de potencial de circuito aberto e voltametrias de varredura linear, com e sem campo magnético aplicado. Após cada experimento foram obtidas imagens de microscopia ótica das superfícies dos eletrodos. Foram realizadas simulações computacionais dos campos magnético e elétrico ao redor de uma amostra de aço com objetivo de tentar simular as condições experimentais utilizadas. Os resultados mostraram que, ao se aplicar campo magnético, houve modificação do potencial de corrosão para valores mais positivos. Além disso, as imagens dos eletrodos mostram que na condição de campo magnético aplicado houve mudanças na formação do filme de óxido devido à corrosão, quando comparado à situação sem campo magnético aplicado. As simulações computacionais mostraram que os campos magnético e elétrico geram uma força de Lorentz ao redor da amostra de aço com direções diferentes em cada um dos lados da superfície plana do disco. Essa assimetria pode explicar a morfologia do filme de óxido crescido devido à corrosão.

Palavras-chave: Corrosão; Campo Magnético; Força de Lorentz; Comsol.

II. ABSTRACT

OLIVEIRA, A. L. S. Title. Dissertation (Master's in science), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2017

In this dissertation the effects of the application of magnetic field during the electrochemical reactions of corrosion in samples of steel AISI 1020 in KNO_3 solution were investigated. The experiments were measurements of open circuit potential and linear scanning voltammetry's, with and without magnetic field applied. After each experiment, optical microscopy images of the surfaces of the electrodes were taken. Computational simulations of the magnetic and electric fields were performed around a steel sample with the purpose of simulating the experimental conditions. The results showed, at the same time, the magnetic field, there was modification of the corrosion potential to more positive values. In addition, as electrode images show that in the condition of magnetic field applied there were changes in the formation of oxide film due to corrosion, when compared to the situation without applied magnetic field. The computational simulations showed that the magnetic and electric fields generate a Lorentz force around the steel sample with different divisions on either side of the flat surface of the disk. This asymmetry may explain the morphology of the oxide film grown due to corrosion.

Keywords: Corrosion; Magnetic field; Lorentz force; Comsol.

III. LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação simples da variação da energia potencial durante uma reação.	18
Figura 2.2 – Esquema do nível de Fermi de um metal e sua relação na influência da direção de uma reação, facilitando a redução (a) ou a oxidação (b).	19
Figura 2.3 – Representação da variação da energia de uma reação para uma oxidação e uma redução. (a) uma visão geral do perfil; (b) aproximação da área destacada em (a).	20
Figura 2.4 – Variação da corrente do sistema em função do potencial elétrico aplicado. No caso da corrosão, a região ativa é aquela aonde ocorre a oxidação do metal. ...	21
Figura 2.5 – Modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz. (a) Um arranjo rígido de íons na solução e o correspondente arranjo de elétrons no lado do eletrodo; (b) A variação do potencial eletrostático, ϕ , em função da distância x do eletrodo; (c) Variação da capacitância da dupla camada em função do potencial aplicado.	23
Figura 2.6 – Esquema da variação da concentração de íons a partir da superfície do eletrodo. Na superfície a concentração é $c = c_0$. Conforme a distância da superfície aumenta essa concentração varia, até atingir a concentração do seio da solução, c_∞ . A camada de difusão tem espessura δ	24
Figura 2.7 – Exemplos de corrosão. (a) Intergranular; (b) Uniforme; (c) Galvânica; (d) Por pites.	27
Figura 2.8 – Esquema da reação de corrosão do ferro em meio aquoso com presença de oxigênio.	29
Figura 2.9 – Gráfico do $\ln i $ vs E	31
Figura 2.10 – Distribuição da densidade de fluxo magnético em diferentes distancias da superfície de um disco de ferro 99.99% de 0.5 mm de espessura e 20 mm de diâmetros sob um campo externo de 7.5 kOe, calculado por simulações numéricas.	33
Figura 2.11 – Fluxo hidrodinâmico em um eletrodo sob a influência de um campo magnético.	34
Figura 2.12 – Eletrodepósitos em padrões definidos pelos campos magnéticos gerados por ímãs. Na linha de cima os ímãs estavam alinhados paralelamente, e na de baixo, com as polaridades alternadas. À esquerda são depósitos de cobre em solução de sulfato de cobre. À direita o campo magnético calculado.	34

Figura 3.1 – Eletroímã.....	37
Figura 3.2 – Microscópio trinocular invertido.....	37
Figura 3.3 – Esquema de ligação do sistema de três eletrodos.....	38
Figura 3.4 – Eletrodos utilizados neste trabalho; (a) Eletrodo de trabalho; (b) Eletrodo de referência; (c) Contra eletrodo.....	40
Figura 3.5 - Célula de vidro com os eletrodos posicionados.....	40
Figura 3.6 – (a) Eletrodo de trabalho; (b) Eletrodo de referência; (c) Contra eletrodo; (d) Célula de vidro; (e) Eletrodos montados na célula.....	41
Figura 3.7 - À esquerda, esquema do posicionamento da célula no eletroímã. À direita, foto da célula entre as bobinas do eletroímã.....	41
Figura 3.8 - Direção do campo aplicado em relação à amostra de aço.....	42
Figura 3.9 - Condição de circuito aberto.....	44
Figura 3.10 – Variação do campo em função do tempo.....	45
Figura 3.11 – Exemplo de imagem individual da superfície do eletrodo obtido pelo microscópio.....	46
Figura 3.12 – Exemplo da união de várias imagens individuais para a construção da superfície total do eletrodo.....	47
Figura 4.1 – Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado da amostra.....	50
Figura 4.2 – Potencial de circuito aberto sem campo magnético aplicado.....	51
Figura 4.3 – Potencial de circuito aberto com um campo magnético aplicado de 5 kOe desde o início da aquisição de dados em quatro amostras distintas, mas do mesmo lote e preparadas nas mesmas condições.....	53
Figura 4.4 – Potencial de circuito aberto com aplicação de campo de 5 kOe após 1800 s, seguido da retirada do campo após 3600 s.....	54
Figura 4.5 – Superfície dos eletrodos após a medida de PCA de 5400 s com campo magnético aplicado, referentes às curvas da Figura 4.4.....	55
Figura 4.6 – Voltametria de varredura linear em uma das amostras de aço. À esquerda o gráfico da corrente em função do potencial de um dos experimentos de VL, e à direita o diagrama de Tafel desse experimento.....	56
Figura 4.7 – Varredura linear com e sem campo magnético aplicado. Os valores indicados no detalhe representam o potencial de corrosão em cada experimento.....	57

Figura 4.8 – Geometria construída para as simulações. (a) Todos os elementos da simulação; (b) A amostra e os discos que geram o campo magnético em detalhe. ...	58
Figura 4.9 – Malha de elementos finitos. (a) Todos os elementos da simulação;(b) Amostra e os discos que geram o campo magnético em detalhe.	59
Figura 4.10 – Norma da magnetização da amostra. A figura mostra três planos que cortam a amostra. O plano da base do cilindro e outros dois, perpendiculares ao primeiro, cruzando a origem, afim de mostrar a magnetização em todo o interior do disco.	60
Figura 4.11 – Norma da magnetização da amostra na superfície e no centro da amostra. (a) Representação da base do disco; (b) Fatia que passa pelo centro do disco.	61
Figura 4.12 – Norma da magnetização da amostra e direção das linhas de fluxo magnético. Acima uma visão em perspectiva do disco, e abaixo uma visão do topo.	63
Figura 4.13 – Comparação entre o resultado da simulação da magnetização da amostra de aço sob o efeito de um campo magnético externo e a microscopia da superfície de um eletrodo de aço após um experimento de corrosão sob o efeito de um campo magnético externo	64
Figura 4.14 – Setas indicando a direção da magnetização da amostra.	64
Figura 4.15 – Setas indicando a direção do campo elétrico gerado pela amostra. ...	65
Figura 4.16 – Produto vetorial do campo elétrico pelo campo magnético ao redor da amostra. As setas indicam a direção do produto vetorial.	66

IV. LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do aço AISI 1020.	39
Tabela 2 - <i>Ecorr</i> e <i>Icorr</i> para as medidas de VL.....	57
Tabela 3 – Valores das constantes físicas utilizadas nas simulações.....	59
Tabela 4 – Equações utilizadas pelo software Comsol para as simulações	60

V. LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CE – Contra Eletrodo

Comsol – COMSOL Multiphysics 5.0

ER – Eletrodo de Referência

ET – Eletrodo de Trabalho

PCA – Potencial de Circuito Aberto

VL – Voltametria de Varredura Linear

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
2.1	REAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	17
2.1.1	VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO.....	17
2.2	DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	22
2.3	TRANSPORTE DE MASSA.....	24
2.4	CORROSÃO.....	26
2.5	ASPECTOS CINÉTICOS DA CORROSÃO.....	29
2.5.1	Corrente de corrosão.....	29
2.5.2	Diagrama de Tafel.....	30
2.6	EFEITO MAGNETOHIDRODINÂMICO.....	31
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E MÉTODOS UTILIZADOS.....	36
3.1	EQUIPAMENTOS.....	36
3.2	CÉLULAS ELETROQUÍMICAS.....	38
3.3	ELETRODOS.....	39
3.4	SOLUÇÕES.....	42
3.5	PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NAS MEDIDAS.....	43
3.5.1	MEDIDAS DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (PCA).....	43
3.5.2	VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (VL).....	45
3.5.3	IMAGENS DE MICROSCOPIA.....	46
3.5.4	MAGNETOMETRIA.....	47
3.5.5	MÉTODOS NUMÉRICOS.....	47
4	RESULTADOS.....	49
4.1	MAGNETOMETRIA.....	49

4.2	POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	50
4.2.1	PCA SEM CAMPO MAGNÉTICO	50
4.2.2	PCA COM CAMPO MAGNÉTICO	52
4.3	VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (VL)	55
4.4	SIMULAÇÕES	58
5	CONCLUSÕES	67
6	BIBLIOGRAFIA	69

1 INTRODUÇÃO

A eletroquímica é um ramo da química que estuda reações químicas devidas à passagem de corrente elétrica e pela produção de correntes elétricas geradas por reações químicas. Um sistema eletroquímico comumente é composto de condutores iônicos (eletrólito) e condutores eletrônicos (eletrodos). Os eletrodos geralmente são sólidos, como metais ou semicondutores.

A eletroquímica abrange muitas áreas, como a geração e armazenamento de energia através de células solares e baterias, biosensores, produção de alumínio, dentre vários outros.

O foco do estudo da eletroquímica são os processos que ocorrem nas interfaces entre fases químicas, por exemplo, um eletrodo e um eletrólito. Cargas elétricas são transportadas através dos eletrodos pelo movimento de elétrons e no eletrólito pelo movimento de íons. As reações que acontecem nessas interfaces dependem fortemente da estrutura dessa região próxima ao eletrodo e de como se dá esse transporte de íons da solução. A velocidade com que uma reação acontece na superfície de um eletrodo é uma função da concentração de íons presentes, e a concentração dessas espécies depende do transporte desses íons vindos do seio da solução.

Um dos meios de gerar esse transporte de massa em solução é via convecção, que é gerada por gradientes de pressão. Esse gradiente pode ser natural, como uma variação na temperatura da solução, ou forçado, um agitador misturando o líquido. Como foi descrito, são partículas carregadas em movimento que executam a função de transportar as cargas em solução. Se houver um campo magnético externo aplicado sobre o sistema eletroquímico, será induzida uma força sobre as partículas carregadas que estão se movendo em solução. Esse efeito é chamado de efeito magneto hidrodinâmico.

A corrosão é uma reação interfacial irreversível de um material com o meio ambiente, resultando na perda de material ou na dissolução de um dos constituintes do ambiente no material. O processo de corrosão pode ser investigado por técnicas eletroquímicas simples, como o estudo do potencial de circuito aberto do sistema e curvas de polarização linear, que serão descritas ao longo do texto. Além

disso, o efeito da corrosão sobre um metal pode ser facilmente registrado por meio de imagens óticas, permitindo avaliar a superfície atacada e analisar espacialmente o processo sobre a superfície do eletrodo, o que permite complementar as análises realizadas por curvas de potencial e correntes elétricas (RIOS et al., 2016; ZIMER et al., 2011). Mais recentemente, os efeitos de campo magnético tem sido investigados por inúmeros autores (PEROV; SHEVERDYAEVA; INOUE, 2004; RHEN; COEY, 2007; SUEPTITZ et al., 2009, 2014; TANG; DAVENPORT, 2007; WASKAAS; KHARKATS, 1999), em particular o magneto hidrodinâmico, no qual a competição do entre os campos magnéticos e elétricos podem levar a efeitos distintos e, como consequência, alterar toda a dinâmica do processo de corrosão.

Nessa dissertação de mestrado vamos estudar os efeitos gerados por campos magnéticos externos aplicados sobre reações eletroquímicas de corrosão em amostras de aço AISI 1020 em solução de KNO_3 .

Dessa maneira, apresentamos no capítulo 2 uma revisão dos conceitos básicos de eletroquímica, corrosão e os efeitos de campo magnético aplicado sobre esse processo.

No capítulo 3 é apresentado o procedimento experimental utilizado nessa dissertação, equipamentos, eletrodos e soluções, além das técnicas experimentais empregadas no desenvolvimento desse trabalho, como as medidas eletroquímicas, imagens de microscopia e simulações utilizados para a análise dos resultados obtidos.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nos experimentos. Finalizando a discussão, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas pelas análises dos resultados e sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo faremos uma breve introdução sobre alguns conceitos de eletroquímica necessários para o entendimento e interpretação dos resultados dessa dissertação. Também apresentamos os conceitos de magnetometria e simulações numéricas que foram utilizados.

2.1 REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

2.1.1 VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO

A velocidade de uma reação química de primeira ordem pode ser dada pela seguinte relação:

$$v = k[C] \quad (1)$$

Onde k é a constante de velocidade de reação e C a concentração do reagente. Usando a lei de Faraday para os processos químicos, a equação (1) fica como

$$v = k[C] = \frac{i}{nFA} \quad (2)$$

F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, n o número de elétrons e i a corrente.

Para uma reação na superfície de um eletrodo em solução, a relação de Arrhenius pode ser utilizada, pois relaciona a velocidade de reação com a temperatura na forma

$$k = A' \exp[-E_a/RT] \quad (3)$$

Essa equação é uma generalização empírica derivada diretamente de princípios termodinâmicos (BARD; FAULKNER, 2001). O fator exponencial na

equação (3) expressa a probabilidade de uma reação superar uma barreira de energia de valor E_a , chamada de energia de ativação, e é proporcional à frequência de tentativas A' , definido como fator de frequência.

Podemos descrever uma reação eletroquímica a partir de um gráfico de energia potencial em função da *coordenada de reação*, como exemplificado na Figura 2.1. Uma das regiões desse caminho corresponde à configuração de reagentes, indicado na região (a) da Figura 2.1, e outra à estrutura correspondente aos produtos, região (b) da Figura 2.1. Ambas regiões ocupam mínimos de energia, com um máximo entre elas. Para que a reação ocorra é necessário que haja um ganho de energia, para que os reagentes superem a barreira de energia.

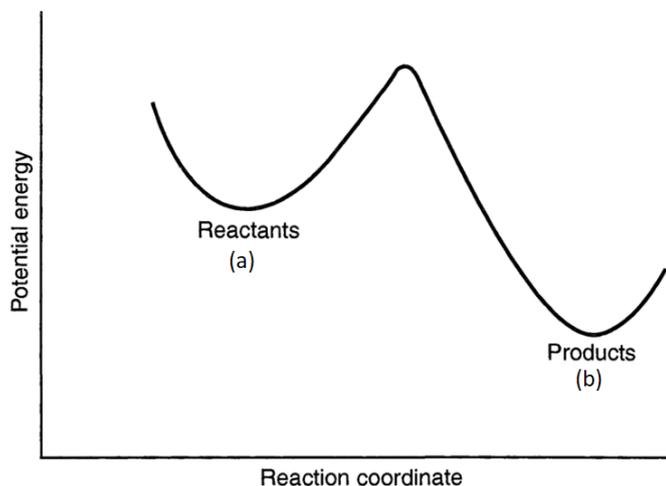


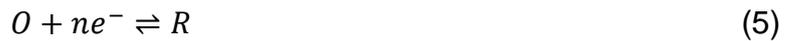
Figura 2.1 – Representação simples da variação da energia potencial durante uma reação.
Fonte: (BARD; FAULKNER, 2001)

Em outra notação podemos entender E_a como a variação de energia interna entre um mínimo e o máximo. Usando o conceito de energia livre, reescreve-se a equação (3) como:

$$k = A' \exp[-\Delta G/RT] \quad (4)$$

Na qual G é a energia livre de Gibbs e R a constante universal dos gases.

Considerando uma reação acontecendo na superfície de um eletrodo metálico.



Na qual O e R são substâncias solúveis na solução. Essa reação tem uma energia de ativação fixa, vamos chamá-la de E_{redox} . Aplicando um potencial no eletrodo podemos influenciar o nível eletrônico mais energético na sua superfície, o nível de Fermi E_F do metal e influenciar a direção da transferência de elétrons na reação. A Figura 2.2 mostra uma representação dessa relação.

