

9. Corrosão seletiva e localizada

A corrosão localizada é a principal causa de falhas por corrosão em sistemas de engenharia. É o tipo de corrosão mais difícil de prevenir, pois depende de vários fatores relacionados ao material e às suas condições de serviço. Dois fatores críticos que influem na iniciação da corrosão localizada são as heterogeneidades preexistentes no material/meio e as heterogeneidades criadas pelas reações eletroquímicas. Entende-se por heterogeneidades do material as não uniformidades físicas, químicas, metalúrgicas e mecânicas existentes nos materiais tais como rugosidade de superfície, defeitos estruturais, principalmente contornos de grãos, impurezas, microsegregações, inclusões, fases diferentes e tensões residuais. As heterogeneidades do meio são as heterogeneidades físico-químicas preexistentes no meio e as heterogeneidades criadas pelas reações eletroquímicas se referem à separação espacial das reações parciais que ocorrem em partes distintas da superfície do material levando a alterações locais da superfície metálica e químicas do meio. As heterogeneidades de origem eletroquímica se formam mais comumente nos pontos ativos das heterogeneidades preexistentes no material/meio. Contudo, elas também podem iniciar sobre uma superfície idealmente homogênea, principalmente se a superfície é exposta a um meio não uniforme. Isso ocorre devido à natureza das reações eletroquímicas. Nas reações eletroquímicas os reagentes não necessitam estar próximos ou não necessitam do contato direto entre eles. A separação espacial das áreas anódicas e catódicas provoca alterações locais químicas, termodinâmicas e cinéticas resultando em diferentes formas de corrosão localizada dependendo do sistema material-meio.

Existem várias técnicas que permitem fazer uma caracterização química e/ou elétrica *in situ* da interface eletrodo/eletrólito tais como microeletrodo vibratório de varredura, microeletrodo de referência de varredura, eletrodo de feixe de fios, microscopia eletroquímica de varredura, microsonda eletroquímica de varredura, micropotenciometria ou microeletrodo de varredura de íons seletivos e espectroscopia de impedância eletroquímica localizada. Por meio dessas técnicas é possível obter informações pontuais ou um mapeamento químico e/ou elétrico da região da interface tais como um mapeamento do potencial elétrico (E), da densidade de corrente (i), da impedância, do pH ou da composição química. O mapeamento permite identificar os pontos de corrosão ou as áreas anódicas e catódicas e suas evoluções com o tempo, a distribuição do pH e de determinadas espécies iônicas presentes na região da interface eletrodo/eletrólito. Dependendo das técnicas de caracterização utilizadas, o mapeamento também permite correlacionar os pontos de iniciação e de propagação da corrosão com suas causas. Esse tipo de estudo é muito importante para o entendimento dos mecanismos de iniciação e de propagação da corrosão localizada e pode ser útil para o desenvolvimento de métodos de prevenção ou de controle/monitoramento da corrosão.

9.1. Corrosão seletiva

As ligas metálicas são formadas por uma ou mais fases metalúrgicas diferentes, cada uma contendo dois ou mais elementos químicos. Do ponto de vista termodinâmico, os elementos

químicos de uma fase que apresentam menor potencial de redução (menos nobres) em um determinado meio tendem a se oxidar preferencialmente. Porém, a oxidação não depende somente da nobreza de cada elemento da fase no meio considerado, mas também das cinéticas das reações e das atividades dos elementos. Obviamente que durante a corrosão pode-se ter uma oxidação prioritária, simultânea (proporcional à concentração) ou seletiva dos elementos que compõem a fase metalúrgica.

Nas ligas Fe-Cr, por exemplo, quando a concentração de cromo na liga é muito baixa, a reação de oxidação é essencialmente do ferro. A oxidação do ferro diminui com o aumento da concentração em cromo na liga. Para concentrações em cromo superiores a 12-13% em massa o cromo se oxida prioritariamente formando uma camada passiva de óxido de cromo contendo uma concentração muito baixa de íons de ferro em sua estrutura. Para concentrações intermediárias tem-se a oxidação dos dois elementos com formação de produtos de corrosão mistos de ferro e de cromo.

Em uma fase ou liga monofásica AB, onde o elemento *B* é o mais nobre, por exemplo, a oxidação seletiva de *A* ocorre quando o elemento *B* não se oxida espontaneamente. A corrente anódica de oxidação de metal é, então, exclusivamente devida à oxidação do elemento *A*:



onde $B_{(AB)}$ representa o elemento *B* não oxidado, *n* é o grau de oxidação de *A* e *e* é elétrons.

A oxidação seletiva de *A* provoca um enriquecimento da superfície da liga em *B*. Dependendo da liga ou da composição da liga, a dissolução de *A* diminui com o enriquecimento da superfície da liga em *B* e tende a parar após um determinado tempo. Esse comportamento pode ser observado por meio de um ensaio de polarização anódica potencioestática abaixo de um determinado potencial anódico, chamado de potencial crítico. Abaixo do potencial crítico a densidade de corrente anódica diminui progressivamente com o tempo durante um ensaio de polarização anódica potencioestática [1]. Quando é realizado um ensaio de polarização anódica potenciodinâmica, a curva de polarização é similar àquela de um material passivado. Abaixo do potencial crítico a densidade de corrente anódica é muito baixa e aproximadamente constante, e acima do potencial crítico a densidade de corrente anódica, devida à dissolução seletiva de *A*, aumenta com o potencial por causa da formação de porosidade na superfície do material [1].

Acima do potencial crítico, os poros formados permitem a penetração e o contato do eletrólito com a superfície metálica virgem e a espessura da camada porosa rica em metal nobre *B* aumenta com o potencial. Portanto, durante um ensaio de polarização anódica potencioestática acima do potencial crítico, a espessura da camada porosa aumenta com o tempo [1].

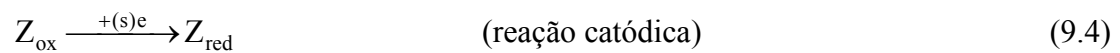
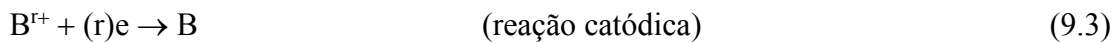
Quando o potencial anódico é suficientemente elevado a ponto de oxidar também o elemento mais nobre *B*, tem-se a dissolução de *A* e de *B*. Neste caso, a dissolução de *A* e de *B* somente é simultânea, proporcional às suas concentrações na fase ou liga monofásica AB, se o potencial reversível de *B* estiver abaixo do potencial de desprendimento de oxigênio da água. Se o potencial reversível de *B* estiver muito acima do potencial de desprendimento de oxigênio da água a dissolução de *B* não é possível por causa do forte desprendimento de oxigênio da água

[1].

Em materiais metálicos policristalinos a dissolução seletiva abaixo do potencial crítico depende do processo de difusão. Quando a dissolução seletiva é governada pela difusão atômica na superfície e/ou pelo interior (volume) dos grãos do material, ela tende a parar com o enriquecimento da superfície da liga em metal nobre e entra em estado estacionário após um determinado tempo [1,2]. Quando a dissolução seletiva é governada pela difusão atômica pelos contornos dos grãos, ela aumenta com o tempo mesmo com o enriquecimento da superfície da liga em metal nobre [2].

Em ligas monofásicas policristalinas de Pt-Co, por exemplo, o mecanismo de dissolução seletiva do Co (decobaltificação) em solução naturalmente aerada de H_2SO_4 0,5 M à temperatura ambiente (25 °C) depende da composição da liga [2]. Para a liga 50% Pt - 50% Co (% atômica) a dissolução de Co ocorre após a imersão, mas é suprimida quando forma-se uma camada rica em Pt na superfície da liga, enquanto que para a liga 30% Pt - 70% Co (% atômica) a dissolução de Co aumenta com o tempo, mesmo com o enriquecimento da superfície da liga em Pt. Ao contrário do primeiro caso, a camada rica em Pt não bloqueia a dissolução de Co, no segundo caso, pois ela ocorre pelos contornos dos grãos [2].

A corrosão seletiva da liga monofásica AB ou da fase AB de uma liga multifásica também pode ocorrer pelo mecanismo de oxidação dos elementos *A* e *B* seguida por deposição do elemento *B* oxidado ou parte dele, de acordo com as seguintes reações simplificadas:



onde *n* e *r* correspondem ao grau de oxidação de *A* e de *B*, respectivamente, *e* é elétrons, Z_{ox} é a espécie oxidante, Z_{red} é a espécie oxidante reduzida e *s* é o número de elétrons da reação de redução do oxidante.

Por este mecanismo o elemento mais nobre ou parte dele se deposita, após sua reação de oxidação, sobre a superfície metálica, podendo, com o tempo, cobrir o material ou regiões do material com uma camada do elemento mais nobre *B*. Dependendo do material e do meio, parte do elemento mais nobre oxidado pode ficar dissolvido na forma de complexos e/ou ficar condensado na forma de produtos de corrosão insolúveis.

O caso mais conhecido nas aplicações de engenharia é a corrosão seletiva do zinco dos latões (ligas à base de Cu-Zn) com concentrações superiores a 15% em massa de zinco [1]. A corrosão seletiva do zinco (menos nobre) de ligas Cu-Zn é chamada de dezincificação (perda de zinco). Dependendo da composição da liga Cu-Zn e do meio ou do sistema de engenharia, a dezincificação pode ser generalizada ou localizada [3-6]. As normas ISO 6509-1 e ISO 6509-2 especificam procedimentos experimentais para teste e avaliação da dezincificação em água doce, água salgada ou água potável para ligas de cobre com concentrações superiores a 15% em massa de zinco.

A avaliação da dezincificação também pode ser realizada pelo fator de dezincificação

conforme Equação 11.65. A mesma metodologia pode ser utilizada para avaliar a corrosão seletiva de *A* de uma liga ou fase AB. Basta substituir o Zn e o Cu da Equação 11.65 por *A* e *B*, respectivamente.

A corrosão seletiva de latões é caracterizada pela coloração avermelhada do cobre na superfície da liga em meios onde não há erosão da superfície metálica. Essa coloração fica evidente quando os locais atacados não contêm produtos insolúveis depositados ou quando os produtos insolúveis depositados são removidos da superfície do material.

A Figura 9.1 mostra a dezincificação da parte interna de um tubo de latão de aproximadamente 2 cm de diâmetro composto por 58,8% Cu - 37,2% Zn - 3,1% Pb - 0,3% Sn - 0,3% Fe - 0,1% Ni (% em massa). O ensaio foi realizado à temperatura ambiente durante 490 dias com circulação de uma solução (trocada a cada semana) contendo 34 mg·L⁻¹ de CaCO₃, 16 mg·L⁻¹ de Na⁺, 20 mg·L⁻¹ de Cl⁻, 17 mg·L⁻¹ de Ca²⁺ e 13 mg·L⁻¹ de SO₄²⁻ (pH = 9,2) [5]. A imagem, realizada após a remoção dos produtos de corrosão depositados, mostra corrosão heterogênea com regiões avermelhadas ricas em cobre, característica da corrosão seletiva do zinco dos latões.



Figura 9.1. Dezincificação da parte interna de um tubo de latão (58,8% Cu - 37,2% Zn - 3,1% Pb (% em massa)), de aproximadamente 2 cm de diâmetro, exposta a uma solução salina básica corrente por 490 dias à temperatura ambiente. Imagem realizada após remoção dos produtos de corrosão depositados [5].

