

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

**INVESTIGAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI
1020 EM SOLUÇÕES DE NaCl UTILIZANDO MICROSCOPIA
ÓPTICA *IN SITU***

Rapher Donizete Moreira Santos

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador(a): Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2016**




UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

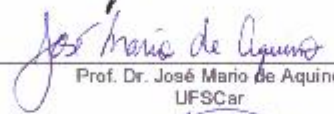
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação


Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rapher Donizete Moreira Santos, realizada em 23/09/2016:



Prof. Dr. Emeildo Chaves Pereira de Souza
UFSCar



Prof. Dr. José Mario de Aquino
UFSCar



Prof. Dr. Odemir Martinez Bruno
IFSC/USP

AGRADECIMENTOS

- *Aos meus pais, Adalton e Magna pelo apoio, amor, paciência, confiança depositada em mim e sempre ajudando com as nas minhas conquistas.*
- *A minha avó Maria Consuelo, in memorium, sempre me incentivou quando estava presente com uma simples frase “Meu futuro doutô! Rafarafael!”. Agora falta pouco vó!*
- *Ao prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira pela orientação nesta jornada de dois anos no mestrado. Obrigado pela confiança e ajuda, pois sem ele esse trabalho não teria sido concluído. Muito obrigado novamente.*
- *A todos do grupo de eletroquímica LIEC, principalmente com aqueles que eu passei o meu tempo rindo, perturbando, sendo perturbado, brigando também, tenho muito a agradecer pela amizade, companheirismo e ajuda proporcionada.*
- *Aos integrantes do estudo de corrosão tenho que agradecer inúmeras vezes pelos ensinamentos, ajudas e discussões, pois acrescentaram muita para a minha formação diretamente ou indiretamente.*
- *Aos amigos formados nesta jornada agradeço do fundo do coração pela sua amizade e que ajudaram de alguma forma a minha evolução como pessoa.*
- *E finalmente, aos “cuiabanos” que estão fazendo mestrado e doutorado aqui em São Carlos, pelo carinho imenso e pelos encontros que nos deixam mais felizes com o papo cabeça ou fiada sobre daqui ou da “nossa” terra, Cuiabá/MT.*

SUMÁRIO

I – LISTA DE FIGURAS.....	vi
II – LISTA DE TABELAS	xi
III – LISTA DE SIMBOLOS	xii
IV – RESUMO	xiii
V - ABSTRACT.....	xiv
IV – CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
CAPÍTULO 1.....	4
1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1.1 - Corrosão	5
1.2 – Ferro: Processos de corrosão em meio aquoso	10
1.3 – Aço carbono	14
1.4 – Técnicas empregadas no estudo de corrosão	18
1.4.1 – Curvas de polarização.....	19
1.4.2 – Metalografia	20
1.4.3 – Microscopia óptica e processamento digital.....	21
CAPÍTULO 2.....	25
2 - OBJETIVOS.....	26
2.1 – Objetivos Gerais	26
2.2 – Objetivos específicos.....	26
CAPÍTULO 3.....	27
3 - EXPERIMENTAL.....	28
3.2 – Eletrodo de trabalho	28
3.3 – Tratamento prévio do eletrodo de trabalho	30
3.4 – Célula eletroquímica.....	30
3.5 – Equipamentos.....	32
3.5.1 – Microscópio óptico invertido	32
3.6 – Metalografia	33
3.7 – Procedimento geral para os ensaios eletroquímicos	34
3.8 – Procedimento para obtenção das imagens <i>In Situ</i>	35
3.9 – Quimiometria	37
CAPÍTULO 4.....	40

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 – Metalografia.....	41
4.2 – Potencial de circuito aberto.....	43
4.3 – Monitoramento das imagens <i>in situ</i> no potencial de circuito aberto.....	45
4.4 – Curvas de polarização.....	46
4.5 – Monitoramento das imagens <i>in situ</i> na curva de polarização.....	49
CAPÍTULO 5.....	76
5 - CONCLUSÕES.....	77
CAPÍTULO 6.....	78
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

I – LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Classificação da forma de corrosão. (A) Corrosão uniforme, (B) corrosão intergranular, (C) corrosão localizada – por pites, (D) corrosão por ruptura induzida – formação de gases e (E) corrosão por influencia microbiana ⁴	6
FIGURA 1.2 - Representação de corrosão por pites após a ruptura do filme de óxido na superfície do metal ¹⁵	8
FIGURA 1.3 - Representação da microestrutura do aço carbono sofrendo corrosão pela influência metalúrgica. (A) Corrosão seletiva no contorno dos grãos ferríticos e (B), na intercalação das lamelas de α -ferro com cementitas presentes nos grãos perlíticos ¹⁷	10
FIGURA 1.4 - Representação do diagrama de Evans por meio da curva de polarização.....	20
FIGURA 1.5 - Micrografia do tamanho do grão após o processo de corrosão ⁶¹	22
FIGURA 1.6 - Representação da estrutura do metal por métodos tridimensionais no estudo da corrosão ⁶²	22
FIGURA 3.1 - Esquematização da confecção do eletrodo de trabalho.	29
FIGURA 3.2 - Célula eletroquímica (A) vista de lado e (B) vista pelo fundo. ..	30
FIGURA 3.3 – (A) Foto da célula eletroquímica no microscópio óptico invertido e (B) diagrama esquemático envolvendo a célula e a base do microscópio invertido para melhor compreensão de como é a captura das imagens durante os ensaios eletroquímicos ³⁰	31

FIGURA 3.4 - (A) Eletrodo auxiliar de titânio com filme de platina e (B) célula eletroquímica com os eletrodos.....	32
FIGURA 3.5 – Microscópio óptico invertido com o sistema digital de captura e processamento de imagens fotografadas ou filmadas.....	33
FIGURA 3.6 – Fluxograma empregado no tratamento das imagens da superfície corroída.....	37
FIGURA 3.7 - Representação das posições ocupadas nos vértices pelos 4 ensaios no planejamento fatorial.....	39
FIGURA 4.1 - Micrografia do aço carbono AISI 1020. Ataque com Nital 2% por 20 s.	41
FIGURA 4.2 - Imagem binarizada do aço carbono 1020.	42
FIGURA 4.3 - E_{ca} do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,25 mol L ⁻¹ em (A) 25°C e (B) 45°C.....	44
FIGURA 4.4 - Micrografias durante a medida de E_{ca} do aço carbono AISI 1020 em solução de 0,25 mol L ⁻¹ de NaCl a 45°C (A) logo após a imersão na solução e (B) ao final do 3600s s.....	45
FIGURA 4.5 - Curvas de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ (A) a 25°C e (B) a 45°C.....	47
FIGURA 4.6 - Curvas de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,25 mol L ⁻¹ (A) a 25°C e (B) à 45°C.....	48
FIGURA 4.7 - Micrografias da curva de polarização do aço carbono 1020 na evolução do processo de corrosão do ensaio 1 em NaCl 0,25 mol L ⁻¹ à 25°C...	51
FIGURA 4.8 - Representação geométrica do potencial de corrosão obtido a partir da curva de polarização como resposta do planejamento 2 ²	53

- FIGURA 4.9 - Representação geométrica do potencial de corrosão obtido a partir da análise das imagens *in situ* como resposta do planejamento 2². 54
- FIGURA 4.10 – Números de pites (A) e fração corroída (B) obtidas após análise das sequências de imagens em função do tempo da medida da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de 0,1 mol L⁻¹ para as temperaturas de 25°C. 55
- FIGURA 4.11 – Números de pites (A) e fração corroída (B) obtidas após análise das sequências de imagens em função do tempo da medida da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de 0,1 mol L⁻¹ para as temperaturas de 45°C. 56
- FIGURA 4.12 - Micrografias no tempo final das curvas de polarização do aço carbono AISI 1020 na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em (A-C) 25° e (D-F) 45°C. 58
- FIGURA 4.13 – Números de pites (A) e fração corroída (B) obtidas nas sequências de imagens em função do tempo da medida da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de 0,25 mol L⁻¹ para as temperaturas de 25°C. 59
- FIGURA 4.14 – Números de pites (A) e fração corroída (B) obtidas nas sequências de imagens em função do tempo da medida da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de 0,25 mol L⁻¹ para as temperaturas de 45°C. 60
- FIGURA 4.15 - Representação geométrica da fração corroída como resposta do planejamento 2². 61
- FIGURA 4.16 - Taxas de crescimento calculadas a partir das imagens *in situ* da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para a temperatura de 25°C. 63

- FIGURA 4.17 – Taxas de crescimento calculadas a partir das imagens *in situ* da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para a temperatura de 45°C. 63
- FIGURA 4.18 - Taxas de crescimento calculadas a partir das imagens *in situ* da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹ para a temperatura de 25°C..... 64
- FIGURA 4.19 - Taxas de crescimento calculadas a partir das imagens *in situ* da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹ para a temperatura de 45°C..... 65
- FIGURA 4.20 – Perfil do crescimento da área do pite pelo intervalo de tempo de aparecimento dos pites com a maior taxa de crescimento de cada ensaio na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em 25°C. 66
- FIGURA 4.21 – Perfil do crescimento da área do pite pelo intervalo de tempo de aparecimento dos pites com a maior taxa de crescimento de cada ensaio na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em 45°C. 66
- FIGURA 4.22 – Perfil do crescimento da área pelo tempo dos pites com a maior taxa de crescimento de cada ensaio na solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹ em 25°C.67
- FIGURA 4.23 - Perfil do crescimento da área pelo tempo dos pites com a maior taxa de crescimento de cada ensaio na solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹ em 45°C.67
- FIGURA 4.24 - Histogramas do tempo de crescimento máximo dos pites nas condições de trabalho para o aço carbono AISI 1020..... 69
- FIGURA 4.25 - Histogramas do diâmetro máximo dos pites nas condições de trabalho para o aço carbono AISI 1020. 70
- FIGURA 4.26 - Etapas de comportamento do pite na sequencia de imagens no ensaio 3 em solução de NaCl 0,10 mol L⁻¹ à 25°C: (A) diâmetro máximo; (B) 4

pites coalescendo; (C) início do “trem de pites” ; e (D-E) aumento do “trem de pites” 72

FIGURA 4.27 - Etapas de comportamento do pite na sequencia de imagens no ensaio 3 em solução de NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ à 45°C : (A) diâmetro máximo; (B) início do “trem de pites”; (C) pites coalescendo com o “trem de pites”; e (D-F) aumento do “trem de pites” 73

FIGURA 4.28 - Micrografias dos pites com o halo catódico presente em solução de NaCl (A-B) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à 25°C , (C-D) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à 45°C e (E-F) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ à 45°C 74

FIGURA 4.29 - Histograma do comprimento do halo catodico nas condições de trabalho para o aço carbono AISI 1020. 75

II – LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Classificação do grau de corrosão por meio da velocidade de corrosão ¹⁶	9
TABELA 3.1 - Composição química da amostra de aço carbono AISI 1020 obtida pela análise de EAA.	29
TABELA 3.2 - Variáveis do planejamento fatorial 2 ²	38
TABELA 3.3 - Matriz do planejamento fatorial 2 ²	39
TABELA 4.1 - Parâmetros calculados com o programa ImageJ para a área perlítica, tamanho médio de grão, quantidade de grãos e fração de área perlítica na amostra.....	43
TABELA 4.2 - Potenciais de corrosão médio das curvas de polarização do aço carbono AISI 1020 nas condições trabalhadas (n = 2).	49
TABELA 4.3 – Potenciais de corrosão médio das imagens <i>in situ</i> do aço carbono AISI 1020 nas condições trabalhadas (n = 2).	52
TABELA 4.4 - Estimativa dos efeitos sobre as respostas dos potenciais de corrosão obtidos pela análise das imagens.....	53
TABELA 4.5 - Estimativa dos efeitos sobre as respostas da fração corroída obtidos a partir da análise das imagens.	61
TABELA 4.6 - Estimativa dos efeitos sobre as respostas da fração corroída das imagens.....	68

III – LISTA DE SIMBOLOS

AISI – American Iron and Steel Institute

CA – Potencial de Circuito Aberto

CP – Curva de polarização

E_{ca} – Potencial de circuito aberto

E_{cor} – Potencial de corrosão

$E_{cor,CP}$ – Potencial de corrosão da curva de polarização

$E_{cor,Im}$ – Potencial de corrosão da imagem

EFC – European Federation of Corrosion

i_{cor} – Corrente de corrosão

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

NACE – National Association of Corrosion Engineers

WCO – World Corrosion Organization

IV – RESUMO

INVESTIGAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 EM SOLUÇÕES DE NaCl UTILIZANDO MICROSCOPIA ÓPTICA *IN SITU*.

De acordo com informações recentes da Organização Mundial de Corrosão, cerca de 2,2 trilhões de dólares (3% do PIB mundial) são gastos, a cada ano, com os danos relacionados à corrosão. Este valor é próximo do PIB da sétima economia do mundo em 2015, a Índia. Problemas relacionados à corrosão estão presentes e ocorrem em diferentes materiais e em diversos setores industriais, como por exemplo, automobilístico, naval, petroquímico, petrolífero. Um importante meio causador de corrosão no segmento industrial é o meio salino com a presença de íons cloreto. Em virtude desta importância, este trabalho apresenta o estudo de corrosão do aço carbono AISI 1020 em solução aquosa de NaCl com concentrações de 0,10 e 0,25 mol.L⁻¹ em temperaturas de 25° e 45°C. A corrosão do aço foi investigada por meio de medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) e curvas de polarização (CP) acoplada a microscopia óptica *in situ*. Assim, a influência destes dois fatores foi avaliada pela interpretação das interações e efeitos principais dentro dos experimentos usando o planejamento fatorial. A partir das séries temporais de imagens obtidas pela microscopia óptica *in situ* realizadas durante as curvas de polarização, foi possível analisar o comportamento e características do processo de corrosão, determinando as principais informações, tais como o potencial médio de corrosão, taxa de corrosão, fração corroída, quantidade e o diâmetro máximo dos pites. Por meio dos resultados obtidos podemos constatar a influência direta da concentração e da temperatura no processo corrosivo do aço carbono AISI 1020, com o aumento na quantidade de pites e na fração corroída. Podemos observar que o processo corrosivo inicia por corrosão por pites individuais, logo em seguida, os mesmos propagam-se em massa o qual chamamos de colônia de pites. O crescimento individual dos pites foram relativamente rápidos, menor que 200 s e com diâmetro máximo na faixa até 600 μm .

V - ABSTRACT

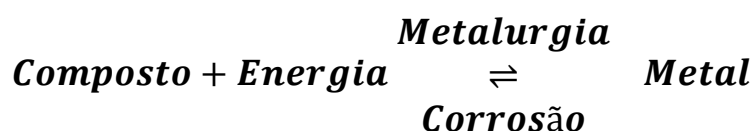
STEEL CORROSION OF STEEL AISI 1020 IN NaCl SOLUTIONS USING OPTICAL MICROSCOPY *IN SITU*. According to recent information from the World Corrosion Organization, annually, approximately 2.2 trillion of global GDP is spent on corrosion-related damage. These expenses are almost the GDP of the seventh world economy in 2015, India. Corrosion-related problems occur in different materials and in various industrial sectors such as automobile, shipbuilding, petrochemical, oil companies. One important source of corrosion in the industry is presence of chloride in aqueous solutions. This work presents a study of the corrosion of carbon steel AISI 1020 in aqueous NaCl solution from 0.1 and 0.25 mol L⁻¹ at temperatures of 25° and 45° C. The steel corrosion was investigated using open circuit potential measurements (E_{oc}), and polarization curves (PC) coupled to optical microscopy *in situ*. Thus, the influence of these two factors was evaluated by the interpretation of the effects using a factorial design. From the images of the temporal series obtained by optical microscopy *in situ* carried during the polarization curves, it was possible to analyze the behavior and characteristics of the corrosion process, such as the average corrosion potential, corrosion rate, eroded fraction, and quantifying the maximum diameter of the pits. Through the obtained results, it is possible to observe the direct influence of concentration and temperature of the corrosion process in the carbon steel AISI 1020, with the increase in the amount of corroded pits and the eroded fraction. It is possible to observe that the corrosion process starts by individual pits, which is converted to mass propagated pits known as pit colony. The development of individual pits was relatively fast, with less than 200 seconds and a maximum diameter up to 600 μm containing area of around $2 \times 10^5 \mu\text{m}^2$.

IV – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O processo de corrosão é definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) como uma “reação interfacial irreversível de um material (metálico, cerâmico ou polimérico) com o meio envolvente, que resulta no consumo ou na dissolução do material de um componente”^{1,2}. Por outro lado, a Federação Europeia de Corrosão (European Federation of Corrosion – EFC) compreende a corrosão como uma reação eletroquímica e sendo somente aplicável aos metais². Outras definições generalizadas expressam o processo como todas as mudanças induzidas do meio sobre os materiais, não sendo aplicada somente aos metais, como também em materiais poliméricos, cerâmicos e outros.

Uma característica comum entre estas definições é que todas concordam que a corrosão não reflete apenas o consumo ou perda do material, mas também a deterioração das suas propriedades, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade. Normalmente, o produto de corrosão formado é extremamente pobre nestas propriedades^{3,4}.

A termodinâmica explica este fenômeno de deterioração dos metais não nobres. É de conhecimento que a obtenção de um metal decorre à custa de imensa quantidade de energia fornecida pelos processos metalúrgicos, como mostra a expressão⁴:



Os metais são encontrados na natureza na sua forma combinada com oxigênio ou outros ânions e são reduzidos ao estado metálico pela aplicação de energia durante o processo de metalurgia. Após esta transformação, estes se

encontram em um nível de maior energia e tendem a reverter para um estado de menor energia, isto é, o estado não metálico^{3,4}.

Desta forma, os metais, uma vez obtidos, quando postos em contato com o meio ambiente, tornam-se um sistema termodinamicamente instável. Tem, então, uma grande facilidade de reagir com o meio, atmosfera, solo, água liberando a energia absorvida e transformando-os novamente em compostos no seu estado inicial.

Estudar os fenômenos envolvidos na corrosão é de grande importância pelo fato de que os problemas relacionados por eles estão em nosso cotidiano. Ocorrem em vários segmentos indústrias, como por exemplo, na indústria química, petrolífera, petroquímica, da construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, marítimo, nos sistemas de telecomunicações, na odontologia e na medicina⁴. Outros aspectos importantes que justificam estes estudos são o fator econômico e o da preservação das reservas minerais.

De acordo com a Organização Mundial de Corrosão (World Corrosion Organization – WCO) atualmente há um custo de cerca de 2,2 trilhões de dólares (USD) por ano relacionado aos processos corrosivos em todo o mundo⁵. Isso é equivalente à sétima economia mundial no ano de 2015, a Índia⁶. Estima-se que deste montante, podem ser economizados 660 bilhões de dólares, 30%, por meio de medidas de controle e de prevenção e também aplicando-se novas tecnologias.

Vários métodos de controle e prevenção vêm sendo aplicados para redução da corrosão nos setores industriais. Os mais utilizados são: proteção catódica e anódica, uso de revestimentos, inibidores de corrosão, adição de metais e ligas resistentes, entre outros.

Dentre os metais, destaca-se o uso do ferro e principalmente de suas ligas como o aço, pois este elemento é abundante o que o torna imprescindível para o setor industrial.

Sabe-se que a corrosão ocorre em diferentes tipos ou formas, podendo ser classificada conforme a morfologia do ataque. Este conhecimento é muito importante no estudo dos processos corrosivos. Portanto, um estudo *in situ* da corrosão no aço carbono auxiliará no esclarecimento dos mecanismos de corrosão e na aplicação de medidas adequadas de proteção e prevenção dos processos corrosivos do metal. Dessa forma, utilizando técnicas eletroquímicas acopladas com microscópico óptico *in situ*, o presente trabalho apresenta o estudo dos processos de corrosão que ocorrem no aço carbono AISI 1020 sob a influência da solução salina de NaCl em diferentes concentrações e temperaturas.

Os tópicos referentes a estes estudo serão apresentados e discutidos em 5 capítulos desta dissertação sendo que as seções irão compor de subdivisões em seus temas.

No Capítulo 1 teremos a Revisão Bibliográfica sobre a dissolução do ferro em meio aquoso e corrosão. Seguidamente apresentando o tema em que o trabalho está inserido, aço carbono e microscopia óptica *in situ*.

O Capítulo 2 apresentará o Objetivo do trabalho desenvolvido. O Procedimento Experimental será apresentado no Capítulo 3, descrevendo o procedimento para o preparo do eletrodo de aço carbono AISI 1020, a célula eletroquímica utilizada, descrição dos equipamentos e técnicas de aquisição e tratamento de dados das imagens *in situ*.

No Capítulo 4 serão discutidos os Resultados obtidos nesse trabalho com destaque para o monitoramento temporal das imagens durante a medida eletroquímica nas diferentes condições empregadas.

Encerrando a discussão, no Capítulo 5 estarão as Conclusões do desenvolvimento deste trabalho e, por fim, no Capítulo 6, as Referências Bibliográficas utilizadas para confecção desta dissertação.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados o conceito de corrosão e algumas formas de classificação (Seção 1.1) e o comportamento do ferro em meio aquoso (Seção 1.2). Em seguida serão apresentados trabalhos sobre o aço carbono reportados na literatura (Seção 1.3) e por fim o uso de técnicas empregadas na corrosão, tomando como foco a utilização de microscopia óptica (Seção 1.4).

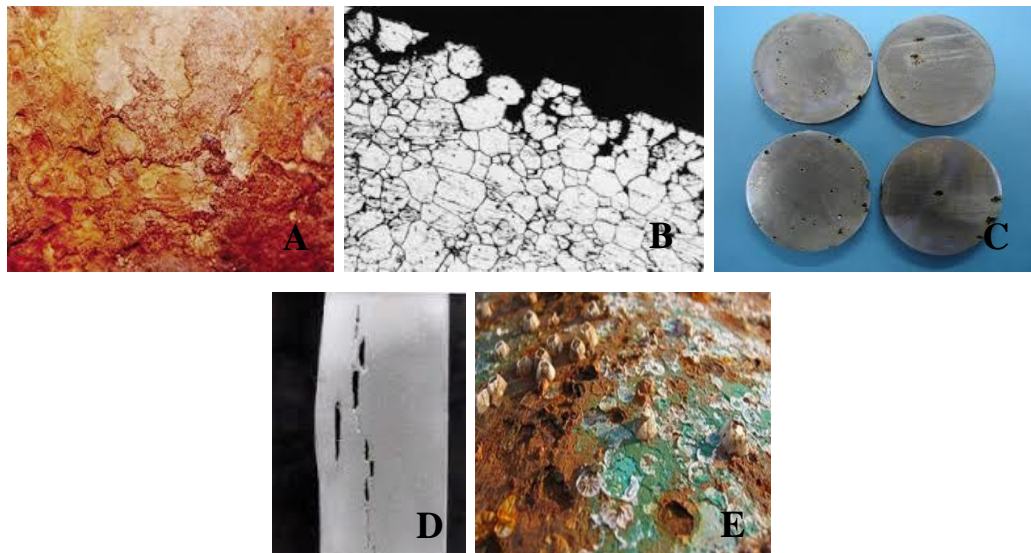
1.1 - Corrosão

A corrosão pode ser classificada de diversas formas, dependendo se a mesma ocorre por processos químicos ou eletroquímicos. Pode também ser classificada pela influência ou não do meio de estresse (mecânico) ou erosão⁷. De uma forma mais específica ela pode ser caracterizada por estar no meio líquido ou seco, aquoso ou gasoso, ser uma corrosão uniforme ou localizada⁸. Também há a classificação pela forma ou tipo de corrosão, podendo classificada em subclasses com mecanismos análogos⁷, os quais são apresentados na FIGURA 1.1. Essas subclasses são divididas em cinco:

- (1) quanto à morfologia: tamanho e forma;
- (2) causas/mecanismos – galvânica entre metais distintos ou relacionados a diferenças microestruturais/intergranular, eletrolítica, por aeração diferencial ou fuga de corrente, seletiva/contorno de solda, empolamento ou fragilização pelo hidrogênio, outros;
- (3) fatores mecânicos – atrito, tensão, erosão ou fadiga;
- (4) meio corrosivo – por microorganismo, atmosférico, pela água, produtos químicos e outros;
- (5) localização do ataque – puntiforme, intergranular e outros^{4,9,10}.

Outro modo de classificação por formas contém seis subclasses: (1) corrosão uniforme; (2) corrosão localizada ou corrosão por pites; (3) corrosão intergranular ou corrosão com influência metalúrgica; (4) corrosão com influência microbiana. (5) degradação mecanicamente assistida; e (6) ruptura ambientalmente induzida decorrente de danos por formação de gases. As quatro primeiras subclasses não apresentam influências de outros processos externos, enquanto que as duas últimas apresentam⁴.

FIGURA 1.1 – Classificação da forma de corrosão. (A) Corrosão uniforme, (B) corrosão intergranular, (C) corrosão localizada – por pites, (D) corrosão por ruptura induzida – formação de gases e (E) corrosão por influencia microbiana⁴.