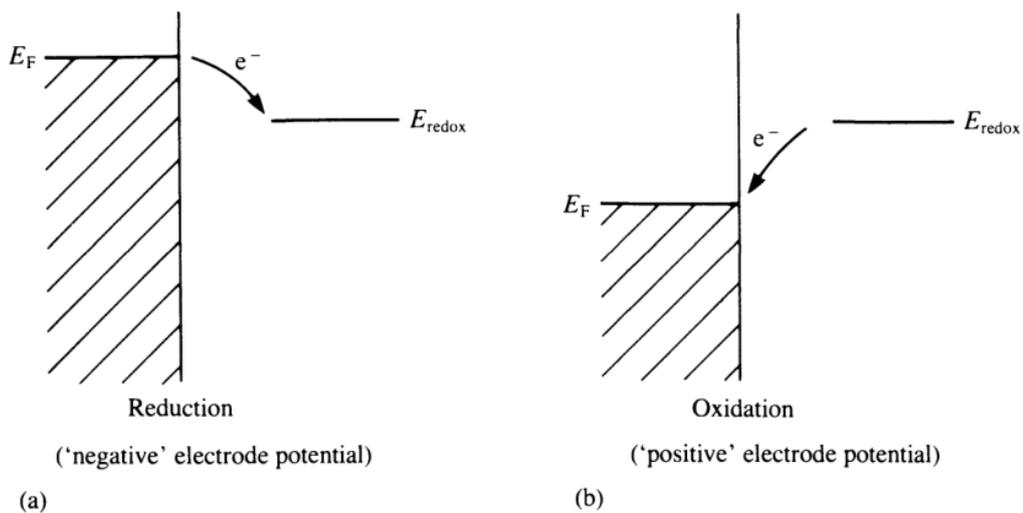


Figura 2.2 – Esquema do nível de Fermi de um metal e sua relação na influência da direção de uma reação, facilitando a redução (a) ou a oxidação (b).
Fonte: (BRETT; BRETT, 1993)

Consideremos um perfil de energia potencial em função da coordenada de reação para a equação (4), como mostrado na Figura 2.3. Se o potencial do eletrodo for variado em ΔE , a energia dos elétrons no eletrodo vai variar em $-F\Delta E = -F(E - E^0)$, onde E^0 é o potencial de circuito aberto do sistema, e a curva do caminho da reação vai subir ou descer de acordo com esse valor. A Figura 2.3 mostra a variação para um valor positivo de ΔE . A barreira de energia ΔG_A é menor que a barreira ΔG_{0A} por uma fração da energia total. Definimos essa fração como coeficiente de transferência α , que pode variar entre 0 e 1. Do mesmo modo a barreira ΔG_C é maior que ΔG_{0C} .

$$\begin{aligned} \Delta G_a &= \Delta G_{0a} - (1 - \alpha)F(E - E^0) \\ \Delta G_c &= \Delta G_{0c} + \alpha F(E - E^0) \end{aligned} \quad (6)$$

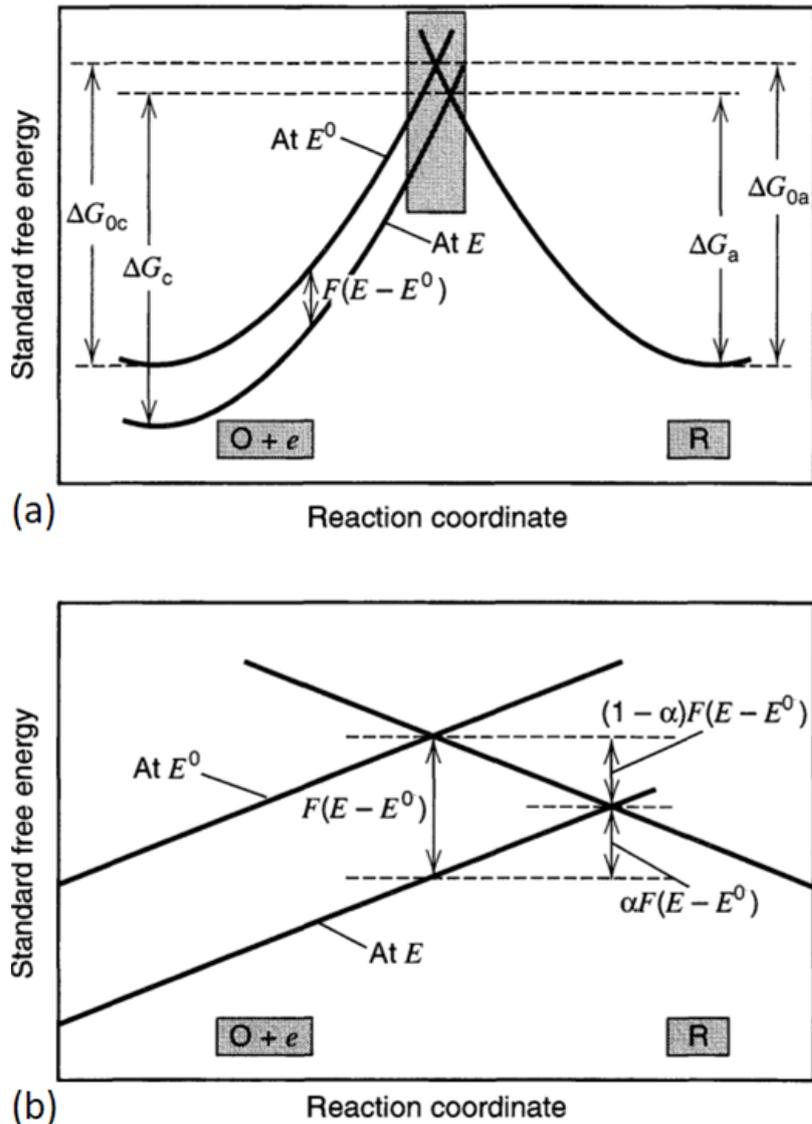


Figura 2.3 – Representação da variação da energia de uma reação para uma oxidação e uma redução. (a) uma visão geral do perfil; (b) aproximação da área destacada em (a).
Fonte: (BARD; FAULKNER, 2001)

A partir desses valores de ΔG na relação de Arrhenius obtemos:

$$k_f = A_f \exp(-\Delta G_{oc}/RT) \exp[-\alpha F(E - E^0)/RT] \quad (7)$$

$$k_b = A_b \exp(-\Delta G_{oa}/RT) \exp[(1 - \alpha)F(E - E^0)/RT] \quad (8)$$

Na qual k_f é referente à reação da esquerda para a direita e k_b à direção oposta. Na situação na qual a superfície do eletrodo está em equilíbrio com a solução, ou seja, no potencial de circuito aberto do sistema, a reação da equação (5) ocorre nas duas direções com a mesma velocidade. Nessa condição os dois primeiros termos das equações (7) e (8) são independentes do potencial e iguais. Definimos esse valor de

constante de velocidade padrão, k^0 . Reescrevendo as equações em função de k^0 obtemos

$$k_f = k^0 \exp[-\alpha F(E - E^0)/RT] \quad (9)$$

$$k_b = k^0 \exp[(1 - \alpha)F(E - E^0)/RT] \quad (10)$$

Utilizando esses valores de k_f e k_b na equação (1), obtemos a corrente em função dessas constantes de velocidades. Como a corrente total é a soma da corrente anódica a corrente catódica, a corrente total vai ser dada por

$$i = F A k^0 ([O]e^{-\alpha f(E-E^0)} - [R]e^{(1-\alpha)f(E-E^0)}) \quad (11)$$

Essa equação é conhecida como equação de Butler-Volmer. A Figura 2.4 mostra parte do perfil da corrente em função do potencial para uma reação como a descrita na equação (5).

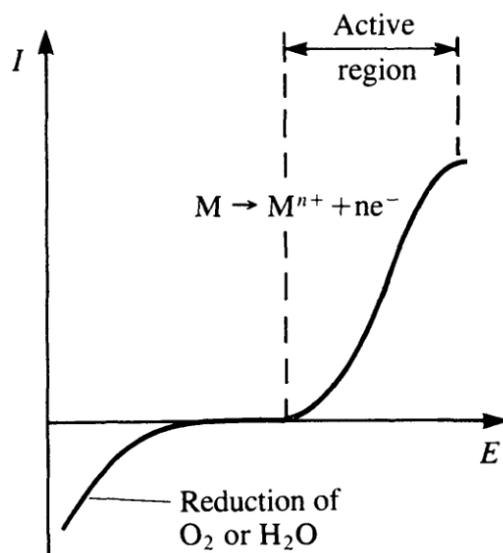


Figura 2.4 – Variação da corrente do sistema em função do potencial elétrico aplicado. No caso da corrosão, a região ativa é aquela aonde ocorre a oxidação do metal.

Fonte: (BRETT; BRETT, 1993), editado pelo autor.

2.2 DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Em sistemas eletroquímicos estamos interessados nos processos que ocorrem na interface entre o eletrodo e a solução. Essa interface se comporta como um capacitor, pois para um dado potencial existirá um acúmulo de cargas nas duas regiões. Do lado da solução as cargas são um excesso de cátions ou ânions nas proximidades do eletrodo, e do lado do eletrodo, elétrons. Todo o arranjo de espécies na solução, desde a superfície do eletrodo até a região onde a solução se torna homogênea, é chamada de dupla camada elétrica. Os processos que acontecem na superfície do eletrodo dependem da estrutura dessa região.

Por razões históricas essa região entre uma solução e um eletrodo é chamada de dupla camada elétrica. Esse nome vem dos primeiros modelos feitos para descrever esse arranjo de cargas e dipolos orientados que constituem a região próxima à interface entre o eletrodo e a solução. No primeiro modelo de dupla camada elétrica, Helmholtz (HELMHOLTZ, 1853) considerou que haveria um ordenamento de cargas positivas e negativas nos dois lados da interface, como ocorre em um capacitor plano de placas paralelas. É da natureza de toda a interface entre dois meios distintos a existência uma diferença de potencial. Desse potencial surge um campo elétrico, que afeta as cargas próximas. A Figura 2.5 mostra o comportamento dos íons e elétrons que compõem a camada, assim como se comportam o potencial eletrostático e capacitância da dupla camada elétrica.

Uma das placas seria formada pelos íons que estariam rigidamente ligados ao eletrodo. A linha que passa pelo centro dos íons indica sua posição. A outra seria a superfície de contato entre o metal e a solução, e x_H é a separação entre as placas. Seguindo a analogia de um capacitor plano de placas paralelas, a capacitância específica do sistema depende apenas da permissividade elétrica da solução, que é considerada constante, e a distância x_H .

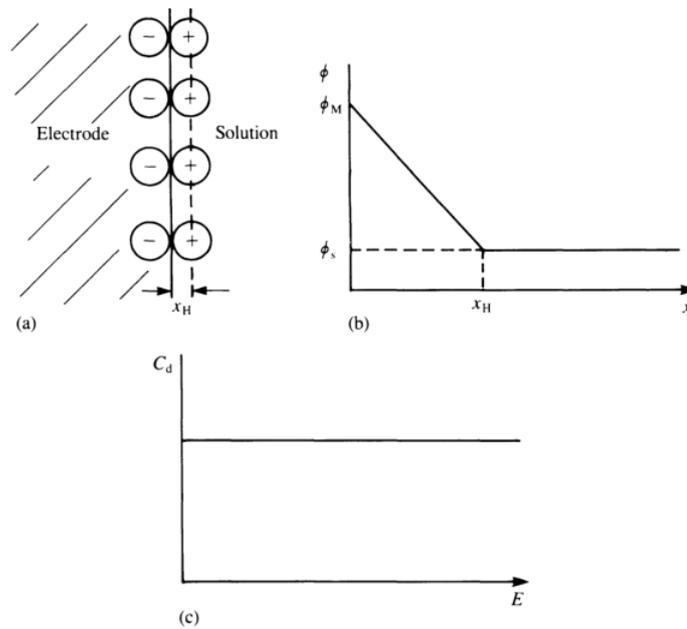


Figura 2.5 – Modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz. (a) Um arranjo rígido de íons na solução e o correspondente arranjo de elétrons no lado do eletrodo; (b) A variação do potencial eletrostático, ϕ , em função da distância x do eletrodo; (c) Variação da capacitância da dupla camada em função do potencial aplicado.

Fonte: (BRETT; BRETT, 1993)

Essa descrição é muito simples, não leva em consideração as interações além da superfície nem a concentração dos eletrólitos em solução, e por isso é uma descrição incompleta dos processos eletroquímicos, como por exemplo a variação da capacitância da dupla camada em função do potencial elétrico aplicado.

Modelos mais modernos permitem uma descrição mais precisa do processo. O modelo de Gouy-Chapman (BARD; FAULKNER, 2001) considera a variação da capacitância da dupla camada em função do potencial aplicado e da concentração do eletrólito. Nesse modelo a espessura da camada de íons varia de acordo com a distância da superfície. O campo elétrico gerado pela interface vai agir mais fortemente sobre os íons que estão próximos à superfície. Nessa região próxima ao eletrodo vai haver uma maior concentração de íons, e conforme a distância da superfície aumenta a influência da energia térmica tende a ser maior que a da força elétrica, até um ponto no qual a força elétrica é pequena e a concentração iônica é homogênea, como mostrado na Figura 2.6.

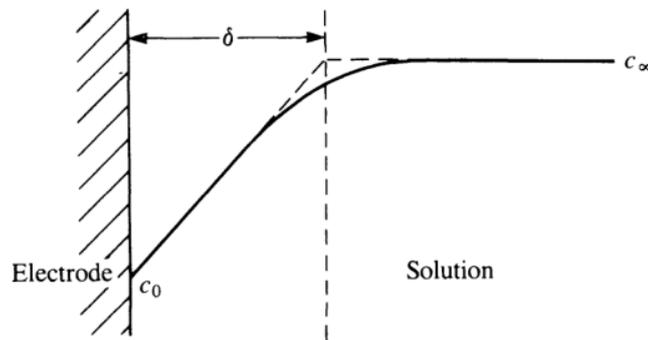


Figura 2.6 – Esquema da variação da concentração de íons a partir da superfície do eletrodo. Na superfície a concentração é $c = c_0$. Conforme a distância da superfície aumenta essa concentração varia, até atingir a concentração do seio da solução, c_∞ . A camada de difusão tem espessura δ .
 Fonte: (BRETT; BRETT, 1993)

A estrutura da dupla camada pode afetar as velocidades dos processos eletroquímicos. Assim as reações que acontecem na superfície do eletrodo vão depender fortemente da densidade de íons na interface, se esses íons estão reagindo com a superfície e a taxa com que esses íons se deslocam na solução.

2.3 TRANSPORTE DE MASSA

A velocidade com que as reações ocorrem na superfície de um eletrodo dependem das concentrações dos reagentes na superfície e do transporte dessas espécies do seio da solução para a superfície e vice-versa. Esse fluxo tem importantes consequências, pois um íon tem carga e massa, logo vai haver um transporte de massa e uma corrente de cargas elétricas.

O movimento dos íons se dá de três formas. Quando há uma diferença de potencial eletrostático em diferentes pontos do eletrólito. O campo elétrico resultante dessa diferença de potencial vai produzir um fluxo de cargas na direção do campo, essa é a chamada migração. A velocidade com que esses íons se movem é proporcional ao campo elétrico existente.

Uma segunda forma de transporte de massa ocorre quando existe um gradiente de concentração de íons em diferentes regiões do eletrólito, ou seja, por difusão. Outro mecanismo é pela diferença de pressão, densidade ou temperatura em partes do sistema, proporcionando processos de convecção.

O fluxo difusional depende do gradiente de concentração, como é expresso pela primeira lei de Fick.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (12)$$

J é o fluxo de espécies ($\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$), $\partial c/\partial x$ o gradiente de concentração na direção x e D a constante de proporcionalidade chamada coeficiente de difusão (cm^2/s). O coeficiente de difusão é uma propriedade que depende do tamanho do soluto, viscosidade do solvente e temperatura. Quanto maior o valor de D mais rápido uma substância se move em relação à outra.

Vamos considerar a concentração de íons na superfície do eletrodo e a concentração no seio da solução como mostrado na Figura 2.6, e a distância a ser considerada a espessura δ da camada de difusão. Dessa maneira a lei de Fick fica expressa na forma:

$$J = -D \frac{(c_{\infty} - c_0)}{\delta} \quad (13)$$

A partir da equação de Cottrell (BARD; FAULKNER, 2001), que descreve a variação da corrente elétrica em termos do tempo de aplicação de um potencial elétrico:

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2} c_{\infty}}{(\pi t)^{1/2}} \quad (14)$$

Na qual A é a área de um eletrodo plano, F a constante de Faraday, c_{∞} a concentração do reagente no seio da solução e t o tempo desde que o potencial elétrico foi aplicado.

Em uma reação na qual todo o reagente é consumido ao chegar na superfície temos $c_0 = 0$. Dividindo a equação (14), e considerando que $i = nFJ$ pela área obtemos a densidade de corrente. Igualando esse resultado com a equação (13) encontramos um valor para a espessura da camada de difusão.

$$\delta = (D\pi t)^{1/2} \quad (15)$$

Em um sistema no qual existe convecção além da difusão é preciso modificar a primeira lei de Fick.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + cv \quad (16)$$

Na qual v corresponde à velocidade da solução.

Assim, em um sistema hidrodinâmico, a espessura da camada de difusão vai também ser uma função de como as partículas em solução estão se movendo.

2.4 CORROSÃO

A corrosão é um fenômeno que ocorre devido a reações químicas ou eletroquímicas com o ambiente levando o material a se deteriorar, normalmente ocorrendo com metais. Nesse contexto ambiente é definido como todo o envoltório que está em contato com o material. Os principais fatores que descrevem o ambiente são: o estado físico (gasoso, líquido ou sólido), composição química e temperatura. Outros fatores que podem ser importantes são a velocidade do fluxo da solução, no caso de um meio líquido em movimento e a pressão mecânica no material.

Uma maneira de se classificar a corrosão é pela morfologia. Podemos definir algumas formas distintas de corrosão: uniforme ou corrosão geral, corrosão por pite, corrosão por fresta, corrosão galvânica, corrosão filiforme, corrosão intergranular e corrosão por esfoliação (YANG, 2008).

A corrosão uniforme é a mais comum e menos danosa (Figura 2.7-b). Ela é caracterizada por um ataque geralmente uniforme sobre toda a superfície exposta, ou pelo menos uma grande área. A penetração média desse tipo de corrosão é uniforme sobre toda a área atacada.

Na corrosão intergranular (Figura 2.7-a) os contornos de grão favorecem a corrosão. Dada sua natureza de descontinuidade da superfície cristalina essas regiões tem uma menor energia do que as partes internas dos grãos, facilitando as reações.

A corrosão galvânica (Figura 2.7-c) acontece quando dois metais que tenham diferentes potenciais de eletrodo estão em contato e expostos a uma solução que proporcione a corrosão. O contato entre eles vai gerar um fluxo de elétrons resultando em uma corrosão do metal com potencial mais negativo do sistema.

A corrosão por pites (Figura 2.7-d) é caracterizada pelo aparecimento de pequenas cavidades com profundidades consideráveis, da ordem de *mm* (YANG, 2008). Essas reações são auto catalíticas.