Dependendo da liga e do meio o mecanismo de dezincificação pode ser por oxidação seletiva do zinco ou por oxidação do zinco e do cobre com deposição de cobre [4,6,7].

Outro caso de corrosão seletiva em ligas de cobre ocorre em tubulações ou trocadores de calor fabricados à base de Cu-Ni em presença de cloreto no meio [8-10]. O níquel (menos nobre) se oxida seletivamente, resultando no fenômeno de desniquelação.

A Figura 9.2 mostra as curvas de polarização catódica e anódica de uma liga monofásica supersaturada (Cu - 10,74% Ni - 3,16% Al - 1,34% Fe (% em massa)) cinco minutos após a imersão em solução estagnada e naturalmente aerada de NaCl 0,01 M à temperatura de 25 °C [8]. A liga, na forma de chapas laminadas a frio, foi tratada termicamente a 900 °C por 1 hora e resfriada em água de modo a obter uma solução sólida supersaturada com grãos equiaxiais (Figura 9.3a). Os ensaios de polarização foram realizados em amostras polidas da liga, com

velocidade de varredura de potenciais de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e com eletrodo de referência de calomelano saturado (*versus* ECS). A curva de polarização anódica mostra que a liga se passiva espontaneamente no meio oxidante (Figura 9.2), pois ela apresenta um patamar de baixa densidade de corrente anódica (aproximadamente $2 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Acima de aproximadamente 70 mV (0,070 V) observa-se um aumento repentino da densidade de corrente anódica devido à despassivação.

Análises microscópicas mostraram que a despassivação localizada observada não ocorre por formação de pites, mas por dissolução seletiva do níquel (desniquelação) [8]. A Figura 9.3b mostra as regiões de uma parte da amostra onde ocorreram a despassivação anódica.

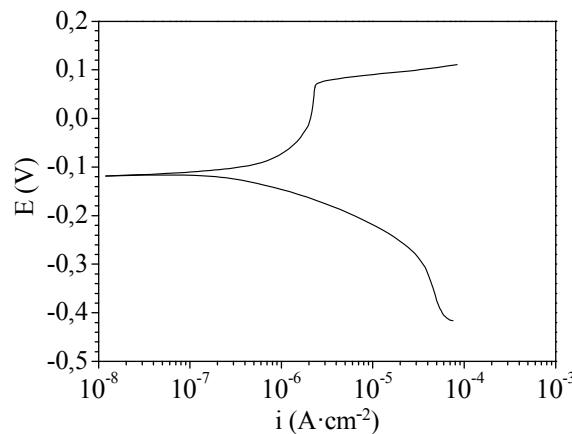


Figura 9.2. Curvas de polarização da liga monofásica supersaturada Cu - 10,74% Ni - 3,16% Al - 1,34% Fe (% em massa) 5 min após a imersão em solução estagnada e naturalmente aerada de NaCl 0,01 M à temperatura de 25 °C. Ensaio realizado com eletrodo de referência de calomelano saturado [8].

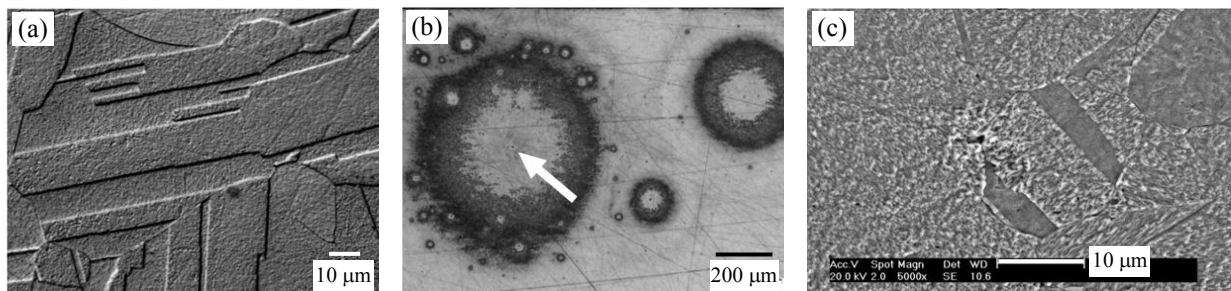


Figura 9.3. Superfície da liga monofásica supersaturada (Cu - 10,74% Ni - 3,16% Al - 1,34% Fe (% em massa)) após polimento e ataque com reagente metalográfico (a) e após ensaio de polarização (b, c) mostrando uma vista geral dos locais de uma parte da amostra onde ocorreram a despassivação (b) e uma ampliação da região indicada pela flecha branca na Figura 9.3b (c). Imagens realizadas por microscopia óptica (a, b) e por microscopia eletrônica de varredura (c) [8].

Uma ampliação da região indicada pela flecha na Figura 9.3b (Figura 9.3c) mostra um aumento da rugosidade devido à dissolução metálica. Análises químicas por dispersão de energia

confirmaram a diminuição da concentração de níquel na superfície da liga nas regiões onde ocorreram a despassivação. O mesmo fenômeno também foi observado na matriz metálica da liga após tratamentos térmicos de precipitação [8]. Segundo os autores do estudo, as regiões onde ocorreram a dissolução ficaram com aparência cobreada (aparência avermelhada correspondente à presença de cobre). O cobre depositado foi facilmente removido com uma mexa de algodão, indicando uma deposição de cobre previamente dissolvido. De acordo com os autores do trabalho, esse fato sugere que a corrosão seletiva do níquel em solução de NaCl ocorre pelo mecanismo de oxidação do níquel e do cobre, com deposição de cobre [8].

Assim como acontece com os elementos químicos, as fases metalúrgicas de uma liga também apresentam potenciais elétricos diferentes em um determinado meio aquoso. Quando há passivação, a composição química dos filmes formados sobre as fases é diferente e, conseqüentemente, seus potenciais elétricos também são diferentes. Em uma liga bifásica contendo as fases AB e CD, onde AB é a fase menos nobre e CD é a fase mais nobre, ocorre corrosão seletiva da fase AB se o potencial de corrosão da liga (E_{cor}) se situa acima do potencial de corrosão da fase menos nobre AB ($E_{cor,AB}$) e abaixo do potencial de corrosão da fase mais nobre CD ($E_{cor,CD}$): $E_{cor,AB} < E_{cor} < E_{cor,CD}$. Neste caso, a corrosão ocorre por formação de micropilha galvânica, que será apresentada na próxima seção. Por este mecanismo, todos os elementos químicos da fase menos nobre se oxidam, provocando a corrosão seletiva da fase, que é diferente da corrosão seletiva elementar (de elementos químicos) de uma fase ou de uma liga amorfa ou monofásica. Portanto, em uma liga multifásica ocorre corrosão seletiva de um ou mais elementos químicos de uma fase quando um ou parte dos elementos químicos da fase se oxida seletivamente. É o que acontece na liga Cu-Ni monofásica supersaturada após tratamentos térmicos de precipitação. Para potências acima de aproximadamente 70-170 mV (*versus* ECS) em solução de NaCl 0,01 M ocorre desniquelação na solução sólida (matriz metálica) da liga enquanto que os precipitados permanecem intactos [8].

A **dissolução seletiva eletroquímica**, também chamada de **dissolução anódica seletiva**, é uma técnica que pode ser utilizada na fabricação de materiais nanoporosos ou microporosos. Materiais porosos têm aplicação em engenharia na fabricação de catalizadores, sensores, filtros, células combustíveis, supercapacitores ou reguladores de microfluxo de fluidos.

A técnica consiste na dissolução seletiva potenciostática de um ou mais elementos químicos (elementar) ou de uma fase. O aço inoxidável duplex é um material que contém duas fases e a técnica de dissolução seletiva eletroquímica pode ser utilizada para dissolver a fase menos nobre [11]. Ligas bifásicas lamelares [12] ou com composição eutética [13] são formadas por duas fases na forma de lamelas. A dissolução seletiva da fase menos nobre provoca a formação de vazios na forma de canais [12,13]. Durante o processo a fase menos nobre se dissolve enquanto que a fase mais nobre permanece passivada.

A dissolução seletiva de fases com formas menos alongadas ou mais arredondadas de ligas ou compósitos metálicos permite a obtenção de materiais com diferentes morfologias de porosidade [14,15]. A dissolução seletiva potenciostática também pode ser utilizada para dissolver a matriz metálica para poder identificar mais facilmente os compostos intermetálicos formados [16].

A corrosão seletiva elementar pode ser caracterizada por ensaios de imersão, por ensaios eletroquímicos convencionais de polarização e de impedância eletroquímica [17,18], por emissão acústica [17], por meio de técnicas eletroquímicas *in situ*, por análises dos produtos de corrosão, por análises microscópicas e por análises químicas pontuais da superfície metálica para verificar as variações de concentração dos elementos químicos. Por meio desses ensaios é possível realizar uma avaliação qualitativa ou quantitativa dos materiais.

9.2. Corrosão galvânica

A corrosão galvânica ocorre devido à formação de pilha eletroquímica entre materiais metálicos diferentes quando em contato entre eles, e imersos ou em contato com um mesmo eletrólito. A força eletromotriz da corrosão galvânica é a diferença de potencial elétrico entre os materiais em um determinado eletrólito. Quando em contato ou conectados eletricamente, e na presença do mesmo eletrólito, ocorre a formação de pilha galvânica. Portanto, a corrosão galvânica ocorre por formação de pilha de corrosão galvânica. Uma pilha galvânica pode ser ilustrada por meio de dois eletrodos de metais diferentes, conectados por um condutor metálico e imersos no mesmo eletrólito. Devido à diferença de potencial elétrico entre os dois metais ocorre fluxo de elétrons do metal menos nobre (anodo) para o metal mais nobre (catodo).

A Tabela 3.1 mostra a nobreza relativa de metais em meio ácido na ausência de produtos de corrosão depositados. Portanto, por meio da tabela de potenciais padrão em meio ácido é possível saber qual metal é o anodo e qual metal é o catodo de um acoplamento galvânico em um meio ácido quando ambos os metais são ativos no meio.

Na prática, a nobreza relativa dos metais em meios aquosos oxidantes pode ser diferente daquela da Tabela 3.1, pois o potencial de corrosão de um material depende do meio, do estado da superfície do material e da cinética das reações parciais. Além disso, a grande maioria dos materiais metálicos usados em engenharia são ligas. Sendo assim, para saber qual é o anodo e qual é o catodo de uma pilha galvânica em um determinado meio são usadas as tabelas de potenciais de corrosão dos materiais no meio de interesse – são as chamadas **séries galvânicas**. Em uma série galvânica, o valor do potencial de corrosão de um material muda em função do meio, mas isso não implica necessariamente em uma mudança em sua posição relativa na escala de nobreza. O procedimento experimental para estabelecer uma série galvânica em um eletrólito consta na norma ASTM G 82.

A Tabela 9.1 mostra exemplos de séries galvânicas em solução de ácido cítrico ou ácido acético 10% em massa [19], e em água natural marinha [20]. As séries galvânicas nas soluções ácidas da Tabela 9.1 foram estabelecidas por meio de medidas de potencial elétrico com eletrodo de referência de calomelano saturado após 20 horas de imersão à temperatura ambiente. Na referência [20] e na norma ASTM G 82 - 03 constam listas mais completas de séries galvânicas em água do mar. Nas séries galvânicas, os potenciais de corrosão são usados para classificar os materiais de acordo com suas nobrezas relativas, sendo que a posição relativa de nobreza é mais importante do que os valores dos potenciais de corrosão.