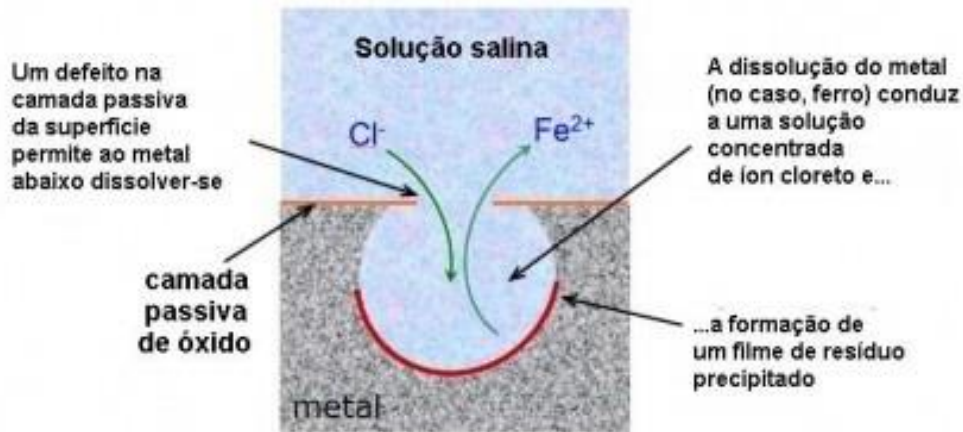
Somente duas formas de ataque serão abordadas no presente trabalho: a corrosão localizada (por pites) e a por influência metalúrgica (intergranular). Estes dois tipos são aqueles relevantes no presente estudo.

A corrosão localizada (por pites) é um dos principais causadores de falhas mecânicas em equipamentos industriais, uma vez que, neste caso e dependendo das condições, a taxa de corrosão local no pite torna-se inúmeras vezes maior que a taxa de corrosão média considerando toda a área superficial¹¹. O ataque é caracterizado pelo surgimento de pequenas cavidades com alto nível de profundidade, pois a área com pites dissolve-se rapidamente^{7,11}.

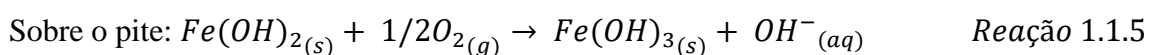
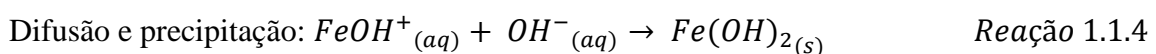
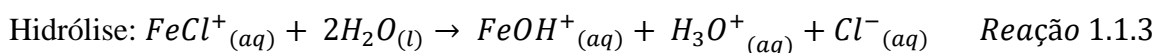
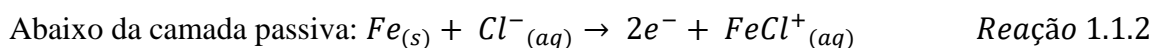
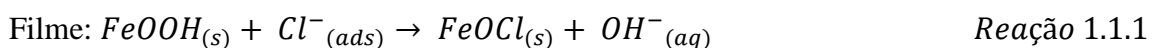
Os aços carbono em geral são suscetíveis a esse tipo de corrosão devido a sua composição química. Como exemplo, o aço carbono AISI 1020 apresenta uma porcentagem de carbono em torno de 0,18 a 0,23% e suas fases majoritárias, que dependem da temperatura de tratamento térmico, são as fases ferrita (composto de ferro com baixo teor de carbono) e perlítica (composto intercalado de ferro com carbeto de ferro). Há também a presença de outros elementos em baixas concentrações, como por exemplo de Mn e S como elementos de liga os quais podem gerar inclusões de MnS. Estas últimas regiões também são importantes pontos de corrosão por pites¹². A presença dos elementos em baixas concentrações têm como a finalidade de melhorar determinadas propriedades mecânicas do material, como aumentar a resistência a corrosão, a dureza, a resistência mecânica e outros¹³.

Outra forma de ocorrer corrosão por pites é quando ocorre à ruptura dos filmes formados sobre a superfície do metal com as espécies químicas presentes no meio corrosivo o que permite novamente a exposição do metal. A corrosão por pites é considerada um processo autocatalítico, isto é, assim que o pite é nucleado, as propriedades do local são modificadas promovendo e mantendo o processo de corrosão⁷. A ruptura pontual do filme passivo pode ser ocasionada pela presença de determinados íons, como por exemplo, Cl^- , Br^- , CN^- , H^+ , acima de um valor crítico bem como pelo aumento da temperatura do meio reacional¹⁴. A FIGURA 1.2 ilustra este processo de corrosão por pites autocatalítico após a ruptura pontual do filme passivante.

FIGURA 1.2 - Representação de corrosão por pites após a ruptura do filme de óxido na superfície do metal¹⁵.



As reações eletroquímicas acontecem separadamente na superfície do material durante o processo. A solução no interior do pite se enriquece com os cátions provenientes da dissolução do ferro e, conseqüentemente, ânions migram para dentro do pite, a fim de neutralizar a carga associada dos cátions presentes. O gradiente de potencial elétrico se desenvolve como resultado da queda ôhmica ao longo do processo da corrente entre o interior da cavidade e os sítios catódicos da superfície da amostra, podendo ocorrer o abaixamento do pH devido a hidrólise dos cátions. As reações anódicas colaboram com a diminuição da acidez, pois elas acompanham a dissolução dentro do pite. Assim, a acidez produzida não é neutralizada pela reação catódica, pois há a separação da região catódica e anódica⁷. O mecanismo proposto para a corrosão por pites está apresentada abaixo pelas semi-reações:



A NACE Internacional (National Association of Corrosion Engineers – NACE) é uma associação líder global no desenvolvimento de normas de prevenção e controle de corrosão, certificações e educação. Esta possui inúmeras normas para o estudo e proteção no processo de corrosão, ela classifica como quatro graus de gravidade a partir da taxa de corrosão para corrosão uniforme e corrosão por pites, TABELA 1.1, de acordo com a norma NACE RP-07-75-2005¹⁶.

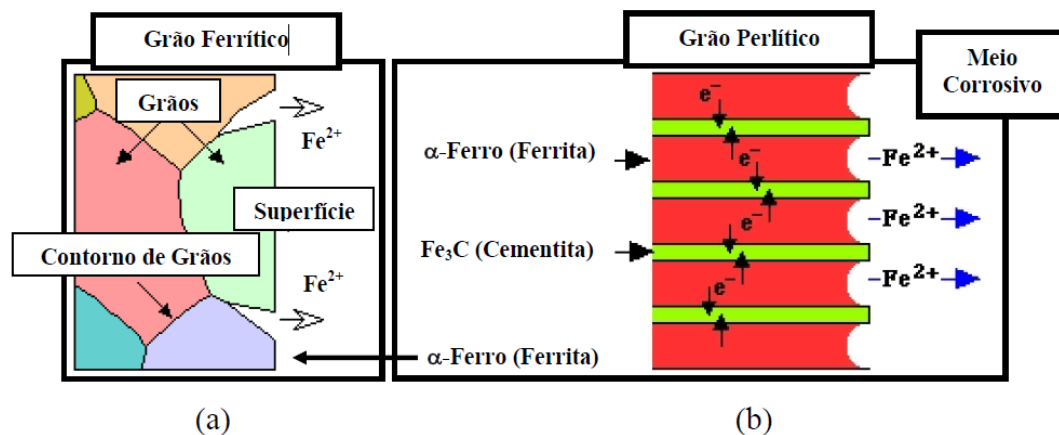
TABELA 1.1 - Classificação do grau de corrosão por meio da velocidade de corrosão¹⁶.

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Taxa de corrosão por pite (mm/ano)	Grau de corrosão
< 0,025	< 0,13	Baixa
0,025 a 0,120	0,13 a 0,20	Moderada
0,12 a 0,25	0,21 a 0,38	Alta
> 0,25	> 0,38	Severa

A corrosão com influência metalúrgica – intergranular é definida pela corrosão do material metálico e dependente das espécies químicas presentes. Ela ocorre em torno dos grãos, onde a região do contorno funciona como região anódica, pois há grande desigualdade de concentração das substâncias do material. Tal desigualdade resulta na transferência dos elementos do material, durante o processamento do mesmo, provocando variações nas concentrações de espécies nestas áreas. Como consequência deste fato, o material pode perder tanto as suas principais propriedades mecânicas, como ter uma resistência menor à corrosão. Em meio corrosivo líquido, tem sido descrito que a corrosão torna-se preferencial nas regiões em torno dos grãos. Este processo está ilustrado na FIGURA 1.3. O processo metalúrgico é de extrema importância, pois ele define o tamanho e a forma dos grãos, a composição,

localização, quantidades e tamanho dos constituintes intermetálicos no material por meio do tratamento térmico durante a sua fabricação⁴.

FIGURA 1.3 - Representação da microestrutura do aço carbono sofrendo corrosão pela influência metalúrgica. (A) Corrosão seletiva no contorno dos grãos ferríticos e (B), na intercalação das lamelas de α -ferro com cementitas presentes nos grãos perlíticos¹⁷.



1.2 – Ferro: Processos de corrosão em meio aquoso

Corrosão é um processo que ocasiona a deterioração de materiais metálicos, ligas ou materiais não metálicos pela ação química (com transferência de elétrons) ou eletroquímicas, mesmo que estas reações ocorram sem passagem de corrente elétrica, podendo ser associado ao desgaste mecânico ou não, em contato com um meio agressivo¹⁸. Estruturas metálicas ou ligas estão presentes em diversas indústrias, como minerodutos, oleodutos, gasodutos, adutoras e tanques de armazenamento de combustíveis¹⁹.

Neste sentido, os estudos sobre a corrosão têm como objetivo caracterizar e controlar/contornar os processos que ocasionam o consumo das peças metálicas em diferentes meio de trabalho.

Dentre os meios corrosivos, a água pode gerar diferentes formas de corrosão. Entretanto, os mecanismos de reações que envolvem a água são similares tanto para as reações anódicas e catódicas na superfície do material metálico²⁰.

Segundo Fontana e Greene²¹, a reação eletroquímica do ferro em meio aquoso ácido é descrita pelas semi-reações abaixo:

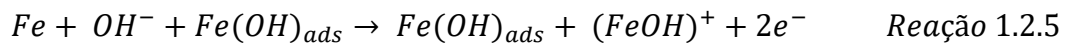
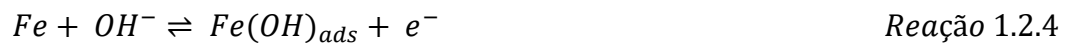


Os autores mencionam que os fatores químicos ou físicos limitam a velocidade das reações eletroquímicas e, além destes, podem ocorrer à polarização ou passivação por eles. Há duas possíveis polarizações: por ativação e por concentração. A polarização por ativação primeira ocorre em reações eletroquímicas controladas pela sequência de reações na interface metal-solução e a polarização por concentração é controlada pela difusão de alguma espécie eletroativa no eletrólito.

Em uma grande gama de trabalhos publicados, o enfoque da pesquisa é na oxidação do ferro em diferentes meios, tendo como objetivo correlacionar com diferentes modelos para descrever o processo.

O modelo de Heusler²² propôs um mecanismo para elucidar a resposta transitória de um eletrodo de ferro, em meio ácido e sob polarização galvanostática usando um método estacionário. Em um segundo momento, o autor comprovou o mecanismo proposto com as medidas potencioestáticas.

Este modelo descreve que na primeira etapa, ocorre a adsorção de uma espécie hidroxila (OH^{-}) e, em seguida, a descarga desta espécie sobre o metal do ânodo para a formação do catalisador, hidróxido de ferro adsorvido ($FeOH$)_{ads}.



Segundo o autor, a velocidade de reação é regida pela Reação 1.2.5. Observa-se que a espécie $Fe(OH)_{ads}$ não é consumida na reação e a velocidade da reação é definida pela sua concentração presente.

O modelo de Bockris *et al.*²³ abordou a cinética das reações de deposição e dissolução do eletrodo de ferro para diferentes meios mediante medidas de transientes galvanostáticas. Os resultados levantados sobre a velocidade de deposição/dissolução do ferro em meio ácido permitiu concluir que este é influenciado pelo pH da solução. Os autores explicaram a reação anódica do ferro por dois mecanismos distintos:

Mecanismo A (dissolução)



Mecanismo B (deposição)



Sendo a etapa determinante da reação no mecanismo A a Reação 1.2.8 e para o mecanismo B a Reação 1.2.11.

Outro estudo realizado pelos mesmos autores²⁴ mostra que impurezas na amostra de ferro não provocaram nenhuma alteração nos mecanismos e na cinética da reação no eletrodo. Observaram que a amostra pura

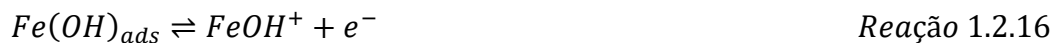
tem uma velocidade de desprendimento de gás hidrogênio em menor proporção que nas amostras impuras.

Hilbert *et al.*²⁵ propuseram dois mecanismos para a dissolução anódica do ferro conforme a estrutura. Os mecanismos são baseados em reações catalisadas que provém da atividade do sólido (modelo de Heusler²²) e por reações não catalisadas (modelo de Bockris²³).

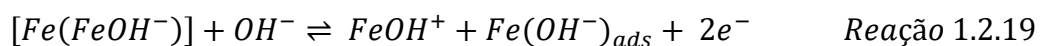
Os mecanismos propostos para a reação de dissolução do ferro são apresentados abaixo:



Mecanismo catalisado – modelo de Heusler:



Mecanismo não catalisado – modelo de Bockris:



Em outro estudo, Hilbert *et al.*²⁶ observaram a mudança do mecanismo da reação de deposição do ferro em meio ácido em diferentes valores de pH. Para valores de pH abaixo de 2,8, os parâmetros cinéticos correspondem ao mecanismo do modelo de Bockris. A medida que o pH aumenta, acima de 2,8, a reação segue o mecanismo proposto por Heusler.

Trabalhos de Epelboin *et. al.*^{27,28} confirmaram a presença da espécie $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ em dois processos eletroquímicos na dissolução do ferro na zona ativa por meio de medidas de impedância eletroquímica.

Nos anos seguintes, outros trabalhos publicados²⁹⁻³¹ comprovaram as diferentes concentrações de oxigênio em faixas de pH entre 3 e 6 para a espécie $[\text{Fe}(\text{OH})_n]_{\text{ads}}$ ($n = 1, 2$ e 3).

1.3 – Aço carbono

O carbono é o elemento de liga mais barato e eficaz para o endurecimento do ferro³². O aço carbono é uma liga de ferro e carbono majoritariamente. Além disso, há elementos de liga residuais devido ao processo de fabricação, como manganês, silício, entre outros. Contudo, quanto maior for o teor de alguns elementos, o aço deixará de ser chamado um aço carbono, e receberá um nome específico associado aos elementos de liga^{33,34}.

O aço carbono é o material comumente utilizado na fabricação de dutos para o transporte de diversos tipos de matérias e nas indústrias em geral, devido ao seu baixo custo, propriedades mecânicas razoáveis e a soldagem é fácil. Existe a possibilidade de se adicionar elementos de liga para a melhoria de algumas propriedades do aço carbono, como a resistência à corrosão e a tenacidade. A adição do carbono ao ferro em teores de até 0,30% leva a simplificação dos processos de soldagem e até 0,25% melhora significativamente a tenacidade do mesmo sendo que, nestes teores, o aço pode ser dobrado e torcido sem o aquecimento³⁵.

A classificação do aço carbono está relacionada a porcentagem de carbono e, conseqüentemente, sua dureza. O aço com teores de carbono entre 0,1 e 0,3% é considerado de baixo carbono. Entre 0,30 e 0,85% é médio carbono e com teores entre 0,85 e 1,5% é de alto carbono^{33,34}. A dureza pode estar relacionada com o teor em excesso do carbono retido na estrutura cristalina após o processo de têmpera do aço. Este excesso promove forte distorção,

introduzindo tensões elevadas no retículo do material, sendo responsáveis pelo aumento da dureza do aço³⁴.

O aço carbono AISI 1020 é um aço de baixo teor de carbono utilizado em peças com extensos tamanhos e que não sejam submetidas em grandes variações de temperatura facilmente.

Normalmente, nas indústrias há problemas relacionados aos processos corrosivos no aço carbono, estes podem ser gerados em diferentes meios causadores, como por exemplo, sais dissolvidos em cuja composição está presente o Cl^- (cloreto), o $\text{H}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$ (ácido sulfídrico/sulfeto), o SO_4^{2-} (sulfato), o CO_2 (gás carbônico ou carbonato), o O_2 (oxigênio) e as suas combinações.

Dentre estes, o principal meio causador de corrosão em instalações industriais é o ânion cloreto. Um exemplo deste problema é a corrosão de oleodutos de indústrias petrolíferas provocado pelos altos teores de salinidade³⁶. Normalmente, a corrosão relacionada a este íon ocorre por pites^{37,38}, o que torna o seu impacto ainda mais problemático.

Em soluções de NaCl , a corrosão do aço carbono pode ser iniciada de duas maneiras: i) pela formação e o acúmulo da camada de óxido de ferro e ii) a destruição parcial da camada formada pela corrosão por pite.

Os íons cloreto tendem a aumentar as chances de o filme passivante colapsar, o que inibe a repassivação da superfície³⁹. Todavia, a formação e o crescimento dos pites podem necessitar de um tempo prolongado de exposição³⁷. Por outro lado, a sua detecção visual é muito difícil devido ao seu pequeno diâmetro.

Cáceres *et al.*⁴⁰ realizaram estudos cinéticos do aço carbono AISI 1020 em água destilada e em soluções de NaCl . As taxas de corrosão foram determinadas pelo teor de concentração de oxigênio dissolvido em fluxo de um sistema fechado. Pelos resultados obtidos, os autores observaram que o processo de corrosão foi de primeira ordem em relação à concentração de oxigênio em água destilada. Nas soluções de NaCl , a mudança no comportamento cinético de

corrosão foi considerável e dependente do tempo de imersão e da concentração do oxigênio dissolvido. Segundo os autores, o efeito dos íons cloretos não apenas intensificou a taxa de corrosão, mas também mantêm a corrosão durante longos períodos de tempo devido a dissolução do filme passivante.

Sfaira *et al.*⁴¹ realizaram a comparação entre duas soluções aquosas que simulavam a composição da água do rio Seboru, no Marrocos. Uma solução simples ($\text{NaCl } 0,2 \text{ g.L}^{-1}$) e uma segunda composta por mais de uma espécie química ($\text{NaCl } 1,3 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{NaHCO}_3 \text{ } 0,63 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,27 \text{ g.L}^{-1}$). O objetivo do trabalho era determinar o mecanismo de corrosão do aço carbono 1020 por meio de diferentes técnicas eletroquímicas. Os autores observaram que em soluções diluídas a taxa de corrosão foi controlada pela energia de ativação dos processos reacionais em contra partida, em soluções concentradas o processo corrosivo foi influenciado pela mistura das condições cinéticas, transferência de massa e pela difusão. Além disso, constataram que o filme formado na superfície do metal não é um filme passivante.

Starosvetsky *et al.*⁴² incorporaram uma cultura de bactéria que se ligam ao ferro na solução de NaCl e, utilizando medidas de perda de massa e eletroquímicas, estudaram o mecanismo de corrosão no aço carbono 1020. Com a adição da bactéria houve uma indução do potencial de corrosão para potenciais mais positivos, de $-0,75$ para $-0,25 \text{ V (SCE)}$ e a passivação da superfície. Após um longo período o potencial tornou-se mais negativo ocasionando um ataque severo por corrosão por pite, os autores associaram o surgimento dos pites devido aos processos catódicos alternados induzido pela bactéria.

Outro meio corrosivo muito investigado com a utilização do aço carbono são soluções de cloreto com a presença de HS^- e S^{2-} ou do gás H_2S . Fang *et al.*⁴³ tiveram como objetivo verificar o início da corrosão por pites no aço carbono C1018 em soluções de cloreto em um sistema com baixa pressão parcial de sulfeto de hidrogênio. Os resultados experimentais mostraram que a velocidade de corrosão diminui para este sistema com H_2S devido a formação

imediate do filme de sulfeto de ferro na superfície do metal protegendo-o. A corrosão por pites foi observada nas inclusões e imperfeições do material. Por outro lado, não houve evidencia do efeito do cloreto no início da corrosão em baixas pressões parciais de H_2S .

Tang *et al.*⁴⁴ investigaram o comportamento eletroquímico do aço carbono AISI 1020 na solução de Na_2SO_4 em diferentes concentrações de H_2S na temperatura de $90^\circ C$ através dos experimentos de perda de massa, medidas eletroquímicas, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Os resultados revelaram o aumento da taxa de corrosão com o aumento da concentração de H_2S . Além disso, o H_2S acelerou a taxa de corrosão do aço carbono devido ao avanço da reação do hidrogênio na sua superfície. O produto de corrosão formado na superfície do metal foi mackinawita, um composto de sulfeto de ferro na forma cristalina.

Em outro trabalho, Tang *et al.*⁴⁵ realizaram o estudo em meio contendo H_2S em diferentes concentrações de HCl na temperatura de $90^\circ C$ no aço carbono AISI 1020. Os autores observaram que a taxa de corrosão aumentava com o aumento da concentração de HCl . Nestas condições, foi observada uma corrosão uniforme, enquanto que corrosão por pites foi observada em soluções que continham somente em soluções com a presença de H_2S .

Diogenes *et al.*⁴⁶ estudaram a corrosão no aço carbono AISI 1020 originada pelo ácido carbônico em sistemas em fluxo utilizando a técnica de ruído eletroquímico. Os autores verificaram que a técnica de ruído eletroquímico foi eficaz para sistemas estáticos e submetidos a fluxo, fornecendo resultados das taxas de corrosão sensíveis para o meio de hidrogenocarbonato de sódio e CO_2 .

Nos dias atuais, há inúmeros trabalhos utilizando o aço carbono com o foco em inibidores orgânicos e inorgânicos para reduzir a taxa de corrosão pela ação direta na superfície do metal. Atmani *et al.*⁴⁷ estudaram o

efeito das diferentes preparações da superfície do metal em solução de cloreto sem e com adição de inibidores inorgânicos (Na_2MoO_4 , NaNO_2 , Na_2WO_4 e Na_2VO_3). Os autores analisaram o potencial de circuito aberto e dados de polarização potenciodinâmica para monitorar a corrosão. Os autores identificaram que o preparo da superfície afeta diretamente a resposta do comportamento eletroquímico e que o aumento da concentração dos íons cloreto aumenta os sítios de início da corrosão. Além disso, dentre os quatro inibidores estudados, o molibdato de sódio mostrou ser o melhor inibidor inorgânico pela rápida formação de um filme protetor (2h) e com a espessura em torno de 25 nm.

Wang e Hou⁴⁸, investigaram os efeitos dos poluentes contendo sulfeto em solução de 3,5% NaCl no aço carbono utilizando de polarização, impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura. Neste trabalho, em que os autores discutiram a reação e mecanismos de corrosão, foi notado que a concentração do sulfeto teve efeito na corrosão localizada, houve a inibição com a formação de um filme passivante nos momentos iniciais, porém quando este se rompe, os íons sulfeto contribuem na corrosão pois eles induzem a corrosão por pites assim aumentando a taxa de corrosão.

1.4 – Técnicas empregadas no estudo de corrosão

Estudos relacionados à corrosão utilizam diversas técnicas para caracterizar, monitorar e controlar/contornar este processo. Um exemplo é a metalografia, ensaios de perda de massa, análise da composição da solução, detecção de corrente galvânica, medição de resistência elétrica e medidas eletroquímicas – curva de polarização, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, ruído eletroquímico, entre outros. Estas técnicas têm como objetivo esclarecer a morfologia do material, avaliar a taxa de corrosão e

demonstrar o mecanismo envolvido no processo. Nos parágrafos seguintes, uma breve descrição de algumas destas técnicas é apresentada.

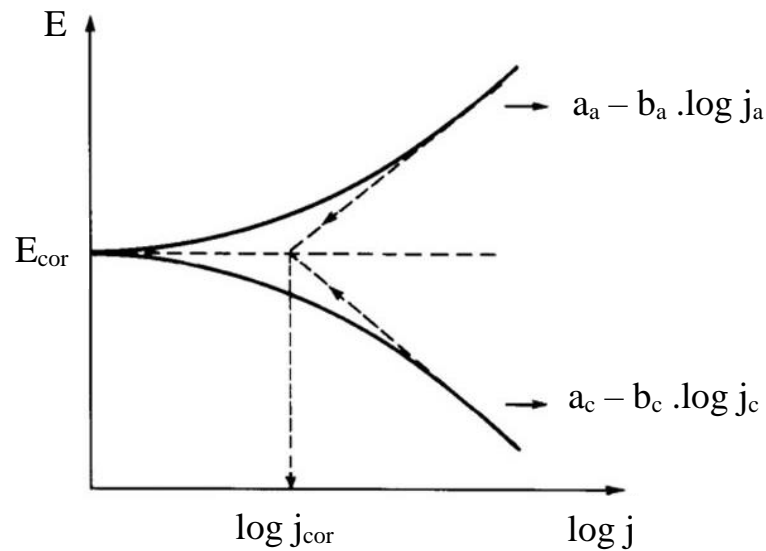
1.4.1 – Curvas de polarização

A determinação da velocidade de reação de corrosão de um metal por meio do resultado da curva de polarização é bem conhecida na literatura^{4,49-52}. A curva de polarização é caracterizada por ser um ensaio acelerado e fornecer dados cinéticos das reações envolvidas. Inúmeros métodos foram desenvolvidos baseando-se na teoria de Wagner e Taud⁴⁹⁻⁵², mas a teoria que apresentou maior aplicabilidade foi a de Stern e Geary^{53,54}, utilizando a faixa linear das curvas para extrair a corrente e a velocidade de corrosão dos metais.