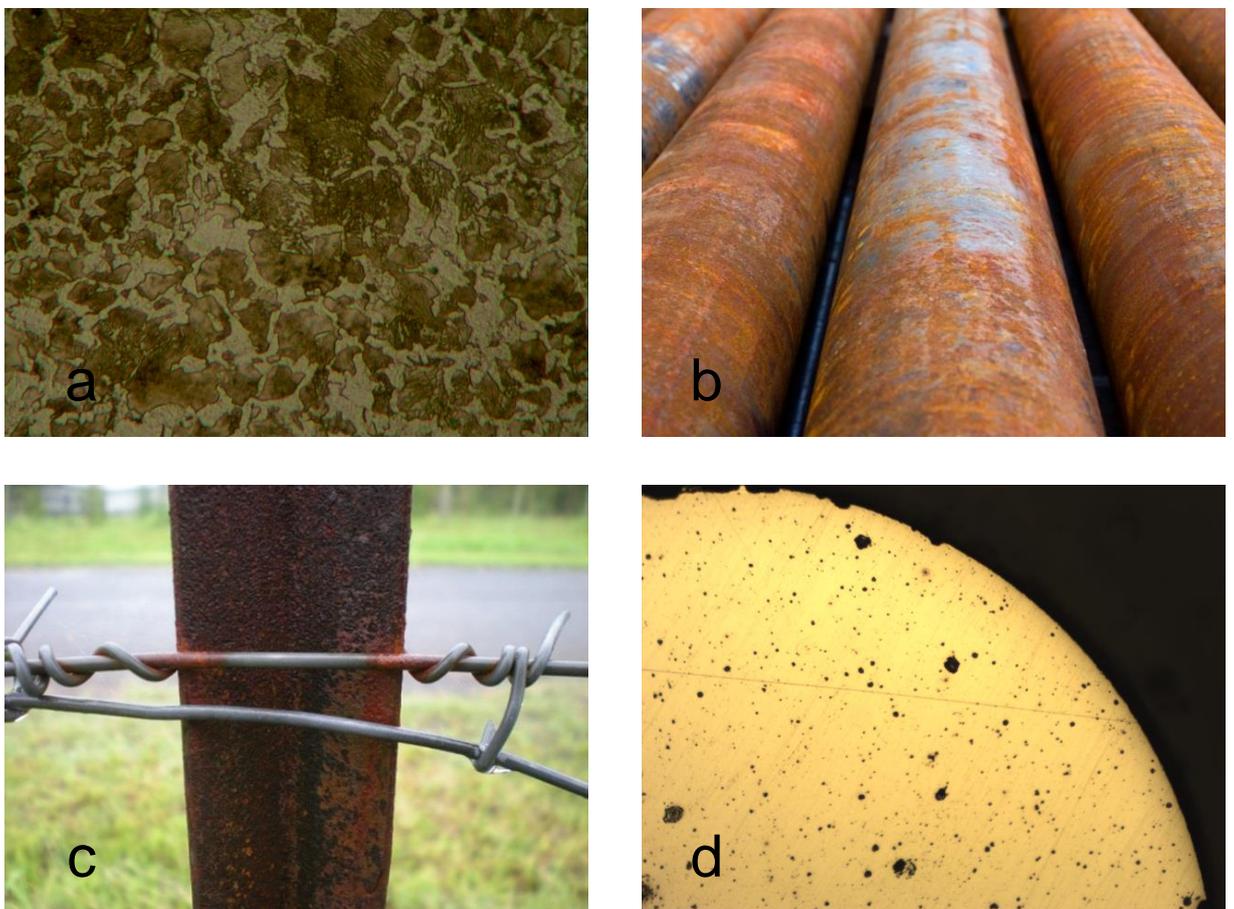


Figura 2.7 – Exemplos de corrosão. (a) Intergranular; (b) Uniforme; (c) Galvânica; (d) Por pites.

Fontes: (a) Site - http://tomson.com/services_solutions/flow-assurance/corrosion/

(b) Site - <http://www.waratahfencing.com.au/About-Waratah/Technologies/Galvanizing/Article---Galvanic-Corrosion.aspx>

(c) Site - <http://www.gruppinox.it/it/utilita/corrosione>

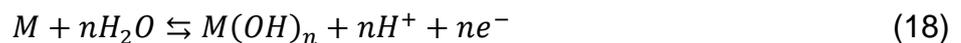
(d) Próprio autor.

Outra forma de caracterizar a corrosão é verificar se ela acontece ou não na presença de um eletrólito. Neste caso a definimos como reação de corrosão eletroquímica.

A corrosão de um metal em contato com uma solução aquosa pode ser representada por uma meia-reação genérica do tipo:



Na qual M é o metal que participa da reação. A corrosão de um metal cessa quando ele não puder mais liberar os elétrons remanescentes, ou seja, a reação de oxidação não ocorrerá se não houver uma reação de redução que consuma os elétrons liberados. Essa reação genérica só leva em consideração o metal, seu íon e os elétrons liberados, mas podem haver reações que envolvem outros componentes, como por exemplo

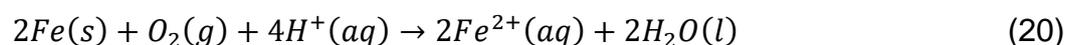


Na qual M representa o produto de corrosão que se deposita na superfície do metal. Outra reação que ocorre na corrosão de metal em um meio alcalino é do tipo:



Cada uma dessas reações contém termos com e^{-} , então elas dependem do potencial elétrico, mas também termos com H^{+} ou OH^{-} , então essas reações dependem do pH da solução.

A Figura 2.8 mostra o esquema da reação de corrosão do ferro em meio aquoso. O ferro metálico é oxidado em $Fe^{2+}(aq)$ no sítio anódico e o oxigênio é reduzido a água no sítio catódico. Elétrons são transferidos do anodo para o catodo através dos elétrons do metal. A equação global referente a essa reação é:



O local no metal de onde são removidos íons metálicos é o anodo do sistema. A reação nesse local é chamada de anódica ou de oxidação, que fornece os elétrons no processo que serão consumidos no catodo.

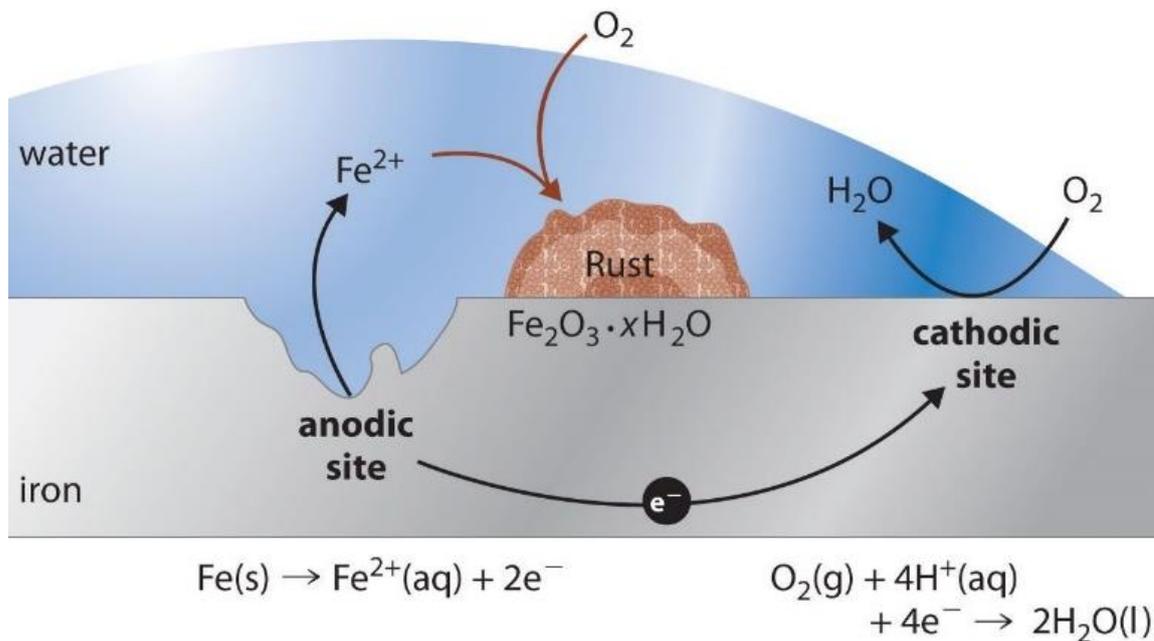


Figura 2.8 – Esquema da reação de corrosão do ferro em meio aquoso com presença de oxigênio.
 Fonte: Site - <https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s23-06-corrosion.html>

A maioria dos metais sofre corrosão espontaneamente em condições normais, com exceção do ouro e da platina. O ferro, quando oxidado, forma uma camada de óxido ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) que se desprende e expõe o metal abaixo.

2.5 ASPECTOS CINÉTICOS DA CORROSÃO

2.5.1 Corrente de corrosão

A corrente do conjunto anodo/cátodo da reação de corrosão se dá pela movimentação de íons em solução e pelo fluxo de elétrons no metal. Íons carregados positivamente se movem do anodo para o cátodo, e íons carregados negativamente fazem o caminho oposto.

A taxa de corrosão é controlada pelo balanço desses fatores. A oxidação é limitada pela velocidade de consumo de elétrons da redução, se existir uma resistência no fluxo de íons do seio da solução em direção à interface na qual a reação ocorre, de modo que não exista disponibilidade de oxigênio para reagir com o ferro.

Nessa situação, a reação será limitada por essa ausência de reagentes, e se o anodo for removido ou bloqueado a reação cessa. A dissolução anódica do metal é seguida por um acúmulo de produtos de corrosão na superfície do eletrodo. Se esse produto for solúvel na solução ele vai se dispersar. Caso contrário ele se deposita na superfície do metal, formando uma camada de óxido. A corrente do conjunto é a soma da corrente anódica com a catódica.

$$i = i_c - i_a \quad (21)$$

Quando a soma das correntes catódicas e anódicas é zero, ou seja, a corrente gerada pela oxidação do metal e pela redução das espécies em solução são iguais, o potencial do sistema é chamado de potencial de corrosão. O potencial de corrosão (E_{corr}) é um potencial misto, pois as reações anódicas e catódicas são diferentes. O valor do potencial de corrosão é importante, pois ele indica a tendência de haver corrosão ou não no sistema. O valor da corrente no potencial de corrosão é a chamada corrente de corrosão (I_{corr}), e está diretamente relacionada à taxa das reações nos eletrodos.

2.5.2 Diagrama de Tafel

Variando o potencial aplicado sobre o eletrodo influenciaremos k_f e k_b , e conseqüentemente influenciaremos quais reações estão acontecendo. Pode-se favorecer as reações de oxidação e redução, a ponto de poder desconsiderar um dos termos na equação (11). Polarizando o sistema na direção de potenciais mais positivos que o potencial de circuito aberto podemos considerar apenas a constante k_f . O logaritmo de k_f tem uma relação linear com o potencial elétrico.

$$\ln k_f = \text{constante}_1 - \alpha FE/RT \quad (22)$$

Como $-k_f[O] = i/nFA$,

$$-\ln i_f = \text{constante}_2 - \alpha FE/RT \quad (23)$$

O mesmo vale para a oxidação.

$$-\ln i_b = \text{constante}_3 - (1 - \alpha)FE/RT \quad (24)$$

As equações (23) e (24) são formas da lei de Tafel. Elas relacionam a corrente e o potencial do sistema eletroquímico.

Construindo um gráfico do $\ln |i|$ vs E obtemos um diagrama de Tafel, como ilustrado na Figura 2.9. As inclinações das curvas são dadas pelas equações (23) e (24), e o ponto onde a projeção das retas se encontram é o potencial de equilíbrio. No caso da corrosão é o potencial de corrosão do sistema. Na direção de potenciais mais positivos do que o potencial de corrosão (ramo anódico), temos a dissolução ativa do metal do eletrodo de trabalho. Já na direção mais negativa (ramo catódico) ocorre a redução das espécies em solução.

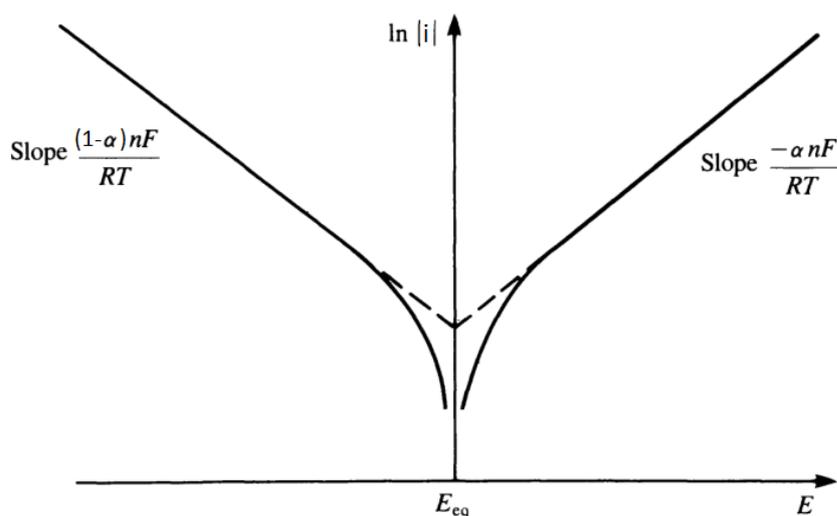


Figura 2.9 – Gráfico do $\ln |i|$ vs E .
Fonte: (BRETT; BRETT, 1993), editado pelo autor.

2.6 EFEITO MAGNETOHIDRODINÂMICO

O termo magnetoquímica foi cunhado no começo do século 20, mas o estudo dos efeitos químicos gerados por campos magnéticos começou no início do século anterior. Um dos principais motivos para esse interesse é a analogia entre o magnetismo e a eletricidade, o que levou muitos cientistas a procurar efeitos gerados por campos magnéticos aonde eram vistos efeitos gerados por campos elétricos. Uma das primeiras evidências de efeitos químicos gerados por campos magnéticos foi

publicada por Ludwig Achim von Arnim (VON ARNIM, 1800). Ele reportou que o polo norte de um imã sofria maior oxidação em água do que o polo sul, mas esse efeito era muito pequeno para os padrões da época.

A magnetoeletroquímica investiga os efeitos dos campos magnéticos aplicados durante reações eletroquímicas. Apesar de o assunto ser estudado a mais de 70 anos (FAHIDY, 1983; KOENIG; GRINNELL, 1942) existem muitos aspectos pouco explorados. Em particular as conexões entre os processos eletroquímicos e os efeitos de campo magnético, como o arrasto magneto-hidrodinâmico e os efeitos na energia livre total do sistema.

Nos anos seguintes outros cientistas tentaram demonstrar outros efeitos químicos gerados por campos magnéticos, mas os efeitos sempre foram difíceis de se obter. O tema ressurgiu algumas vezes nas décadas seguintes, mas foi apenas em 1880 que os primeiros resultados reprodutíveis foram obtidos, pelo físico Dragomi Hurmuzescu, em 1884 (HURMUZESCU, 1894). Em seu experimento, Hurmuzescu utilizou dois eletrodos feitos de fios metálicos embutidos em vidro. Somente as extremidades dos fios era exposta, então polidas e imersas em uma solução ácida. Somente um dos eletrodos era colocado entre os polos de um eletromagneto no qual a direção do campo magnético podia ser paralela ou perpendicular à superfície do eletrodo. Com essa configuração era medida a força eletromotriz entre os dois eletrodos.

Em 1983 (FAHIDY, 1983) fez uma revisão sobre os trabalhos feitos até então sobre efeitos de campo magnético sobre processos eletrolíticos. Nele o autor diz que o ramo é “relativamente novo”, o que indica que a área foi esquecida por muitos anos. Esse artigo é citado na maioria dos trabalhos na área, o que demonstra sua influência nas pesquisas subsequentes. Desde então o assunto vem aparecendo de maneira esporádica, mas concentrada em alguns grupos.

Um dos efeitos que o campo magnético pode influenciar um sistema eletroquímico é através do efeito da força de Lorentz que gera um efeito magneto hidrodinâmico sobre a solução. O campo magnético \vec{B} externo interage com a densidade de corrente \vec{j} e induz um aumento no transporte de solução. A força de Lorentz é descrita pela seguinte equação:

$$\vec{F}_L = q(\vec{E} + \vec{v}_p \times \vec{B}) \quad (25)$$

Onde v_p é a velocidade das partículas se movendo.

A movimentação das partículas carregadas gerada pelo campo magnético externo aplicado leva a um sistema hidrodinâmico, ou seja, com convecção. Isso altera a estrutura da dupla camada elétrica, em especial da camada de difusão, levando ao termo adicional mostrado na equação (16), e conseqüentemente modificando as reações no eletrodo.

Se o campo e a densidade de corrente são paralelos a força é nula, e se eles são ortogonais a força terá sua maior intensidade (Figura 2.11-a). Acontece que o campo magnético próximo a um objeto magnetizado não vai ser homogêneo devido aos efeitos das bordas, como indicado na Figura 2.10. Desse modo vai haver um fluxo magneto hidrodinâmico em torno do eletrodo (Figura 2.11-b).

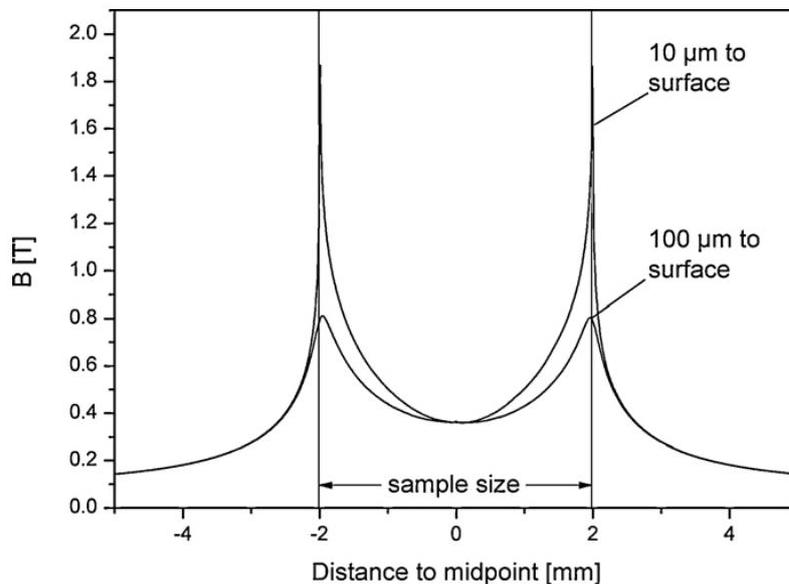


Figura 2.10 – Distribuição da densidade de fluxo magnético em diferentes distancias da superfície de um disco de ferro 99.99% de 0.5 mm de espessura e 20 mm de diâmetros sob um campo externo de 7.5 kOe, calculado por simulações numéricas.

Fonte: (SUEPTITZ et al., 2010).

O campo magnético tem uma característica específica no modo como ele atua, pois, o efeito gerado pode ser induzido em padrões específicos, e em escalas que não são possíveis com as técnicas convencionais. Por exemplo, se existem não

uniformidades na densidade de corrente, o efeito do campo sobre as partículas vai ser diferenciado, como acontece em locais com corrosão localizada (Figura 2.11-c) (MONZON; COEY, 2014a).

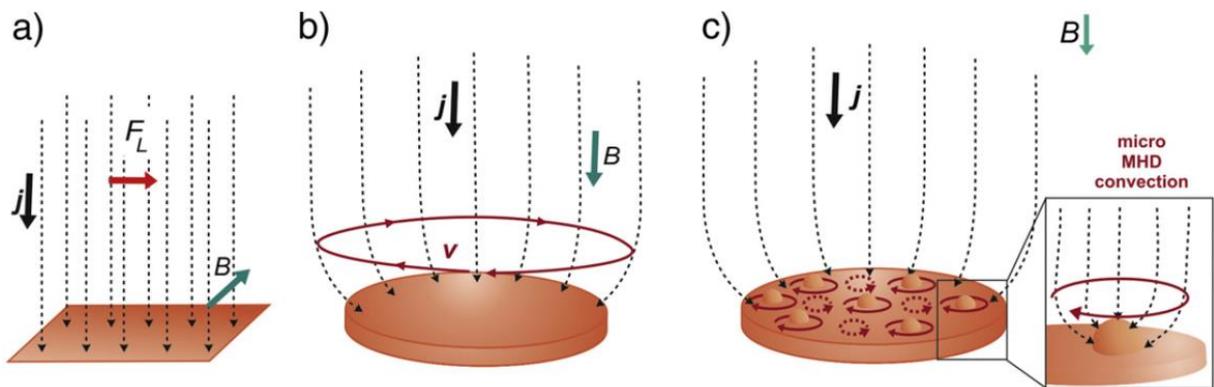


Figura 2.11 – Fluxo hidrodinâmico em um eletrodo sob a influência de um campo magnético.
Fonte: (MONZON; COEY, 2014a).