Tabela 9.1. Séries galvânicas de alguns metais e ligas (% em massa) em meios ácidos [19] e em água do mar [20] à temperatura ambiente.

Extremidade catódica (mais nobre)		
Ácido cítrico (10% em massa)	CH₃COOH (10% em massa)	Água do mar
AISI 316Ti	AISI 420	Inconel 625
AISI 410	AISI 316Ti	AISI 316 (passivado)
AISI 304	AISI 316L	AISI 304 (passivado)
AISI 316	AISI 304	Cu
AISI 316L	AISI 410	AISI 316 (ativo)
Cu	AISI 316	AISI 304 (ativo)
63% Cu - 37% Zn	Cu	Aço-carbono
AISI 420	63% Cu - 37% Zn	Al
Al	Al - 1% Mg	Zn
Al - 1% Mg	Al	Mg
Extremidade anódica (menos nobre)		

Pode-se observar na Tabela 9.1, por exemplo, que o cobre é mais nobre do que o alumínio nos três meios. Se houver contato entre esses dois metais em qualquer um desses meios a corrosão irá se manifestar no alumínio. O alumínio será o anodo e o cobre o catodo da pilha galvânica. Em água do mar os aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 304 ocupam posições mais nobres enquanto eles se mantêm passivados. Com o tempo ocorre a despassivação por pites e eles passam a ocupar posições menos nobres. No estado passivado eles são mais nobres do que o cobre enquanto que no estado ativo a nobreza se inverte.

Com o tempo também podem ocorrer alterações físico-químicas significativas no meio de trabalho dos materiais, podendo alterar suas posições na escala de nobreza. Portanto, alterações físico-químicas do meio e/ou do estado da superfície podem provocar a inversão da pilha galvânica em acoplamentos metálicos.

A Figura 9.4a mostra um exemplo de corrosão galvânica em uma tubulação de aço-carbono galvanizado com válvula ou torneira de cobre rosqueada. O aço-carbono e o zinco, que reveste o aço, são menos nobres do que o cobre em águas naturais e a corrosão se manifesta no aço-carbono galvanizado enquanto que o cobre assume o papel de catodo. A corrosão localizada se manifesta preferencialmente nas regiões mais próximas do contato por causa da menor resistência elétrica da pilha (efeito da distância).

A corrosão do aço-carbono galvanizado da Figura 9.4a pode ser evitada usando um isolante elétrico entre o aço-carbono galvanizado e o cobre. Porém, mesmo na ausência de contato elétrico entre o aço-carbono galvanizado e o cobre, a deposição de íons mais nobres presentes na água pode provocar corrosão galvânica localizada. Se na água corrente da tubulação do aço-carbono galvanizado houver a presença de íons de cobre, por exemplo, haverá a deposição de cobre na superfície interna da tubulação por reação de transferência de elétrons

entre o cobre dissolvido e o zinco do revestimento do aço-carbono (Figura 9.4b) [1]:



Por consequência, o cobre depositado localmente provocará corrosão no zinco e no aço-carbono na região próxima do depósito devido à formação de pilha galvânica. O mesmo pode acontecer se o fluxo da água da Figura 9.4a for da direita para a esquerda (do cobre para o aço-carbono galvanizado). Os íons de cobre liberados pela válvula (quando for o caso) podem se depositar localmente no aço-carbono galvanizado. Portanto, íons presentes em águas de caldeiras, trocadores de calor, etc., podem dar início ao processo de corrosão galvânica localizada e provocar a perfuração da tubulação nas regiões adjacentes ao depósito.

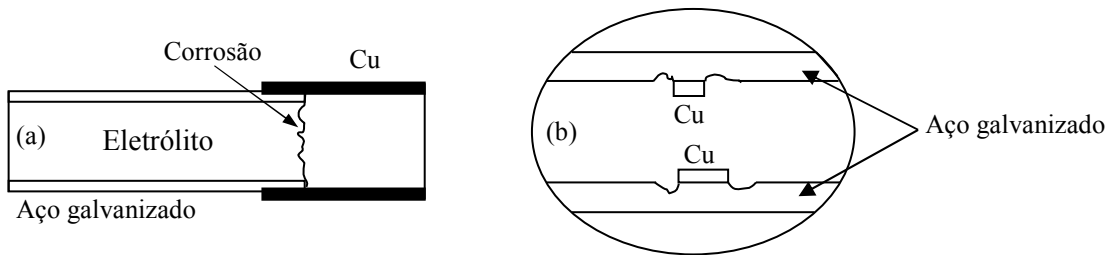


Figura 9.4. Corrosão galvânica devido ao contato entre o aço-carbono galvanizado e o cobre (a) e devido à deposição de cobre dissolvido sobre o aço-carbono galvanizado (b). Ilustrações modificadas de [1].

Na corrosão galvânica se a área anódica é significativamente diferente da área catódica, a densidade de corrente (i) no anodo e no catodo depende de suas respectivas áreas. De acordo com a lei de Faraday (Equação 8.17), a taxa média de corrosão do anodo (v_a) é proporcional à densidade de corrente anódica:

$$v_a = \frac{M_a i_a}{nF} = \frac{M_a I_a}{nFA_a} = \frac{M_a |I_c|}{nFA_a} = \frac{M_a |i_c| A_c}{nF A_a} \quad (9.6)$$

onde M_a é a massa molar do anodo, n é o número de elétrons da reação, F é a constante de Faraday, I é a corrente elétrica, A é a área, a é anodo, c é catodo, $i_a = I_a/A_a$ e $i_c = I_c/A_c$.

No potencial estacionário do sistema (potencial de corrosão) tem-se que $I_a = |I_c| = I_{cor}$, mas $i_a \neq |i_c|$ se a área anódica (A_a) é diferente da área catódica (A_c). Portanto, se a área anódica é maior do que a catódica, a densidade de corrente anódica é menor do que a catódica (em módulo) no potencial estacionário do sistema (veja na Figura 9.8a). Se $A_a = A_c$, tem-se que $i_a = |i_c|$, e se $A_a < A_c$, então, $i_a > |i_c|$ no potencial estacionário do sistema. A corrente elétrica que passa do anodo para o catodo pode ser medida experimentalmente com um amperímetro ou multímetro. A norma ASTM G 71 estabelece procedimentos para avaliação da corrosão galvânica por meio de ensaio eletroquímico.

Pode-se observar na Equação 9.6 que, para i_c constante, a taxa de corrosão no anodo

aumenta com o aumento de A_c e/ou com a diminuição de A_a . Isso significa que a relação de área A_c/A_a tem influência na taxa de corrosão quando a corrente de corrosão é controlada pela corrente catódica (i_c constante), muito comum na corrosão em meios aquosos naturais aerados. Neste caso, a corrente catódica aumenta com o aumento da área catódica, resultando em uma maior densidade de corrente no anodo e, conseqüentemente, maior taxa de corrosão. Durante o controle catódico, a densidade de corrente anódica também aumenta com a diminuição da área anódica.

Portanto, se o contato entre dois materiais metálicos diferentes é inevitável deve-se utilizar material com menor área exposta como catodo e material com maior área exposta como anodo. É o caso de chapas parafusadas, rebitadas ou soldadas. O parafuso, o rebite ou a solda devem ser de materiais mais nobres do que a chapa. Se não for possível deve-se utilizar o mesmo material da chapa ou depositar um material inerte e de boa vedação (tinta, resina, esmalte asfáltico, etc.) sobre toda a cabeça e bordas dos parafusos, dos rebites ou da solda, se possível, para evitar a formação de eletrólito em contato com os dois materiais diferentes. Também deve-se tomar o cuidado para vedar todas as frestas a fim de evitar a corrosão em frestas (veja na seção 9.5).

O isolamento elétrico entre os dois materiais torna a resistência elétrica da pilha muito elevada e cada material passa a corroer individualmente em presença de eletrólito corrosivo para ambos os materiais. O mesmo efeito acontece com a distância de contato entre os materiais. A corrosão galvânica no anodo é maior no contato e diminui com a distância a partir do contato por causa do aumento da resistência elétrica da pilha galvânica. A partir de uma determinada distância o efeito galvânico não tem mais influência nos materiais. Isso significa que o catodo do acoplamento galvânico também pode corroer em regiões mais afastadas do contato entre os dois materiais. Na Figura 9.4a a proteção catódica do cobre pelo aço-carbono galvanizado ocorre até uma determinada distância do contato. A partir dessa distância tem-se também a corrosão no cobre considerando que o meio também seja corrosivo para o cobre.

Determinados materiais ficam passivados em água doce natural ou tratada. O filme passivo evita o contato direto entre as superfícies metálicas dos materiais e a resistência elétrica da pilha galvânica depende do tipo do filme e de sua espessura. Quanto mais espesso e isolante o filme passivo, menor é a suscetibilidade à corrosão galvânica. Os depósitos inorgânicos (ou incrustações), como é o caso dos depósitos calcários que ocorrem em águas naturais (veja na subseção 12.2.2), aumentam a resistência à corrosão galvânica dos materiais metálicos.

Uma das grandes aplicações do princípio galvânico é a **proteção catódica**, muito utilizada na proteção de aços-carbono ou de aços baixa liga. Ela aumenta a vida em serviço de milhares de quilômetros de oleodutos, gasodutos, estacas, plataformas, tanques, reservatórios, navios, cargueiros, etc. A Figura 9.5 ilustra o princípio de funcionamento da proteção catódica com anodo de sacrifício ou com corrente imposta.

Em solos ou em águas naturais a reação anódica é do anodo de sacrifício (M) e as principais reações catódicas são as de redução do oxigênio e do hidrogênio da água:



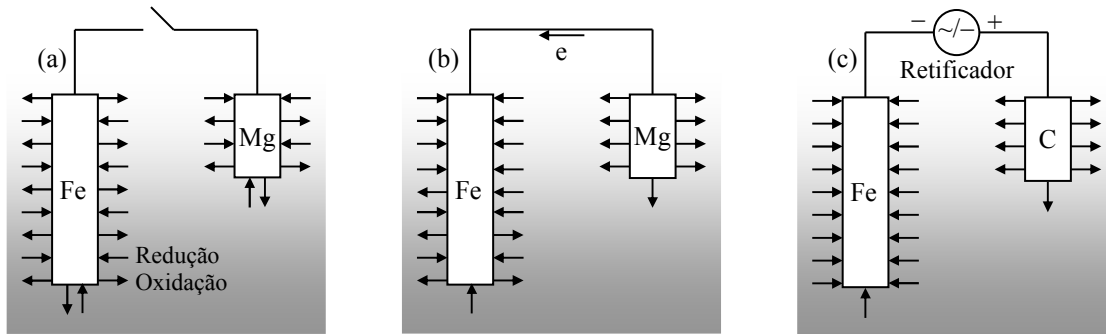


Figura 9.5. Princípio de funcionamento da proteção catódica com anodo de sacrifício (a, b) e com corrente imposta (c).