A polarização do metal é realizada em duas regiões distintas: polarização catódica - nesta região ocorre à redução de espécies em solução (H^+ , O_2 , H_2O e outras), a qual representa o sentido de potenciais mais negativos em relação ao potencial de circuito aberto (E_{ca}) e a polarização anódica – região que pode ocorrer a dissolução ativa do metal, equivalente a potenciais mais positivos em relação ao E_{ca} . Na polarização anódica, pode haver uma pausa na dissolução do metal devido à passivação e formação do filme aderente sobre o metal^{7,8}.

A representação das curvas de polarização anódica e catódica em relação ao potencial versus o logaritmo da corrente/densidade de corrente é conhecida como Diagrama de Evans, FIGURA 1.4. Deste, é possível extrair diversas informações para compreender e prever de forma qualitativa as mudanças presentes nas curvas sobre o potencial e a corrente de corrosão do material no meio, E_{cor} e i_{cor} respectivamente⁴⁹⁻⁵².

FIGURA 1.4 - Representação do diagrama de Evans por meio da curva de polarização.



1.4.2 – Metalografia

A técnica que estuda a morfologia e a estrutura dos metais é chamada de metalografia. Esta técnica permite a investigação de diversas características do metal, as fases presentes na microestrutura (neste caso utilizando a revelação do contorno de grão com agentes químicos), além de determinar a presença de fraturas, trincas, soldas, inclusões, estrutura e tamanho de grão^{55,56}. O corpo de prova metalográfico consiste no plano de interesse da amostra, previamente cortado, e embutido em resina.

Para se obter resultados satisfatórios através desta técnica é necessário o conhecimento antecipado da microestrutura e do preparo da amostra como a realização do corte, do embutimento, polimento, lavagem em ultrassom, secagem e revelação com reagentes químicos.

O reagente químico tem como principal função, a revelação por meio da corrosão dos locais mais propensos a este processo, expondo de forma clara, nítida e limpa os grãos do metal. O reagente mais utilizado é a solução de HNO_3 em etanol (2% V/V), conhecido como Nital 2%. Há também reagentes

químicos que revelam de forma colorida as diferentes fases presentes na amostra, como por exemplo, o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

1.4.3 – Microscopia óptica e processamento digital

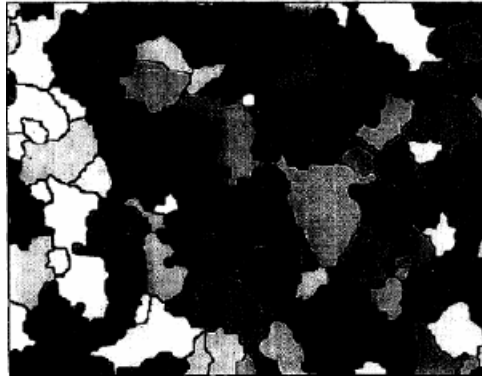
Em diversos estudos é necessária a observação meticulosa da superfície da amostra para compreender o processo que ocorre. O microscópio óptico supre essa necessidade e é popularmente utilizado em observações das superfícies, na metalografia e estudos de corrosão, com o uso de lentes que ampliam de 10, 50, 100, 400 até 1000 vezes a imagem da luz proveniente da superfície visualizada.

No estudo metalográfico normalmente se utiliza o microscópio metalográfico para se observar as microestruturas da amostra após o ataque do reagente químico. Este equipamento apresenta duas variações na observação da amostra, podendo ser de cima para baixo ou de baixo para cima (microscópio metalográfico invertido).

A utilização do processamento digital de imagens está auxiliando na análise e classificação no estudo de corrosão. A compreensão, por meio desta técnica, contribui para a interpretação e como ocorre o ataque no processo corrosivo. O uso de imagens em pesquisas e monitoramentos já são utilizadas há algum tempo em outros campos de pesquisa como a medicina, biologia e outros^{57,58}, mas para o estudo de corrosão é relativamente recente.

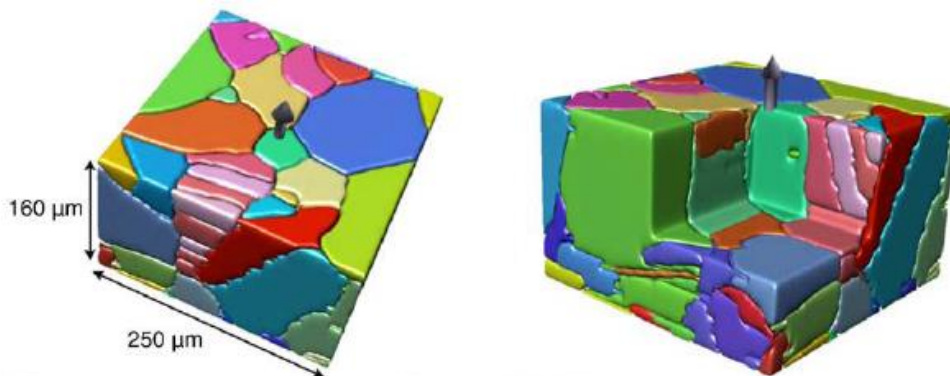
O uso das imagens da superfície corroída fornece informações valiosíssimas sobre o crescimento da corrosão localizada, na determinação da profundidade, o tamanho/área na superfície do material que foi corroída e a sua distribuição espacial⁵⁹. A análise de imagens torna-se, assim, uma ferramenta de caracterização qualitativa e quantitativa nos passos iniciais e seguintes para o entendimento do processo de corrosão⁶⁰. As FIGURA 1.5 e 1.6 apresentam exemplos de imagens obtidas e uma representação tridimensional da microestrutura obtida por este tipo de técnica.

FIGURA 1.5 - Micrografia do tamanho do grão após o processo de corrosão⁶¹.



Além disso, podemos correlacionar as imagens adquiridas com o histórico do material do estudo metalográfico da amostra e/ou elaborar a construção da estrutura por métodos tridimensionais^{61,62} (FIGURA 1.6).

FIGURA 1.6 - Representação da estrutura do metal por métodos tridimensionais no estudo da corrosão⁶².



Trabalhos recentes⁶³⁻⁶⁵ utilizaram a modelagem de imagem com o auxílio de técnicas estatísticas para prever a nucleação dos pites metaestáveis, estes são pites que iniciam e crescem por um período limitado antes da repassivação. Esta previsão pode ser efetuada através da consideração da menor distância entre eles, pela contagem na região ou pela combinação desses⁶³⁻⁶⁵.

As imagens obtidas dos processos de corrosão são complexas e irregulares. Corrosionistas tem proposto tratar estas imagens por meio de

fractais relacionado à dimensão fractal para classificar e determinar a morfologia da corrosão⁶⁶ por meio da cor, textura e forma^{67,68}.

O emprego das imagens para o estudo de corrosão é uma forma complementar na elucidação dos mecanismos de corrosão no material de estudo. Alguns pesquisadores trabalham com técnicas acopladas, tendo como objetivo obter mais informações a respeito da evolução da corrosão.

Zimer¹⁷ utilizou técnicas eletroquímicas acopladas à microscopia óptica a fim de adquirir series temporais de micrografias durante a corrosão por pites ocasionados pela variação de potencial no aço AISI 1040 em meio aquoso contendo H₂S e Cl⁻. Com as micrografias o autor pode correlacionar informações precisas do surgimento dos pites com a carga consumida durante a medida eletroquímica.

Em um trabalho posterior, Zimer *et. al.*⁶⁹ observaram o crescimento da película de FeS e a mudança de cor na superfície durante a medida da curva de polarização em conjunto com a sequência de imagens temporais do aço carbono AISI 1040 em solução de sulfeto e cloreto. A película marrom surgia ao longo do experimento, tornando-se azulada e voltando a ser novamente da cor marrom. Ao fim do experimento a coloração da superfície escurecia. A explicação para esse fenômeno foi dada pela dissolução do composto do filme (FeS) formado na superfície do material e o seu ressurgimento.

Utilizando a técnica acoplada para uma melhor compreensão do estudo de corrosão, Zimer *et. al.*^{70,71} conseguiram extrair uma gama de informações das micrografias onde foram possíveis quantificar os pites, determinar a área total, a área média, raio médio, a profundidade e o potencial do surgimento dos pites^{70,71}. Identificaram o aparecimento do halo catódico em volta do pite durante o seu surgimento durante a curva de polarização, associaram a densidade de carga - uma dimensão, com o crescimento do pite na micrografia – duas dimensões e com estas informações puderam criar um modelo em três dimensões para estimar a evolução da profundidade do pite com

a aplicação do potencial. Este modelo mostrou que a evolução do crescimento do pite é na forma de U e apresentou uma boa correlação com os dados experimentais⁷².

Rios *et. al.*⁷³ estudaram o surgimento da corrosão no aço AISI 1020 em água do mar sintética pela técnica de ruído eletroquímico em potencial de circuito aberto acoplado ao microscópio óptico. Verificaram que os pites surgiam primeiramente seguidos da formação da corrosão intergranular, se tornava predominante. A combinação das informações destas duas técnicas proporcionou a identificação da sequência dos tipos de corrosão e a separação da contribuição de cada uma ao longo do processo.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 - OBJETIVOS

Neste capítulo serão apresentados os objetivos gerais para o desenvolvimento desta dissertação e seus os objetivos específicos.

2.1 – Objetivos Gerais

O objetivo principal deste trabalho é estudar a corrosão do aço carbono AISI 1020 por meio de séries temporais de imagens, obtidas por microscopia ótica *in situ*, em solução de NaCl em diferentes concentrações e temperaturas.

2.2 – Objetivos específicos

- i) Monitoramento do potencial de circuito aberto;
- ii) Levantamento das curvas de polarização e das condições experimentais ótimas para o sistema investigado;
- iii) Utilização do planejamento fatorial para correlação dos efeitos e interação entre as variáveis utilizadas.
- iv) Extrair informações sobre o processo de corrosão a partir da série temporal de imagens, tal como: número de pites, taxa de crescimento, corrente envolvida e característica da evolução da corrosão.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3 - EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os reagentes, materiais, equipamentos e os procedimentos usados para a realização deste trabalho.

3.1 – Reagentes e soluções

Para o ensaio metalográfico foi preparada 50 mL de uma solução de Nital 2%, a qual contém 1 mL de HNO₃ e 49 mL de etanol.

As soluções de trabalho e de limpeza utilizadas foram preparadas a partir da água obtida pelo sistema Milli-Q Gradient da Millipore (resistividade 18,2 MΩcm).

Duas soluções de NaCl (Vetec) com as concentrações 0,1 mol L⁻¹ e 0,25 molL⁻¹ foram preparadas para serem utilizadas neste estudo.

A solução de limpeza foi preparada utilizando-se o surfactante dodecilsulfato de sódio (Synth) na concentração de 0,17 mol L⁻¹ para a remoção do composto orgânico, que pode ter depositado sobre a superfície metálica durante o pré-tratamento da amostra.

3.2 – Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho foi o aço carbono com a categoria AISI 1020. Esta liga foi escolhida porque é um aço comumente usado nas indústrias petroquímicas e petrolíferas. A composição química média determinada na análise da amostra pela técnica de espectroscopia de absorção atômica (EAA) é apresentada na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - Composição química da amostra de aço carbono AISI 1020 obtida pela análise de EAA.

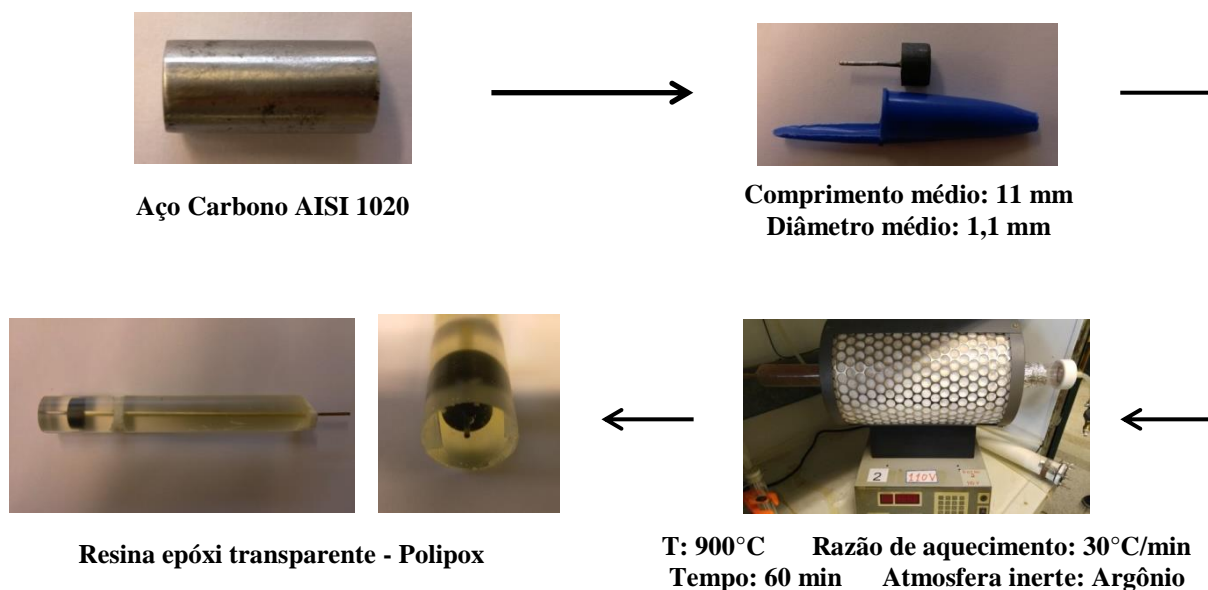
Composição Química % (m/m)											
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Zn
99,111	0,186	0,106	0,509	0,003	0,030	0,022	0,002	0,013	0,0005	0,017	<0,0005

A barra do aço carbono AISI 1020 foi torneada até uma espessura de 1,1 mm de diâmetro com 12 mm de comprimento e com uma base de 20 mm de espessura.

Esta amostra foi tratada termicamente em 900°C em um forno tubular (EDGCON-5P) com atmosfera de argônio, durante 60 min com a razão de aquecimento de 30°Cmin⁻¹. Em seguida a amostra foi resfriada ao ar. Este tratamento visa aliviar as tensões mecânicas e homogeneizar o tamanho dos grãos⁷⁴ da amostra.

Após resfriadas, as amostras foram limpas com lixadas d'água de granulometria 600 e 1200 em fluxo de água para a retirada da camada de óxido formada na superfície e conectados (sem solda) a um fio de cobre. Em seguida foram embutidas em resina epóxi transparente (Polipox) com 9,5x10⁻³ cm² de área do aço exposta. A FIGURA 3.1 apresenta o procedimento utilizado.

FIGURA 3.1 - Esquemática da confecção do eletrodo de trabalho.



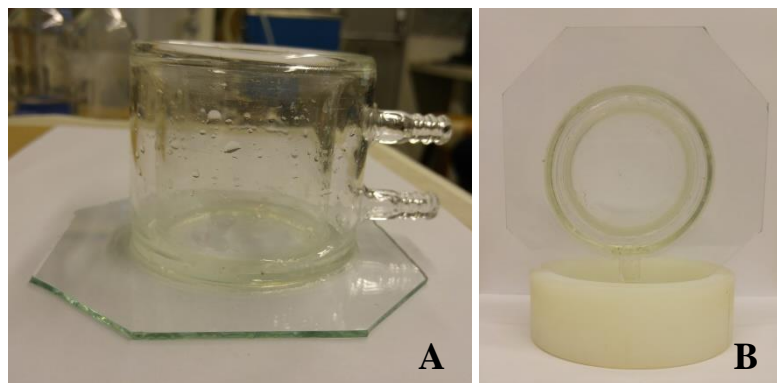
3.3 – Tratamento prévio do eletrodo de trabalho

Antes do início dos ensaios, o eletrodo de trabalho foi polido com lixas d'água de granulometria de 600, 1200 e 2000 em fluxo de água com duração de 2 min cada. O polimento final foi realizado com pasta de diamante de granulometria de 0,25 μm por 3 minutos. Todo este processo foi efetuado para a retirada da camada de óxido formado pelo contato com o ar e/ou com as análises anteriores. A limpeza do eletrodo foi realizada com uma solução de dodecilsulfato de sódio 5% por 5 s para a retirada dos compostos orgânicos oriundos da pasta de diamante e do óleo mineral. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água Milli-Q por 10 s no ultrassom. O eletrodo foi, então, imediatamente seco no papel.

3.4 – Célula eletroquímica

Foi construída uma célula eletroquímica para três eletrodos, com o corpo termostaticado fixado em um fundo de vidro plano de 2 mm de espessura e tampa de Teflon[®] com entradas para os eletrodos e termômetro, FIGURA 3.2.

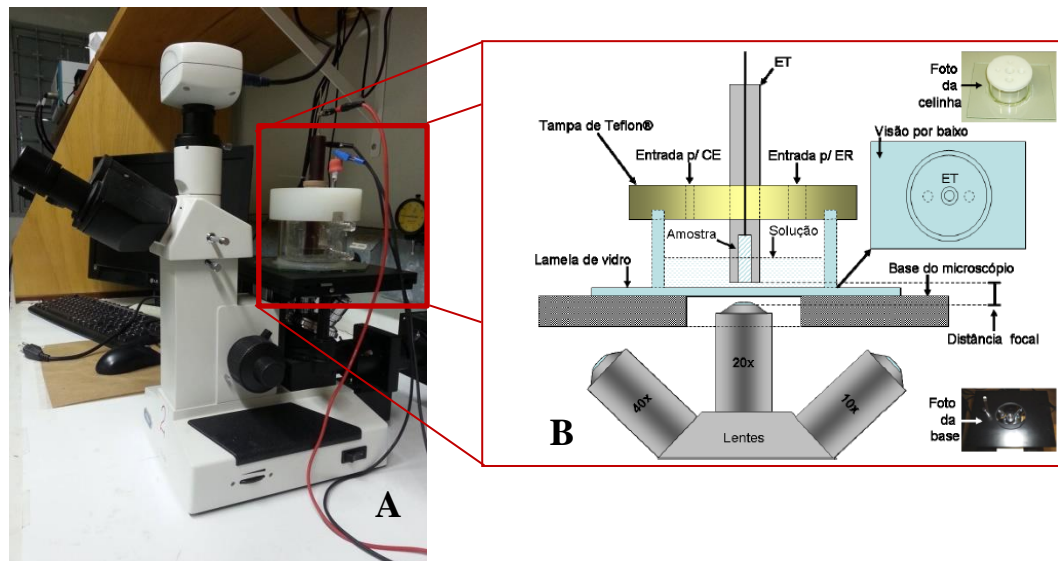
FIGURA 3.2 - Célula eletroquímica (A) vista de lado e (B) vista pelo fundo.



Assim, a célula pode ser disposta no microscópio trinocular metalográfico invertido, de modo que foi possível a realização das curvas de polarização em conjunto com a aquisição das imagens digitais, em tempo real,

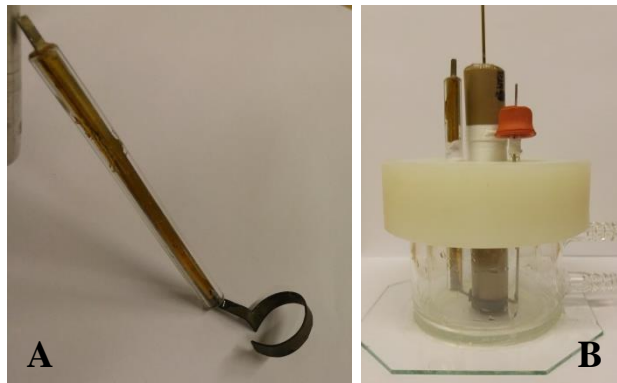
da superfície do eletrodo de trabalho durante a evolução do processo de corrosão^{30,69-73}. Assim, foi possível a obtenção das imagens da superfície do eletrodo com aumento de até 400x, em intervalos regulares. A FIGURA 3.3, mostra a montagem da célula eletroquímica no microscópio trinocular invertido.

FIGURA 3.3 – (A) Foto da célula eletroquímica no microscópio óptico invertido e (B) diagrama esquemático envolvendo a célula e a base do microscópio invertido para melhor compreensão de como é a captura das imagens durante os ensaios eletroquímicos³⁰.



O eletrodo de trabalho foi o aço carbono AISI 1020 embutido na resina epóxi. Como eletrodo auxiliar utilizou-se um eletrodo circular de titânio recoberto com um filme de platina pelo método Pechini, o qual foi desenvolvido por Freitas *et. al.*⁷⁵, possibilitando uma distribuição homogênea de corrente elétrica no eletrodo de trabalho, FIGURA 3.4(A). O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl em KCl saturado.

FIGURA 3.4 - (A) Eletrodo auxiliar de titânio com filme de platina e (B) célula eletroquímica com os eletrodos.



3.5 – Equipamentos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando um potenciostato/galvanostato da AutoLab-PGSTAT 20, conectado a um microcomputador PC para o controle e aquisição de dados com o programa GPES (General Purpose Electrochemical System) versão 5.9.0006.

A determinação da composição química média da amostra de aço carbono AISI 1020 foi realizada por absorção atômica em um Espectrômetro de Emissão de Massa com Plasma Induzido, mod. VISTA, da marca Varian (IT AQ-240 ver. 005).

Também utilizou-se a politriz, mod. PVV da marca Teclago e o banho de ultrassom, mod. UltraSonic Cleaner da marca Unique.

3.5.1 – Microscópio óptico invertido

A aquisição das imagens ampliadas da superfície do eletrodo de aço carbono foi realizada pelo microscópio óptico trinocular metalográfico invertido da marca Opton – mod. TNM-07T-PL. Este equipamento apresenta baixa distância focal sendo apenas usado para visualização de superfícies planas e polidas. O microscópio possui uma câmera digital com dispositivo de carga

acoplada, sensor conhecido pela sigla em inglês CCD (charge-coupled device) permite o interfaceamento da imagem da superfície do metal para o microcomputador. Normalmente este equipamento é utilizado em observações rotineiras para ensaios de corrosão e de metalografia.

FIGURA 3.5 – Microscópio óptico invertido com o sistema digital de captura e processamento de imagens fotografadas ou filmadas.



Para captura/filmagem das imagens digitais utilizou-se o software LISS View. A captura/filmagem foram realizadas na resolução de 1280 x 960 com uma taxa de aquisição 1, 0,017, 0,2 e 0,33, frames por segundo para aumentos de 100x para metalografia e 40x para os ensaios de potencial de circuito aberto e curvas de polarização. Estes parâmetros otimizados foram determinados após a realização de vários ensaios para aumentar a precisão dos dados e na qualidade das imagens adquiridas.

3.6 – Metalografia

Durante o procedimento de pré-tratamento do eletrodo de trabalho alguns fatores foram considerados para uma melhor desempenho na sua execução^{55,56}, tais como a rotação do material em 90° e o tempo mínimo para exposição no material abrasivo ao longo do processo. Tal procedimento visa

garantir que os riscos do polimento anterior fossem removidos até se obter a superfície plana e espelhada. Em cada etapa, a verificação foi acompanhada no microscópio óptico.

O ataque químico para análise metalográfica foi feito por imersão da face exposta do aço durante o período de 20 s em solução de Nital 2%, em seguida foi lavada em água Milli-Q e seca. Com ajuda do microscópio óptico, as micrografias foram adquiridas com ampliação de 100x. Este procedimento foi realizado somente após o tratamento térmico.

O cálculo da fração perlítica e ferrítica dos grãos revelados nas micrografias foram quantificadas por meio do software ImageJ. Inicialmente é realizado a conversão da escala de pixels para o tamanho da escala real no aumento empregado, a resolução inicial 1280 x 960 pixels para o aumento de 100x sendo equivalente 570,0 x 427,5 micra, 2,25 pixels/micra.

As imagens são convertidas para 8 bit e ajustadas pela cor e saturação (threshold) pelo operador e finalizadas com a binarização. A área total de cada cor após a binarização é correspondente às diferentes fases da amostra determinadas e, conseqüentemente, outros parâmetros podem ser determinados como a porcentagem entre elas, quantidade, tamanho médio dos grãos.

3.7 – Procedimento geral para os ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos iniciaram-se pelo monitoramento do potencial de circuito aberto por meio da técnica de cronopotenciometria de corrente zero ($i = 0$) durante 3600 s em solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹. Como descrito anteriormente foram realizadas medidas nas temperaturas de 25° e 45°C Esta caracterização inicial foi realizada na solução de NaCl mais concentrada para diminuir o tempo necessário nos experimentos.