Outro exemplo do efeito do gradiente de campo é a possibilidade de realizar deposições em formatos específicos (MONZON; COEY, 2014b). A Figura 2.12 mostra exemplos de eletrodepósitos obtidos com o uso de ímãs permanentes sob o substrato.

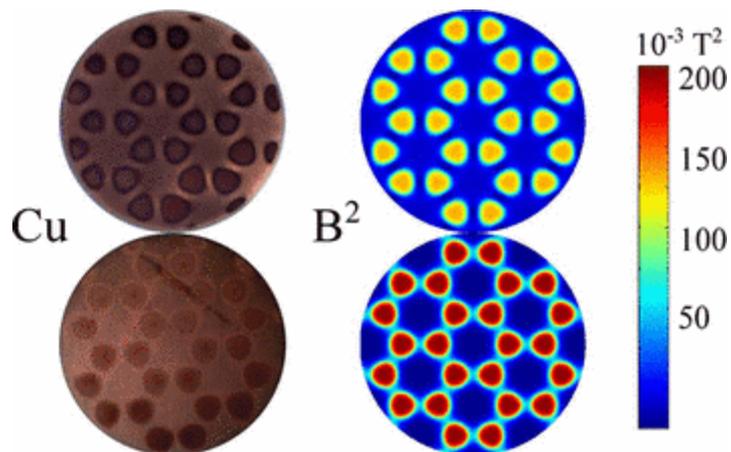


Figura 2.12 – Eletrodepósitos em padrões definidos pelos campos magnéticos gerados por ímãs. Na linha de cima os ímãs estavam alinhados paralelamente, e na de baixo, com as polaridades alternadas. À esquerda são depósitos de cobre em solução de sulfato de cobre. À direita o campo magnético calculado.

Fonte: (MONZON; COEY, 2014b).

Especificamente para os processos corrosivos, muitos trabalhos mostram os efeitos de campos magnético. Rhen e Coey (RHEN; COEY, 2007) fizeram experimentos sobre a influência de um campo magnético sobre o potencial de corrosão e a densidade de corrente sobre eletrodos de zinco e ferro em meios ácidos. Os autores concluíram que o campo magnético gera convecção, e como consequência, aumento no transporte de massa em solução, uma variação do potencial de corrosão e da densidade de corrente, favorecendo o processo corrosivo. Eles comparam o efeito do campo magnético com o gerado por um eletrodo de disco rotatório.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E MÉTODOS UTILIZADOS

Neste capítulo serão apresentados detalhes de como foram realizados os experimentos, os reagentes, materiais, equipamentos e métodos utilizados para a realização deste trabalho.

3.1 EQUIPAMENTOS

Para a realização de medidas eletroquímicas sob a ação de um campo magnético aplicado foi utilizado um potenciostato PalmSens EmStat3+ conectado a um computador para o controle e aquisição de dados.

Os campos magnéticos foram gerados utilizando um eletroímã convencional que atinge campos de até 10 kOe , com um gap de uma distância entre os polos de 50 mm . O campo magnético gerado é homogêneo na sua região central, onde é posicionada a superfície do eletrodo de trabalho, garantindo que haja uma uniformidade do campo magnético. As medidas de magnetização dos eletrodos investigados foram feitas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) EG&G Princeton Applied Research Model 4500.

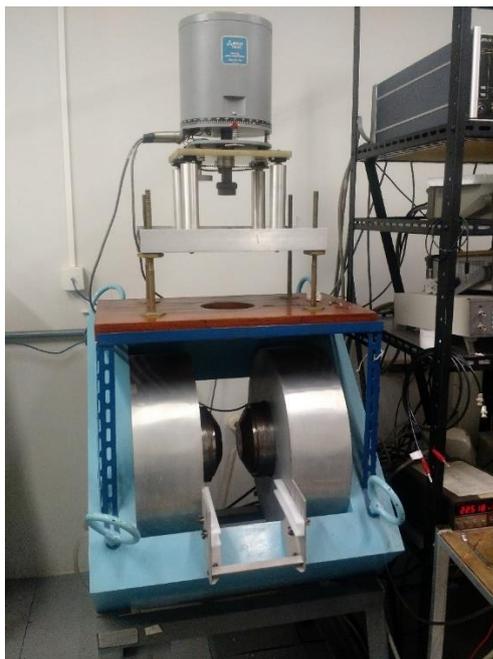


Figura 3.1 – Eletroímã utilizado para gerar o campo magnético ao redor da célula eletroquímica. O campo é gerado por duas bobinas localizadas dentro dos cilindros de alumínio.

As imagens das superfícies dos eletrodos foram feitas utilizando um microscópio trinocular invertido, com uma câmera digital acoplada e ligada a um computador para a captura das imagens, como mostrado na Figura 3.2.



Figura 3.2 – Microscópio trinocular invertido. As imagens são obtidas por uma câmera digital acoplada na parte superior do microscópio.

3.2 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Experimentalmente não é possível trabalhar com apenas uma interface. Para uma medida é necessário que haja pelo menos uma segunda interface, para realizar a medição da diferença de potencial entre dois eletrodos. Para uma medida absoluta seria preciso calcular o trabalho necessário para se trazer uma carga de um ponto infinitamente distante até o ponto de interesse. São usados eletrodos que sejam estáveis dentro das condições experimentais como referências de potencial. A esse conjunto de interfaces é dado o nome de célula eletroquímica. Normalmente esses sistemas são definidos por dois eletrodos separados por, pelo menos, uma fase eletrolítica.

A reação para uma célula de dois eletrodos é descrita por duas meia-reações, que descrevem as reações em cada interface. Normalmente a reação que ocorre em um dos eletrodos é o objeto de estudo, o chamado eletrodo de trabalho (ET). A fim de simplificar o sistema, usa-se o segundo eletrodo cujo potencial não varia durante o processo, o eletrodo de referência (ER). O potencial elétrico da reação é medido em relação ao eletrodo de referência.

Na maior parte dos casos é necessário o uso de três eletrodos. Nessa configuração a corrente passa entre o ET e o contra eletrodo (CE), enquanto a medida de potencial é feita entre o ET e o ER, como identificado na Figura 3.3.

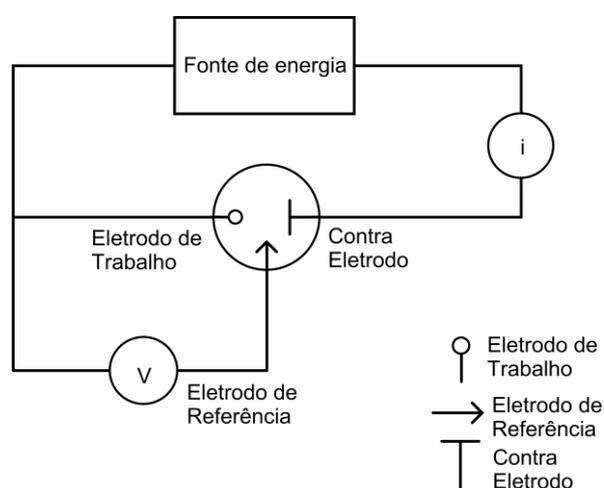


Figura 3.3 – Esquema de ligação do sistema de três eletrodos.
Fonte: Reproduzido de (BARD; FAULKNER, 2001).

3.3 ELETRODOS

Para as medidas eletroquímicas utilizou-se a configuração de três eletrodos como na Figura 3.3. O eletrodo de trabalho (Figura 3.4-c) foi feito a partir de amostras de um cilindro de aço comercial AISI 1020 (composição indicada na Tabela 1), com 3 mm de diâmetro e aproximadamente 1 mm de altura, fixadas em uma haste de latão e embutidas em resina epóxi. Entre cada experimento é necessário que parte do eletrodo seja desbastada. Para manter as proporções das amostras de aço aproximadamente parecidas entre os experimentos foram confeccionados quatro ET, utilizando a mesma haste de aço, produzindo assim amostras distintas, mas idênticas.

Tabela 1 – Composição do aço AISI 1020.

Elemento	Quantidade (% massa)
<i>Manganês</i>	0,30-0,60
<i>Carbono</i>	0,18-0,23
<i>Enxofre</i>	0,05 (máximo)
<i>Fósforo</i>	0,04 (máximo)

Fonte: (ASTM, 2011)

O CE utilizado foi de titânio em formato de aro (Figura 3.4-b), que quando montado na célula fica em torno do eletrodo de trabalho. Essa geometria garante a uniformidade nas distâncias entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Esse aro de titânio foi fixado em uma haste de latão, que faz o contato elétrico, e embutido em um tubo de vidro com uma resina epóxi.

Foi utilizado um ER de prata/cloreto de prata ($Ag/AgCl$) em solução de cloreto de potássio (KCl) saturado (Figura 3.4-c). Ele consiste em um fio de prata coberto por uma fina camada de $AgCl$, imerso em uma solução de KCl dentro de um tubo de vidro. Uma das pontas do fio de prata fica exposta na parte superior do eletrodo e na parte inferior existe um pequeno fio de platina que faz o contato elétrico da solução de KCl com o meio externo.



Figura 3.4 – Eletrodos utilizados neste trabalho: (a) eletrodo de referência (ER), (b) contra eletrodo (CE) e (c) eletrodo de trabalho (ET).
Fonte: Próprio autor.

Os experimentos foram conduzidos em uma célula feita a partir de um tubo de vidro de 20 *mm* de diâmetro e 200 *mm* de comprimento, com uma placa plana de vidro como fundo e tampa de Teflon® contendo 3 orifícios para o encaixe dos eletrodos (Figura 3.5).



Figura 3.5 - Célula de vidro com os eletrodos posicionados.

A célula comporta um volume de 50 *ml*, e para cada experimento foi utilizado um volume de aproximadamente 10 *ml* de solução, o suficiente para submergir os três eletrodos utilizados. Os eletrodos são dispostos na célula de vidro com a face apontada para baixo, como é possível ver no esquema da Figura 3.6.

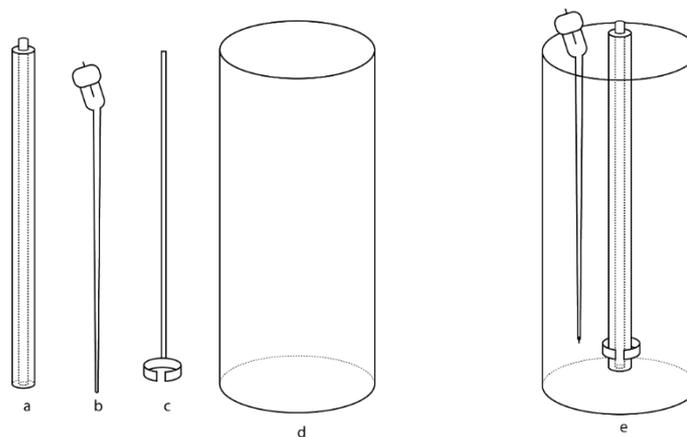


Figura 3.6 – (a) Eletrodo de trabalho, (b) eletrodo de referência, (c) contra eletrodo, (d) célula de vidro e (e) eletrodos montados na célula.
Fonte: Próprio autor.

Para as medidas com campo magnético aplicado à célula foi colocada entre os eletroímãs com um suporte de espuma, como mostra a Figura 3.7.

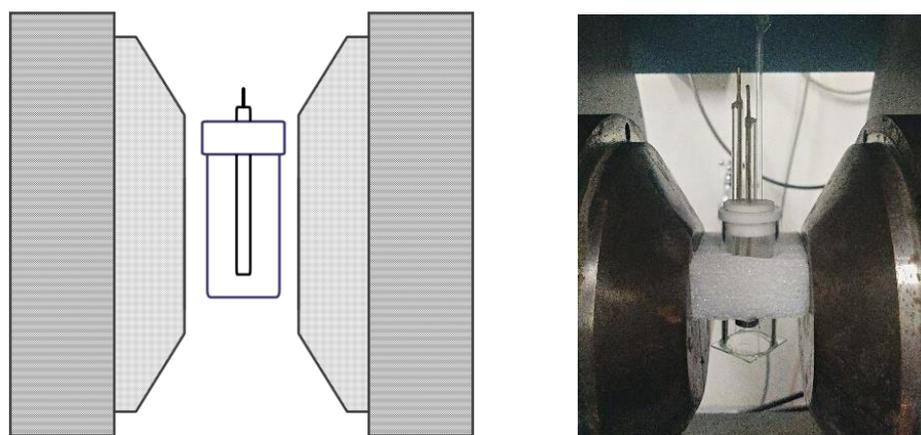


Figura 3.7 - À esquerda, esquema do posicionamento da célula no eletroímã. À direita, foto da célula entre as bobinas do eletroímã.
Fonte: Próprio autor.

A direção do campo magnético aplicado foi paralela às superfícies planas da amostra de aço, como mostra a Figura 3.8. O campo gerado no centro do eletroímã é homogêneo.

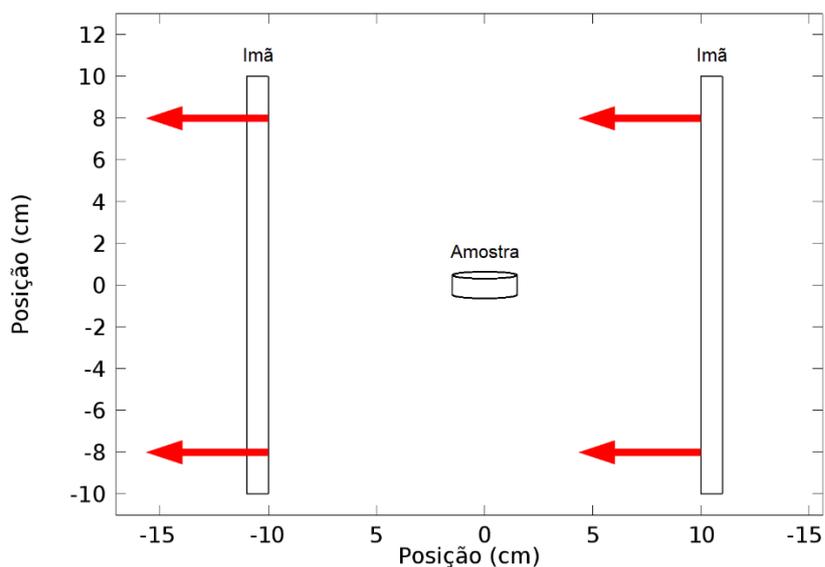


Figura 3.8 - Direção do campo aplicado em relação à amostra de aço.

3.4 SOLUÇÕES

As soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada obtida em um sistema de purificação Milli-Q, com um valor de resistividade de aproximadamente $18 M\Omega \cdot \text{cm}$, e os reagentes de grau analítico.

As medidas eletroquímicas foram conduzidas em uma solução de nitrato de potássio (KNO_3) (Aldrich) $1 M$.

Em todas as medidas realizadas a solução foi preparada com um dia de antecedência, e, a cada medida, a solução da célula eletroquímica foi renovada.

3.5 PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NAS MEDIDAS

Antes de cada medida as amostras foram lixadas com papel abrasivo desde a granulometria 400 até a granulometria 2000. Em seguida foram polidas com uma suspensão de óxido de alumínio de $1 \mu m$ em um pano de polimento e lavadas com água destilada e acetona, garantindo uma superfície especular e limpa de óxidos e quaisquer outras impurezas.

Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, aproximadamente ($23^{\circ} C$).

Após os experimentos foram feitas as capturas de imagens das superfícies dos eletrodos de trabalho.

3.5.1 MEDIDAS DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (PCA)

Depois do polimento do eletrodo, a célula é preenchida com a solução de KNO_3 e os eletrodos são montados no seu interior. Assim que o sistema é submerso na solução é iniciada a medida.

Foram feitas medidas com e sem campo magnético aplicado. Na ausência de campo magnético foi visto que o sistema apresentou a condição estacionária após o tempo de 1800 s. O potencial de corrosão é a diferença de potencial na interface entre o metal e a solução (YANG, 2008). Ele é medido em relação ao eletrodo de referência em uma condição de circuito aberto, quando o sistema atinge um estado estacionário, ou seja, a variação do potencial do ET em função do tempo seja pequena o bastante. Dessa forma utilizou-se esse intervalo de tempo como base para as medidas seguintes.

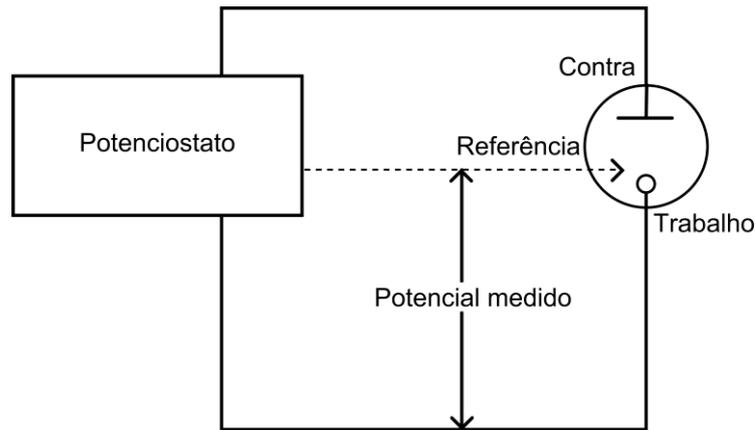


Figura 3.9 - Condição de circuito aberto.
 Fonte: Reproduzido de (BARD; FAULKNER, 2001).

Foram estudadas duas maneiras de aplicação do campo magnético.

- a. Campo aplicado desde o início da medida
- b. Campo aplicado após o estado de equilíbrio.

Na condição a o campo foi aplicado antes da submersão dos eletrodos. Após o campo atingir 5 kOe , os eletrodos eram submersos e se dava início à medida de potencial. O potencial foi monitorado por 1800 s .

Na condição b o potencial foi monitorado até que fosse atingido o potencial de circuito aberto (1800 s) e em seguida foi aplicado o campo. Depois de mais 1800 s o campo foi levado a 0 Oe e esperou-se mais 1800 s . No total cada um desses experimentos durou 5400 s . A taxa de variação do campo foi de 100 Oe/s , e o valor máximo de campo foi de 5 kOe .