A corrosão ocorre naturalmente em cada metal de acordo com as Reações 9.7 e 9.8 ou 9.9 quando não há contato elétrico entre os dois metais (circuito aberto na Figura 9.5a). Tanto em solos como em águas naturais o magnésio é menos nobre do que o aço-carbono, representado pelo eletrodo de ferro na Figura 9.5. Quando o circuito elétrico é fechado entre os dois eletrodos, os elétrons passam do magnésio (Mg) para o ferro (Fe), inibindo a reação de oxidação do ferro (Figura 9.5b). A reação anódica da pilha ocorre no eletrodo de magnésio e a redução ocorre sobre o eletrodo de ferro. A redução sobre o eletrodo de ferro aumenta em detrimento da reação de oxidação do ferro. Quando a reação de oxidação não é completamente suprimida também ocorre corrosão no catodo da pilha (material mais nobre) como mostra a Figura 9.5b.

A proteção catódica depende da distância do contato, da área dos eletrodos e da corrente que passa do anodo para o catodo. A corrente da pilha depende do meio, dos materiais e das áreas expostas dos materiais. Para que a proteção catódica seja eficiente é necessário que a corrente elétrica da pilha seja suficientemente elevada a fim de eliminar completamente a corrosão no catodo. Por outro lado, uma corrente elétrica acima do necessário provoca um consumo excessivo desnecessário do anodo. Quando a proteção é feita com corrente imposta (Figura 9.5c), uma corrente excessiva provoca um consumo desnecessário de energia elétrica. Assim, na proteção catódica o objetivo é de proteger as estruturas sem que haja excesso de consumo dos anodos de sacrifício ou de energia elétrica.

Normalmente em água do mar é utilizado anodo de sacrifício de alumínio e em água doce e solos anodo de magnésio para a proteção catódica de aços. Na proteção catódica com corrente imposta o anodo é um material inerte (normalmente grafite), representado pela letra C na Figura 9.5c, e a corrente é proveniente de um retificador que transforma a corrente alternada de uma linha de transmissão convencional em corrente contínua. A proteção com corrente imposta pode ser utilizada em meios de baixa, média, alta ou muito alta resistividade elétrica enquanto que a proteção com anodos de sacrifício normalmente é utilizada em meios de baixa resistividade elétrica.

Em muitas aplicações a proteção de aços-carbono ou de aços baixa liga é feita por meio de revestimentos (tinta, resina, esmalte asfáltico, etc.) associada com a proteção catódica. Nos locais onde ocorre danificação do revestimento a proteção catódica evita ou minimiza a corrosão do material. Dependendo do local, a deficiência da proteção catódica não consegue manter o material completamente imune e a corrosão se manifesta e se propaga. O exemplo típico é a corrosão de gasodutos e oleodutos em locais onde o revestimento é danificado, mesmo com proteção catódica.

Outro problema da proteção catódica de aços, principalmente com corrente imposta e em meios deaerados, é a fragilização por hidrogênio nos locais onde o revestimento é danificado. A proteção catódica aumenta a formação de hidrogênio atômico na superfície metálica (Reação 9.9). Parte do hidrogênio pode penetrar no aço e provocar a fragilização seguida de fissuração, principalmente nos locais de maior concentração de tensão na superfície do aço onde o revestimento é danificado (veja na subseção 10.1.5).

As heterogeneidades metalúrgicas de um material metálico também podem provocar corrosão localizada devido à formação de micropilhas galvânicas entre fases diferentes. O mecanismo é o mesmo da corrosão galvânica, mas ela ocorre entre fases diferentes de um material e não entre materiais diferentes como é o caso da corrosão galvânica. A fase menos nobre se corrói seletivamente e a fase adjacente mais nobre é o catodo da micropilha. No caso de anodos de sacrifício, a presença de inclusões pode provocar a formação de micropilhas galvânicas no anodo. A autocorrosão do anodo é uma das causas da perda de rendimento/eficiência em corrente na proteção catódica com anodo de sacrifício.

Para simular qual fase é anodo e qual fase é catodo da micropilha em função do meio pode-se sintetizar em laboratório eletrodos com as mesmas composições químicas das fases que compõem o material. Assim, a nobreza relativa das fases pode ser determinada diretamente medindo-se o potencial de corrosão de cada fase (eletrodo monofásico) com um eletrodo de referência ou a diferença de potencial entre elas, e/ou observando o sentido da corrente elétrica entre os eletrodos (fases) quando imersos no mesmo eletrólito.

Tsai e Chen [21] realizaram esse experimento com o aço inoxidável duplex 2205 DSS, composto por Fe - 22,09% Cr - 5,32% Ni - 3,03% Mo - 1,52% Mn (% em massa). O aço inoxidável duplex é formado por duas fases (duplex): a ferrita (α) e a austenita (γ), presentes no material com proporções aproximadamente iguais. Eles sintetizaram eletrodos da fase α e da fase γ e observaram a corrente elétrica entre os dois eletrodos quando imersos em soluções ácidas à temperatura ambiente. Constataram que em solução de HNO_3 1,5 M a austenita é anodo e que em solução de H_2SO_4 2 M + HCl 0,5 M ela é catodo da pilha galvânica. Esses ensaios mostraram que a corrosão do aço inoxidável duplex em meios ácidos pode ocorrer por corrosão seletiva de uma das duas fases devido à formação de micropilhas galvânicas entre elas.

Dependendo do tamanho das fases presentes no material a formação de micropilhas pode ser observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) sobre a superfície corroída. A micrografia apresentada na Figura 9.6 foi realizada por MEV sobre a superfície de uma liga de Al (Al - 0,63% Mg - 0,88% Si (% em massa)) após imersão por duas horas em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente [22]. A liga é formada por

uma solução sólida de alumínio (α -Al) contendo precipitados de Mg_2Si e de Si. A corrosão na matriz de alumínio ocorre nas regiões adjacentes à periferia dos precipitados. Contudo, somente os precipitados de Si é que ficam imunes ao ataque.



Figura 9.6. Imagem realizada por MEV mostrando a corrosão por micropilha galvânica entre as fases α -Al e Si e entre as fases α -Al e Mg_2Si da liga Al - 0,63% Mg - 0,88% Si (% em massa) após 2 h de imersão em solução de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente [22].

A Figura 9.7 ilustra o que acontece durante o estágio inicial da corrosão [22]. Inicialmente ocorre corrosão por micropilha galvânica entre os precipitados e a matriz (α -Al), sendo que a fase α -Al é catodo no par Mg_2Si/α -Al e anodo no par α -Al/Si (Figura 9.7b). A oxidação seletiva do magnésio aumenta a concentração de silício na superfície dos precipitados de Mg_2Si , provocando a inversão da micropilha Mg_2Si/α -Al. A partir desse instante a fase α -Al é anodo e os precipitados atuam como áreas catódicas (Figura 9.7c). A corrosão avança na matriz deixando para trás os precipitados de Si intactos e os precipitados de Mg_2Si parcialmente corroídos.

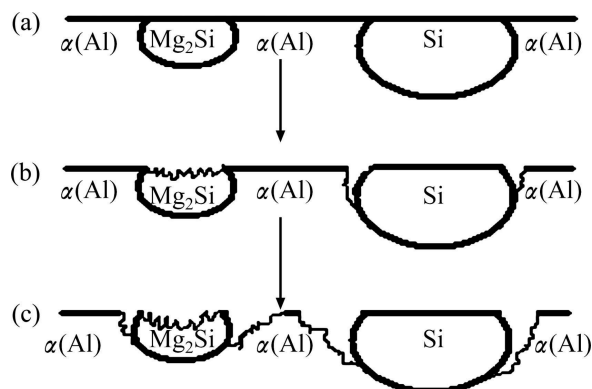


Figura 9.7. Ilustração do processo de corrosão por micropilha galvânica entre as fases α -Al e Mg_2Si e entre as fases α -Al e Si da liga Al - 0,63% Mg - 0,88% Si (% em massa). Situação inicial antes da imersão (a). Oxidação do magnésio da micropilha galvânica Mg_2Si/α -Al e do Al da micropilha α -Al/Si (b). Oxidação do Al das micropilhas galvânicas α -Al/ Mg_2Si e α -Al/Si (c) [22].

O mecanismo de corrosão apresentado na Figura 9.7 foi comprovado por ensaios eletroquímicos com acoplamentos galvânicos entre os eletrodos de Al, de Si e de Mg_2Si . O eletrodo de Mg_2Si foi fabricado com partículas de Mg_2Si por sinterização a plasma a 900 °C durante 10 min sob pressão de 30 MPa [22]. Outros exemplos de micropilhas galvânicas entre fases metalúrgicas diferentes são mostrados nas Figuras 9.16 a 9.18.

A formação de micropilhas galvânicas por causa da presença de precipitados ou inclusões é muito comum em ligas de alumínio, magnésio, aços e ferros fundidos. Um dos casos mais conhecidos é a chamada corrosão gráfitica que ocorre no ferro fundido cinzento onde o ferro (anodo) é consumido e a grafita (catodo) fica intacta.

Particulados atmosféricos condutores que se depositam em materiais metálicos menos nobres tendem a aumentar a corrosão atmosférica por efeito galvânico. O mecanismo é o mesmo do precipitado de Si na superfície da liga de alumínio da Figura 9.6 (veja na Figura 11.5).

A caracterização da corrosão por micropilha galvânica também pode ser realizada por técnicas eletroquímicas não convencionais. Dependendo do sistema o anodo e o catodo podem ser identificados por meio de um mapeamento *in situ* da corrente ou do potencial com microeletrodos. A Figura 9.8 mostra o mapeamento da densidade de corrente elétrica realizado em amostras contendo um eletrodo de alumínio e um eletrodo de aço-carbono [23]. Na amostra (1) um eletrodo de aço-carbono de 2 mm de diâmetro foi inserido no centro de um pequeno bloco de alumínio de 20 mm por 20 mm e depois o conjunto foi embutido em resina epóxi, lixado e polido, conforme mostra a Figura 9.8(1). Na amostra (2) os eletrodos de alumínio e de aço-carbono, ambos de 2 mm de diâmetro, foram embutidos em resina epóxi a uma distância de 1 mm um do outro, lixados e polidos conforme mostra a Figura 9.8(2). Um fio condutor foi embutido em contato com os eletrodos para a passagem de corrente elétrica de um eletrodo a outro durante a corrosão.

As Figuras 9.8a e 9.8b mostram as imagens tridimensionais da densidade de corrente elétrica (i) mapeada por meio da técnica do microeletrodo vibratório de varredura 1 h após a imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 2,5 mM à temperatura ambiente. O mapeamento foi realizado nas regiões centrais (dentro dos retângulos com linha tracejada) das amostras (1) e (2), respectivamente. Na amostra (1) a densidade de corrente catódica (negativa) se situa aproximadamente no centro da área mapeada indicando que o aço é o catodo e o alumínio é o anodo. Pode-se observar que a densidade de corrente catódica é bem maior do que a anódica por causa da pequena relação de área catodo/anodo (aproximadamente de 1/127). A corrente catódica é devida à reação de redução do oxigênio dissolvido e fica concentrada em uma pequena área enquanto que a corrente anódica, devida à oxidação de alumínio, está distribuída em uma grande superfície comparada com a área catódica.

Na amostra (2) a relação de área é de 1:1 (ou 1/1) e a densidade de corrente anódica é igual à densidade de corrente catódica. Os dois picos distintos de densidade de corrente anódica indicam que a reação de oxidação não é homogênea na superfície do anodo. A diminuição da área anódica aumentou a densidade de corrente anódica comparada com a amostra (1), aumentando o ataque do alumínio em profundidade – aumentando a taxa de corrosão do alumínio.