As curvas de polarização foram realizadas utilizando os potenciais de circuito aberto estabilizados em estado estacionário nas condições de

interesse, estas condições foram otimizadas baseadas em vários ensaios realizados anteriormente em alta concentração ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^-) e em altas temperaturas (60°C). Os ensaios das curvas de polarização não foram realizados imediatamente após o monitoramento de potencial de circuito aberto, pois a corrosão iniciava-se na superfície do eletrodo de trabalho durante a primeira etapa causando interferência na resposta eletroquímica e nas imagens adquiridas quando as curvas de polarização eram feitas em seguida. Para contornar este problema, antes da imersão na solução, o eletrodo era polarizado em potencial mais negativo do que o potencial de circuito aberto (aproximadamente em -700 mV) por 10 s fora da solução e, em seguida, imerso na solução de NaCl dando assim continuidade na medida.

O intervalo de potencial de trabalho foi de 200 mV entre os ramos catódico e anódico, medidos a partir do potencial de circuito aberto estabilizado em estado estacionário, com velocidade de varredura de $20 \mu\text{V s}^{-1}$. A escolha desta velocidade foi simplesmente para o acompanhamento de forma mais lenta e aumentar o número de imagens a serem adquiridas durante o processo de corrosão. Porém, este procedimento resultou no consumo muito grande do tempo em cada medida, uma vez que a duração das medidas foi de 10.000 s por experimento.

Com estes dados experimentais representados na forma de retas de Tafel/Diagrama de Evans, é possível determinar graficamente o potencial de corrosão (E_{cor}) e a corrente de corrosão (i_{cor}).

3.8 – Procedimento para obtenção das imagens *In Situ*

A ampliação das imagens da superfície do eletrodo de trabalho foi feita com o aumento de $40\times$, tendo como o arranjo experimental apresentado na FIGURA 3.4 (B), utilizando o microscópio trinocular metalográfico invertido e a célula eletroquímica confeccionada.

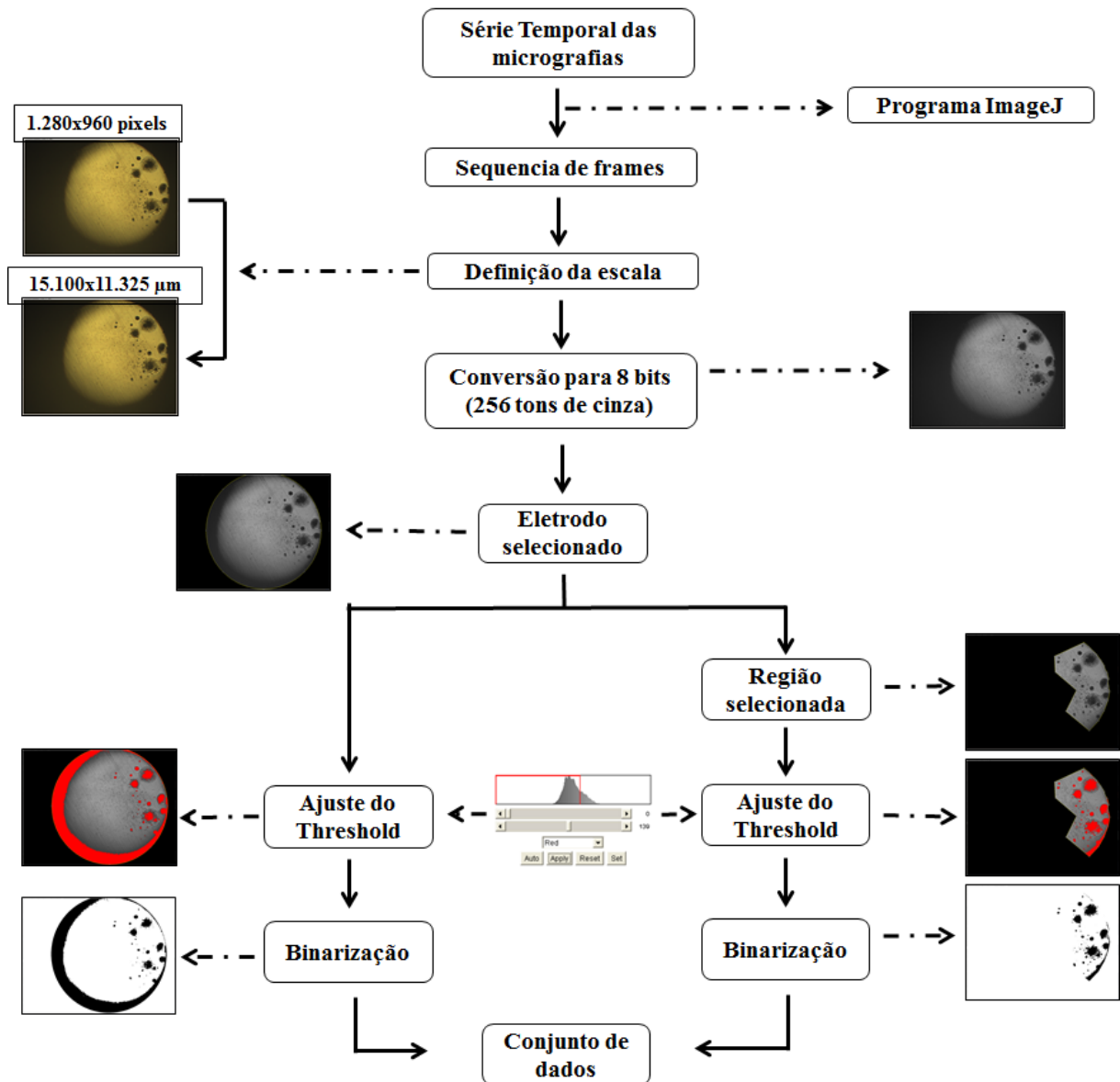
A aquisição das imagens *in situ* foi obtida tanto durante a estabilização do potencial de circuito aberto (CA), como durante a curva de polarização. A taxa de aquisição foi diferenciada para os métodos empregados: para o monitoramento de potencial de circuito aberto a taxa foi de 1 frame/60 s; e a curva de polarização utilizou 1 frame/5 s e 1 frame/3 s, dependendo do processo de corrosão. O uso do maior tempo por frames para as medidas de E_{ca} foi devido a mudanças lentas observadas durante o monitoramento. O emprego de duas resoluções temporais nas curvas de polarização teve o intuito de ter um acompanhamento mais detalhado do início da mudança da superfície do aço com a corrosão.

Para o tratamento quantitativo, as imagens obtidas com aumento de 40 x na resolução de 1280 x 960 pixels foram convertidas da escala digital para escala real resultando em uma imagem de 15.100 x 11.325 μ m (Seção 3.6).

Em seguida, com o auxílio do programa *ImageJ* as imagens foram convertidas para 8 bit, em 256 tons de cinza. Foram realizados ajustes de cor e saturação (threshold) e os demais parâmetros configurados, após a aquisição *in situ*, terminando com a binarização de todas as imagens de interesse. Consequentemente, comparou-se as áreas das regiões pretas (bit 0) e brancas (bit 1). Assim pode-se facilmente discernir as regiões as quais foram corroídas e quantificá-las em função do tempo.

Um fluxograma deste procedimento é apresentado na FIGURA 3.6.

FIGURA 3.6 – Fluxograma empregado no tratamento das imagens da superfície corroída



3.9 – Quimiometria

Quimiometria é um campo da química que utiliza métodos estatísticos e matemáticos para auxiliar no planejamento e otimização dos experimentos e, também, na compreensão dos dados obtidos dos mesmos^{75,76}.

Geralmente, a otimização de variáveis experimentais é feita por uma única variável de cada vez, este método é chamado de análise univariada.

Ela apresenta algumas desvantagens como o consumo de tempo para otimização, além de não avaliar interações entre outras variáveis presentes no estudo⁷⁷. Na análise multivariável é viável estudar mais de uma variável simultaneamente e, portanto, relacionar a influência entre elas.

Na literatura, há diversos métodos de planejamento de experimentos propostos. O planejamento mais indicado para o estudo de duas ou mais variáveis é o planejamento fatorial o qual proporciona todas as possíveis combinações durante a investigação de um sistema⁷⁸.

O uso do planejamento fatorial permite uma redução significativa no número de ensaios, na seleção de variáveis que possuem influência no sistema, extração ao máximo de informações úteis, diminuindo assim o custo com reagentes, acessórios, analistas, manutenção de equipamentos, tempo gasto, cálculos matemáticos e resíduos gerados⁷⁵.

Comumente utiliza-se a representação de b^k para este tipo de planejamento, sendo b o número de níveis e k o número de variáveis⁷⁷. O mais comum é usar dois níveis para a observação das variáveis de interesse. Os níveis são expressos com os sinais (+) e (-) e esquematizado por tabelas e matrizes com as variáveis⁷⁶.

Neste trabalho foi utilizado duas variáveis, concentração de íons Cl^- e a temperatura, sendo o planejamento fatorial 2^2 , que possui duas variáveis em questão em dois níveis para cada um, TABELA 3.2. Nesta condição temos um conjunto de 4 ensaios para realizar, TABELA 3.3.

TABELA 3.2 - Variáveis do planejamento fatorial 2^2 .

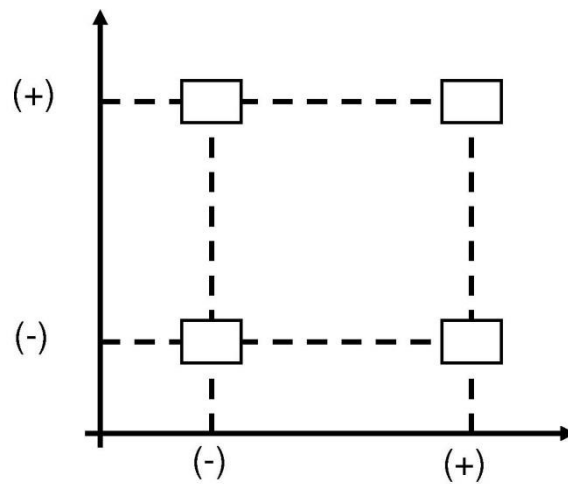
Variáveis	Níveis	
A	-	+
B	-	+

TABELA 3.3 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 .

Ensaio	Variáveis	
	A	B
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Para uma fácil compreensão dos efeitos das variáveis em questão pode-se utilizar contrastes geométricos⁷⁹. Para um planejamento de 2^2 utiliza-se a representação na forma de quadrado, como na FIGURA 3.7, sendo que cada vértice da geometria é o valor médio para cada uma das 4 condições de estudo.

FIGURA 3.7 - Representação das posições ocupadas nos vértices pelos 4 ensaios no planejamento fatorial.



Neste trabalho, o planejamento fatorial foi utilizado na concepção dos experimentos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

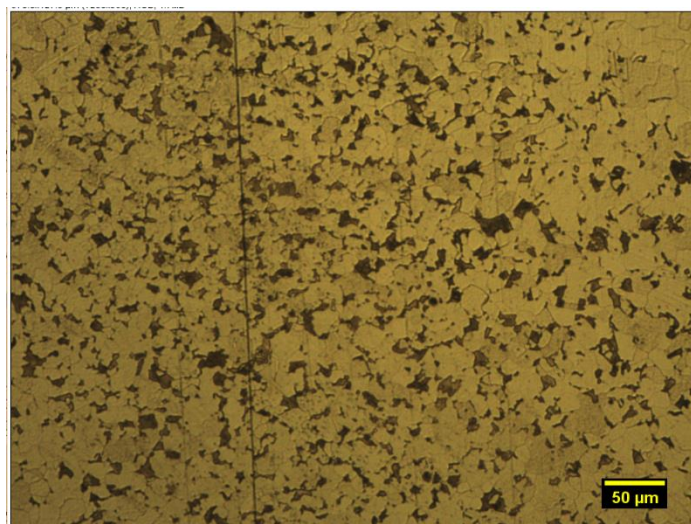
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos utilizando as técnicas eletroquímicas acoplado com o microscópio óptico descrito no capítulo anterior e uma análise aprofundada das imagens do processo corrosivo.

4.1 – Metalografia

A metalografia foi utilizada para quantificar a microestrutura do aço carbono AISI 1020 em termos de porcentagem da porção ferrítica e perlítica. Essa caracterização microestrutural é importante para o estudo, pois este parâmetro pode influenciar o processo de corrosão da amostra.

A revelação dos grãos foi feita usando uma solução de Nital 2% com o tempo de ataque de 20 s. O resultado da exposição do aço carbono AISI 1020 à solução de Nital 2% está apresentado na FIGURA 4.1.

FIGURA 4.1 - Micrografia do aço carbono AISI 1020. Ataque com Nital 2% por 20 s.



Foi possível observar após o ataque dois constituintes principais: a ferrita, composto por ferro e baixo teor de carbono, que apresenta média dureza,

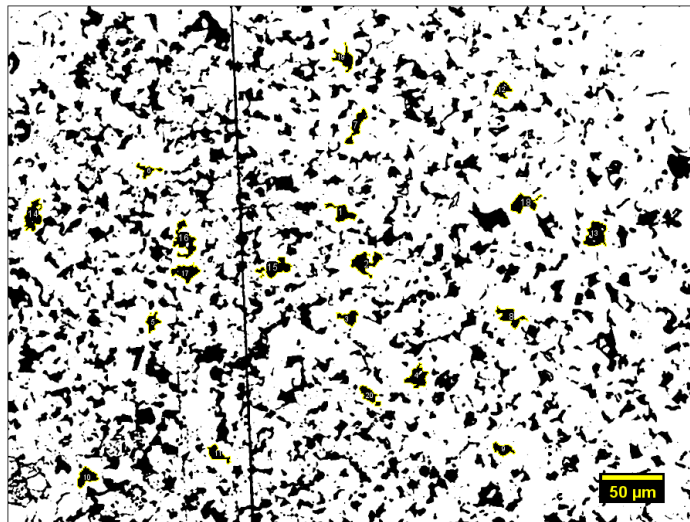
média resistência, e alta ductibilidade; e a perlítica, composta por intercalação de lamelas de ferro com cementita (carbeto de ferro – Fe_3C , que apresenta alta dureza, resistência mecânica e baixa ductibilidade).

O ataque do reagente metalográfico ocorreu nos contornos de grãos, regiões pré-dispostas à corrosão, e expôs zonas amareladas (perlita) e escuras (ferrita).

Para uma análise quantitativa foi utilizado o programa para tratamento de imagens, ImageJ. Esta análise tem como objetivo determinar o tamanho médio dos grãos, a porcentagem das fases dos constituintes da amostra e a sua forma.

Na FIGURA 4.2 está representada a imagem binarizada para a análise da metalografia quantitativa.

FIGURA 4.2 - Imagem binarizada do aço carbono 1020.



Os resultados obtidos pelo tratamento da imagem estão agrupados na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 - Parâmetros calculados com o programa ImageJ para a área perlítica, tamanho médio de grão, quantidade de grãos e fração de área perlítica na amostra.

Parâmetro	Valor
Área Total / μm^2	243675
Área total da fase perlítica / μm^2	55217
Grãos perlíticos	1609
Área media dos grãos / μm^2	34
Fração da área perlítica (área escura)	22,7%

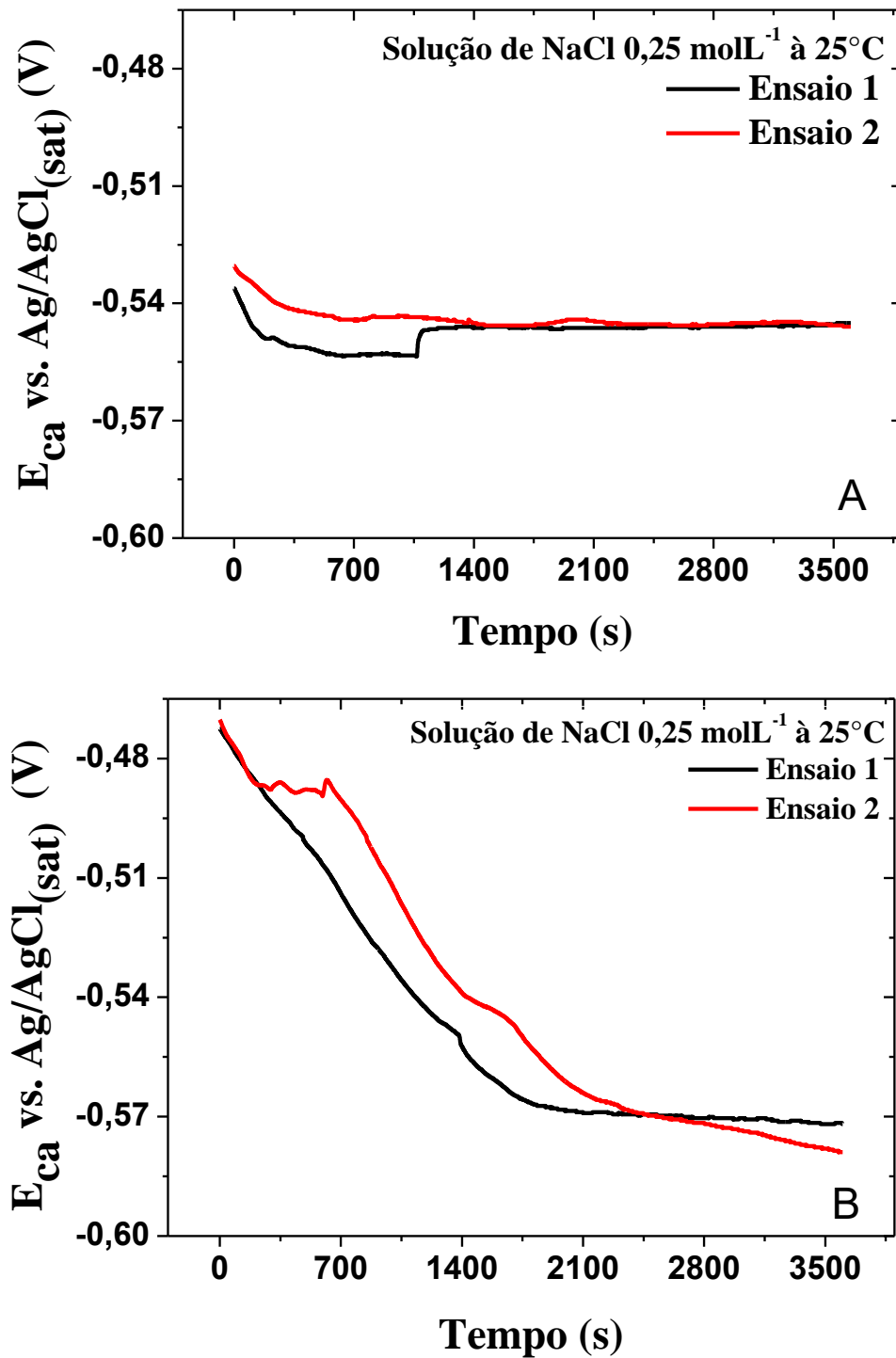
O teor da fase perlítica determinado no aço carbono AISI 1020 foi de 22,7% diferindo pouco do que foi reportado na literatura²³, com 25%. Esta pequena diferença poderia estar relacionada ao tratamento térmico, tratamento mecânico ou processo de fabricação.

4.2 – Potencial de circuito aberto

Antes de se iniciar as curvas de polarização, foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}), durante o período de 1h, como descrito na parte experimental.

Os resultados destas medidas em solução de 0,25 mol L⁻¹ nas temperaturas de 25° e 45°C estão apresentados na FIGURA 4.3.

FIGURA 4.3 - E_{ca} do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹ em (A) 25°C e (B) 45°C.



É possível verificar uma tendência no deslocamento do E_{ca} para valores mais negativos na medida em que a temperatura é aumentada de 25° para 45° C, tanto no início da medida e após a estabilização do potencial. O

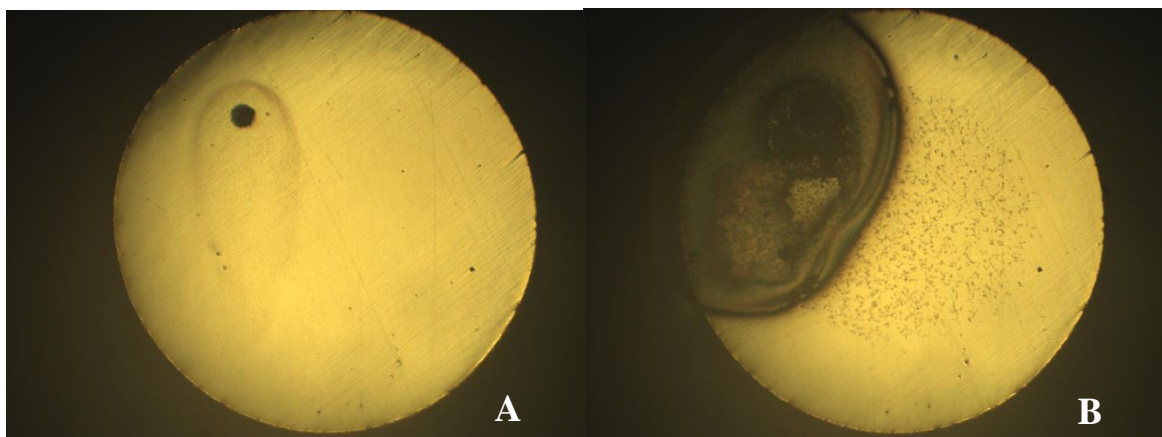
potencial médio de circuito aberto estabilizado para 25°C foi de -542 ± 5 mV e para 45°C, -578 ± 5 mV. Durante as medidas de potencial de circuito aberto, foram também realizadas imagens, as quais estão descritas abaixo.

4.3 – Monitoramento das imagens *in situ* no potencial de circuito aberto

As imagens da superfície fornecem informações sobre o processo de corrosão, tais como revelação dos contornos de grãos, das inclusões, e das diferentes fases metálicas, ao longo do processo de corrosão, até atingir a estabilização do E_{ca} . Como descrito na parte experimental, utilizou-se uma célula eletroquímica de fundo plano especialmente desenvolvida para observação *in situ* no microscópio óptico. Estas medidas foram realizadas em intervalos regulares (1 imagem a cada 60 segundos) levando a uma sequência de imagens que é representativa do processo de estabilização do potencial de circuito aberto em um meio agressivo.

Por meio das imagens obtidas durante os ensaios, foi possível observar o início do processo de corrosão, assim que o eletrodo foi imerso em solução, e sua evolução durante os 3600 s. O processo de corrosão foi associado ao escurecimento da superfície o que é uma consequência do aparecimento do produto de corrosão, óxido de ferro.

FIGURA 4.4 - Micrografias durante a medida de E_{ca} do aço carbono AISI 1020 em solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl a 45°C (A) logo após a imersão na solução e (B) ao final do 3600s.



Uma característica comum entre os monitoramentos é o surgimento de pites individual na superfície. Com o passar do tempo, é observado o crescimento destes com o surgimento de diversos pites próximos àqueles iniciais e o aparecimento da “nuvem” de produto de corrosão ao seu redor, escurecendo as áreas adjacentes, como pode ser observado na FIGURA 4.4.

O resultado descrito na FIGURA 4.4 é típico para todas as amostras estudadas.

4.4 – Curvas de polarização

Como pode ser observado na FIGURA 4.4, durante a estabilização do E_{ca} , ocorre um processo de corrosão sobre o eletrodo. Por esta razão, para a realização de curvas de polarização, o procedimento adotado foi diferente, onde o eletrodo com a superfície já corroída na etapa de estabilização do E_{ca} não foi utilizada. A razão desta escolha foi que os dados obtidos utilizando o eletrodo após a estabilização do E_{ca} não tornavam-se reprodutíveis. Isso ocorre porque a corrosão que ocorria até a estabilização do E_{ca} levava a um estado final, apesar do E_{ca} ser o mesmo, dentro da margem de erro, diferenciado para cada experimento podendo ser em uma região específica ou na área total do eletrodo. Frisamos este ponto, pois muitos trabalhos na literatura utilizam soluções agressivas e, como não analisam a superfície das amostras *in situ* e, conseqüentemente, aceitam como resultados reprodutíveis somente aqueles oriundos de medidas que envolvem corrente, podendo assim levar a interpretações equivocadas.

Como descrito acima, o eletrodo foi polido e polarizado em um potencial mais negativo do que o E_{ca} fora da solução antes do início do experimento. Imediatamente após a inserção do eletrodo na solução, a medida foi iniciada, utilizando uma velocidade de varredura de $20 \mu\text{V s}^{-1}$ e com um intervalo de potencial de trabalho de 200 mV entre os ramos catódico e anódico.

Nas FIGURAS 4.5 e 4.6, estão representadas as curvas de polarização para as condições de estudo deste trabalho, concentração de NaCl de 0,10 e 0,25 mol L⁻¹ nas temperaturas de 25° e 45°C.

FIGURA 4.5 - Curvas de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ (A) a 25°C e (B) a 45°C.