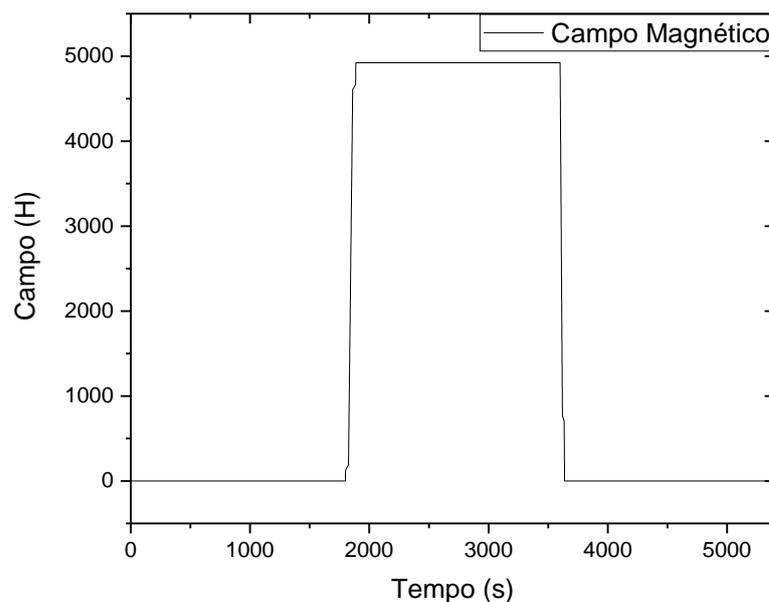


Figura 3.10 – Variação do campo em função do tempo.

3.5.2 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (VL)

Uma medida de voltametria de varredura linear consiste na aplicação de um potencial que varia continuamente com o tempo no eletrodo de trabalho (YANG, 2008). Isso resulta em geração de reações de oxidação ou redução na superfície do mesmo. O potencial do ET é controlado e mede-se a resposta da corrente do sistema. Parte-se de um potencial negativo, no qual não há corrosão, e varia-se o potencial em direção a valores mais positivos.

Antes do início da medida o ET era polarizado em $-1,5\text{ V}$, afim de garantir que quando os eletrodos fossem imersos não ocorressem reações de corrosão, uma vez que esse potencial é mais negativo do que o potencial de corrosão do sistema. Após a imersão mantinha-se esse potencial aplicado por 120 s antes de se iniciar a varredura. A janela de potencial utilizada foi entre $-1,5\text{ V}$ e $-0,8\text{ V}$, a taxa de varredura foi de $0,005\text{ V/s}$ e o passo de potencial de $0,001\text{ V}$. No total cada um desses experimentos levou 260 s.

Foram estudadas três condições:

- a. Sem campo magnético aplicado
- b. Com um campo aplicado de 5 kOe
- c. Com um campo aplicado de 10 kOe

Para as medidas com campo magnético, o campo era aplicado antes da submersão dos eletrodos.

A partir das curvas de corrente em função do potencial obtidas foram feitos diagramas de Tafel.

3.5.3 IMAGENS DE MICROSCOPIA

Depois de cada experimento os eletrodos foram lavados com água, delicadamente secos com papel toalha e em seguida em um fluxo de nitrogênio. Foi utilizado um microscópio para a captura das imagens das superfícies atacadas. A magnificação da imagem obtida pelo microscópio é de aproximadamente 100 vezes.

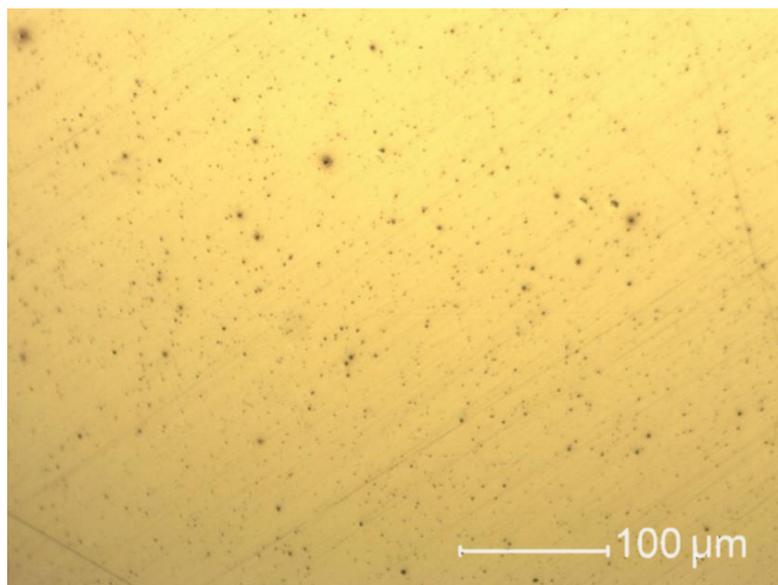


Figura 3.11 – Exemplo de imagem individual da superfície do eletrodo obtido pelo microscópio.
Fonte: Próprio autor.

As imagens capturadas não compreendem a totalidade do eletrodo, portanto foi utilizado o software *Microsoft Image Composite Editor*® para unir várias imagens a fim de se obter as superfícies completas.

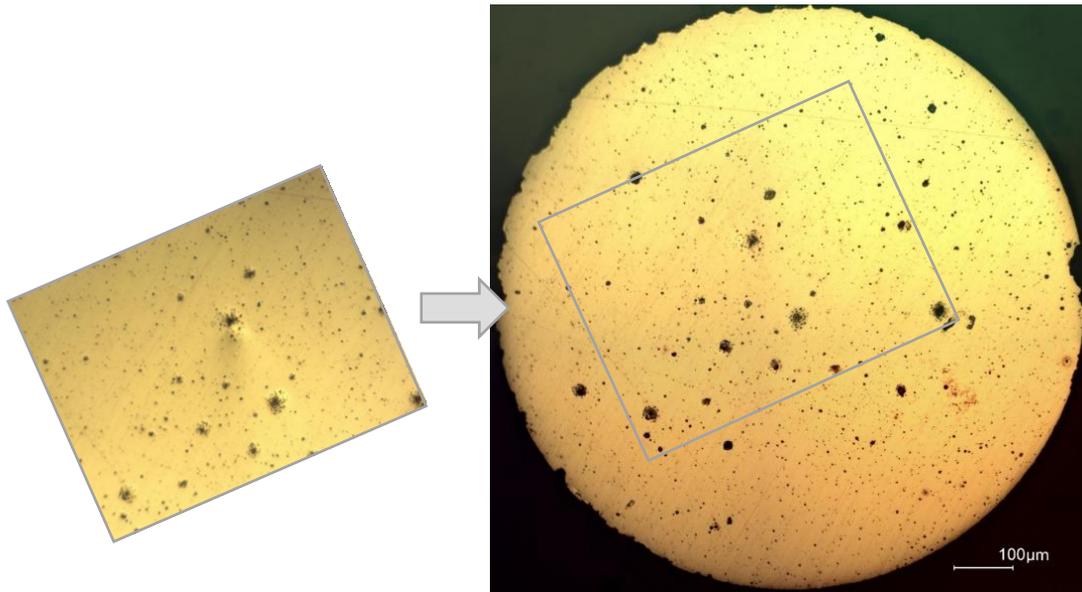


Figura 3.12 – Exemplo da união de várias imagens individuais para a construção da superfície total do eletrodo.

Fonte: Próprio autor.

3.5.4 MAGNETOMETRIA

A técnica consiste em medir a força eletromotriz induzida por uma amostra enquanto ela vibra na presença de um campo magnético constante. A amostra é fixada em uma vareta do magnetômetro, que gera o movimento de vibração. A ponta da vareta, onde está localizada a amostra é centrada entre as placas do eletroímã e duas bobinas de detecção são colocadas em torno da amostra. O movimento induz uma tensão alternada nas bobinas de detecção, e esse sinal é convertido em um valor de magnetização.

Foram realizadas medidas de magnetização em função do campo aplicado entre -10 kOe e 10 kOe . A amostra foi posicionada de forma que suas superfícies planas ficassem paralelas ao eixo do campo aplicado.

3.5.5 MÉTODOS NUMÉRICOS

As simulações feitas utilizaram o programa *COMSOL Multiphysics 5.0®*, que é um programa de simulação baseado no método de elementos finitos, que

aproxima equações diferenciais parciais a fim de resolver numericamente os problemas propostos.

As simulações consistem na definição da geometria do problema, atribuição das características físicas aos objetos, escolha das equações físicas e condições de contorno que devem ser resolvidas e definição da malha de discretização das geometrias. As geometrias a serem estudadas são discretizadas em formas geométricas simples (triângulos para geometrias 2D e tetraedros para 3D), e nas interseções dessas formas são resolvidos sistemas de equações definidos pelas equações diferenciais escolhidas para o problema.

O programa possui uma grande biblioteca de materiais, com suas constantes físicas já definidas, mas ele aceita a alteração ou inserção de valores. As equações e condições de contorno estão contidas nos módulos, que são instalados a parte.

Por fim os resultados podem ser obtidos de várias maneiras: na forma de gráficos 3D, 2D, 1D, tabelas, além de outros valores que podem ser calculados a partir das simulações, como integrais sobre certos volumes, ou valores de expressões ao longo de arestas ou em pontos.

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos utilizando as técnicas e métodos descritos nos capítulos anteriores. Todos os experimentos foram realizados com amostras distintas, mas idênticas, ou seja, foram fabricadas a partir da mesma barra de aço. Como os ensaios de corrosão são destrutivos é necessário que a superfície atacada seja lixada e polida, para que a superfície do aço seja similar em todos experimentos.

4.1 MAGNETOMETRIA

A Figura 4.1 apresenta a medida de magnetização como função do campo magnético aplicado para caracterizar magneticamente as amostras que foram investigadas nos processos de corrosão. A amostra estava disposta como mostrado na Figura 3.8. Nessa direção são minimizados os efeitos desmagnetizantes devido a geometria dos eletrodos.

O resultado mostra que a magnetização de saturação é atingida com aproximadamente $4,5 \text{ kOe}$. Nesse valor de campo a magnetização de saturação da amostra de aço é de 213 emu/g . Dessa forma foi utilizado o valor de 5 kOe de campo magnético aplicado para as medidas eletroquímicas, uma vez a magnetização da amostra já está saturada nesse campo magnético. A amostra também apresentou um baixo campo coercivo, 70 Oe , indicando um comportamento magnético “mole”, ou seja, os domínios magnéticos são facilmente alinhados na direção do campo aplicado. Os valores observados para a magnetização de saturação também estão próximos ao esperado para esse tipo de material.

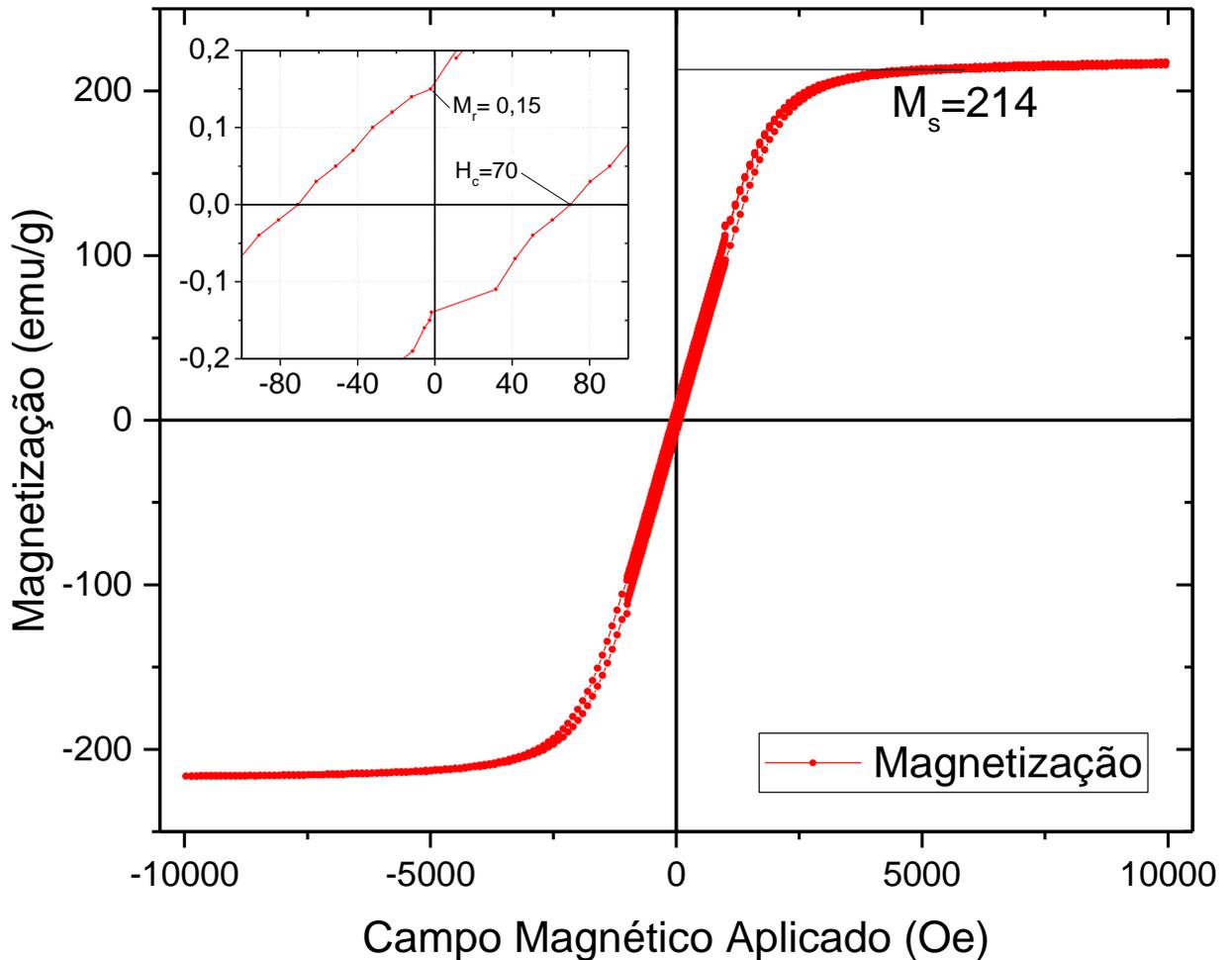


Figura 4.1 – Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado da amostra.

4.2 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

Assim como descrito na seção 3.5.1, foram feitos diferentes experimentos de potencial de circuito aberto (PCA), para verificar como ocorrem os processos de corrosão do aço AISI 1020 em solução de KNO_3 1 M, com e sem campo magnético aplicado, para analisar a influência do campo sobre a corrosão.

4.2.1 PCA SEM CAMPO MAGNÉTICO

A Figura 4.2 apresenta o resultado dos experimentos de PCA sem a aplicação de campo magnético, realizado com três amostras. Os valores numéricos ao lado das curvas da figura mostram o potencial no final do experimento. As imagens

dentro do gráfico são as microscopias óticas das superfícies dos eletrodos após a medida de PCA.

As curvas de potencial mostram comportamentos similares para as três curvas: inicialmente uma queda brusca no valor do potencial, que está associada à formação da dupla camada elétrica após a imersão do eletrodo na solução. Em seguida uma tendência de diminuição da variação do potencial em função do tempo, que indica a formação do filme de óxido sobre a superfície e inibindo o efeito da corrosão. O filme aparece como grandes manchas escuras nas imagens de microscopia. Além da corrosão uniforme também vemos nas microscopias a formação de pites, que aparecem como pequenos pontos pretos de formato circular. Seus diâmetros são da ordem de 1 a 15 μm . Ao redor dos pites observa-se o halo catódico formado. A região do pite age como anodo na reação de corrosão e a região ao seu redor como catodo.

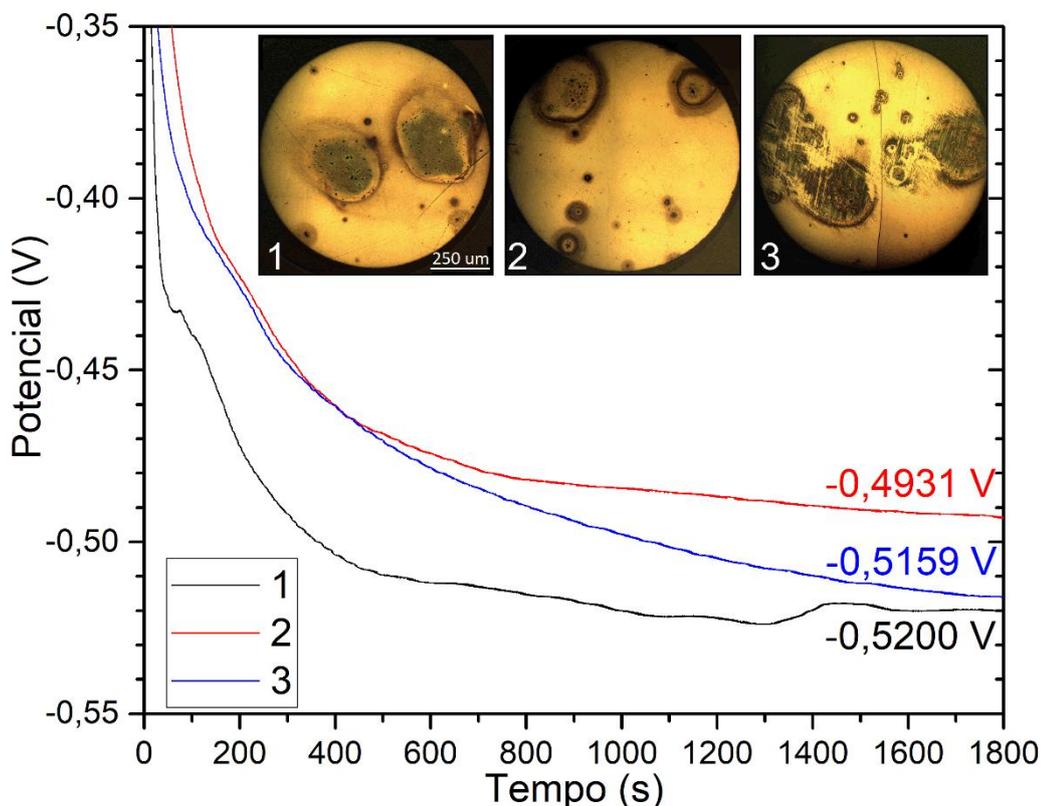


Figura 4.2 – Potencial de circuito aberto sem campo magnético aplicado.

Os produtos de corrosão mostrados nas microscopias aparecem sem uma distribuição preferencial sobre a superfície do metal. A média calculada dos valores dos potenciais de corrosão obtidos durante os experimentos foi de $-0,5096 V$.

4.2.2 PCA COM CAMPO MAGNÉTICO

Na Figura 4.3 são apresentados os resultados dos experimentos de PCA com campo magnético aplicado desde o início do processo. Novamente os valores numéricos indicam o potencial ao final dos experimentos e as imagens são as microscopias das superfícies dos eletrodos após a corrosão.