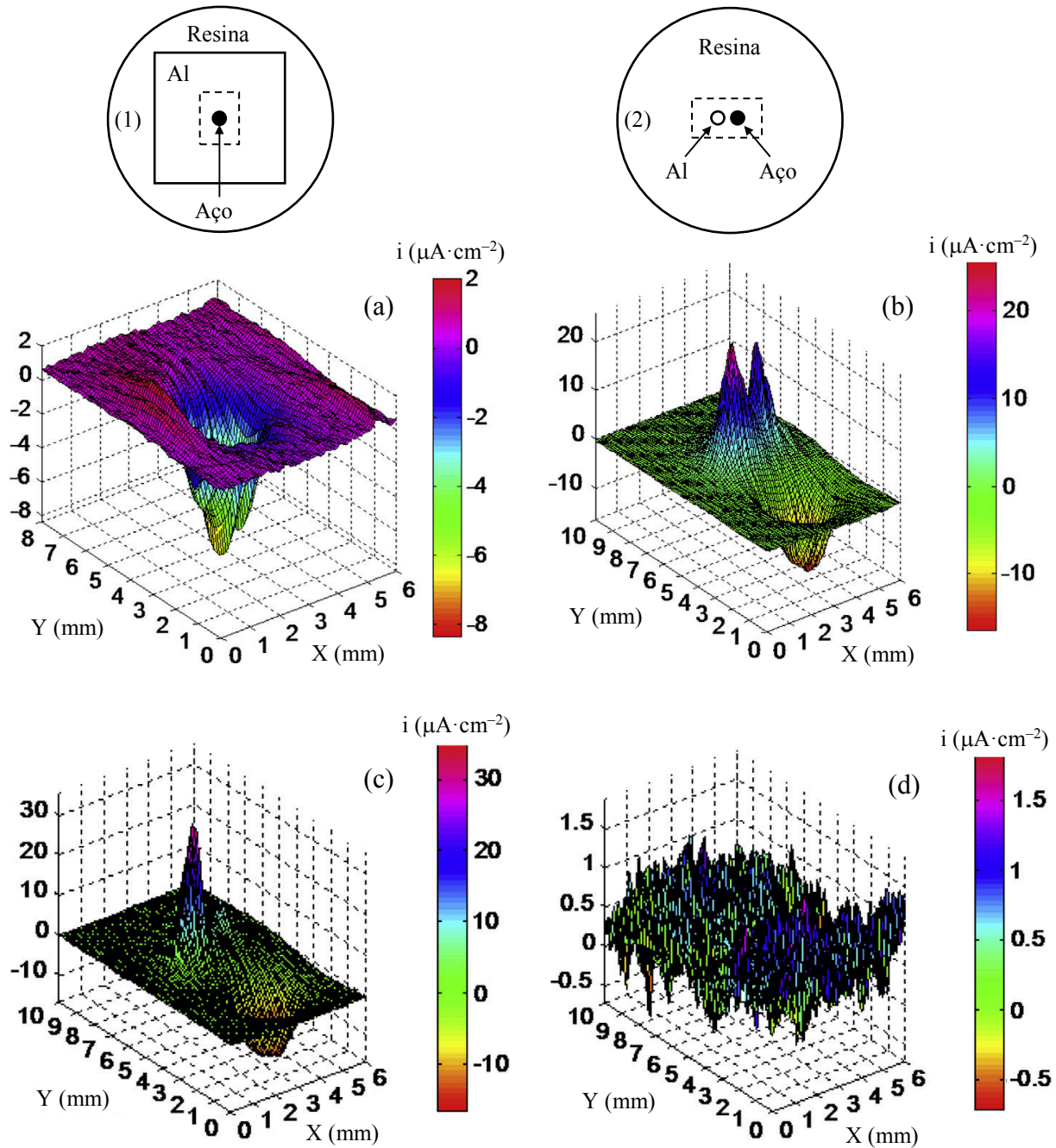


Figura 9.8. Mapeamento da densidade de corrente (i) na amostra (1) (a) e na amostra (2) (b) 1 h após a imersão em solução de NaCl 2,5 mM, e na amostra (2) 24 h após a imersão em solução de NaCl 2,5 mM (c) e em solução de NaCl 2,5 mM + CeCl₃ 2,5 mM (d). Mapeamento realizado à temperatura ambiente por meio da técnica do microeletrodo vibratório de varredura [23].

As Figuras 9.8c e 9.8d mostram a evolução da densidade de corrente da amostra (2) 24 h após a imersão em diferentes soluções. Na solução de NaCl 2,5 mM a densidade de corrente catódica permaneceu praticamente constante, a aproximadamente $-17 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante as 24 h de imersão (Figuras 9.8b e 9.8c), enquanto que na solução de NaCl 2,5 mM + CeCl₃ 2,5 mM (Figura 9.8d) há uma redução da densidade de corrente catódica devido à presença de cloreto de cério. A reação catódica de redução do oxigênio aumenta o pH, levando à formação de um filme

de óxido/hidróxido de cério no catodo [23]. Portanto, o cloreto de cério é um inibidor de corrosão da amostra (2) devido à presença de Ce^{3+} na solução.

Os acoplamentos galvânicos das amostras (1) e (2) da Figura 9.8, assim como outros tipos de acoplamentos, podem ser usados para estudar a corrosão galvânica e para desenvolver ou avaliar inibidores de corrosão. Os eletrodos sintetizados por Tsai e Chen [21] das fases de ferrita e de austenita do aço inoxidável duplex também podem ser embutidos como na amostra (2) da Figura 9.8 para avaliar a corrosão do aço por efeito galvânico em diferentes meios ou em diferentes condições por meio de técnicas de caracterização *in situ*.

As análises experimentais com microeletrodos permitem realizar uma caracterização química e elétrica *in situ* quase simultânea da região da interface eletrodo/eletrolito. Por meio dessas técnicas é possível fazer uma caracterização do sistema em termos de potencial/densidade de corrente assim como em termos de distribuição do pH e de diferentes espécies químicas correlacionados no espaço e no tempo. O monitoramento de determinadas espécies aliado à distribuição do pH e das áreas anódicas e catódicas fornecem informações importantes para a avaliação e o entendimento do processo de corrosão de um sistema. São também informações de grande valor para a previsão e o modelamento da corrosão localizada de um sistema material-meio.

A Figura 9.9 mostra um exemplo desse tipo de caracterização realizada durante a corrosão galvânica de um aço-carbono revestido por processo de imersão em banho fundido de Al-Zn (galvalume) [24], chamado de processo por imersão a quente. A chapa de aço revestida foi cortada, embutida em resina epóxi, lixada e polida antes do ensaio em solução naturalmente aerada de NaCl 5 mM à temperatura ambiente (Figura 9.9a). As imagens bidimensionais da distribuição da densidade de corrente elétrica foram obtidas por meio da técnica do microeletrodo vibratório de varredura (Figuras 9.9c e 9.9d) e as imagens da concentração do Na^+ e do Cl^- foram obtidas pela técnica de micropotenciometria (Figuras 9.9e e 9.9f). A Figura 9.9 também mostra uma imagem da amostra corroída da região mapeada, obtida por microscopia óptica após 5 h de imersão (Figura 9.9b), para comparar com as imagens das Figuras 9.9d a 9.9f. As coordenadas X e Y representam as distâncias das áreas mapeadas em μm . As medidas experimentais do Na^+ e do Cl^- são apresentadas em $-\log_{10}[\text{concentração iônica}]$, também conhecidas como pNa e pCl , por analogia com o pH ($-\log_{10}[\text{H}^+]$). As linhas sobre os mapas representam os contornos de mesma densidade de corrente (Figuras 9.9c e 9.9d) ou de concentração (Figuras 9.9e e 9.9f) e os contornos das bordas da amostra metálica e da interface aço/revestimento. Esses contornos ajudam a correlacionar o comportamento químico e elétrico observados nos mapas com as áreas da amostra metálica da imagem óptica da Figura 9.9b.

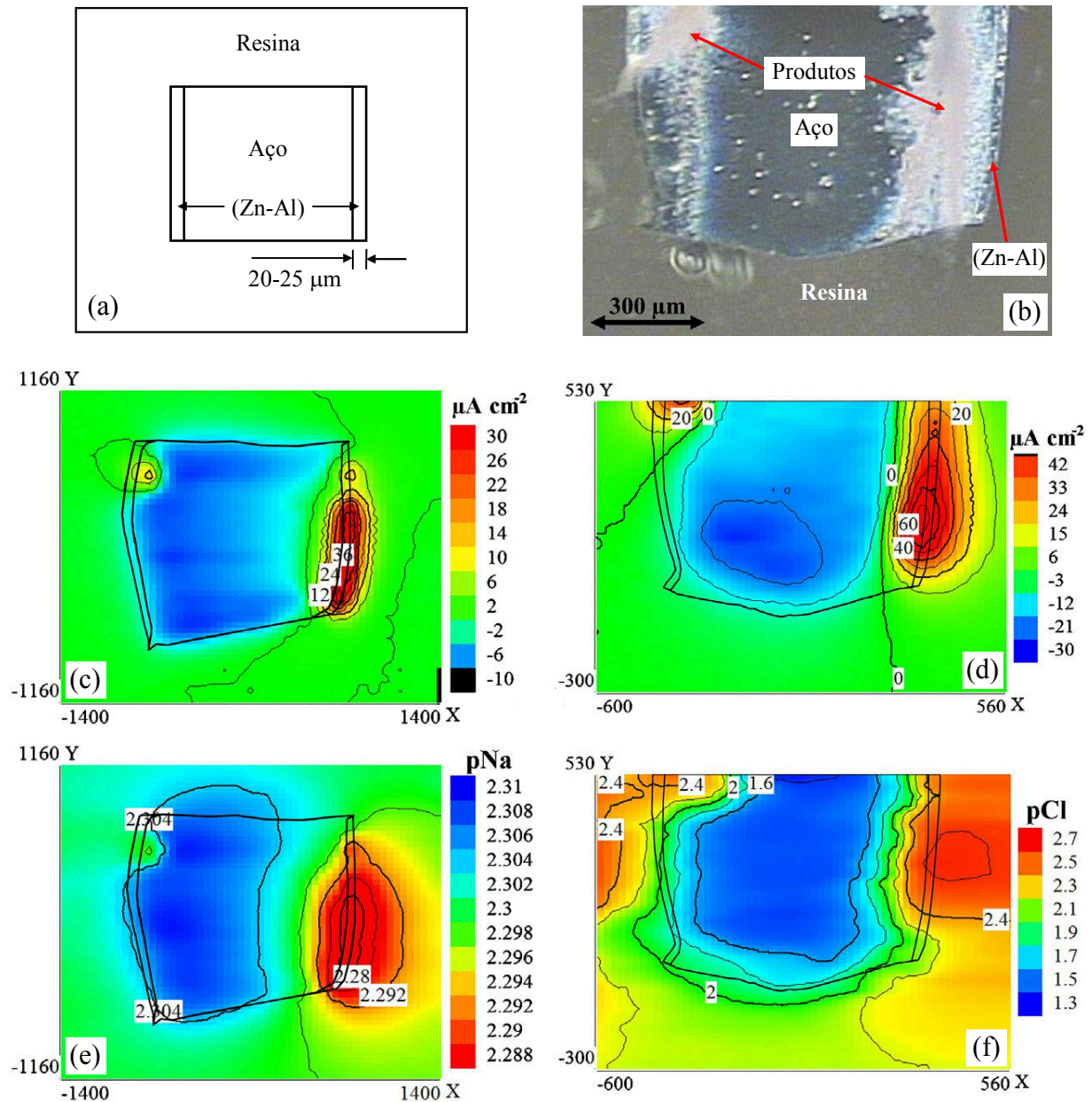


Figura 9.9. Desenho da seção transversal da amostra de aço-carbono revestida com galvalume e embutida em resina (a), imagem óptica da superfície corroída da amostra, realizada após 5 h de imersão (b), e mapas da densidade de corrente obtidos 2 h (c) e 5 h (d) após a imersão, e distribuição de pNa (e) e de pCl (f) 13 h após a imersão em solução de NaCl 5 mM à temperatura ambiente [24]. As coordenadas X e Y são as distâncias das áreas mapeadas em μm , $\text{pNa} = -\log_{10}[\text{Na}^+]$ e $\text{pCl} = -\log_{10}[\text{Cl}^-]$.