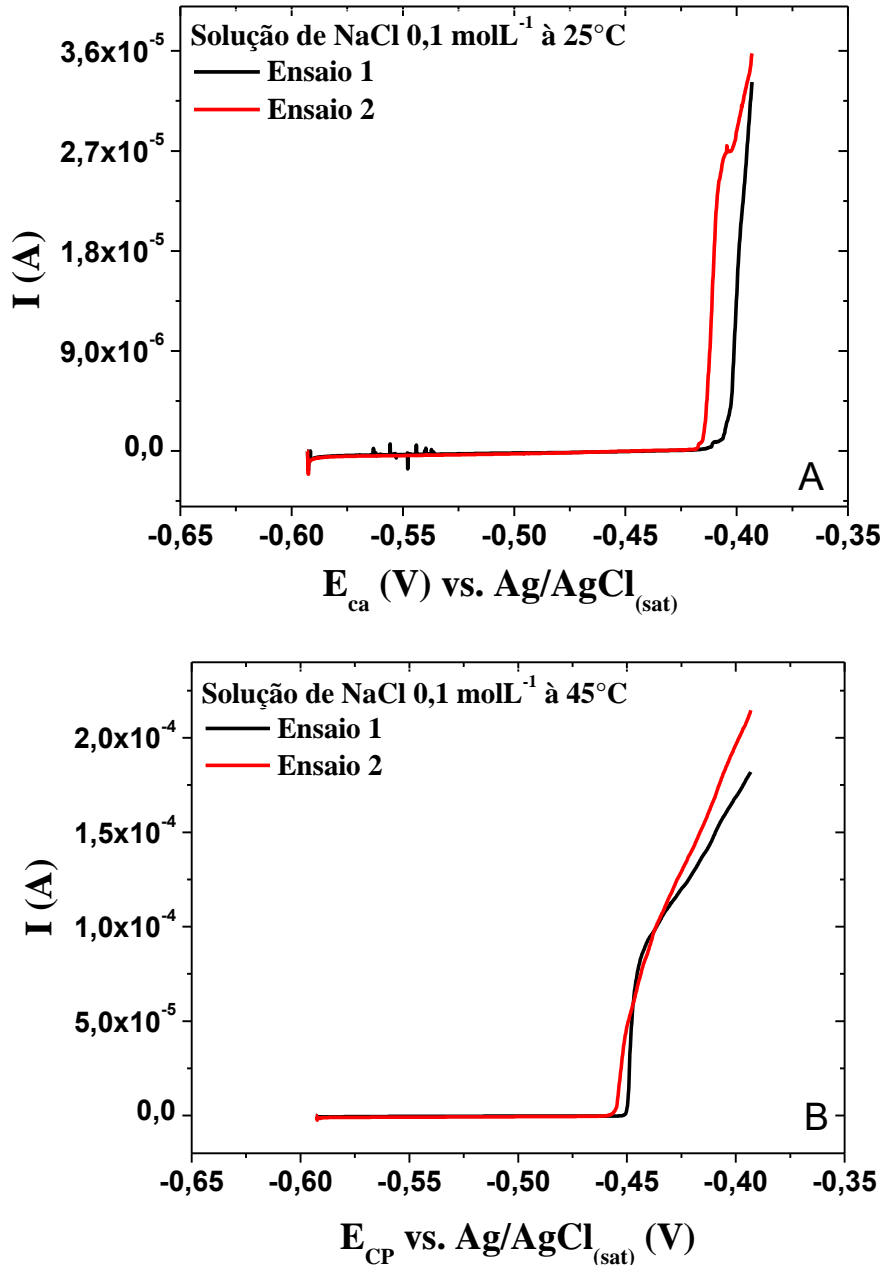
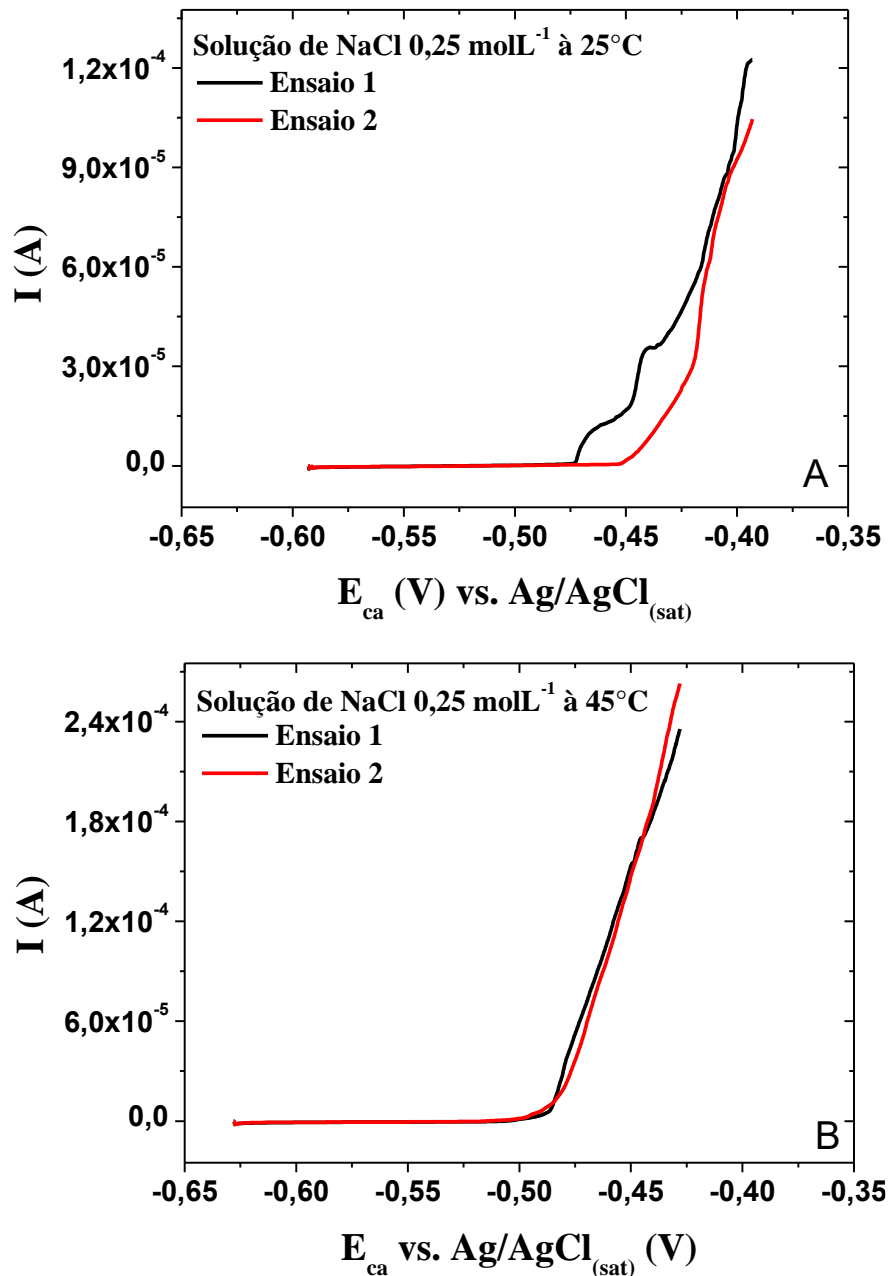


FIGURA 4.6 - Curvas de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (A) a 25°C e (B) à 45°C .



Nota-se nas curvas de polarização que os potenciais de corrosão estão na faixa de potencial entre -500 a -400 mV, onde apresenta o aumento da corrente associada ao processo de oxidação do eletrodo. Realizando um comparativo entre as correntes associadas dos ensaios na solução de NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ nas duas temperaturas, houve um aumento de 4,5 vezes da corrente de corrosão de 25°C para 45°C , o que caracteriza uma maior velocidade de

corrosão, resultando em um maior aumento da fração corroída na superfície do aço. Porém na solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, o aumento da corrente foi 2 vezes com a diferença de 20°C , isso demonstra que em soluções mais concentradas a temperatura não apresentou um influência significativa na velocidade de corrosão.

Na TABELA 4.2, estão apresentados os potenciais médios calculados das medidas de curva de polarização no aço carbono AISI 1020 nas condições de estudo.

TABELA 4.2 - Potenciais de corrosão médio das curvas de polarização do aço carbono AISI 1020 nas condições trabalhadas ($n = 2$).

Potenciais de Corrosão Médio da CP (mV)		
Condição	25°C	45°C
NaCl $0,10 \text{ molL}^{-1}$	-444 ± 8	-456 ± 4
NaCl $0,25 \text{ molL}^{-1}$	-519 ± 4	-511 ± 7

Observamos que o $E_{\text{cor,CP}}$ calculado nas curvas de polarização apresentou o mesmo potencial para as temperaturas de 25° e 45° C , uma diferença significativa apenas na mudança de concentração de 0,1 para $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- .

4.5 – Monitoramento das imagens *in situ* na curva de polarização

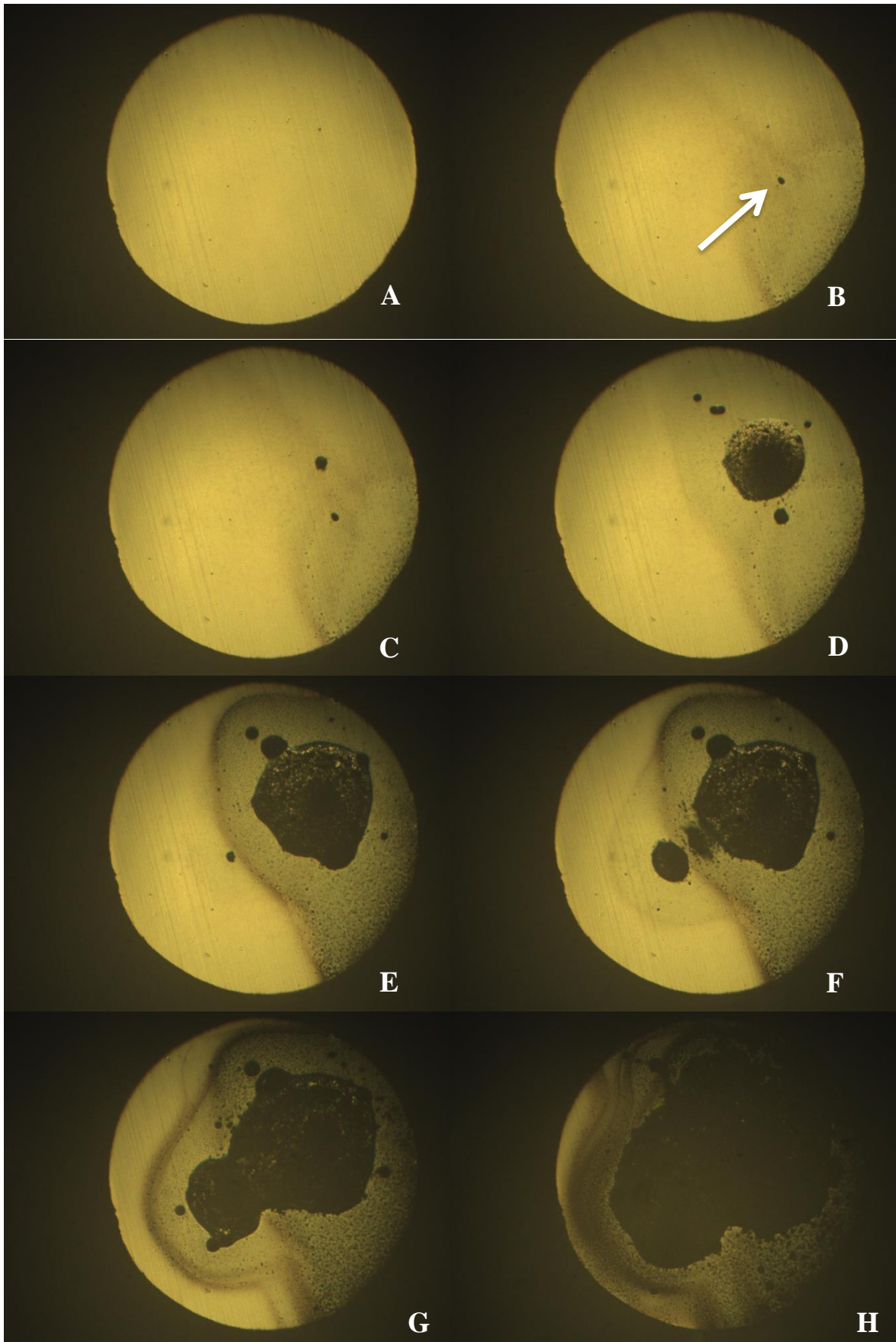
Por meio da filmagem *in situ* da curva de polarização realizamos uma análise do comportamento e características do processo de corrosão. Inúmeras informações foram obtidas, tais como definir pelas imagens o potencial de corrosão do pite, a taxa de corrosão para cada pite, determinação da fração corroída do material, quantificar os pites e o seu diâmetro máximo. O acoplamento do microscópio óptico nas medidas eletroquímicas permitiu a observação *in situ* e forneceu uma sequência de imagens representativas da

evolução do ataque em função do tempo de exposição ao meio agressivo ou do potencial aplicado.

No geral foram adquiridas 2167 imagens durante a curva de polarização com as taxas de aquisição definidas no tempo de 10000 s. Destas 2167 imagens, a quantidade de imagens com a evolução da corrosão na superfície do aço, em porcentagem, foi entre 23 a 50%.

Na FIGURA 4.7, são mostradas as imagens adquiridas durante a curva de polarização em solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹ a 25°C (ensaio 1), evitando o processo de corrosão com a polarização do eletrodo antes da imersão na solução.

FIGURA 4.7 - Micrografias da curva de polarização do aço carbono 1020 na evolução do processo de corrosão do ensaio 1 em NaCl 0,25 mol L⁻¹ à 25°C.



A partir da sequência de imagens adquiridas das curvas de polarização foi possível determinar o $E_{\text{cor,Im}}$ assim que houve o aparecimento do primeiro pite na superfície do material, FIGURA 4.7 (B). A TABELA 4.3 lista os potenciais de corrosão médios determinados pelas imagens *in situ* em relação ao atraso do início da aquisição.

TABELA 4.3 – Potenciais de corrosão médio das imagens *in situ* do aço carbono AISI 1020 nas condições trabalhadas (n = 2).

Potenciais de Corrosão Médio das imagens <i>in situ</i> (mV)		
Condição	25°C	45°C
NaCl 0,10 molL⁻¹	-434± 17	-462 ± 3
NaCl 0,25 molL⁻¹	-462 ± 12	-493 ± 1

Através dos $E_{\text{cor,Im}}$ determinados pelas imagens, observou-se que tanto a concentração quanto a temperatura influenciam diretamente no processo corrosivo, colaborando para uma maior dissolução do ferro na amostra para o meio corrosivo. Analisando-se a mudança de concentração para uma mesma temperatura pode-se verificar a queda do $E_{\text{cor,Im}}$, que foi em torno de 30 mV, em ambos os casos. Em relação à temperatura, o potencial apresentou a mesma diferença vista na concentração, facilitando o início do processo de corrosão na superfície do aço. A partir dos resultados apresentados na TABELA 4.3, foram calculados os efeitos das variáveis sobre o $E_{\text{cor,Im}}$, os quais são apresentados na TABELA 4.4.

TABELA 4.4 - Estimativa dos efeitos sobre as respostas dos potenciais de corrosão obtidos pela análise das imagens.

	Efeitos	Erros
Média	-460,6 ±	2,27
Concentração	-33,87 ±	4,54
Temperatura	-35,35 ±	4,54
Concentração/Temperatura	2,78 ±	4,54

Como pode ser visto na TABELA 4.4, ambas as variáveis são significativas. Entretanto, o efeito cruzado das duas variáveis não é significativo.

Nas FIGURAS 4.8 e 4.9 estão representados os valores dos potenciais médio de corrosão da curva de polarização e os determinados pelas imagens *in situ*, respectivamente.

FIGURA 4.8 - Representação geométrica do potencial de corrosão obtido a partir da curva de polarização como resposta do planejamento 2².

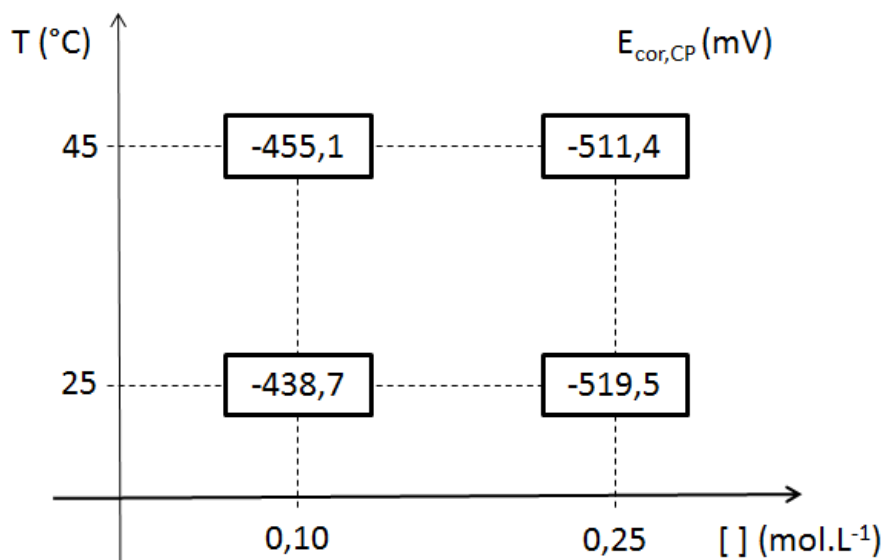
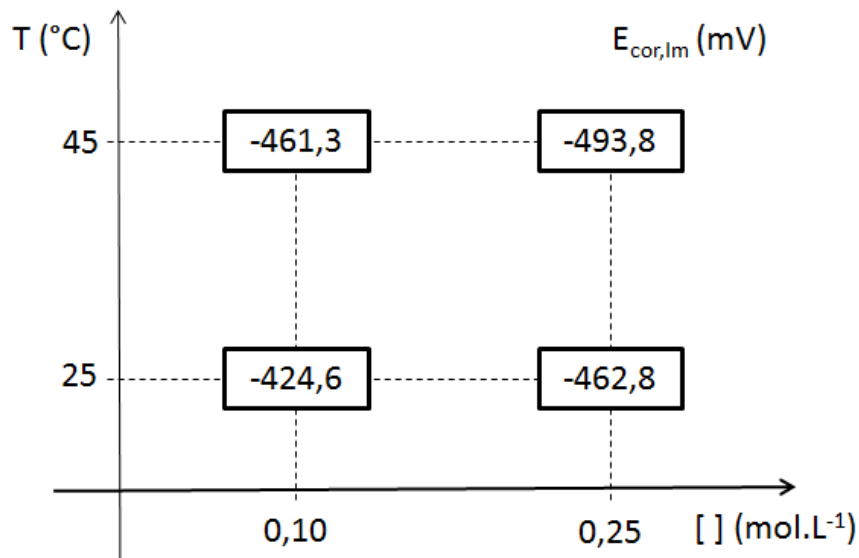


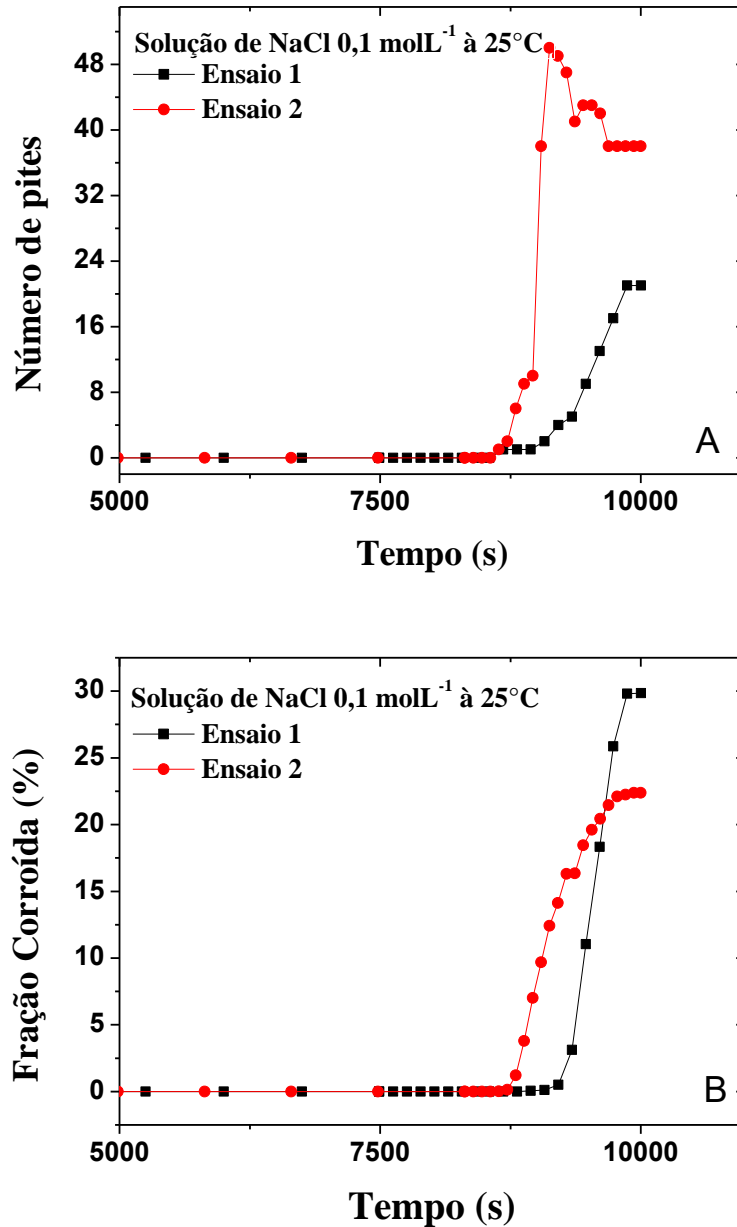
FIGURA 4.9 - Representação geométrica do potencial de corrosão obtido a partir da análise das imagens *in situ* como resposta do planejamento 2².



Podemos observar que os potenciais médios apresentaram um comportamento similar, quando se aumenta a concentração e a temperatura, o aço carbono torna-se mais suscetível à corrosão. Constatamos que a determinação dos potenciais de corrosão através das imagens são semelhantes aos calculados pela curva de polarização, dentro o erro aceitável no estudo de corrosão. Contudo, no ensaio com solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹ a 25°C, houve uma variação significativa entre E_{cor,CP} e E_{cor,Im}, em torno de 56 mV. Isto pode ser devido à observação do surgimento do produto de corrosão na superfície caracterizando o início do processo corrosivo.

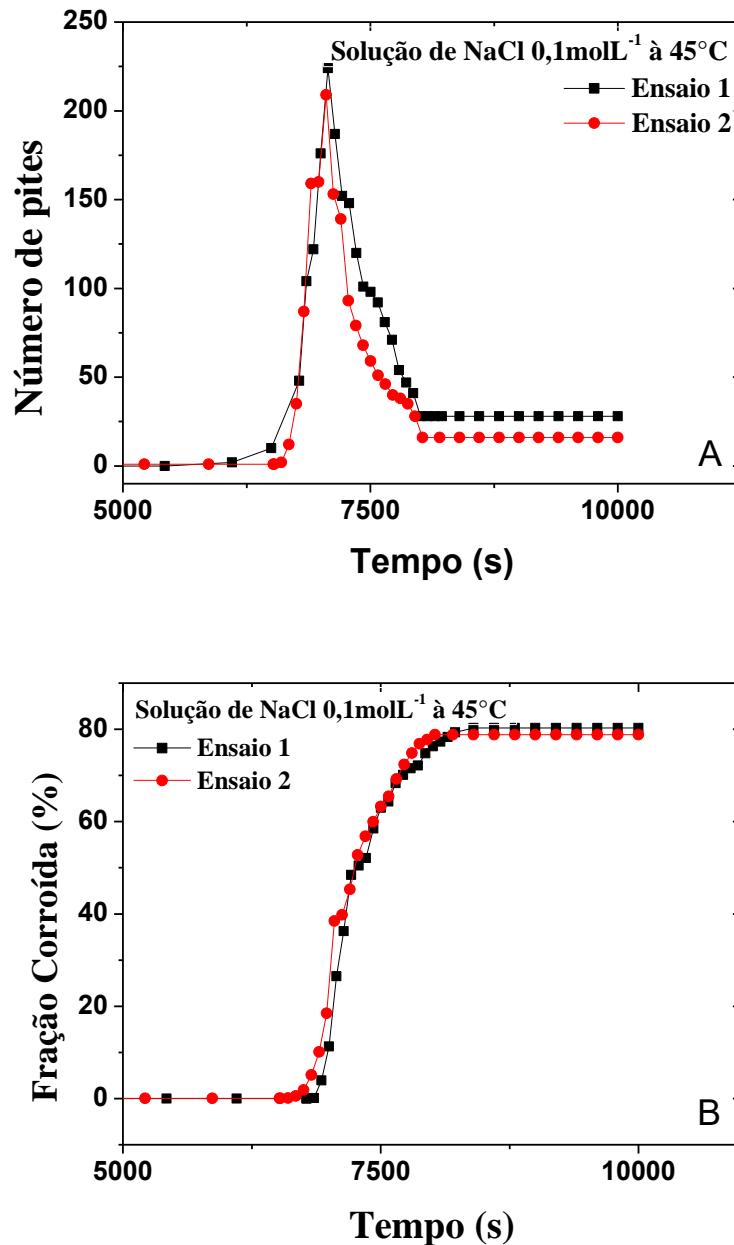
As FIGURAS 4.10 e 4.11 apresentam os perfis da fração corroída e da quantidade de pites na superfície do aço carbono obtidas analisando-se as imagens em função do tempo de medida da curva de polarização na condição de NaCl 0,1 mol L⁻¹ nas temperaturas de 25° e 45°C.