O comportamento geral das curvas se mantém, uma queda brusca seguida da estabilização. A média calculada dos valores dos potenciais de corrosão obtidos durante esses experimentos foi de $-0,5422 V$. Em comparação com os experimentos sem campo magnético aplicado temos uma diferença de $0,0331 V$.

Observamos que as imagens dos eletrodos dos experimentos com campo aplicado apresentam um comportamento bem distinto dos experimentos sem campo, mostradas na Figura 4.2. O sentido do campo magnético aplicado está indicado por uma seta vermelha na Figura 4.3. As imagens mostram que existe uma concentração maior na formação de filmes de óxido no lado direito das amostras em forma de crescente, acompanhando a curvatura do metal. Aparentemente a distribuição dos pites não sofreu grande interferência do campo magnético. Apenas na Figura 4.3-4 foi observado o filme em forma de crescente também no lado oposto do metal, e isso foi acompanhado de um potencial elétrico final menor em relação aos outros três experimentos.

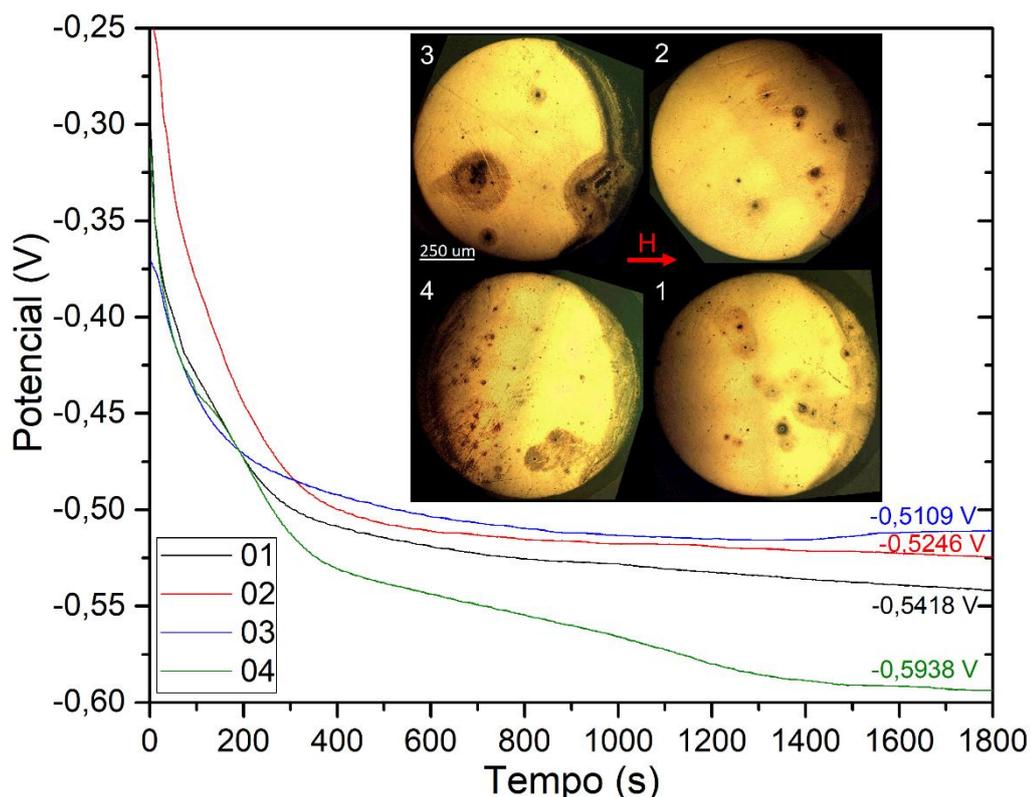


Figura 4.3 – Potencial de circuito aberto com um campo magnético aplicado de 5 kOe desde o início da aquisição de dados em quatro amostras distintas, mas do mesmo lote e preparadas nas mesmas condições.

Para compreender melhor os efeitos do campo magnético aplicado nos processos de corrosão também estudamos os efeitos dele após o sistema ter atingido o equilíbrio, como descrito na seção 3.5.1. A Figura 4.4-a mostra os resultados desses experimentos. Apesar de os quatro experimentos apresentarem um início semelhante na evolução do potencial (tempo $< 400\text{ s}$), os comportamentos das curvas variam entre si, mas ainda estão dentro da mesma faixa de reprodutibilidade.

A Figura 4.4-b mostra em detalhe as regiões nas quais houve a variação do campo magnético. As áreas hachuradas indicam essas variações. O potencial varia em cada um dos momentos, mas em direções diferentes. Quando o campo magnético aumenta o potencial também aumenta, para em seguida diminuir. Por outro lado, observa-se um comportamento oposto quando o campo magnético está diminuindo. Além disso, quase toda a variação de potencial durante o aumento do campo magnético ocorre no processo de carregamento do campo. Quando o campo é diminuído, o potencial continua variando por mais alguns segundos depois de o campo

parar de variar. Vemos que não só a presença de um campo magnético externo afeta o processo de corrosão, como a variação do campo tem um efeito adicional.

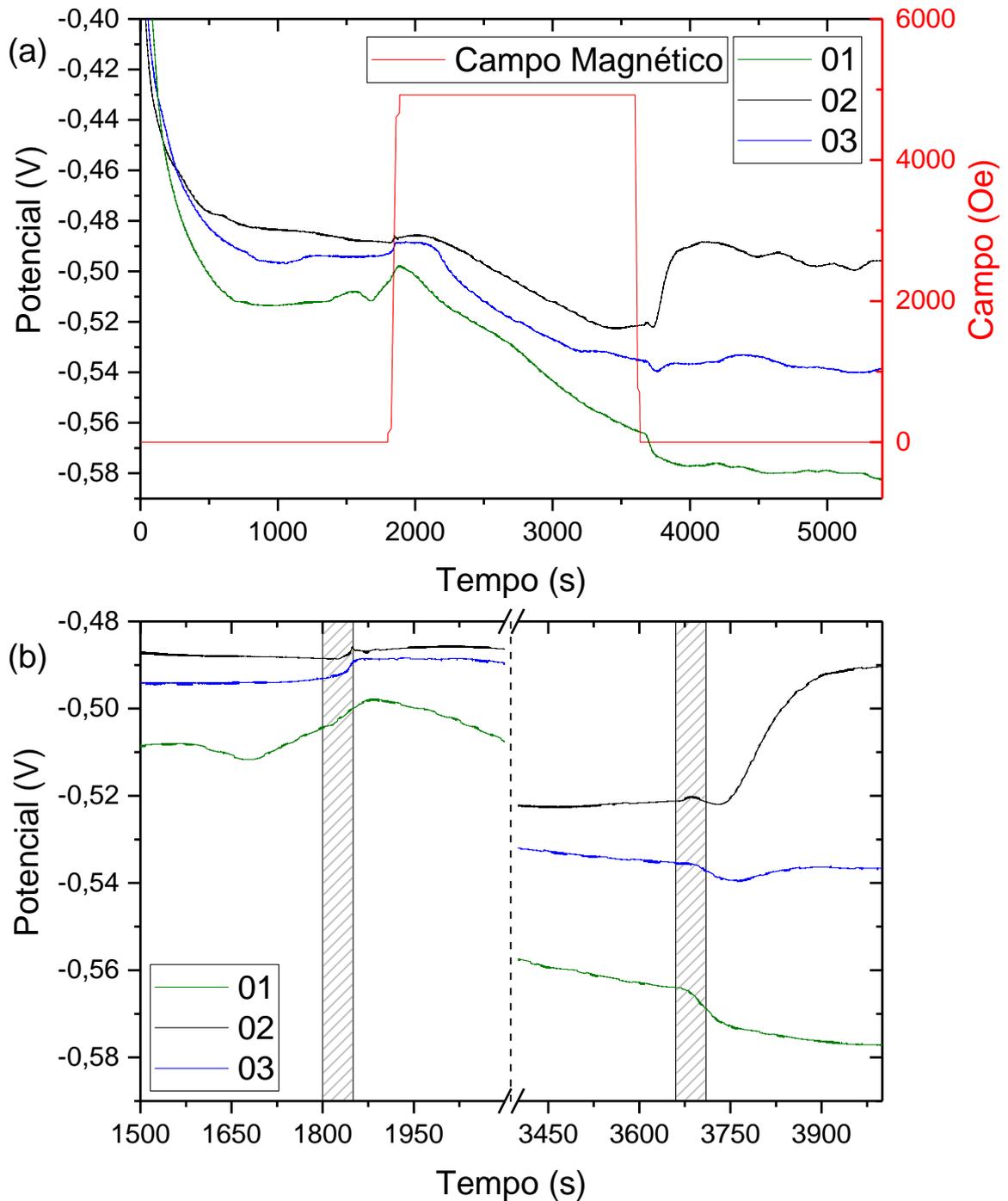


Figura 4.4 – Potencial de circuito aberto com aplicação de campo de 5 kOe após 1800 s, seguido da retirada do campo após 3600 s.

A Figura 4.5 mostra as superfícies dos ET referentes a esses experimentos de PCA. A direção do campo aplicado está indicada pela seta vermelha

no centro da figura. Os números nas imagens são referentes às curvas da Figura 4.4. Nessa imagem também observamos a corrosão preferencial em forma de crescente, alinhada com a direção do campo aplicado.

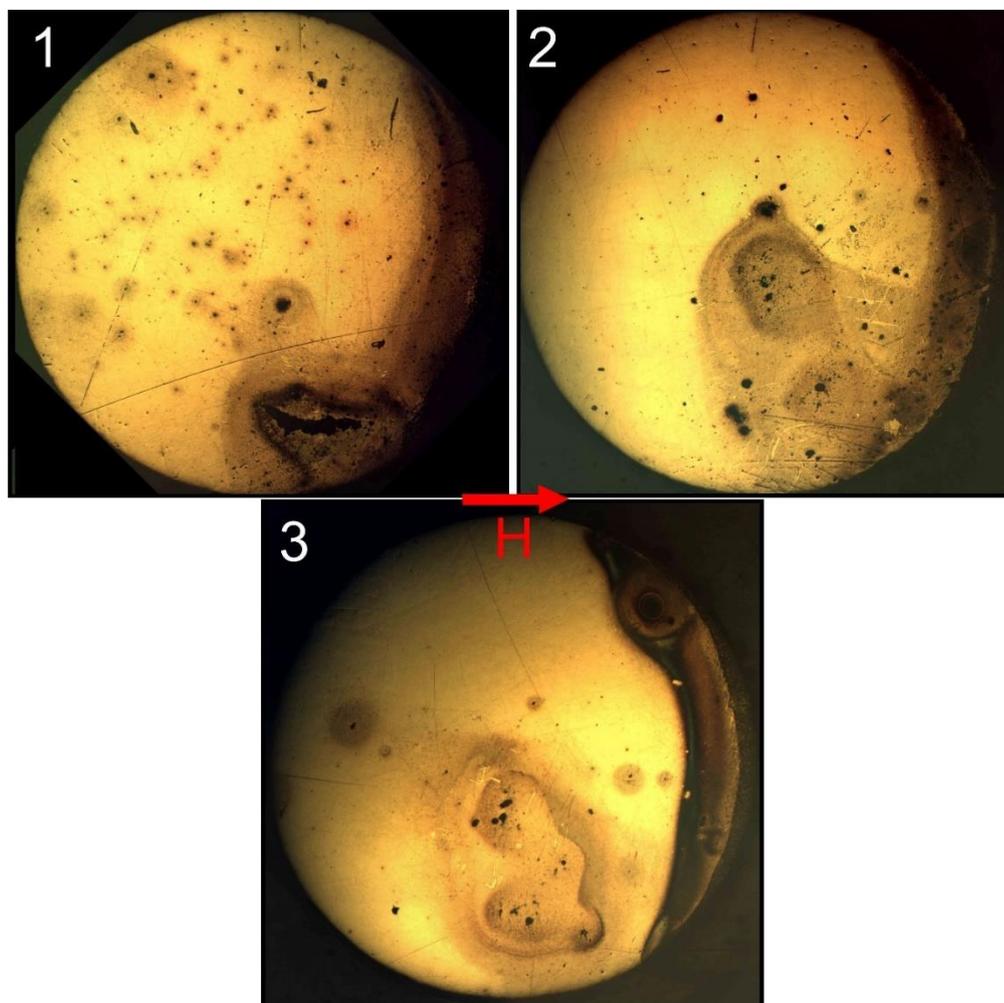


Figura 4.5 – Superfície dos eletrodos após a medida de PCA de 5400 s com campo magnético aplicado, referentes às curvas da Figura 4.4.

4.3 VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR (VL)

Foram feitos experimentos de polarização conforme descrito na seção 3.5.2. A partir das curvas de VL foi construído um diagrama de Tafel para cada experimento. A Figura 4.6 mostra o resultado de um experimento. À esquerda temos a resposta obtida pelo equipamento, a corrente em função do potencial aplicado. À direita a representação da corrente em um diagrama de Tafel.

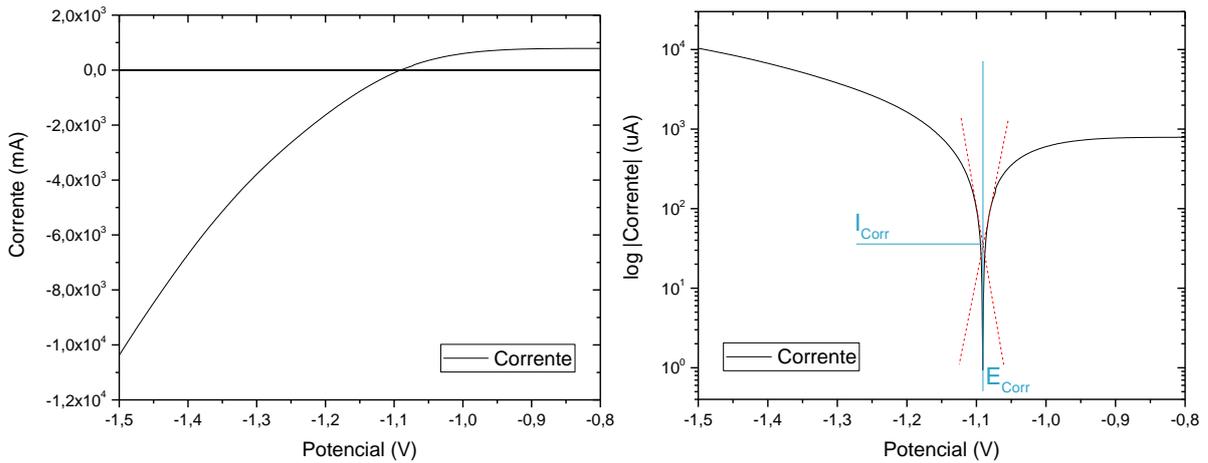


Figura 4.6 – Voltametria de varredura linear em uma das amostras de aço. À esquerda o gráfico da corrente em função do potencial de um dos experimentos de VL, e à direita o diagrama de Tafel desse experimento.

A visualização no diagrama de Tafel nos permite tirar conclusões tanto qualitativas quanto quantitativas dos dados. O pico no diagrama corresponde ao ponto no qual a corrente anódica se iguala à catódica, ou seja, o potencial de corrosão. Além disso as inclinações das curvas estão relacionadas à velocidade de oxidação e redução.

A Figura 4.7 mostra um diagrama de Tafel com todos os experimentos de VL. As curvas verdes correspondem aos experimentos realizados sem campo magnético aplicado, as curvas em tons de vermelho correspondem aos experimentos com 5 kOe de campo e as curvas azuis aos experimentos com 10 kOe .

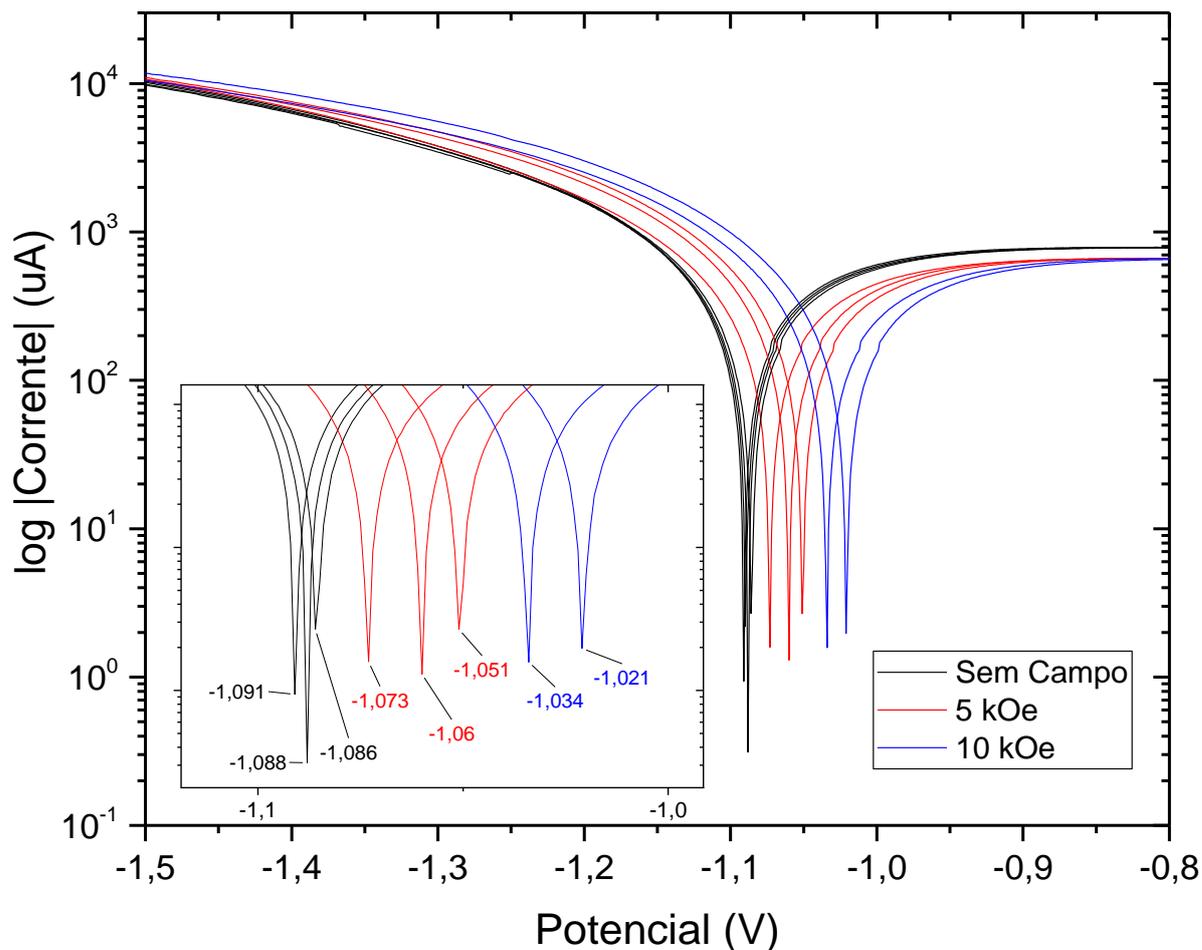


Figura 4.7 – Varredura linear com e sem campo magnético aplicado. Os valores indicados no detalhe representam o potencial de corrosão em cada experimento.