Pode-se observar nas Figuras 9.9c e 9.9d que a densidade de corrente anódica (valores positivos) se situa no revestimento de Al-Zn enquanto que a densidade de corrente catódica (valores negativos) ocorre no aço. Portanto, o aço é protegido catodicamente pelo revestimento. A reação catódica de redução do oxigênio dissolvido gera íons OH^- e as reações de oxidação produzem íons dissolvidos de Zn^{2+} e Al^{3+} . Os íons negativos tendem a se deslocar para o revestimento e os íons positivos para o interior da chapa de aço provocando a formação de

precipitados entre o revestimento e o substrato. As partes esbranquiçadas (cinza-claras) observadas por microscopia óptica nas proximidades do revestimento (Figura 9.9b) correspondem à formação de produtos de corrosão insolúveis de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ e de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ [24]. A precipitação diminui a concentração de cloreto livre nessas regiões e consome cargas positivas das regiões anódicas. Para compensar a deficiência de cargas positivas devido à precipitação, os íons de sódio se deslocam para as áreas anódicas. Os mapas das Figuras 9.9e e 9.9f mostram que nas áreas anódicas e proximidades há uma diminuição de pNa (maior concentração de Na^+) e um aumento de pCl (menor concentração de Cl^- livre) por causa da formação de produtos insolúveis de cloreto básico de zinco e de alumínio nas proximidades da interface aço/revestimento.

9.3. Corrosão por pites

A norma ASTM G 15 - 04 define a corrosão por pites (ou puntiforme) como sendo “a corrosão da superfície de um metal, confinada em um ponto ou pequena área, que ocorre na forma de cavidades”.

Alguns autores fazem distinção entre corrosão por pites e corrosão alveolar. Consideram corrosão por pites quando as cavidades crescem mais em profundidade do que em largura e corrosão alveolar quando as cavidades crescem mais em largura do que em profundidade. Em determinadas situações, contudo, cavidades de várias morfologias podem se formar durante a corrosão de um material e fica difícil estabelecer o tipo de corrosão somente pela relação largura/profundidade do ataque. Sendo assim, os pesquisadores chamam qualquer cavidade de pite, independentemente da morfologia ou da relação largura/profundidade do ataque. A própria norma ASTM não faz distinção e classifica os pites em várias morfologias que vão desde rasos até profundos (ASTM G 46 – 94 (1999)). Basicamente, os pites podem ser classificados em pites profundos, que podem ser estreitos (Figura 9.10a) ou largos (Figura 9.10b), pites oclusos ou semiocclusos (Figura 9.10c), pites rasos (Figura 9.10d) e pites hemisféricos (Figura 9.10e).

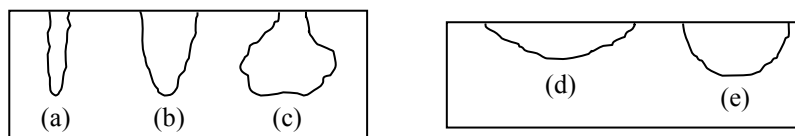


Figura 9.10. Morfologias típicas dos pites: profundos e estreitos (a), profundos e largos (b), oclusos ou semiocclusos (c), rasos (d) e hemisféricos (e).

Para a corrosão ficar confinada em determinados pontos da superfície de um material metálico é necessário que as demais partes permaneçam protegidas. Isso pode ocorrer em materiais revestidos ou materiais passivados. Em materiais revestidos a corrosão pode se manifestar em locais onde o revestimento é danificado ou em locais onde o revestimento é mais defeituoso ou menos protetor. A morfologia do ataque pode ser similar àquela de um pite, mas a corrosão fica localizada por causa do revestimento que protege as demais partes do material. Se o material não fosse revestido a corrosão poderia ser generalizada dependendo do material

metálico e do meio. Portanto, a corrosão clássica por pites é aquela que se manifesta na forma de cavidades localizadas e as demais partes do material se mantêm protegidas pelo filme passivo. Dependendo do sistema material-meio e do tempo de exposição a corrosão por pites pode se tornar generalizada.

A formação de pites está relacionada com interações localizadas entre o filme passivo e determinados ânions presentes no meio aquoso, chamados de ânions agressivos. Quando os ânions agressivos interagem localmente com o filme passivo a corrosão é localizada e quando a interação é generalizada tem-se a corrosão generalizada. Por exemplo, em solução de NaCl 3,5% em massa tem-se corrosão por pites em aços inoxidáveis e ligas de alumínio, e corrosão generalizada no aço-carbono galvanizado.

Os três principais ânions presentes em meios aquosos naturais são o cloreto (Cl^-), o sulfato (SO_4^{2-}) e o bicarbonato (HCO_3^-). A agressividade desses íons e a suscetibilidade à corrosão por pites depende do sistema material-meio. Por exemplo, o sulfato é um ânion agressivo para o cobre, mas não é agressivo para os aços inoxidáveis. O cloreto é um dos mais agressivos para os aços inoxidáveis e ligas de alumínio enquanto que para o cobre foi observado que o sulfato é mais agressivo do que o cloreto em soluções alcalinas ou em água potável [25,26]. O grau de agressividade também depende da combinação dos ânions agressivos. Em água potável a combinação dos ânions $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ou $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ é mais agressiva do que $\text{HCO}_3^- + \text{Cl}^-$ para o cobre [26].

A suscetibilidade à corrosão por pites depende do material, do tipo ou tipos de ânions agressivos e de suas concentrações, dos ânions não agressivos e de suas concentrações e do pH do meio. A suscetibilidade à corrosão por pites de um material aumenta com a agressividade dos ânions e com suas concentrações, e diminui com a concentração de ânions não agressivos. Quanto maior a concentração de ânions não agressivos com relação à concentração de ânions agressivos, maior é a resistência à corrosão por pites.

O cloreto é comumente encontrado em águas naturais, no solo, na atmosfera e em determinados produtos comerciais. Isso faz com que a corrosão por pites induzida por cloreto seja a mais comum. A corrosão por pites também é frequentemente observada em aços inoxidáveis e ligas de alumínio por causa da suscetibilidade à corrosão por pites desses materiais em presença de cloreto e pela vasta aplicação desses materiais em instalações domésticas, industriais e sistemas de engenharia.

A corrosão por pites é considerada muito perigosa porque ela avança em profundidade e é uma das mais difíceis de serem detectadas porque os pites podem ter uma largura (abertura) muito pequena e, dependendo do meio, podem ficar encobertos pelos produtos de corrosão. Por exemplo, um único pite pode provocar a fratura por fadiga ou sob tensão de elementos de máquinas, perfurar uma tubulação, danificar ou interromper todo um sistema de engenharia com uma perda de massa muito pequena de metal corroído. A Figura 9.11 mostra a perfuração provocada por um pite em uma tubulação de cobre usada na distribuição de água potável contendo cloreto [27]. Nesses casos, o vazamento é detectado após várias semanas ou meses, quando os danos provocados pelo vazamento se manifestam visualmente.

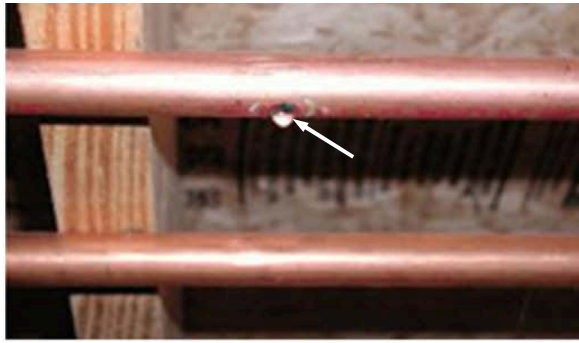


Figura 9.11. Corrosão por pites em uma tubulação de cobre de 1,9 mm de diâmetro usada na distribuição de água potável contendo cloreto. A flecha indica o local onde ocorreu a perfuração do tubo [27].

A corrosão por pites ou na forma de pites é uma das principais preocupações dos profissionais responsáveis pela manutenção de tanques de armazenamento de produtos químicos, tubulações metálicas usadas em trocadores de calor, gasodutos, oleodutos, sistemas de abastecimento, etc., por causa do risco de perfuração dos materiais. Este tipo de corrosão é particularmente perigoso em instalações usadas no armazenamento ou transporte de produtos químicos ou petroquímicos, pois pode contaminar o meio ambiente e/ou provocar incêndios e/ou explosões. Do ponto de vista físico, um pite pode ser interpretado como um defeito no material e, portanto, pode ser detectado com as mesmas técnicas utilizadas na inspeção de defeitos em materiais. As técnicas mais comuns utilizadas na inspeção de pites ou cavidades formadas pela corrosão em sistemas de engenharia são a emissão acústica, ultrassom, campo remoto e fuga de fluxo magnético [28].

9.3.1. Mecanismo de nucleação e crescimento de pites induzidos por cloreto

A formação de um pite pode ser dividida nos seguintes estágios: incubação, nucleação, crescimento metastável, crescimento estável do pite e, eventualmente, desativação do pite. O tempo de incubação é o período que antecede a nucleação. Análises químicas de superfície realizadas no filme passivo do alumínio de alta pureza [29] e no filme passivo de um aço inoxidável [30] após imersão em soluções contendo cloreto de sódio mostraram que os íons Cl^- da solução penetram no filme passivo de óxido dos materiais. Os ânions Cl^- podem penetrar pelos defeitos estruturais do filme (lacunas de oxigênio, interstícios, discordâncias, contornos de grãos em filmes cristalinos) e interferir na concentração e na migração das espécies ativas através do filme. No caso de filme passivo de óxido de alumínio [31] ou de óxido de cromo [30] (semicondutores do tipo n), os íons Cl^- penetram pelas lacunas de oxigênio e inibem temporariamente a corrente iônica através do filme [30,31]. Ensaio eletroquímicos de polarização anódica e de impedância eletroquímica confirmaram que a corrente anódica antes da despassivação diminui [32] ou que a resistência do filme aumenta [31,32] em presença de cloreto.