FIGURA 4.10 – Números de pites (A) e fração corroída (B) obtidas após análise das sequência de imagens em função do tempo da medida da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para a temperaturas de 25°C .



Por intermédio da superfície do aço total ou região específica nas imagens durante o processo de corrosão pode-se calcular a quantidade de pites e a fração corroída com o procedimento descrito na parte experimental.

FIGURA 4.11 – Números de pites (A) e fração corroída (B) obtidas após análise das sequência de imagens em função do tempo da medida da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para a temperaturas de 45°C .



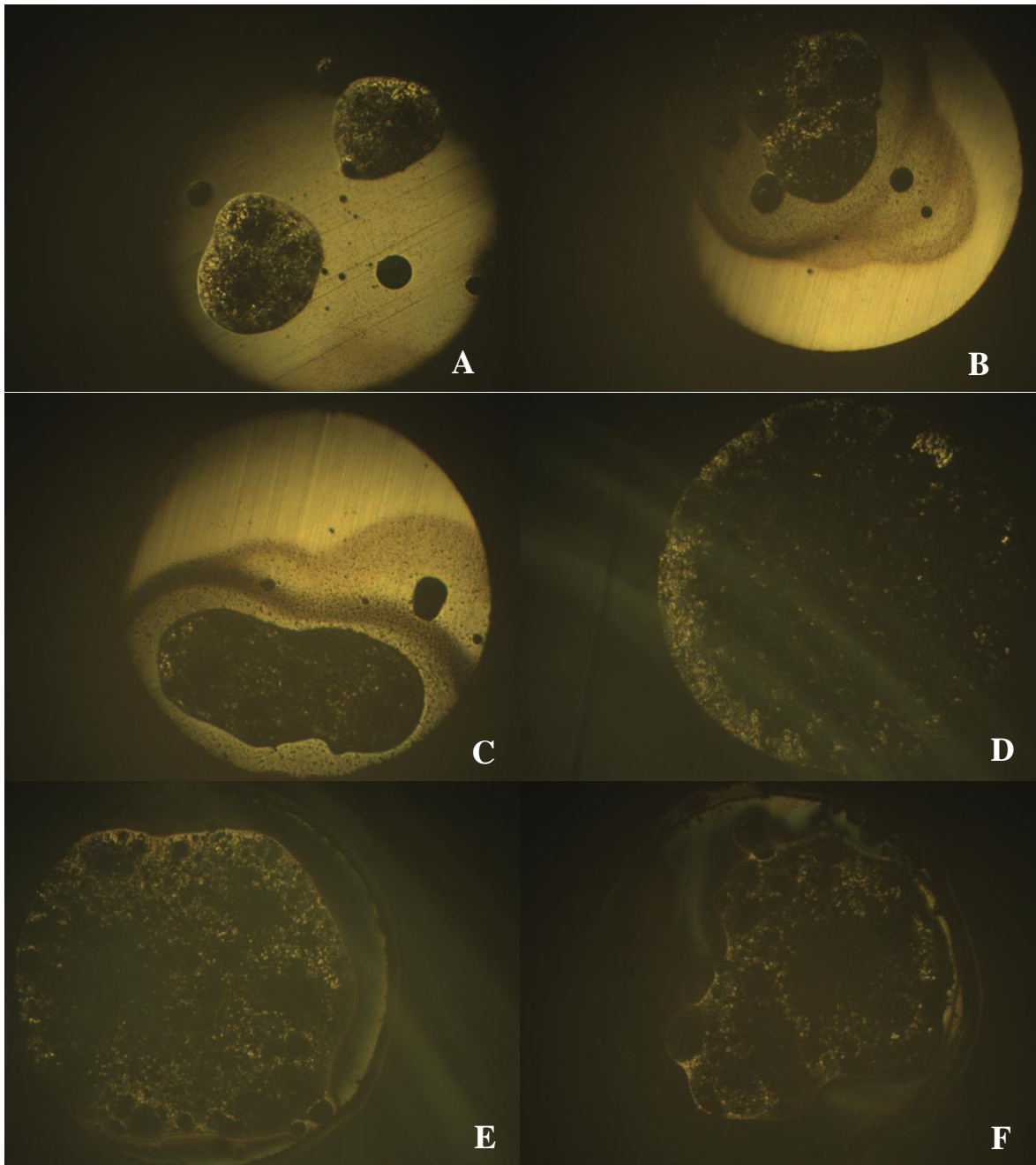
Nos ensaios com a solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nas duas temperaturas apresentaram características semelhantes com surgimento do número de pites e em relação à fração corroída. Na FIGURA 4.10, o surgimento da corrosão por pites inicia-se aproximadamente em 8500 s, e a quantidade máxima registrada foi menor do que 50 pites. O máximo na curva do número total de pites significa apenas que o pites começaram a coalescer e não é mais

possível contá-los desassociados. Neste sentido, só é observado um máximo em um dos experimentos, que ocorreu em aproximadamente 9100 s. A partir da FIGURA 4.10 (B), que apresenta a fração corroída da superfície, é possível observar que a estabilização desta ocorre no mesmo período de tempo, isto é, após 9800 s de medida, porém não significa que o processo de corrosão tenha terminado.

Na FIGURA 4.11 os dados para a mesma concentração de NaCl, porém, medida em temperatura de 45° C , um comportamento diferente é observado. O tempo onde ocorre o coalescimento dos pites agora é bem definido e ocorrem em um tempo de experimento de aproximadamente 7100 s, onde apresentou uma quantidade máxima registrada menor que 230 pites. Como esperado, a temperatura apresenta uma grande influência na condição de estudo, intensificando o surgimento de pites, o qual foi 4,6 vezes maior que na temperatura de 25°C e, conseqüentemente, cobrindo a superfície do metal com maior processo corrosivo.

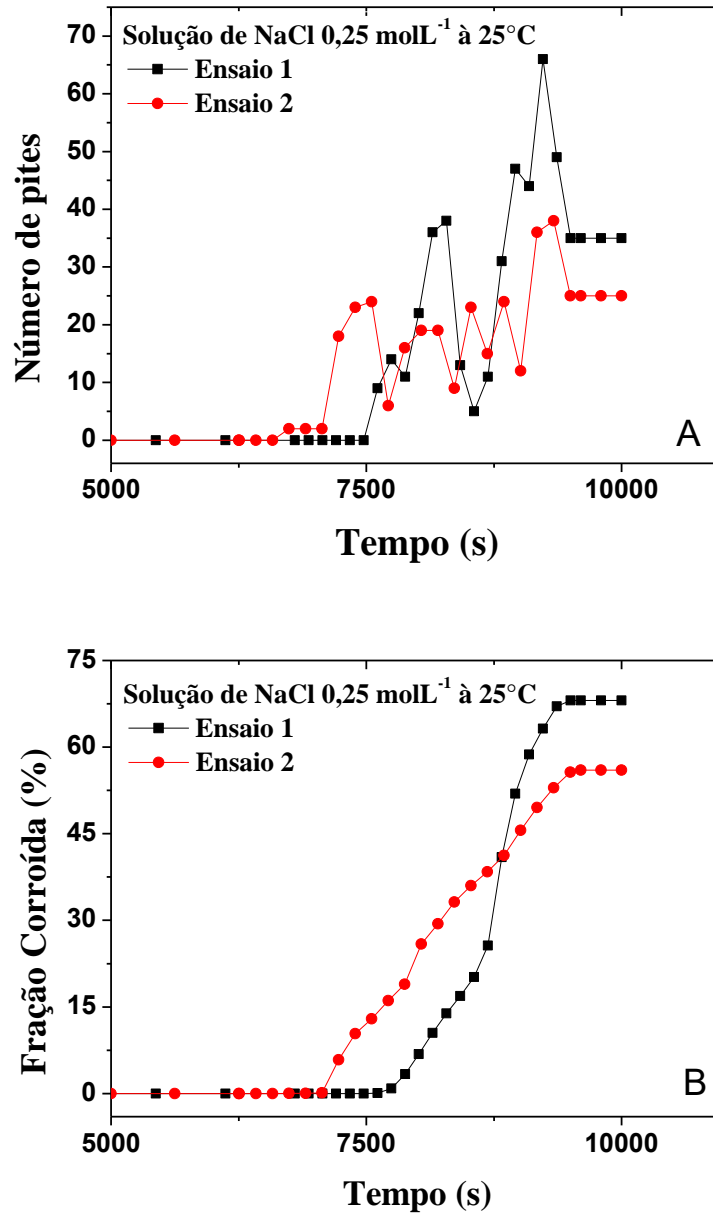
De forma análoga, a estabilidade da área corroída atinge o seu valor máximo por volta de 7800 s. É importante ainda ressaltar que o processo de corrosão ocorre de forma extensiva sobre a superfície do eletrodo atingindo um valor de 80%. Este fato fica bem claro na FIGURA 4.12 (D) – (F), onde o processo de corrosão alcança a maior parte da superfície.

FIGURA 4.12 - Micrografias no tempo final das curvas de polarização do aço carbono AISI 1020 na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ em (A-C) 25° e (D-F) 45°C.



As FIGURAS 4.13 e 4.14 apresentam os perfis da fração corroída e da quantidade de pites na superfície do aço carbono obtidas após análise das imagens em função do tempo de medida da curva de polarização na condição de NaCl 0,25 mol L⁻¹ e nas temperaturas de 25° e 45°C.

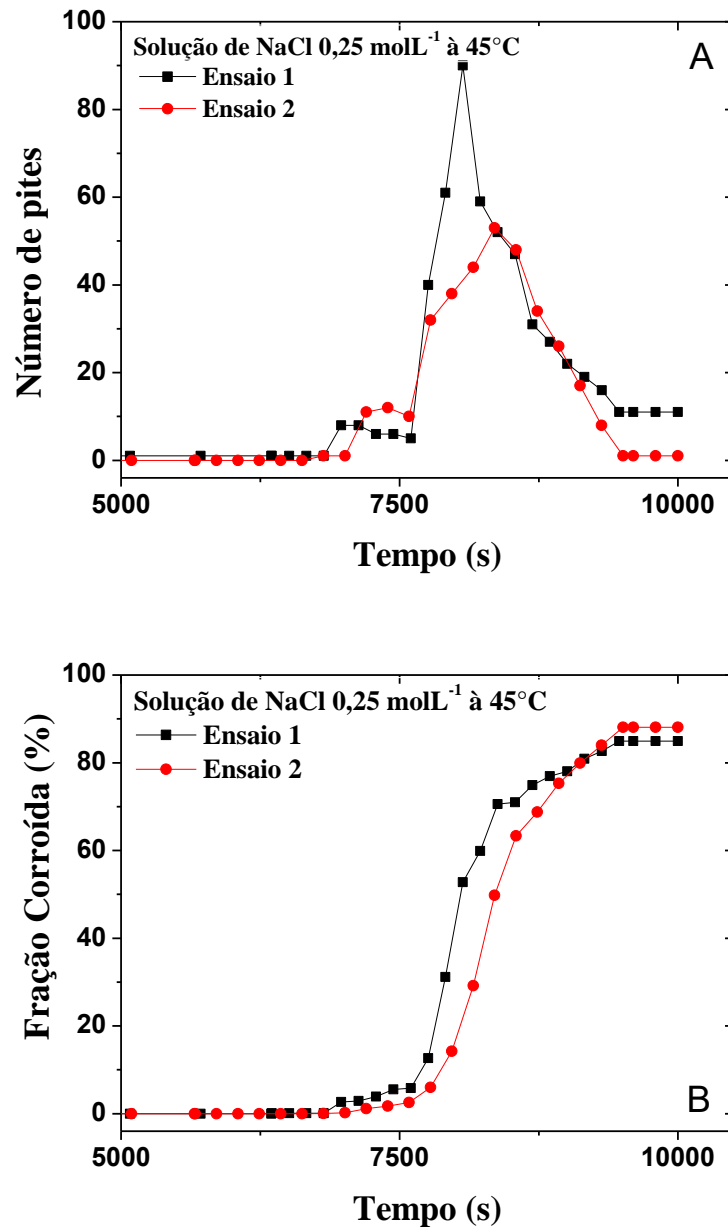
FIGURA 4.13 – Números de pites (A) e fração corroída (B) obtidas nas sequência de imagens em função do tempo da medida da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ para a temperaturas de 25°C .



Na FIGURA 4.13 (A), o número de pites cresce continuamente. As oscilações observadas são somente dificuldades na mensuração dos pites, devido ao baixo contraste dos mesmos. Ainda assim, é possível identificar o momento de coalescimento dos pites, que ocorre em aproximadamente 9200 s. Em cerca de 9500 s, ocorre a estabilização da fração de área corroída que atingiu um valor de aproximadamente de 60 %.

Na FIGURA 4.14 estão apresentados os dados para medida realizada em solução de NaCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 45°C .

FIGURA 4.14 – Números de pites (A) e fração corroída (B) obtidas nas sequências de imagens em função do tempo da medida da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ para as temperaturas de 45°C .



Para a temperatura de 45°C , a quantidade de pites máxima foi atingida em torno de 8500 s com 60 pites, após este tempo os pites coalescem mais intensamente do que o surgimento de pites. A fração corroída foi maior na

temperatura de 45°C na solução de 0,25 mol L⁻¹ em comparação a 25°C, como também foi visto para a concentração de 0,1 mol L⁻¹.

Uma análise do cálculo dos efeitos das variáveis usando como resposta a fração de área corroída é apresentada na FIGURA 4.15 e TABELA 4.5.

FIGURA 4.15 - Representação geométrica da fração corroída como resposta do planejamento 2².

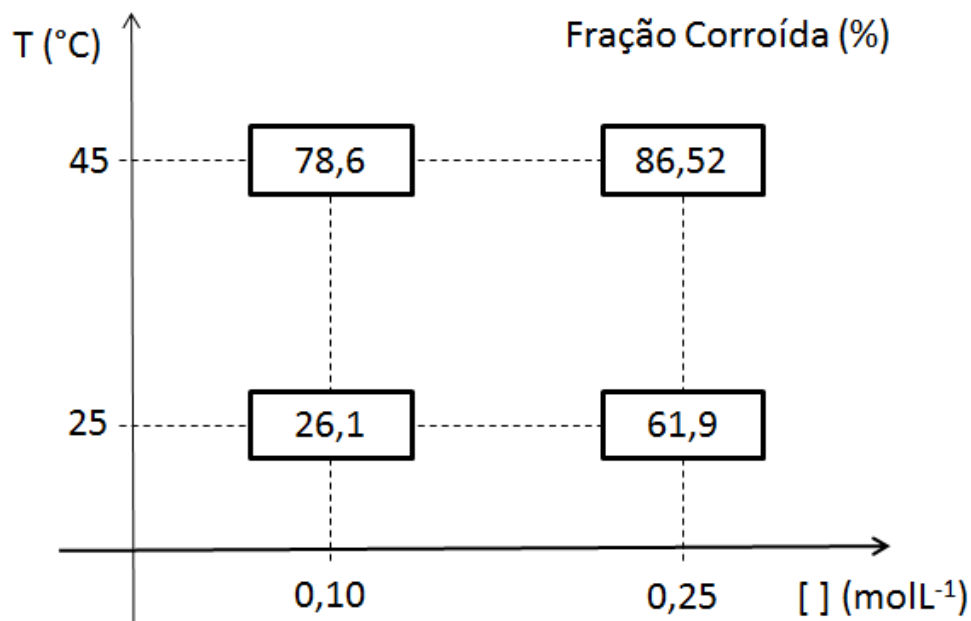


TABELA 4.5 - Estimativa dos efeitos sobre as respostas da fração corroída obtidos a partir da análise das imagens.

	Efeitos	Erros
Média	63,27 ±	1,86
Concentração	38,55 ±	3,71
Temperatura	21,85 ±	3,71
Concentração/Temperatura	-13,9 ±	3,71

Como era esperado, a condição mais agressiva envolve uma maior concentração de cloreto em uma maior temperatura. Além disso, pode ser observado na TABELA 4.5, que o aumento nos valores das variáveis leva a um aumento significativo da área corroída. É importante frisar que o efeito cruzado destas variáveis é negativo. Isto significa apenas que o efeito de uma variável sobre a outra é menor do que o esperado.

Durante o tratamento das imagens das curvas de polarização para obtenção dos resultados apresentados, reparamos que os pites normalmente surgiam de maneira aleatória na superfície do aço nas soluções estudadas. Essa característica randômica já foi reportado na literatura⁸⁰ e as suas taxas de crescimento são diferenciadas de um para o outro. Além disso, os pites exibiam um tamanho máximo em seu diâmetro antes de se coalescerem ou do início do “trem de pites”, que será demonstrado e discutido mais para frente. Por esta razão, decidimos quantificar as taxas de crescimento dos pites individuais até o momento do coalescimento.

Nas FIGURAS 4.16 e 4.17 estão representadas as taxas de crescimento dos pites individuais durante a curva de polarização para a solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ nas temperaturas de 25° e 45°C. A taxa de crescimento foi calculada de forma bastante simplificada, considerando um número expressivo de pites, como sendo a área final de um pite dividido pelo intervalo de tempo necessário para o seu crescimento. Para os maiores pites, como será apresentado em seguida, fizemos um cálculo da taxa de crescimento mais preciso, levando em consideração os valores intermediários das áreas dos pites.

FIGURA 4.16 - Taxas de crescimento calculadas a partir das imagens *in situ* da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para a temperatura de 25°C.

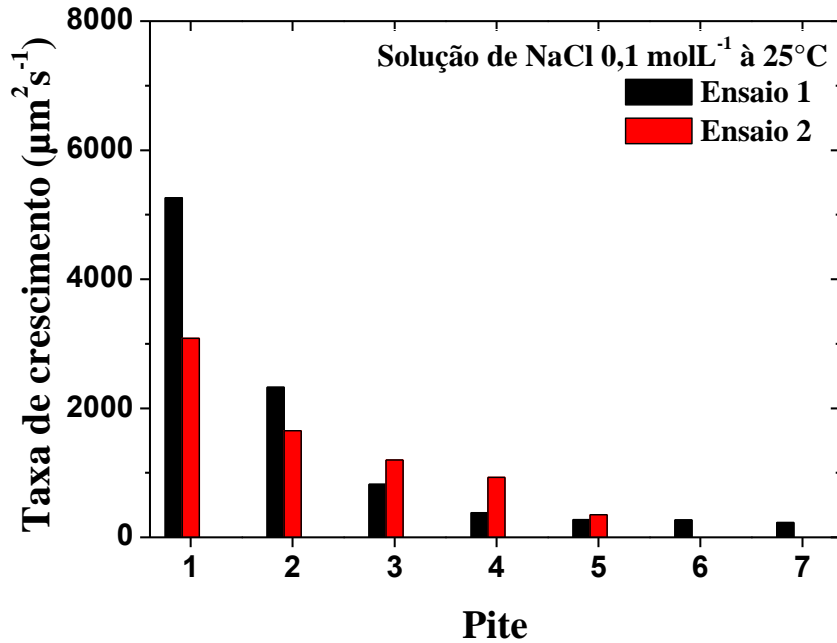
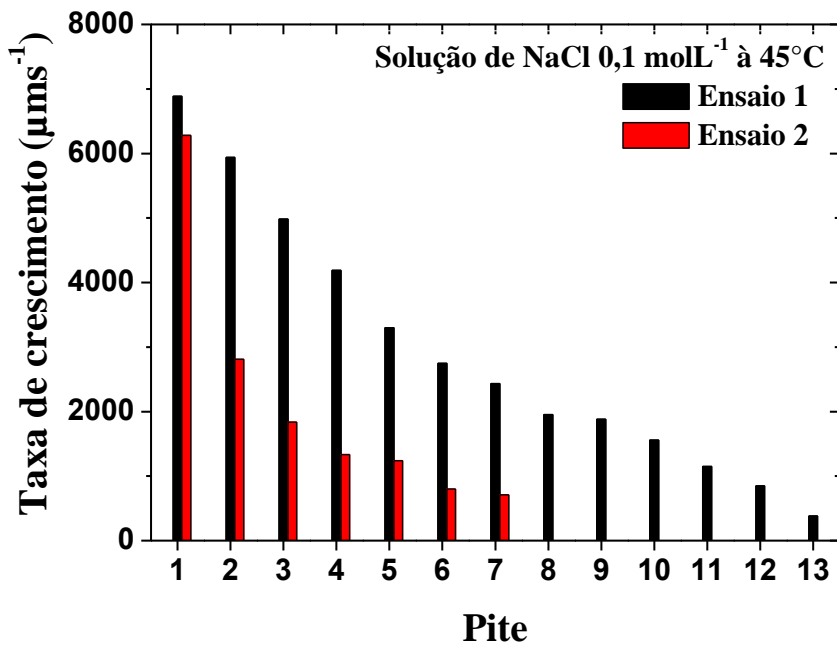


FIGURA 4.17 – Taxas de crescimento calculadas a partir das imagens *in situ* da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para a temperatura de 45°C.



Podemos observar que a quantidade de pites individual foi maior para a temperatura de 45°C, FIGURA 4.17. Também nota-se que a taxa de crescimento é bastante elevada para a maior temperatura, sendo que na temperatura de 25°C menos da metade das taxas dos pites aferidos estavam acima de 1000 $\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ em contraste com 45°C, que foram 16 dos 20 pites registrados. A maior taxa de crescimento foi no ensaio 1 na solução de 0,1 mol L⁻¹ a 45°C com 6800 $\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Nas FIGURAS 4.18 e 4.19 estão representadas as taxas de crescimento dos pites individuais durante a curva de polarização para a solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹ nas temperaturas de 25° e 45°C.

FIGURA 4.18 - Taxas de crescimento calculadas a partir das imagens *in situ* da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹ para a temperatura de 25°C.

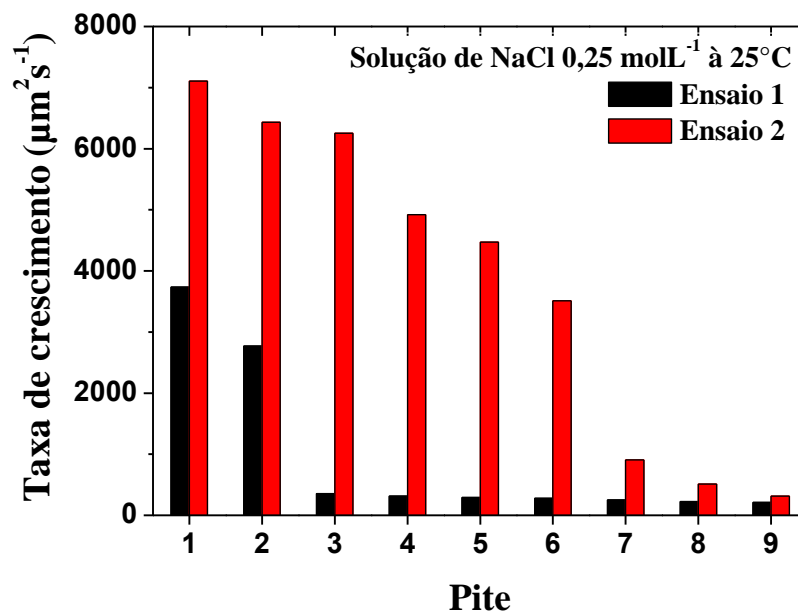
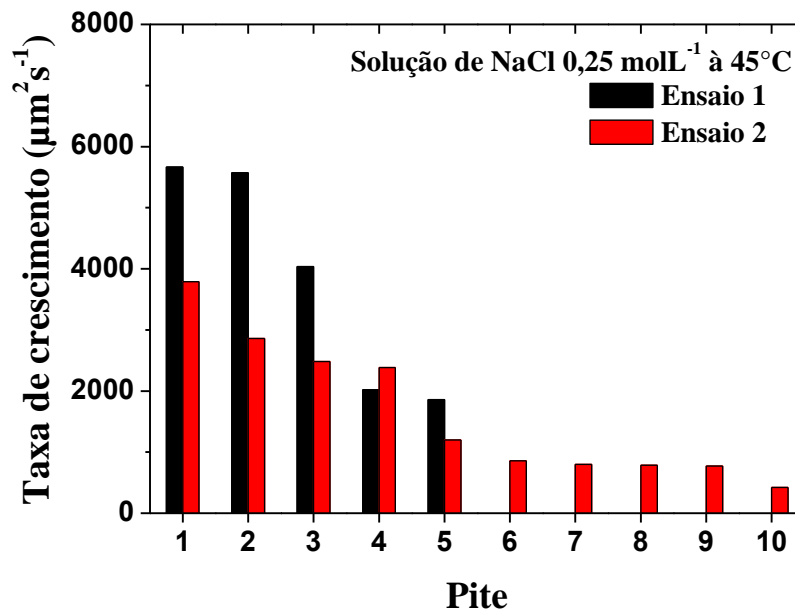


FIGURA 4.19 - Taxas de crescimento calculadas a partir das imagens *in situ* da curva de polarização do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹ para a temperatura de 45°C.