A partir das medidas de varredura linear foram encontrados os coeficientes de Tafel (equações (23) e (24)), e a partir deles extrapolou-se o E_{corr} para cada experimento. Foi feita a média dos valores para cada valor de campo aplicado, $\overline{E_{corr}}$. Esses valores estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2 - E_{corr} e I_{corr} para as medidas de VL.

	Sem campo			5 kOe			10 kOe	
E_{corr} (V)	-1,091	-1,088	-1,086	-1,073	-1,060	-1,051	-1,034	-1,021
$\overline{E_{corr}}$ (V)	$-1,088 \pm 0,1$			$-1,061 \pm 0,1$			$-1,027 \pm ,02$	

Observamos que o potencial de corrosão se desloca para valores mais positivos conforme o campo magnético aplicado aumenta, ou seja, o campo favorece

a reação anódica. A diferença entre a média dos valores de potencial de corrosão sem campo aplicado e com o maior valor de campo, 10 kOe , é de $0,061\text{ V}$.

4.4 SIMULAÇÕES

Com a intenção de compreender o efeito do campo magnético sobre a corrosão foram feitas simulações do comportamento do campo magnético sobre a amostra de aço e o campo elétrico por ela gerado, utilizando o software Comsol.

Uma versão simplificada do sistema foi construída no software. A geometria consiste em um cilindro de 100 mm de comprimento e 50 mm de raio, centrado na origem do sistema de coordenadas e o comprimento no eixo x . Esse cilindro representou o ar onde o sistema está imerso. No centro deste foi posicionado um cilindro de 1 mm de altura e $1,5\text{ mm}$ de raio, representando a amostra de aço, com seu comprimento no eixo z .

Ao redor da amostra foram colocados dois cilindros, cada um com 1 mm de comprimento e 10 mm de raio, com o comprimento no eixo x e o raio centrado nesse eixo. A superfície mais próxima ao centro de cada um desses cilindros foi posicionado a uma distância de 10 mm da origem do sistema de coordenadas. Esses cilindros representam o eletroímã que gera o campo magnético. Uma visão desses objetos é mostrada na Figura 4.8-a, enquanto na Figura 4.8-b é mostrado em detalhe apenas a amostra e os discos que geram o campo magnético.

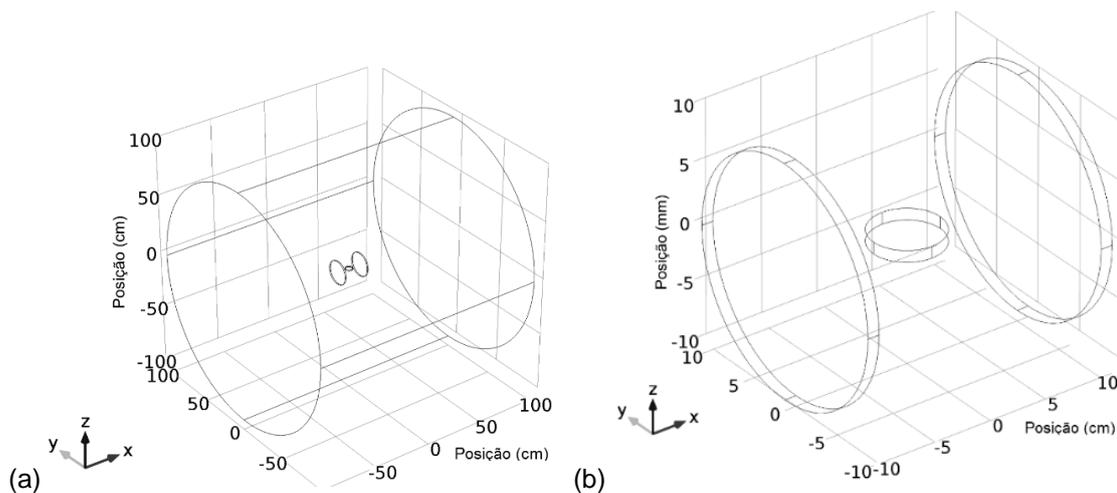


Figura 4.8 – Geometria construída para as simulações. (a) Todos os elementos da simulação; (b) A amostra e os discos que geram o campo magnético em detalhe.

Depois de definidas as geometrias foram atribuídas propriedades físicas aos materiais. Os valores das grandezas magnéticas utilizados nas simulações estão na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores das constantes físicas utilizadas nas simulações.

Material	Nome do material na biblioteca do software	Permeabilidade Relativa (ϵ_r)	Permissividade Relativa (μ_r)
Ar	Air [gas]	1	1
Aço	Low Carbon Steel 1020	760	1

Fonte: (BUSCHOW, 2016)

Em seguida foi construída uma malha para os objetos, conforme mostra a Figura 4.9.

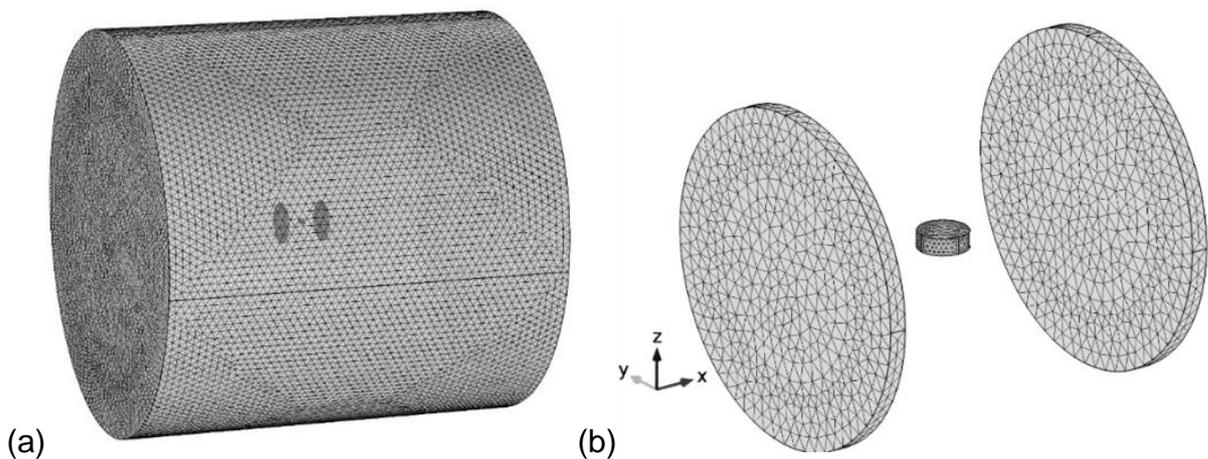


Figura 4.9 – Malha de elementos finitos. (a) Todos os elementos da simulação; (b) Amostra e os discos que geram o campo magnético em detalhe.

Por último foram definidos os estudos a serem feitos pelo programa. No domínio dos campos magnéticos foi escolhido o método “Magnetic Fields, No Currents”. Dentro dele foi definido um valor inicial para o potencial escalar magnético $V_m = 0$. Também foi definida a conservação de fluxo magnético para a amostra, os discos que representam o eletroímã e o ar. Para os discos que geram o campo a relação constituinte que os definiu foi “Remanent flux density”, com $B_{rx} = 0,5 T$, o que significa que os discos estão gerando um fluxo de $0,5 T$ no eixo x e $\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} + \vec{B}_r$. Para o ar e a amostra a relação foi “Relativity permeability”, ou seja, temos apenas $\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$. As equações utilizadas nos estudos definidos estão na Tabela 4.

Tabela 4 – Equações utilizadas pelo software Comsol para as simulações	
Conservação de Fluxo Magnético	
Equação	$\vec{H} = -\nabla V_m$
	$\nabla \cdot \vec{B} = \nabla \cdot (\mu_0 \mu_r \vec{H}) = 0$
Relação Constitutiva	$\nabla \cdot (\mu_0 \mu_r \vec{H} + \vec{B}_r) = 0$
Eletrostático	
	$\vec{E} = -\nabla V$
	$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}) = \rho_v$

No domínio dos campos elétricos foi escolhido o método “Eletrostático”, que englobou apenas a amostra e o ar. Foi definido o valor de potencial elétrico da amostra com o valor de $V_0 = -0.5 V$, o que corresponde aproximadamente ao potencial de circuito aberto do metal na solução de KNO_3 1 M. E por último foi definida uma conservação de carga para o sistema.

Pelas simulações foi analisada a magnetização da amostra. A magnetização da amostra reflete sua assimetria em relação ao campo aplicado. Como podemos ver na Figura 4.10, as regiões das bordas nas direções dos polos do campo magnético apresentam maiores valores de magnetização. Já nas faces laterais, nessas mesmas direções temos os locais com menores valores.

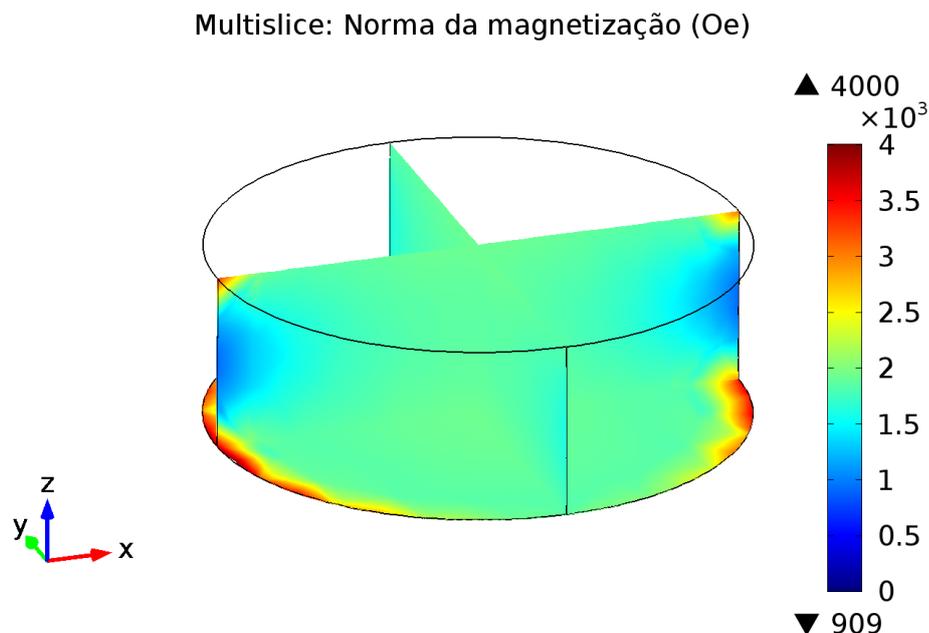


Figura 4.10 – Norma da magnetização da amostra. A figura mostra três planos que cortam a amostra. O plano da base do cilindro e outros dois, perpendiculares ao primeiro, cruzando a origem, afim de mostrar a magnetização em todo o interior do disco.

Na Figura 4.11-a podemos ver em detalhe a comparação da magnetização nas bases planas do eletrodo em comparação com a região central da amostra, Figura 4.11-b. A magnetização no disco é maior nas superfícies do disco, em especial nos vértices, em comparação com a região central.

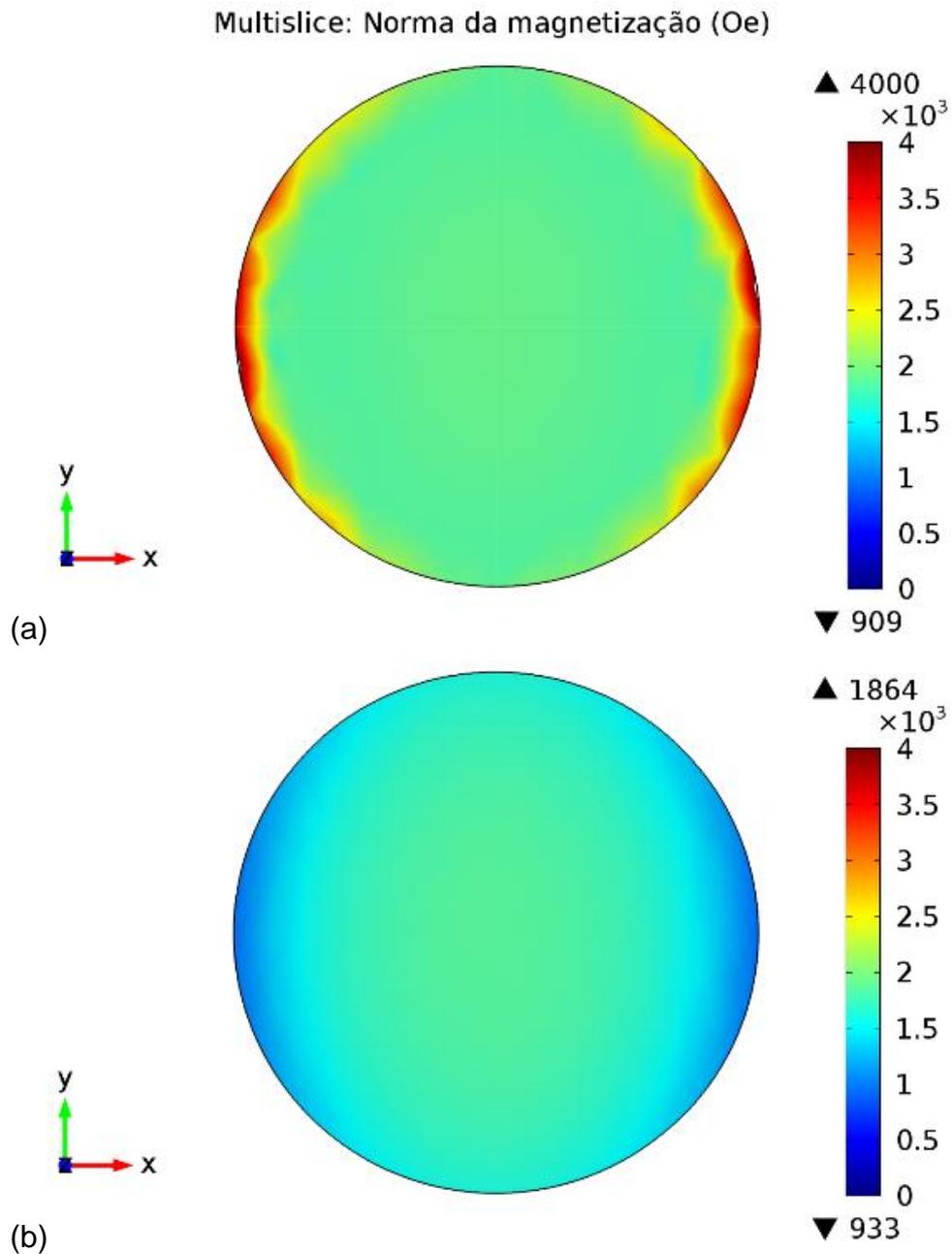


Figura 4.11 – Norma da magnetização da amostra na superfície e no centro da amostra. (a) Representação da base do disco; (b) Fatia que passa pelo centro do disco.

Essa diferença se dá pela maneira como o campo interage com o material. A Figura 4.12 mostra a distorção das linhas de densidade de fluxo magnético causada pelo disco de aço. As bordas do disco concentram as linhas gerando uma maior intensidade do campo magnético e aumentando a magnetização. A figura mostra uma representação da magnetização do disco em toda a sua superfície representada pelo esquema de cores, e as linhas vermelhas indicam o comportamento das linhas de densidade de fluxo magnético.

Apenas a intensidade da magnetização da amostra não explica o formato do filme de corrosão. Além da intensidade também podemos analisar a direção da magnetização. A Figura 4.12 mostra como o disco de aço deforma as linhas de campo ao seu redor e o valor da magnetização sobre a superfície do cilindro. Vemos que o fluxo magnético é mais intenso nos vértices do cilindro, em especial nos lados que estão nas direções da origem do campo magnético.

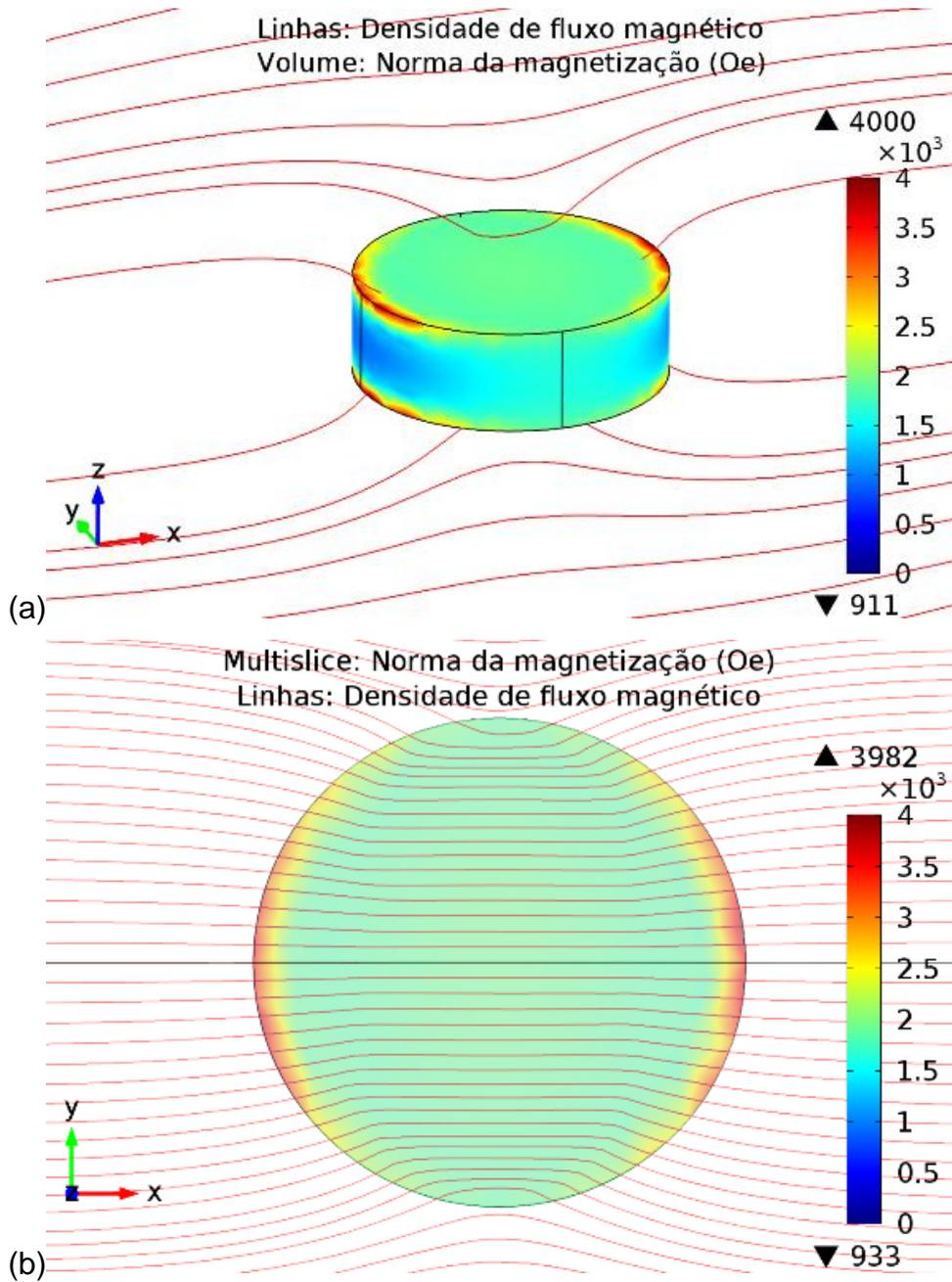


Figura 4.12 – Norma da magnetização da amostra e direção das linhas de fluxo magnético. (a) visão em perspectiva do disco, (b) visão do topo.