A nucleação inicia pela formação de uma área anódica ativa na superfície do material passivado. Ela ocorre em escala atômica, é muito rápida e inicia em pontos dificilmente previsíveis e, portanto, é um fenômeno muito difícil de ser observado. Os experimentos realizados na tentativa de esclarecer os mecanismos de despassivação não trouxeram resultados conclusivos de como ocorre a nucleação de um pite no filme passivo. Duas hipóteses têm sido consideradas: despassivação por ruptura local do filme e/ou por dissolução local do filme [30,32]. Pelo primeiro mecanismo, os íons Cl^- penetram no filme e formam compostos expansivos do tipo MCl_n com os íons metálicos intersticiais (semicondutor tipo n) presentes no filme ou na interface metal/filme, provocando a ruptura local do filme [30]. No segundo caso, os íons Cl^- penetram e reagem com o filme passivo formando, em um primeiro estágio, compostos MCl_n que se dissolvem em seguida, formando complexos metálicos no meio aquoso [32]. A ruptura e/ou a dissolução localizada do filme expõe o material metálico ao meio e a região anódica entra em um período de crescimento metastável. A Figura 9.12 mostra o crescimento de um pite na superfície de um aço passivado imerso em meio neutro ou básico naturalmente aerado contendo cloreto. O crescimento do pite é diretamente proporcional à velocidade da reação anódica dentro da cavidade:



Na parte externa do filme ocorre a reação de redução do oxidante:

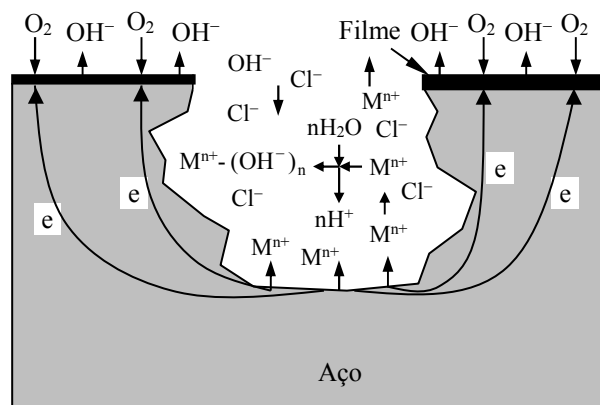


Figura 9.12. Crescimento de um pite induzido por cloreto em um aço passivado imerso em solução neutra ou básica naturalmente aerada.

A diferença de concentração iônica entre os eletrólitos de dentro e de fora do pite, por causa da separação das reações parciais, induz o transporte de cargas positivas para fora do pite e de cargas negativas para dentro do pite. Por apresentar maior mobilidade do que os íons OH^- , os íons Cl^- se deslocam mais rapidamente para dentro da cavidade para contrabalancear o excesso de cargas positivas [1]. Dependendo do local da nucleação, a concentração de cloreto também

pode ser maior nesse ponto, favorecendo seu deslocamento para dentro da cavidade e a formação de sais de cloreto.

A dissolução de elementos metálicos do aço dentro do pite provoca a diminuição do pH por reações de hidrólise [1]:



Dependendo do pH, da concentração das espécies e do potencial elétrico na interface pite/meio, os produtos de corrosão podem se depositar sobre as paredes da cavidade. Quando os produtos insolúveis são protetores e cobrem completamente as paredes da cavidade ocorre a repassivação do pite. Esse estágio onde pode ocorrer a repassivação dos pites é chamado de período de crescimento metastável dos pites. Quando os produtos de corrosão são solúveis ou formam compostos insolúveis porosos o pite continua crescendo, mesmo quando os produtos de corrosão porosos cobrem as paredes do pite ou todo o pite, pois eles permitem o contato do eletrólito com a cavidade metálica através da porosidade.

O pH normalmente é menor no fundo do pite e tende a aumentar nas proximidades da superfície do material. Durante o crescimento estável do pite, cloretos metálicos podem precipitar no fundo do pite por causa de sua estabilidade termodinâmica em pH ácidos (Reação 9.13). Nas partes superiores (acima do fundo) do pite e regiões vizinhas, onde o pH é maior, cloretos básicos podem precipitar (Reação 9.14). Em presença de outras espécies tais como sulfato, carbonato pode haver também a precipitação de sulfatos, carbonatos e/ou produtos mistos, dependendo da concentração das espécies e da estabilidade termodinâmica dos produtos. A cobertura de produtos de corrosão porosos limita a renovação do eletrólito contido na cavidade, favorecendo a atividade do pite, mas não é uma condição necessária para o seu crescimento.



O pH e a concentração (atividade) das espécies dentro do pite são os principais fatores que determinam o crescimento ou a desativação do pite. A diminuição do pH associada com a presença de espécies agressivas leva à formação de sais metálicos não protetores. Essa é uma das maiores contribuições dos ânions agressivos para o crescimento do pite, fazendo com que o pite se mantenha ativo ou parcialmente ativo.

Quando as condições dentro da cavidade não permitem a repassivação durante o período metastável, o pite entra em um processo de crescimento contínuo, que tem sido chamado de autocatalítico porque ele cria condições favoráveis para o seu crescimento estável. Ele induz o transporte de ânions agressivos para o fundo do pite e a diminuição do pH por meio de reações de hidrólise, e dificulta a convecção do eletrólito contido no pite por causa de sua geometria e/ou por causa da cobertura formada pelos produtos de corrosão. A ausência de convecção pode fazer

com que haja também a formação de uma pilha de aeração diferencial entre o eletrólito confinado dentro do pite (menos aerado) e o eletrólito externo (mais aerado), favorecendo o crescimento do pite (veja na Figura 9.39). Abaixo de um determinado pH pode haver também reação de redução do hidrogênio dentro do pite. Contudo, a atividade de um pite com crescimento estável pode diminuir e até mesmo cessar por completo devido à maior atividade de outros pites e/ou devido às variações das condições dentro do pite. O crescimento estável de um pite também pode ser interrompido rapidamente como é o caso da repassivação devida à diluição do eletrólito dentro do pite provocada pela ruptura repentina da cobertura do pite (produtos de corrosão porosos). Independentemente da situação, para que o crescimento estável de um pite chegue ao fim é necessário que o pH dentro do pite e o potencial local na interface pite/meio voltem para as condições de passivação do material.

9.3.2. Influência da composição do material

O filme passivo formado sobre o material metálico depende essencialmente da composição química e da microestrutura do material. Um metal de pureza industrial contém várias impurezas metálicas. Durante a passivação do filme, as impurezas também podem se oxidar e fazer parte da composição do filme. As impurezas podem apresentar graus de oxidação diferentes (maior ou menor do que o metal de base), gerando defeitos no filme passivo por efeito de dopagem, ou formando filmes menos estequiométricos. Quanto maior a quantidade de imperfeições no filme por unidade de área, maior é a suscetibilidade à corrosão por pites, pois as imperfeições favorecem a penetração de íons agressivos no filme. Isso explica porque um metal de alta pureza é mais resistente à corrosão por pites do que o mesmo metal de pureza industrial [33].

O tipo de defeito predominante no filme passivo também pode influenciar na penetração dos ânions agressivos, o que pode explicar porque determinados materiais são mais suscetíveis à corrosão por pites do que outros em determinadas condições de ensaio.

A microestrutura do material também tem influência na qualidade do filme. Um material com grãos submicrométricos favorece a formação de filme passivo mais resistente à corrosão e, portanto, é menos suscetível à corrosão por pites quando comparado com o mesmo material formado por grãos maiores (micrométricos) [34].

A presença de inclusões menos estáveis do que o filme passivo leva à formação de potenciais áreas anódicas ativas. A Figura 9.13 mostra em forma esquemática uma inclusão de sulfeto de manganês (MnS) na superfície de um aço inoxidável passivado. Pode-se observar que a inclusão interrompe a continuidade do filme passivo formado na superfície do aço inoxidável. Portanto, a passivação do material depende da estabilidade da inclusão na faixa de potenciais de estabilidade do filme passivo. As inclusões de sulfeto de manganês apresentam um potencial de dissolução inferior ao potencial de pite da matriz metálica passivada do aço inoxidável em meios contendo cloreto e favorecem a formação de áreas anódicas no material.

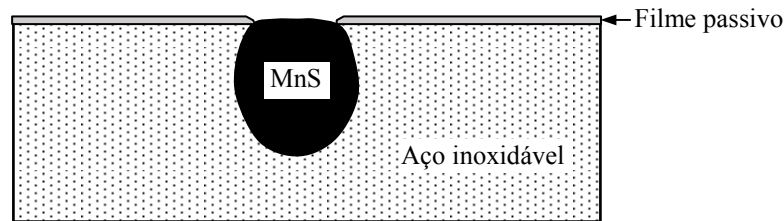


Figura 9.13. Ilustração de uma inclusão de sulfeto de manganês (MnS) na superfície de um aço inoxidável passivado.

Filmes formados sobre precipitados ou fases, menos estáveis do que o filme formado sobre a fase metálica de base (matriz), apresentam um efeito similar às inclusões. A presença de inclusões e/ou fases metalúrgicas diferentes também resulta em diferentes graus de adsorção de espécies do meio e na formação de interfaces. A interface entre duas ou mais fases diferentes é uma zona de transição e pode apresentar uma maior concentração de defeitos, favorecendo a formação de pites.

Os locais mais defeituosos ou de menor resistência do filme passivo são regiões mais anódicas (de menor potencial), pois a dissolução passiva é maior nesses locais. Por ser um local mais defeituoso os íons cloreto podem penetrar mais facilmente aumentando a concentração de cloreto nesses pontos. Além disso, nesses locais há também uma maior concentração de cargas positivas devido à maior dissolução passiva, induzindo a migração de cargas negativas.

Também foi observado que a absorção de hidrogênio no aço inoxidável duplex diminui o potencial elétrico [35]. Átomos de hidrogênio são normalmente produzidos durante a corrosão por reação catódica em meios aquosos de aerados. Dependendo do material, os átomos de hidrogênio adsorvidos podem se dissolver no material. Os locais de maior penetração de hidrogênio ficam menos nobres podendo induzir ou contribuir na formação de pites em presença de cloreto. Portanto, nos pontos mais anódicos o tempo de incubação e de nucleação dos pites tende a ser menor por causa da maior concentração e/ou maior cinética de penetração dos íons cloreto no filme. A maior concentração de cloreto nos pontos anódicos pode estar relacionada com a adsorção preferencial de cloreto e/ou com o balanço de cargas elétricas no meio.

Lin *et al.* [36] construíram um microeletrodo de referência de varredura e uma microsonda eletroquímica de varredura para analisar *in situ* a variação do potencial e a concentração de cloreto na interface eletrodo/eletrolito de um aço baixa liga (aço patinável) imerso em solução saturada de Ca(OH)_2 contendo 0,01 M de NaCl. A solução foi ajustada para $\text{pH} = 10$ com NaHCO_3 e os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. O mapeamento do potencial e da concentração de cloreto foi realizado imediatamente após a imersão e nos tempos de 30 min, 60 min, 70 min e 80 min para o potencial e nos tempos de 5 min, 30 min, 60 min, 120 min e 180 min para a concentração de cloreto. O mapeamento da concentração de íons cloreto na interface eletrodo/eletrolito foi feito por meio de medidas indiretas de potencial com um microeletrodo de Ag/AgCl, baseado nas variações de potencial devido à reação $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ na ponta do eletrodo imersa no eletrólito, tendo como referência uma curva de calibração do potencial do eletrodo ($E_{\text{Ag/AgCl}}$) em função da concentração de cloreto no meio.