Na solução de NaCl 0,25 mol L⁻¹, houve uma menor quantidade de pites individuais em relação à concentração de 0,1 mol L⁻¹. Outra diferença identificada foi que as maiores taxas de crescimento dos pites foram observadas na temperatura de 25°C em vez de 45°C, considerando a taxa de crescimento dos 3 pites que crescem mais rapidamente (maiores do que 5600 µm² s⁻¹, FIGURA 4.18). O número de pites individuais foram próximos para as duas temperaturas a 0,25 mol L⁻¹ de NaCl, nos dois casos, sendo que a taxa de crescimento era da ordem de 1000 µm² s⁻¹. Não foi possível fazer o cálculo dos efeitos neste caso devido a grande dispersão de dados e por eles possuírem taxas distintas.

Para analisar com um pouco mais de profundidade estes dados, nas FIGURAS 4.20 a 4.23 estão apresentadas as taxas de crescimento instantâneas para o pite individual que cresce mais rapidamente em todas as condições de contorno estudadas. Neste caso, não está registrado o tempo, t , mas sim o intervalo de tempo a partir do qual é observado o crescimento do pite, Δt .

É importante frisar que foi considerado como tempo igual a zero aquele instante onde o pite aparece na superfície do metal.

FIGURA 4.20 – Perfil do crescimento da área do pite pelo intervalo de tempo de aparecimento dos pites com a maior taxa de crescimento de cada ensaio na solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em 25°C .

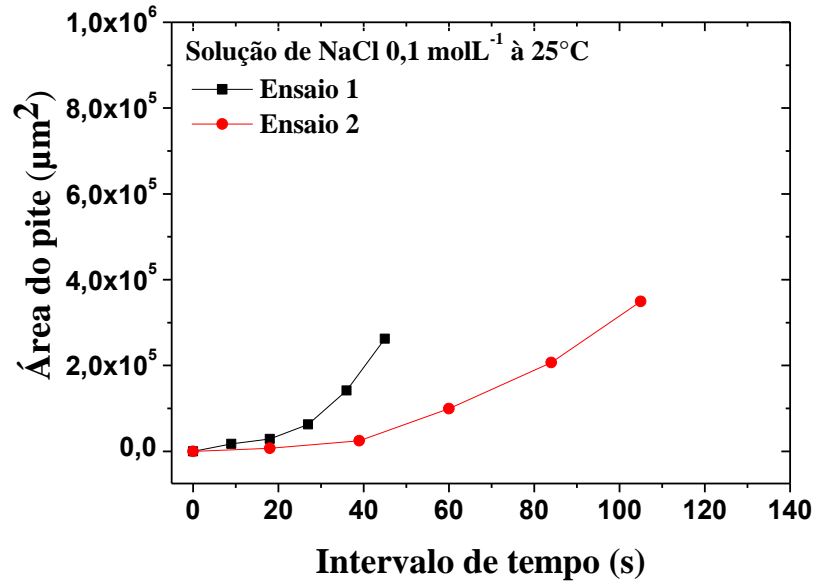
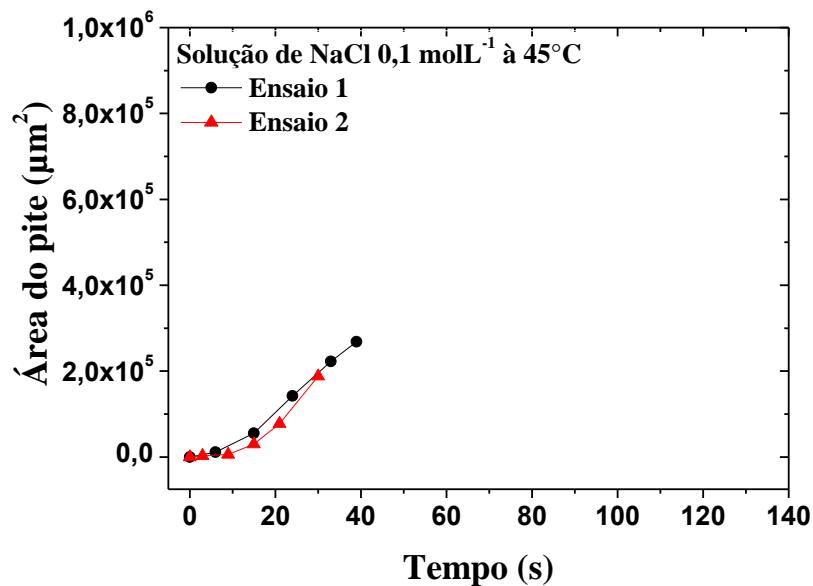


FIGURA 4.21 – Perfil do crescimento da área do pite pelo intervalo de tempo de aparecimento dos pites com a maior taxa de crescimento de cada ensaio na solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em 45°C .



Uma primeira observação importante é que, aparentemente, existe um tempo de indução para o crescimento antes do crescimento acelerado do pite. Além disso, embora este tempo de indução varie em algumas condições de contorno, as taxas de crescimento são razoavelmente reproduzíveis.

FIGURA 4.22 – Perfil do crescimento da área pelo tempo dos pites com a maior taxa de crescimento de cada ensaio na solução de NaCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ em 25°C .

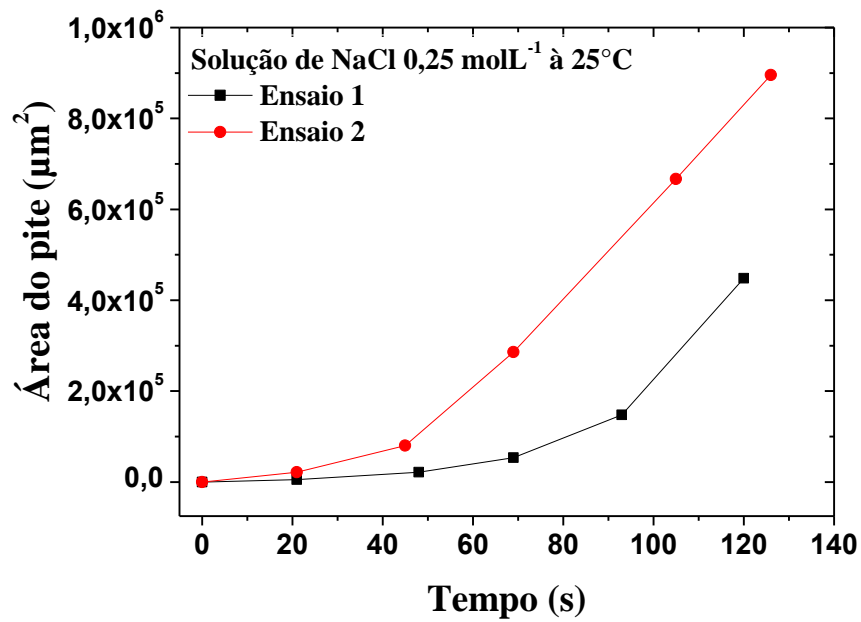
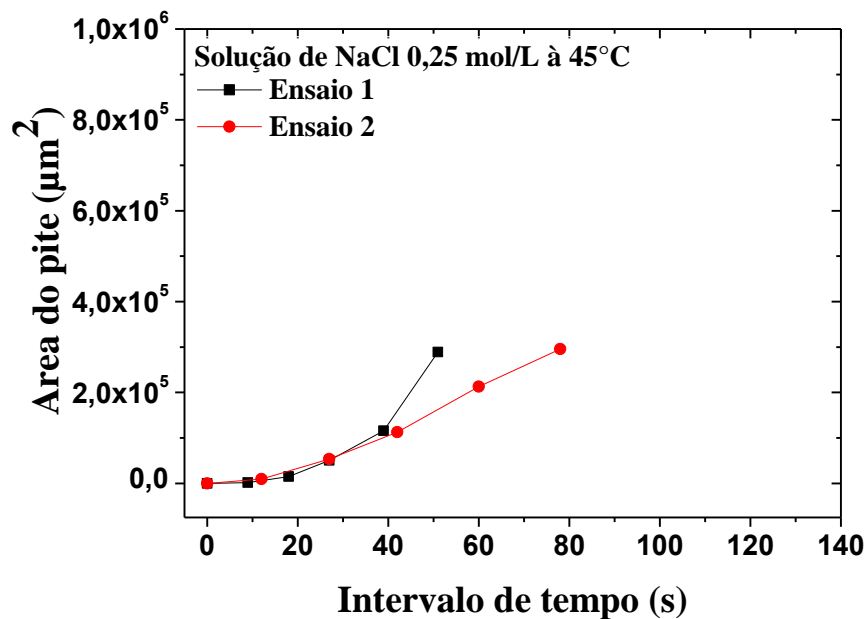


FIGURA 4.23 - Perfil do crescimento da área pelo tempo dos pites com a maior taxa de crescimento de cada ensaio na solução de NaCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ em 45°C .



Observa-se que os perfis de crescimento da área pelo intervalo de tempo na solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ foram semelhantes aos da solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com o crescimento da área após 20% do tempo total e na diferença de variação da área total pelo tempo entre as temperaturas. Correlacionando com as taxas de crescimento nas Figuras anteriores, pode-se propor que estes valores e os altos valores das taxas determinadas dos pites individuais analisados estão associados.

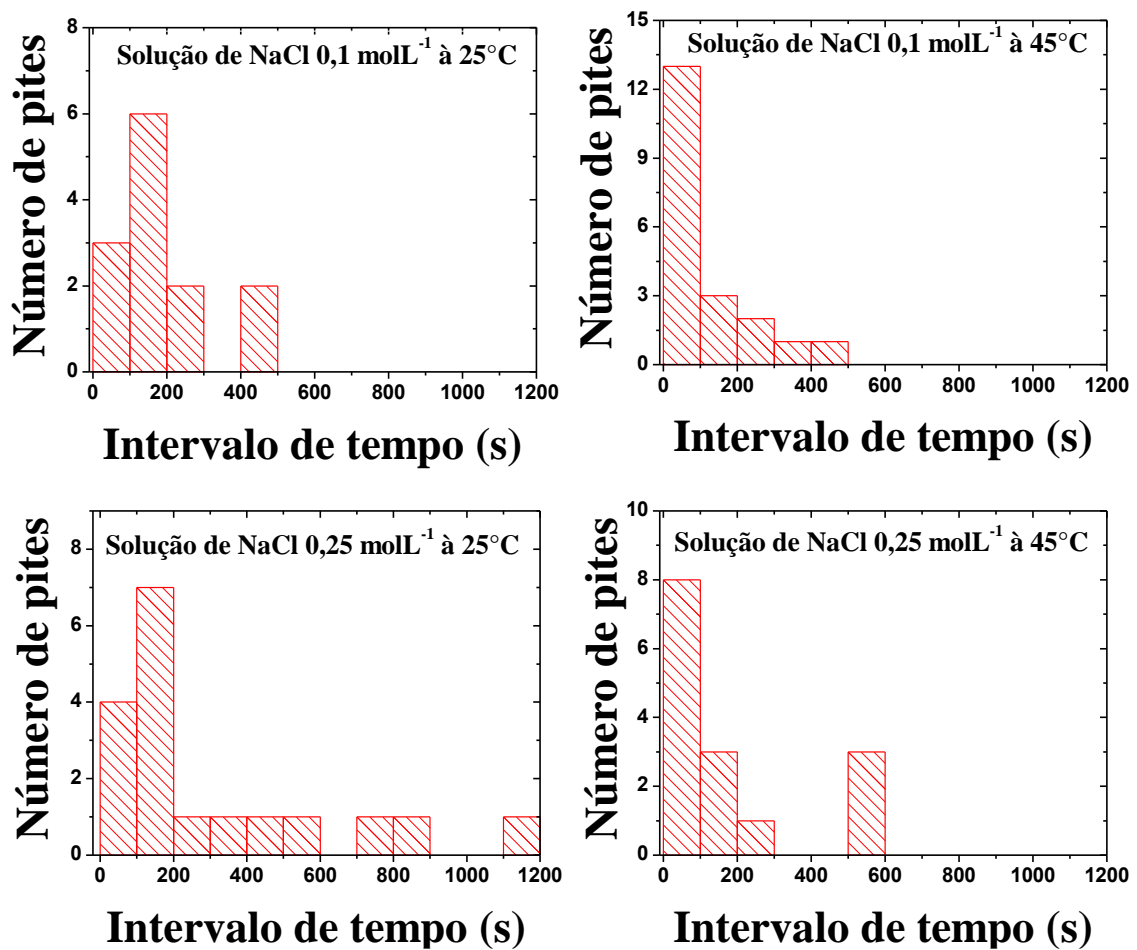
A TABELA 4.6 apresenta os cálculos dos efeitos principais e dos efeitos cruzados para os dados de taxa de crescimento apresentados nas FIGURAS 4.20 a 4.23. Como pode ser visto, considerando a margem de erro dos experimentos, nenhum efeito foi significativo.

TABELA 4.6 - Estimativa dos efeitos sobre as respostas da fração corroída das imagens.

	Efeitos	Erros
Média	$8972 \pm$	1035
Concentração	$-670,9 \pm$	2070
Temperatura	$69,46 \pm$	2070
Conc. x Temp.	$-2572 \pm$	2070

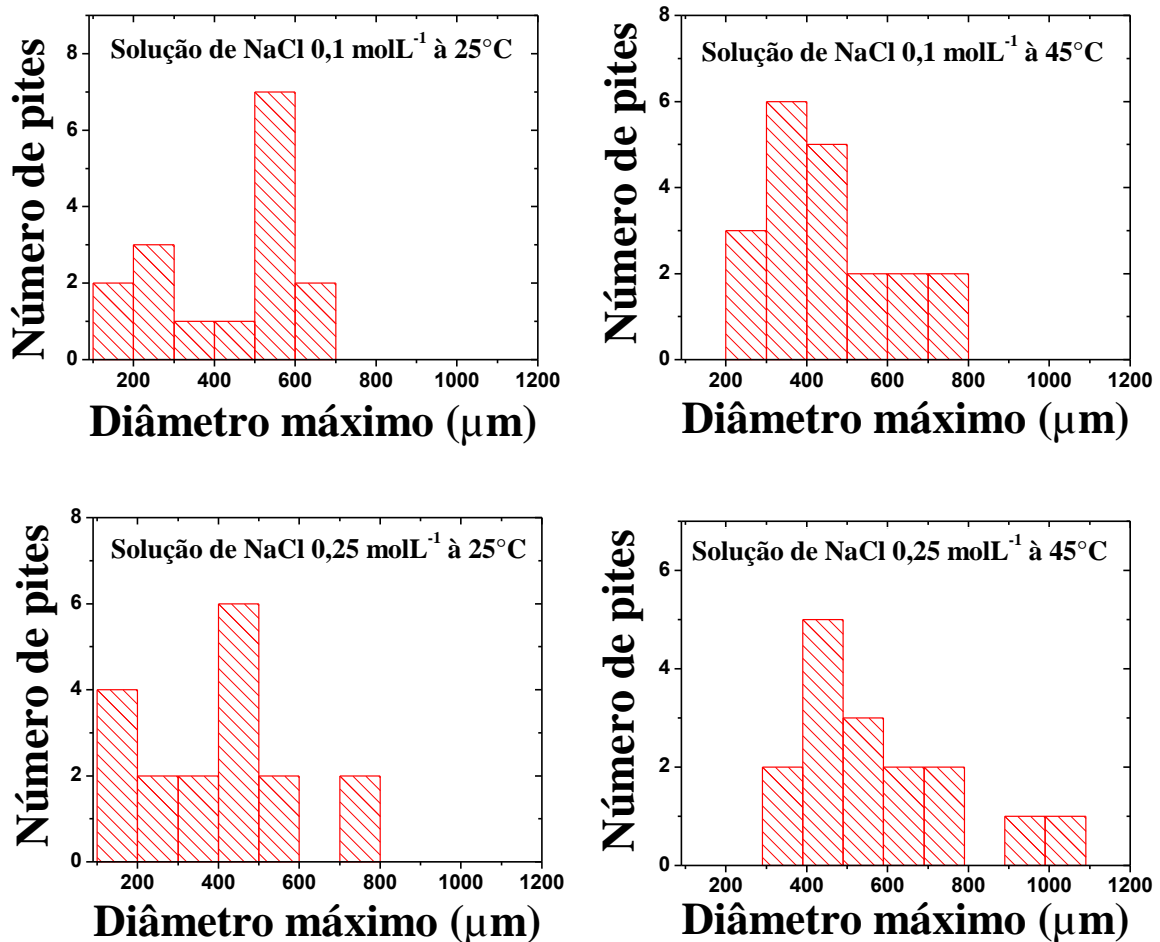
Outro parâmetro que pode ser analisado é o número de pites antes do coalescimento dos mesmos. Novamente, é chamado de tempo igual a zero, aquele em que o pite aparece. Os histogramas dos números de pites estão em função do intervalo de tempo, Δt . Na FIGURA 4.24 é apresentado, portanto, o número de pites que aparecem, a partir do tempo igual a zero, até a seu diâmetro de pite máximo obtidos nas condições de trabalho para o aço carbono AISI 1020.

FIGURA 4.24 - Histogramas do tempo de crescimento máximo dos pites nas condições de trabalho para o aço carbono AISI 1020.



Em primeiro lugar, nota-se que o Δt onde aparece os pites, muda de experimento para experimento e este é menor, isto é, intervalo de tempo mais curto, para a condição de contorno mais branda em qualquer temperatura. É importante frisar que o que está sendo analisado é a duração do pite. Desta forma, o seu tamanho máximo, que está apresentado na FIGURA 4.25, como seria de se esperar, tem um comportamento diferente. Naquela Figura, pode-se observar que o tamanho máximo ocorre naqueles casos onde as condições de corrosão são mais agressivas. Embora esta seja uma análise qualitativa e preliminar, poderia-se propor, então, que o processo de crescimento dos pites antes do coalescimento, ocorre de forma mais intensa em condições de contorno mais agressivas.

FIGURA 4.25 - Histogramas do diâmetro máximo dos pites nas condições de trabalho para o aço carbono AISI 1020.



Além disso, como pode ser observado, a frequência do diâmetro máximo dos pites individuais se concentra entre 200 a 600 µm, sendo equivalente a 70% dos pites observados.

Embora, sob condições aqui estudadas, muitas das análises puderam ser feitas em um nível quantitativo, ainda é muito difícil fazer a correlação desta grande quantidade de informação agora disponível com outros dados da literatura. A maior quantidade de informação e, portanto, a necessidade de coerência na sua análise ainda precisará de muitos outros estudos para se consolidar. Especificamente sobre aquelas condições aqui estudadas, um margem de erro experimental, devido à existência de muitos pites ativos e esmo a formação de “trem de pites”, dificultou ainda mais a análise dos dados.

O fenômeno de “trem de pites” ou colônia de pites ocorreu em todos os ensaios e iniciava-se após o pite chegar ao seu diâmetro máximo. Este fenômeno apresentou características comuns como uma rápida expansão no seu diâmetro coalescendo inúmeros pites pequenos ao seu redor. Conseqüentemente surgiram inúmeras regiões catódicas (zonas amareladas) e anódicas (zonas escuras) ao longo do seu crescimento, colaborando na intensidade do processo de corrosão na superfície do aço carbono, como podemos ver nas sequências de imagens apresentadas nas FIGURAS 4.26 e 4.27.

Foi possível observar o comportamento diferenciado na colônia de pites entre a mudança de temperatura. O aumento na quantidade de pequenos pites dentro deste fenômeno foi mais acentuado na temperatura de 25°C e o surgimento da “nuvem” do produto de corrosão na superfície do aço. Para a temperatura de 45°C, revelou placas entre os pites inicialmente, logo após a corrosão ocorreu e a “nuvem” do produto gerado porém não foi intensa.

O “trem de pites” já foi reportado na literatura como sendo um segundo processo de corrosão após o início da corrosão por pites. Alguns trabalhos classificam o segundo processo de corrosão como corrosão generalizada^{17,73}. Em outro estudo, este fenômeno é a evolução da corrosão por pites para corrosão sob tensão⁸⁰.

FIGURA 4.26 - Etapas de comportamento do pite na sequencia de imagens no ensaio 3 em solução de NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ à 25°C : (A) diâmetro máximo; (B) 4 pites coalescendo; (C) início do “trem de pites”; e (D-E) aumento do “trem de pites”.