Fazendo uma comparação entre as imagens de microscopia e a simulação da magnetização da amostra nota-se uma semelhança entre o formato do filme formado e a magnetização, como podemos observar na Figura 4.13. O filme de corrosão em forma de crescente se forma acompanhando a maior concentração da magnetização em um dos lados da amostra. Mas em quase todos os casos isso acontece apenas em um dos lados do disco, apenas um dos experimentos apresentou um filme em forma de crescente nos dois lados do disco.

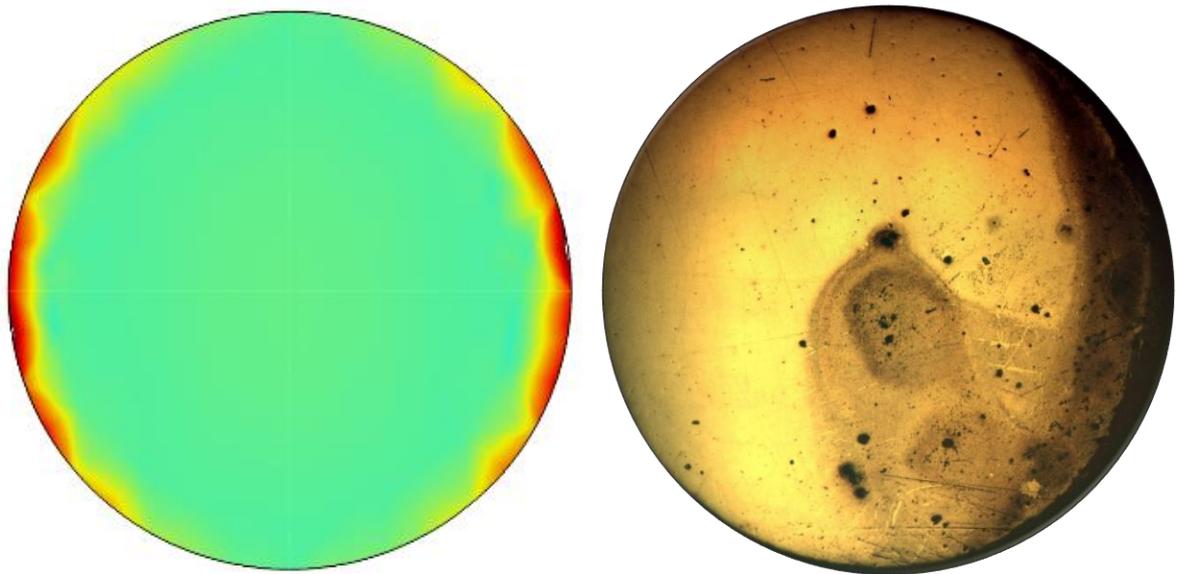


Figura 4.13 – Comparação entre o resultado da simulação da magnetização da amostra de aço sob o efeito de um campo magnético externo e a microscopia da superfície de um eletrodo de aço após um experimento de corrosão sob o efeito de um campo magnético externo

Na Figura 4.14 temos a indicação da direção da magnetização da amostra. As setas indicam a direção e magnitude da magnetização na superfície do disco, o tamanho das setas indica a magnitude relativa da magnetização.

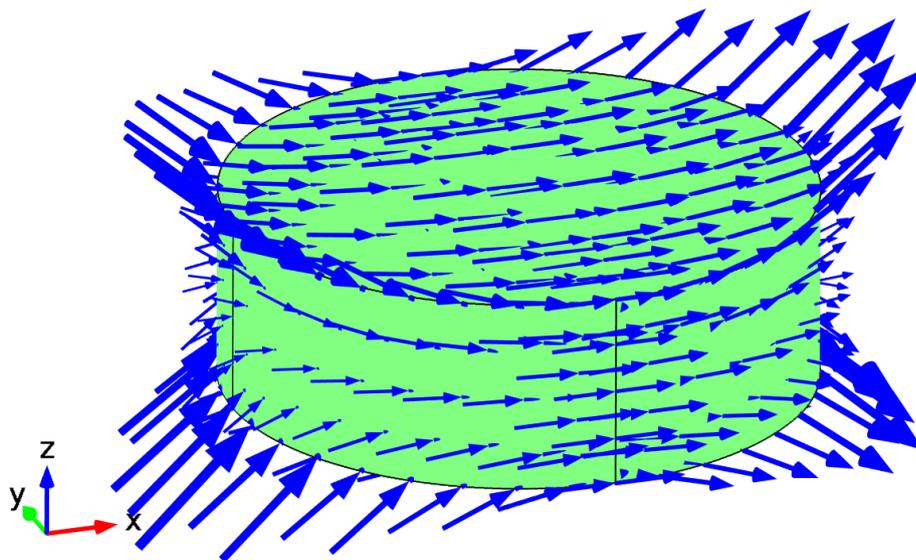


Figura 4.14 – Setas indicando a direção da magnetização da amostra.

Outro fator que influencia fortemente as reações químicas na superfície de um eletrodo é o campo elétrico. Foi feita a simulação da direção do campo elétrico ao redor da amostra. A Figura 4.15 mostra a direção do campo elétrico gerado pela amostra de aço.

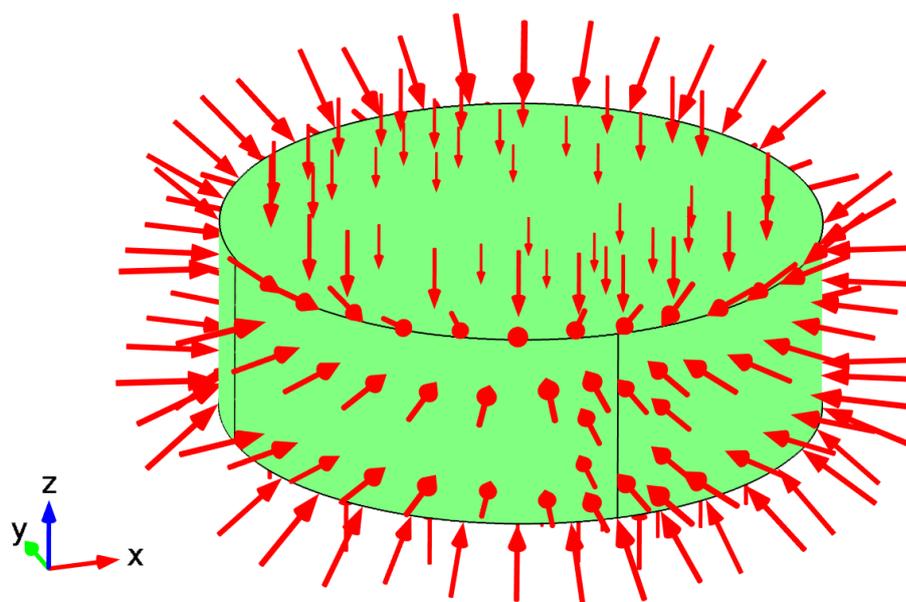


Figura 4.15 – Setas indicando a direção do campo elétrico gerado pela amostra.

Em um dos lados a magnetização e o campo elétrico tem as mesmas direções, e aponta na direção da amostra, enquanto do outro lado eles apontam em direções opostas. Dado o caráter vetorial da força de Lorentz, o movimento de íons gerado pelos campos elétrico e magnético vão ser diferentes em cada lado da amostra.

Admitindo que próximo a superfície da amostra a direção de movimentação dos íons da solução é paralela à do campo elétrico, foi calculado o produto vetorial do campo elétrico e campo magnético ao redor da amostra para encontrar a direção da força de Lorentz gerada pela interação dos campos com os íons da solução. A Figura 4.16-a mostra o resultado desse cálculo no plano $y=0$, e a Figura 4.16-b no plano paralelo à superfície plana da amostra, a uma distância de 0.05 mm . Observa-se que a direção do produto dos campos tem direções opostas em cada um dos lados da superfície. Para $x > 0$ a direção dos versores está apontando para a superfície, e para $x < 0$ ela é oposta.

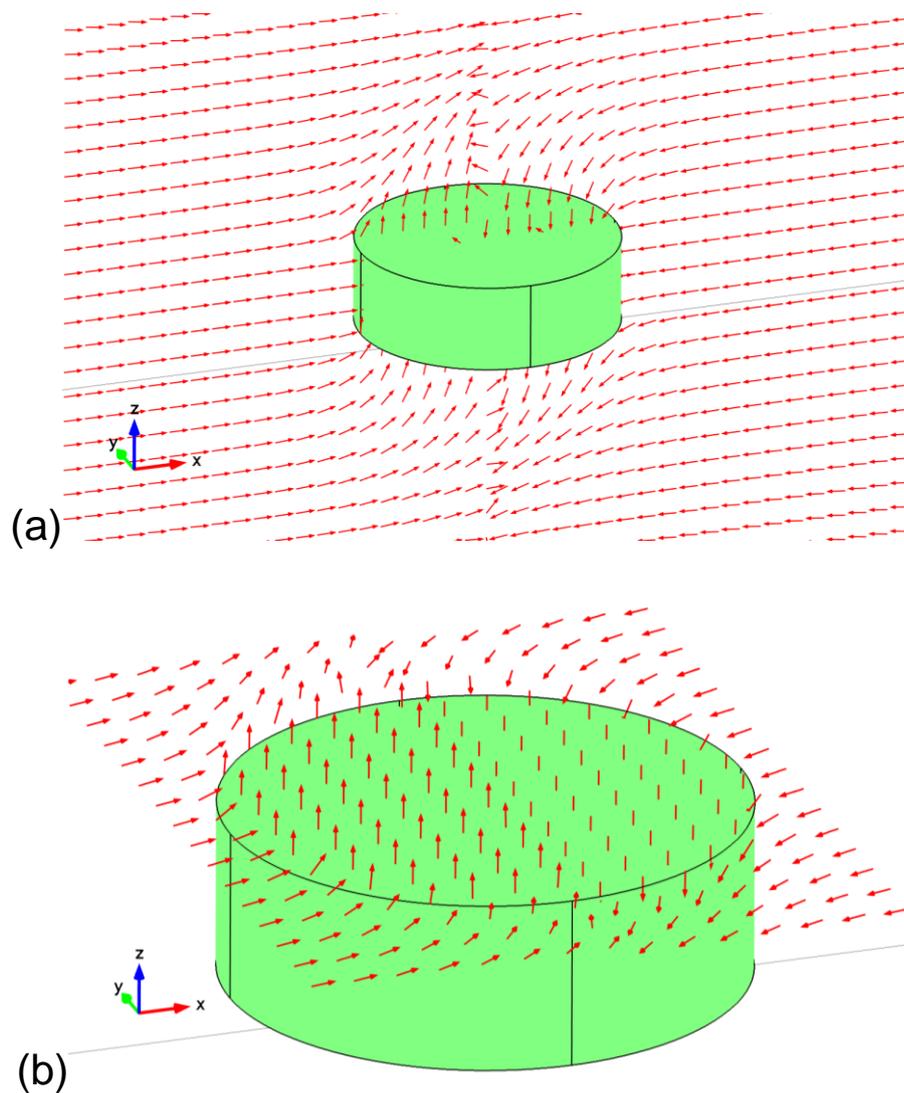


Figura 4.16 – Produto vetorial do campo elétrico pelo campo magnético ao redor da amostra. As setas indicam a direção do produto vetorial. (a) setas no plano x-z e (b) no plano x-y.

Essas direções das forças geradas pela combinação dos campos elétrico e magnético devem trazer os íons do seio da solução em direção à superfície no lado onde $x > 0$, favorecendo os processos de corrosão nesse local. Esse resultado não seja completo, pois não considera a velocidade real dos íons na solução, bem como os efeitos de temperatura que modificariam as trajetórias dessas partículas. Contudo, essa aproximação simplificada nos dá alguns indícios para compreender a assimetria observada na formação de óxido gerado pela corrosão na superfície dos eletrodos.

5 CONCLUSÕES

Nesta dissertação investigamos a influência do campo magnético externo aplicado sobre reações de corrosão em amostras de aço AISI 1020 em solução de 1 M de KNO_3 a temperatura ambiente. Estudamos a resposta do potencial de corrosão e da morfologia da superfície do eletrodo em função do campo magnético aplicado.

Observou-se que a presença do campo magnético desloca o potencial de corrosão para valores mais positivos em comparação com os experimentos sem campo aplicado. A variação da média do potencial entre os experimentos de potencial de circuito aberto com campo magnético aplicado de 5 kOe e sem campo foi de 0,0331 V. Nos experimentos de voltametria de varredura linear a diferença da média dos potenciais entre os experimentos sem campo e os experimentos com campo aplicado de 5 kOe foi de 0,0270 V, e para os experimentos com 10 kOe foi de 0,0510 V.

Além disso, os resultados dos experimentos de potencial de circuito aberto com a aplicação do campo durante a medida de potencial mostraram que a variação do campo magnético durante a medida influenciou o valor do potencial do eletrodo. Durante o aumento do campo magnético aplicado houve um aumento do potencial, enquanto durante a diminuição do campo houve uma diminuição do potencial.

A diferença mais significativa observada entre os experimentos com e sem campo aplicado foi na morfologia dos filmes de óxidos devido a corrosão. As imagens de microscopia das superfícies dos eletrodos nos experimentos com campo magnético aplicado mostraram que se formava um filme de óxido devido a corrosão preferencialmente em uma das bordas do eletrodo.

Foram realizadas simulações utilizando o software Comsol, dos campos magnético e elétrico ao redor da amostra de aço. As simulações mostram uma maior magnetização nas bordas da amostra, coincidindo com a posição do filme de corrosão formado durante os experimentos. Contudo, esse resultado indicaria que a formação dos filmes de óxidos devido à corrosão deveria ser simétrica. Contudo, quando se considera simultaneamente os efeitos de campo magnético e elétrico (este devido ao

potencial gerado pelo eletrodo) surge uma força de Lorentz. Para termos uma indicação da direção dessa força, realizamos o cálculo do produto vetorial entre o campo elétrico e magnético ao redor da amostra. O resultado mostrado na Figura 4.15 mostra que há uma região preferencial para o deslocamento em direção à superfície dos íons da solução, coincidindo com os resultados de microscopia ótica.

Como sugestão para a continuação dessa investigação simulações considerando efeitos de temperatura, movimento real dos íons na solução e as reações na superfície do eletrodo poderão ajudar a entender o processo de corrosão na presença de campo magnético aplicado.

6 BIBLIOGRAFIA

ASTM. Standard Specification for General Requirements for Steel Bars, Carbon and Alloy, Hot-Wrought. v. 01.05, p. 1–17, 2011.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **ELECTROCHEMICAL METHODS - Fundamentals and Applications**. 2nd Editio ed. New York, Chichester, Weinheim: J. Wiley & Sons, 2001.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electrochemistry - Principles , Methods , and Applications*. 1993.

BUSCHOW, K. H. J. (ED.). **Handbook of Magnetic Materials**. 1^a Edição ed. [s.l.] Elsevier Science, 2016.

FAHIDY, T. Z. Magneto-electrolysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 13, n. 5, p. 553–563, set. 1983.

HELMHOLTZ, H. Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche. **Annalen der Physik**, v. 165, n. 6, p. 211–233, 1853.

HURMUZESCU, D. Force électromotrice d'aimantation. **Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences de Paris**, v. 3, n. 4, p. 118–127, 1894.

KOENIG, F. O.; GRINNELL, S. W. On the Theory of Galvanic Cells Subject to Fields of Force. II. The Electric and the Magnetic Field. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 46, n. 8, p. 980–1005, ago. 1942.

MONZON, L. M. A.; COEY, J. M. D. Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force. A mini-review. **Electrochemistry Communications**, v. 42, p. 38–41, 2014a.

MONZON, L. M. A.; COEY, J. M. D. Magnetic fields in electrochemistry: The Kelvin force. A mini-review. **Electrochemistry Communications**, v. 42, p. 42–45, 2014b.

PEROV, N. S.; SHEVERDYAEVA, P. M.; INOUE, M. Investigations of the magnetic field effect on electrochemical processes. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, n. III, p. 2448–2449, 2004.

RHEN, F. M. F.; COEY, J. M. D. Magnetic field induced modulation of anodic area: Rest potential analysis of Zn and Fe. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 8, p. 3412–3416, 2007.

RIOS, E. C. et al. In situ characterization of naphthenic corrosion of API 5L X70 steel

at room temperature. **Fuel**, v. 184, p. 648–655, 2016.

SUEPTITZ, R. et al. Magnetic field effect on the anodic behaviour of a ferromagnetic electrode in acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2229–2233, 2009.

SUEPTITZ, R. et al. Impact of magnetic field gradients on the free corrosion of iron. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5200–5203, 2010.

SUEPTITZ, R. et al. Retarding the corrosion of iron by inhomogeneous magnetic fields. **Materials and Corrosion**, v. 65, n. 8, p. 803–808, 2014.

TANG, Y. C.; DAVENPORT, A. J. Magnetic Field Effects on the Corrosion of Artificial Pit Electrodes and Pits in Thin Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 7, p. C362, 2007.

VON ARNIM, L. A. Ideen zu einer Theorie des Magneten. **Annalen der Physik**, v. 3, n. 1, p. 48–64, 7 nov. 1800.

WASKAAS, M.; KHARKATS, Y. I. Magnetoconvection phenomena: A mechanism for influence of magnetic fields on electrochemical processes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 23, p. 4876–4883, 1999.

YANG, L. (ED.). **Technics for Corrosion Monitoring**. 1^a Edição ed. Nova York: Woodhead Publishing, 2008.

ZIMER, A. M. et al. Temporal series micrographs coupled with polarization curves to study pit formation under anodic polarization. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 12, p. 1484–1487, 2011.