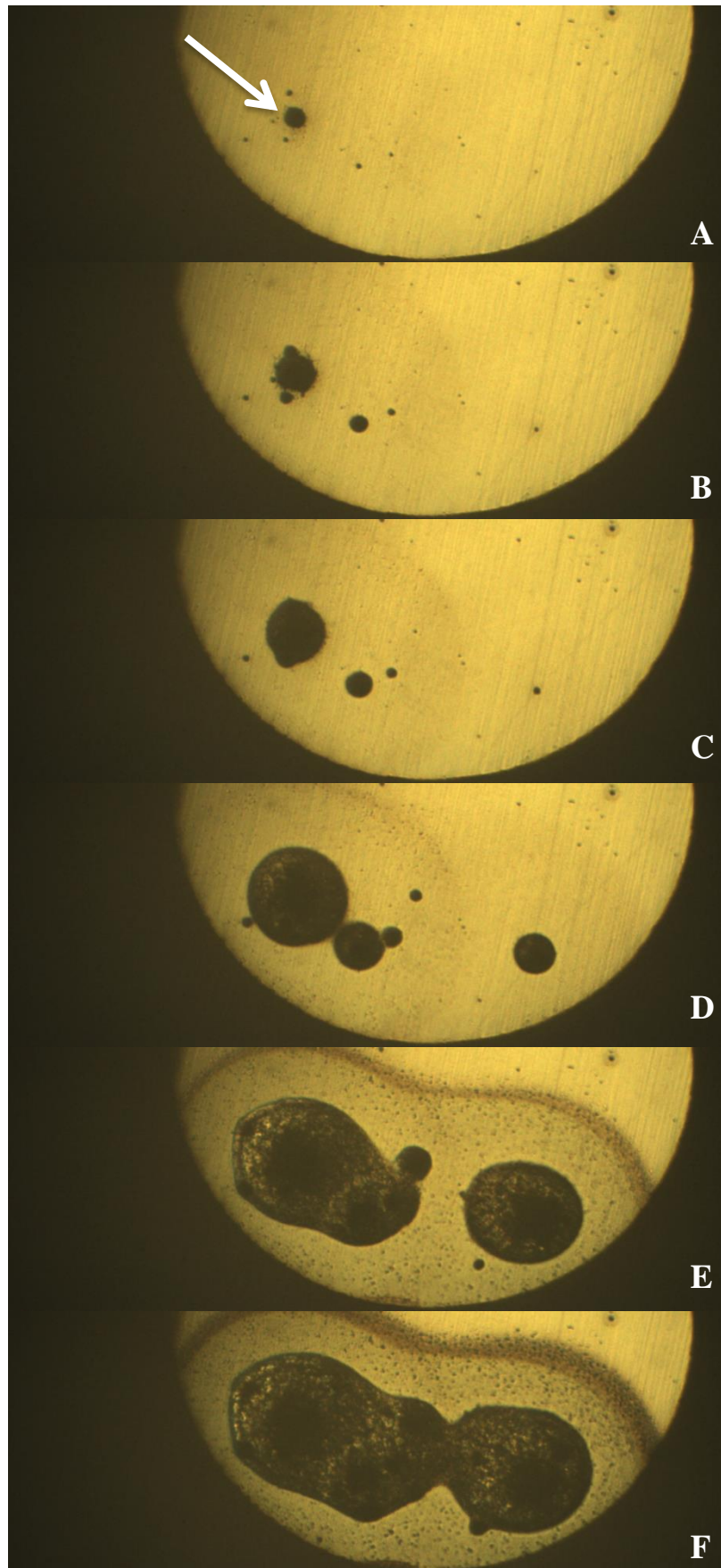
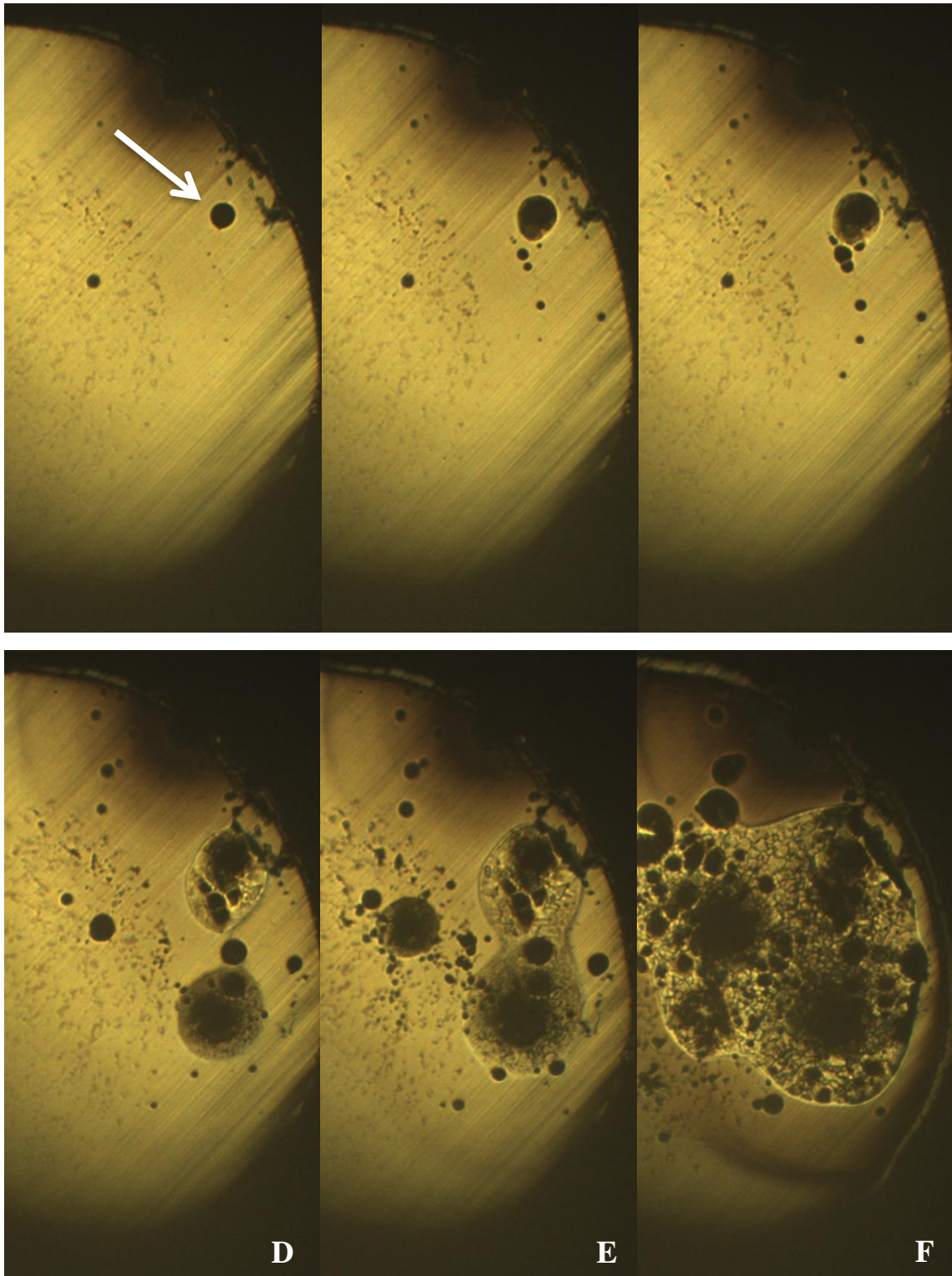
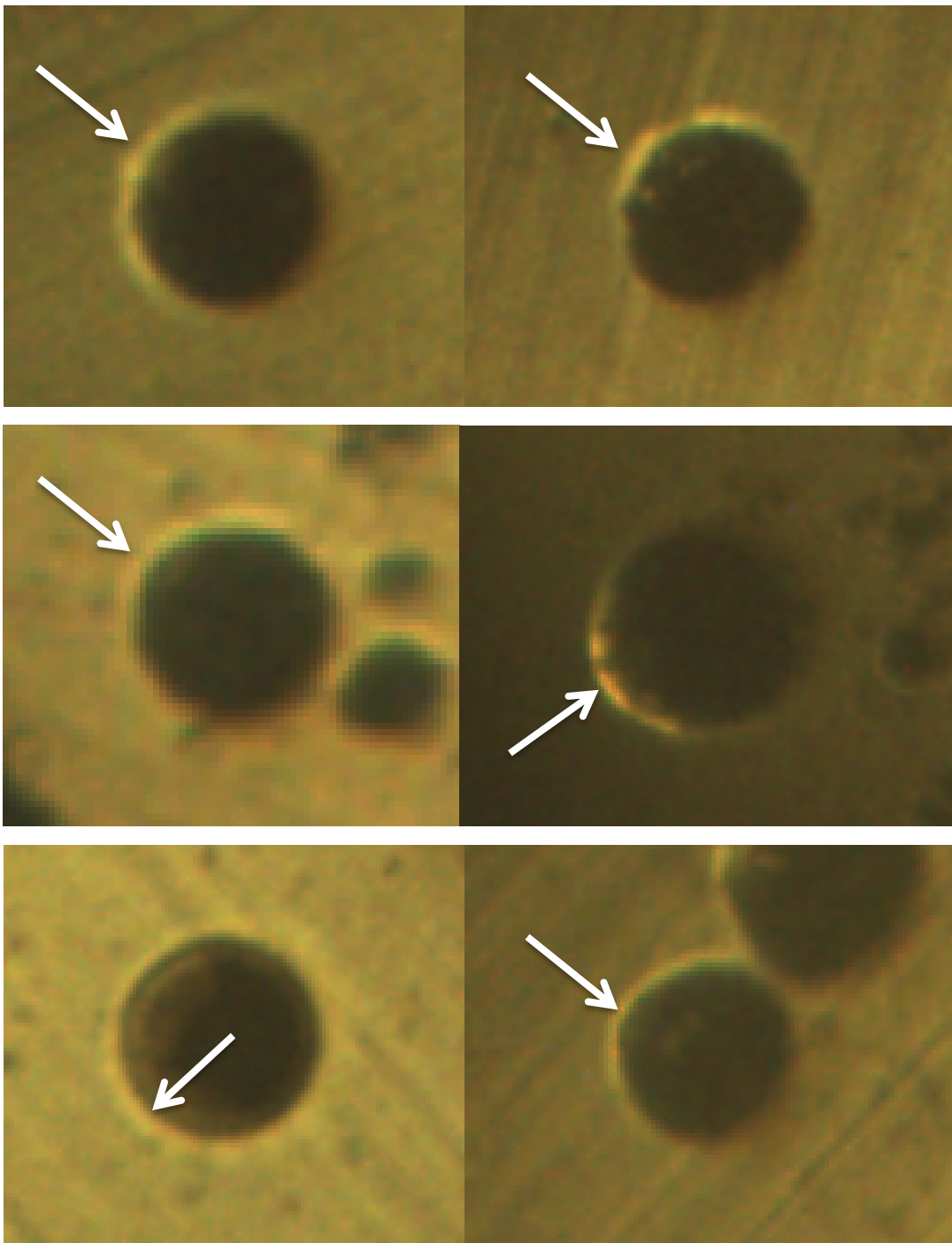


FIGURA 4.27 - Etapas de comportamento do pite na sequencia de imagens no ensaio 3 em solução de NaCl 0,10 mol L⁻¹ à 45°C: (A) diâmetro máximo; (B) início do “trem de pites”; (C) pites coalescendo com o “trem de pites”; e (D-F) aumento do “trem de pites”.



Após uma análise minuciosa por conta do “trem de pites”, foi também observado ao redor de alguns pites o surgimento do halo catódico, FIGURA 4.28. Essa aparição foi relatada no trabalho de Zimer *et. al.*⁷² em solução de H₂S com cloreto.

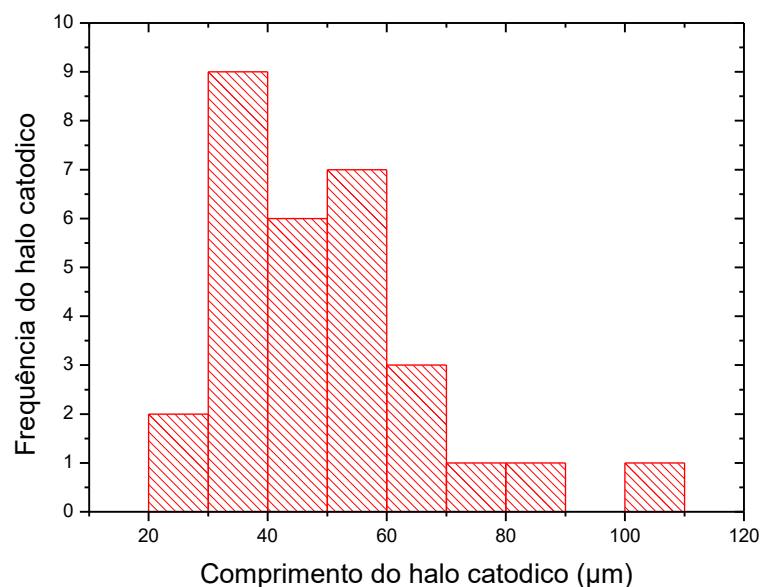
FIGURA 4.28 - Micrografias dos pites com o halo catódico presente em solução de NaCl (A-B) 0,1 mol L⁻¹ à 25°C, (C-D) 0,1 mol L⁻¹ à 45°C e (E-F) 0,25 mol L⁻¹ à 45°C.



O halo catódico colaborava para o crescimento do pite, este permitia uma diferença de potencial local, acelerando o processo de corrosão e além de colaborar para o fenômeno de “trem de pites”. A causa do surgimento do halo catódico não foi identificado durante estes estudos, assim tendo a necessidade de outros trabalhos para identificar o que a produzia.

Durante o tratamento de imagens de corrosão contabilizamos a frequência do surgimento do halo catódico e determinamos a sua espessura. Na FIGURA 4.29, estão apresentados os resultados na forma de histograma, a frequência do halo catódico e o seu comprimento nos pites obtidos nas condições de trabalho para o aço carbono AISI 1020. O comprimento do halo catódico aferidos concentrou entre 30 a 60 μm , sendo equivalente a 73% do total.

FIGURA 4.29 - Histograma do comprimento do halo catodico nas condições de trabalho para o aço carbono AISI 1020.



CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 - CONCLUSÕES

Através das imagens ópticas obtidas nos ensaios de potencial de circuito aberto e nas curvas de polarização foi possível observar o comportamento e características do processo de corrosão no aço carbono AISI 1020 sob um novo ponto de vista.

Por meio destas foi possível obter inúmeras informações precisas como o potencial de corrosão, o qual foi reproduzível com os determinados através das curvas de polarização, dentro do erro aceitável nos estudos de corrosão, ± 20 mV. O potencial tornou-se mais negativo à medida que a concentração e a temperatura foram aumentadas durante os ensaios, revelando uma influência direta desses dois fatores no processo de corrosão do aço carbono.

O “trem de pites” foi um fenômeno observado com as séries temporais de imagens durante o processo de corrosão e, até o momento, não havia sido analisado desta maneira na literatura.

Antes de identificar o início deste fenômeno e/ou do coalescimento dos pites foram retiradas inúmeras características dos pites individuais. Houve aumento significativo na quantidade de pites individuais na temperatura de 45°C após os 7000 s de polarização, ocorrendo logo em seguida uma queda brusca na sua quantidade devido ao coalescimento dos inúmeros pites. Conseqüentemente, a fração corroída aumentou gradativamente ao longo do experimento, ocasionando uma imensa área corroída para a temperatura mais elevada.

Este trabalho foi capaz de acrescentar para o estudo de reações de corrosão *in situ* uma melhor compreensão ou novas interpretações na evolução do processo de corrosão utilizando o tratamento de imagens em conjunto com ferramentas estáticas.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Site da IUPAC Gold Book: <http://goldbook.iupac.org/C01351.html> (Acessado em 09/07/2016).
2. Site da EFC: <http://efcweb.org/Definition+of+Corrosion.html> (Acessado em 09/07/2016).
3. RAMANATHAN, L. V. Corrosão e seu Controle, São Paulo, Hemus, 1990.
4. GENTIL, V. Corrosão. 6ª ed. [Reimpr.] Rio de Janeiro, Ed. LTC, 2012.
5. Site da WCO: <http://corrosion.org/> (Acessado em 09/07/2016).
6. Site da KNOEMA: <https://pt.knoema.com/nwnfkne/world-gdp-ranking-2015-data-and-charts> (Acessado em 09/07/2016).
7. ASM COMIMITEE. Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. vol. 13A. ASM Handbook, 2003.
8. PEREZ, N. Electrochemistry and Corrosion Science. Kluwer Academic publishers, 2004.
9. SHREIR, L. L. Corrosion of Metals and Alloys. Vol. I. New York, Wiley-Interscience, 1978.
10. SHREIR, L. L. Corrosion Control. Vol. II. New York, Wiley-Interscience, 1978.
11. ROBERGUE, P. R. Handbook of Corrosion Engineering. 1ª Ed. McGraw-Hill Professional, 1999.
12. STEWART, J. & WILLIAMS, D. E. “The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless-steel on the role and importance of sulfide inclusions”. Corros. Sci., **37**: 457-474, 1992.
13. KIESSLING, R. “Non-metallic inclusions in steel (Part III: The origins and behavior of inclusions and their influence on the properties of steel)”. The Iron and Steel Institute, London, 1968.

14. POPA, M. V. “Steel corrosion in hydrogen sulfide-saturated water”. *Revista de Chimie*, **43**: 420-423, 1992.
15. Site da Scientia: <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/corrosao/corrosao-por-pites/> (Acessado em 20/07/2016).
16. NORMAS: NACE RP-07-75-2005 Preparation, Installation, Analyses, and Interpretation of Corrosion in Oilfield Operation, p. 15, 2005.
17. ZIMER, A. M. Estudo Da Corrosão Do Aço Carbono Em Meio De Sulfeto. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2009, Tese de doutorado.
18. ALVINO, A. E. I. Avaliação Dos Riscos Em Dutovias Para A Transmissão De Petróleo E/Ou Gás Mediante O Modelo Muhlbauer. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PUC-Rio, 2003. Dissertação de mestrado.
19. Site da PETROBRÁS: <http://www.petrobras.com.br/pt/> (Acessado em 09/07/2016)
20. SCULLI, J. C. *Fundamentals of Corrosion*, 2^a Ed, Oxford, Pergamon Press, 1974.
21. FONTANA, M., *Corrosion Engineering*. New York, Ed. MacGraw-Hill, 1987.
22. KELLY, E. J. “The active iron electrode, I. iron dissolution and hydrogen evolution reactions in acidic sulfate solutions”. *J. Electrochem. Soc.*, 112 (2): 124-131, 1965.
23. BOCKRIS, J. O’M.; DRAZIC, D. & DESPIC, R. “A. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron”. *Electrochim. Acta*, 4 (2-4): 325-361, 1961.
24. BOCKRIS, J. O’M. & DRAZIC, D. “The kinetics of deposition and dissolution of iron: Effect of alloying impurities”. *Electrochim. Acta*, 7 (3): 293-313, 1962.

25. HILBERT, F.; MIYOSHI, Y.; EICKORN, G. & LORENZ, W. J. "Correlations between the kinetics of electrolytic dissolution and deposition of iron I. The anodic dissolution of iron". J. Electrochem. Soc., vol. 118 (12): 1919-1926, 1971.
26. HILBERT, F.; MIYOSHI, Y.; EICKORN, G. & LORENZ, W. J. "Correlations between the kinetics of electrolytic dissolution and deposition of iron II. The cathodic deposition of iron". J. Electrochem. Soc., 118 (12): 1927-1935, 1971.
27. EPELBOIN, I. & KEDDAM, M. "Kinetics of formation of primary and secondary passivity in sulphuric aqueous media". Electrochim. Acta, 17 (2): 177-186, 1972.
28. EPELBOIN, I.; GABRIELLI, C.; KEDDAM, M. & TAKENOUTI, H. "A model of the anodic behaviour of iron in sulphuric acid medium". Electrochim. Acta, 20 (11): 913-916, 1975.
29. HARRISON, J. A. & LORENZ, W. J. "A comment on the transient dissolution of pure iron in acid solutions". Electrochim. Acta, 22 (2): 205-207, 1977.
30. BESSONE, J.; KARAKAYA, L.; LORBEER, P. & LORENZ, W. J. "The kinetics of iron dissolution and passivation". Electrochim. Acta, 22 (10): 1147-1154, 1977.
31. LORBEER, P. & LORENZ, W. J. "The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen". Electrochim. Acta, 25 (4): 375-381, 1980.
32. COTTRELL, A. H.; BOTAS, J. P. & FORTES, M. A. Introdução à Metalurgia. 3ª Ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1975.
33. CÚSTODIO, J. V. Viabilidade Do Emprego Do Benzotriazol (BTAH) E Do Cloreto De Dodecilamônio (DAC) Como Inibidores De Corrosão Para O Aço-Carbono Em Processos De Hidrojateamento E Na Composição De

- Tintas À Base D'água. São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Química – USP, 2006, Dissertação de mestrado.
34. SOUZA, S. A. Composição Química dos Aços. São Paulo. Edgard Blücher Ltda, 1989.
 35. TELLES, P. C. S. Tubulações Industriais: Materiais, Projeto e desenho. 10ª Ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2003.
 36. ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA, H. J. & MACIEL, A. M. “Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão do aço carbono”. Quím. Nova, 30 (5): 1128-1132, 2007.
 37. PERES, N. Electrochemistry and Corrosion Science. Boston. Kluwer Academic Publishers, 2004.
 38. MENNUCCI, M. M. Avaliação Da Potencibilidade De Aditivos Como Inibidores De Corrosão Do Aço Carbono CA-50 Usado Como Armadura De Estruturas De Concreto. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006, Dissertação de mestrado.
 39. CHENG, Y. F.; WILMOTT, M. & LUO, J. L. “The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise”. Appl. Surf. Sci., **152**: 161-168, 1999.
 40. CÁCERES, L.; HERRERA, L. & VARGAS, T. “Corrosion kinetics studies of AISI 1020 carbon steel from dissolved oxygen consumption measurements in aqueous sodium chloride solutions”. Corrosion, 63 (8): 722-730, 2007.
 41. SFAIRA, M.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H.; FICQUELMONT-LOIZOS, M. M.; BACHIR, A. B. & KHALAKHIL, M. “Corrosion of mild steel in low conductive media simulating natural waters”. J. Appl. Electrochem., **31**: 537-546, 2001.

42. STAROSVETSKY, D.; ARMON, R.; YAHALOM, J. & STAROSVETSKY, J. "Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria". *Int. Biodeterior. Biodegradation*, **47**: 79-87, 2001.
43. FANG, H.; BROWN, B. & NESIC, S. "Effects of sodium chloride concentration on mild steel corrosion In slightly sour environments". *Corrosion*, 67 (1): 015001-1-015001-12, 2011.
44. TANG, J.; SHAO, Y.; CUO, J.; ZHANG, T.; MENG, G. & WANG, F. "The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90°C". *Corros. Sci.*, **52**: 2050-2058, 2010.
45. TANG, J.; SHAO, Y.; CUO, J.; ZHANG, T.; MENG, G. & WANG, F. "Corrosion behaviour of carbon steel in different concentration of HCl solutions containing H₂S at 90°C". *Corros. Sci.*, **53**: 1715-1723, 2011.
46. DIOGENES, A.; PONTE, H.; PONTE, M. J. J. S. & KLOK, S. "A técnica de ruído eletroquímico aplicada no estudo do comportamento eletroquímico do aço-carbono AISI 1020 em meio de hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃) saturado com dióxido de carbono (CO₂)". *Corrosão e Protecção de Materiais*, 33 (1-2): 12-17, 2014.
47. ATMANI, F.; LAHEM, D.; POELMON, M.; BUESS-HERMAN, C. & OLIVER, M-G. "Mild Steel corrosion in chloride environment: effect of surface preparation and influence of inorganic inhibitors". *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 48 (1): 9 – 18, 2013.
48. WANG, X. T. & HOU, B. R. "Effect of sulphide pollutants on mild steel corrosion in 3,5% NaCl solutions". *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 45 (1): 57-60, 2010.
49. AHMAD, Z. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. 1° Ed. Butterworth-Heinemann, 2006.
50. BARD, J. A. & FAULKNER, I. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Canadá, John Wiley & Sons, 1980.

51. TICIANELI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica*. São Paulo, 2^o Ed, Edusp, 2013.
52. BRETT, A. M. O. & BRETT, C. M. A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. Nova York, Oxford University Press, 1996.
53. STERN, M. “The electrochemical behavior, including hydrogen over-voltage, of iron in acid environments”. *J. Electrochem. Soc.*, 102 (11): 609-616, 1955.
54. STERN, M. & GEARY, A. L. “Electrochemical Polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves”. *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1): 56-63, 1957.
55. KAUCZOR, E. *Processos de Trabalho na Metalografia*. 1^a Ed. São Paulo, Poligono, 1972.
56. FAZANO, C. A. T. V. *A Pratica Metalográfica*. 3^a Ed. São Paulo, Hemus, 1980.
57. BRIX, A.; SENOUSSE, R.; COUTERON, P. & CHADEUF, J. “Assessing goodness of fit of spatially inhomogeneous Poisson processes”. *Biometrika Trust*, 88 (2): 487-497, 2001.
58. SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S. & ELICEIRI, K. W. “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis”. *Nat. Methods*, 9 (7): 671-675, 2012.
59. OLIVEIRA, J. C.; CAVALEIRO, A. & BRETT, C. M. A. “Influence of sputtering conditions on corrosion of sputtered W-Ti-N thin film hard coatings: salt spray tests and image analysis”. *Corros. Sci.*, **42**: 1881-1895, 2000.
60. JOURNAUX, S.; GUILLAUMIN, C.; PAINDAVOINE, P. G. M. & THAUVIN, G. “Image analysis of corrosion pit damage”. *Opt. Eng.*, 38 (8): 1312-1318, 1999.
61. LAROCHE, S. & FORGET, C. “Grain sizing of anodized aluminum by color image analysis”. *Mater. Charact.*, **36**: 203-211, 1996.

62. LEWIS, A. C.; BINGERT, J. F.; ROWENHORST, D. J.; GUPTA, A.; GELMACHER, A. B. & SAPNOS, G. “Two-and three-dimensional microstructural characterization of a super-austenitics stainless steel”. *Mater. Sci. Eng. A*, **418**: 11-18, 2006.
63. PUNCKT, C.; BÖLSCHER, M.; ROTERMUND, H. H.; MIKHAILOV, A. S.; ORGAN, L.; BUDIANSKY, N.; SCULLY, J. R. & HUDSON, J. L. “Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon”. *Science*, **305**: 1133-1136, 2004.
64. LÓPEZ DE LA CRUZ, J. & GUTIÉRREZ, M. A. “Spatial statistics of pitting corrosion patterning: Quadrat counts and the non-homogeneous Poisson process”. *Corros. Sci.*, **50**: 1441-1448, 2008.
65. LÓPEZ DE LA CRUZ, J.; LINDELAUF, R. H. A.; KOENE, L. & GUTIÉRREZ, M. A. “Stochastic approach to the spatial analysis of pitting corrosion and pit interaction”. *Electrochem. Commun.*, **9**: 325-330, 2007.
66. XU, S. & WENG, Y. “A new approach to estimate fractal dimensions of corrosion images”. *Pattern Recognit. Lett.*, **27**: 1942-1947, 2006.
67. CHOI, K. Y. & KIM, S. S. “Morphological analysis and classification of types of surface corrosion damage by digital image processing”. *Corros. Sci.*, **47**: 1-15, 2005.
68. 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**: 4415-4442, 2007.
69. ZIMER, A. M.; RIOS, E. C.; MENDES, P. 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**: 3193-3201, 2011.

70. ZIMER, A. M.; RIOS, E. C.; MASCARO, L. H. & PEREIRA, E. C. “Temporal series micrographs coupled with polarization curves to study pit formation under anodic polarization”. *Electrochem. Commun.*, **13**: 1484-1487, 2011.
71. ZIMER, A. M.; DE 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**: 143-149, 2014.
72. ZIMER, A. M.; DE 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**: 27-34, 2013.
73. RIOS, C. R.; ZIMER, A. M.; PEREIRA, E. C. & MASCARO, L. H. “Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy”. *Electrochim. Acta*, **124**: 211-217, 2014.
74. MACHADO, I. F. “Technological advances in steels heat treatment”. *J. Mater. Process. Technol.*, **172**: 169-173, 2006.
75. FREITAS, R. G.; OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; BULHÕES, L. O. S. & PEREIRA, E. C. “Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method”. *Mater. Lett.*, 60 (15): 1906-1910, 2006.
76. Site do Conselho Regional de Química – IV Região: http://www.crq4.org.br/informativomat_235/ (Acessado em 27/07/16).
77. BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS, A. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P. & LIMA, E. C. “Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente”. *Quim. Nova*, 30 (3): 548-553, 2007.

78. NEVES, C. F. C. & SCHVARTZMAN, M. M. A. M. “Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases”. *Quim. Nova*, 25 (2): 327-329, 2002.
79. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. 2^a Ed. Campinas-SP, Editora da UNICAMP, 1996.
80. CHEN, W.; WANG, S. H.; CHU, R.; KING, F.; JACK, T. R. & FESSLER, R. R. “Effect of precyclic loading on stress-corrosion-cracking initiation in an X-65 pipeline steel exposed to near-neutral pH soil environment”. *Metall. Mater. Trans. A*, **34A**: 2601-2608, 2003.
81. DAVYDOV, A. D. “Analysis of pitting corrosion”. *Russian Journal of Electrochemistry*, 44 (7): 835-839, 2008.