O mapeamento colocou em evidência os picos de potenciais nas superfícies das amostras e os locais de maior concentração de cloreto durante a corrosão do aço. Os picos de potenciais foram correlacionados com áreas ativas das superfícies das amostras. A formação de pites estáveis ocorreu nos locais ativos (picos de potenciais) onde havia picos de concentração de cloreto. As análises de superfície das amostras corroídas revelaram que a corrosão por pites ocorreu nas inclusões de sulfetos metálicos presentes na superfície das amostras. Isso significa que as inclusões e os picos de cloreto e de potenciais estavam distribuídos nos mesmos locais da superfície.

Dentre os defeitos presentes na superfície metálica, as inclusões de sulfetos metálicos constituem locais preferenciais de adsorção de cloreto, resultando na dissolução de sulfetos metálicos. A dissolução desses sulfetos permite o contato direto do metal com o meio, provocando a dissolução dos elementos metálicos do aço nesses locais. A dissolução anódica é acompanhada por reações de hidrólise nas áreas ativas, diminuindo o pH local. Assim, cavidades anódicas se formam, contendo eletrólito com composição química diferente do meio externo. Quando as condições críticas de pH e de concentração, principalmente a de cloreto, dentro de um pite são ultrapassadas, ocorre o crescimento estável do pite. Caso contrário, o pite metastável perde sua atividade corrosiva.

Estudos realizados em aços inoxidáveis e ligas de alumínio mostraram que as inclusões de sulfetos metálicos e os precipitados são os principais fatores responsáveis pela nucleação dos pites nesses materiais. Pardo *et al.* [37] fabricaram os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316L com diferentes concentrações de manganês (Mn) e de molibdênio (Mo) para estudar a influência desses elementos químicos na resistência à corrosão dos aços. Os ensaios por imersão foram realizados em solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6% em massa (ASTM G 48) e os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa. Eles mostraram que o Mo aumenta a resistência à corrosão por pites, ao contrário do Mn. O Mo diminui a perda de massa, aumenta o potencial de pite (veja a Figura 9.20) e a temperatura crítica de pite, e favorece a repassivação dos pites. O Mn aumenta a perda de massa, diminui o potencial de corrosão e o potencial de pite, aumenta a corrente anódica e diminui a temperatura crítica de pite (veja na Figura 9.24). Também foi observado que quanto maior a concentração de manganês, maior é a oscilação da corrente anódica na região de passivação do aço durante os ensaios de polarização anódica. Essa instabilidade da corrente foi relacionada com a dissolução localizada de sulfetos metálicos presentes na superfície metálica [37-39].

As inclusões podem ser constituídas por sulfetos, óxidos ou oxissulfetos. Nos aços inoxidáveis as inclusões de sulfeto de manganês (MnS) contendo cromo, do tipo (Mn,Cr)S, são predominantes [38,39]. Evidentemente que quanto maior a concentração de Mn no aço, maior é a formação de sulfetos metálicos. Em torno do sulfeto de manganês pode haver outro tipo de sulfeto, como sulfeto de ferro por exemplo [38], ou inclusões de óxido/oxissulfeto [39]. Da mesma forma, inclusões de sulfeto podem estar na interface da matriz metálica com inclusões de óxidos ou oxissulfetos [39]. Quando as inclusões contêm sulfetos e óxidos/oxissulfetos elas são chamadas de inclusões mistas.

A Figura 9.14 mostra imagens realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das inclusões nas superfícies dos aços inoxidáveis AISI 304 (Figura 9.14a) e AISI 316L (Figura 9.14c) com concentração (% em massa) de 1,70% Mn - 0,29% Mo e de 1,65% Mn - 2,11% Mo, respectivamente. A figura também mostra imagens do aspecto das superfícies dos aços após polarização anódica, realizada uma hora após a imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente (Figuras 9.14b e 9.14d, respectivamente).

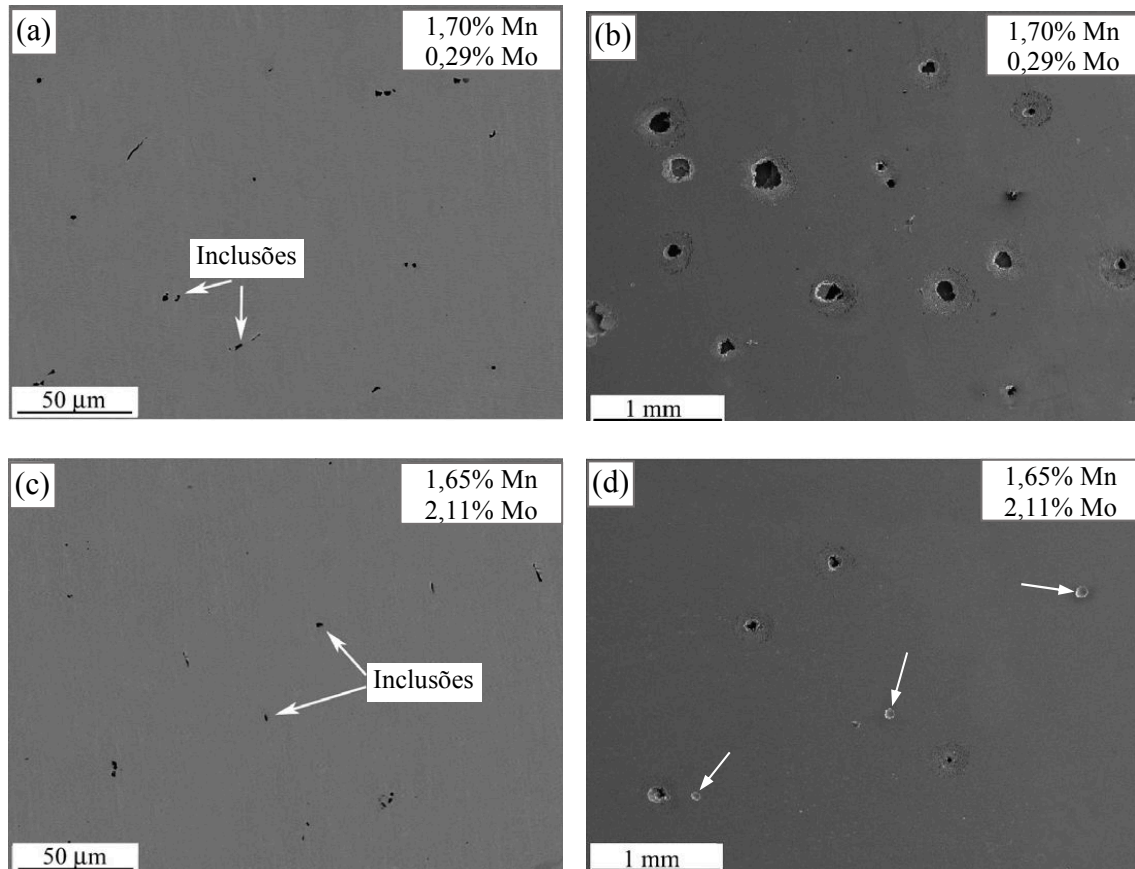


Figura 9.14. Imagens realizadas por MEV das superfícies polidas dos aços inoxidáveis AISI 304 (a) e AISI 316L (c) com diferentes concentrações de Mn e Mo. Imagens do aspecto das superfícies dos aços inoxidáveis AISI 304 (b) e AISI 316L (d) após polarização anódica, realizada uma hora após a imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente [37].

A formação de pites inicia com a dissolução de sulfetos metálicos seguida da dissolução de elementos químicos da matriz metálica, principalmente de Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} e Mo^{3+} nos locais de dissolução dos sulfetos [37]. A dissolução de elementos químicos da matriz metálica é sucedida por reações de hidrólise, tornando ácido o pH local. Em pH ácido o molibdênio aumenta o grau de oxidação com o aumento do potencial. De modo geral, em torno do potencial de pite do aço o molibdênio atinge seu maior grau de oxidação (VI), formando óxidos insolúveis de MoO_3 dentro dos pites [37]. Nas partes dos pites, próximas da superfície do aço, e regiões externas próximas dos pites, onde o pH fica entre 4 e 6 há a formação de FeMoO_3 . Quanto maior a concentração de molibdênio na liga, maior é a precipitação de óxidos de molibdênio, reduzindo

a probabilidade de crescimento estável dos pites [37].

Pode-se perceber que no aço inoxidável AISI 316L com 2,11% Mo (Figura 9.14d) o diâmetro e a densidade de pites são bem menores do que no aço inoxidável AISI 304 com 0,29% Mo (Figura 9.14b). No aço AISI 316L é possível distinguir os pites que conseguiram repassivar. Eles ficaram cobertos por um filme de óxido de molibdênio (pontos indicados pelas flechas sobre a Figura 9.14d) [37]. O molibdênio também proporciona uma maior estabilidade do filme passivo nos locais onde não há inclusões ou precipitados aumentando a resistência à corrosão por pites na matriz metálica.

As interfaces entre as diferentes fases passivadas de uma liga também são locais suscetíveis de nucleação dos pites por causa da influência da interface e regiões vizinhas na composição, microestrutura, defeitos e propriedades eletrônicas locais do filme passivo. A diferença de potencial elétrico entre as duas fases também favorece a formação de áreas anódicas ativas por efeito galvânico a partir da interface por causa da menor resistência elétrica da micropilha galvânica.

A Figura 9.15 mostra a nucleação e crescimento de um pite na interface entre a matriz metálica e um precipitado, ambos inicialmente passivados no meio. Assim que os íons cloreto dissolvem localmente o filme passivo na interface (Figura 9.15a), o pite avança pela fase menos nobre. Dependendo da nobreza de cada fase a matriz pode ser anodo (Figuras 9.15b e 9.15c) ou catodo com relação ao precipitado (Figuras 9.15d e 9.15e). Na primeira situação, a micropilha galvânica é interrompida quando não há mais contato elétrico entre a matriz e o precipitado – quando o precipitado se desprende da matriz ou quando os produtos de corrosão isolam/separam a matriz do precipitado (Figura 9.15c); e no segundo caso, a micropilha galvânica é interrompida quando o precipitado se dissolve completamente (Figura 9.15e). Em seguida, o pite pode se passivar ou passar para a fase de crescimento estável, dependendo do potencial e das condições químicas dentro do pite.

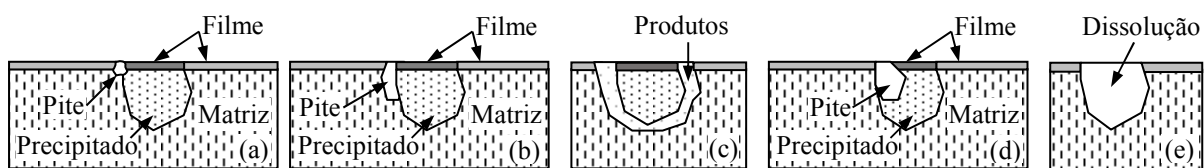


Figura 9.15. Nucleação de um pite na interface entre a matriz metálica e o precipitado (a) e formação de área anódica ativa na matriz (b, c) ou no precipitado (d, e).

Tratamentos térmicos de precipitação são muito comuns em ligas de alumínio para aumentar as propriedades mecânicas. Contudo, a precipitação também é a responsável pela alta suscetibilidade à corrosão por pites e intergranular dessas ligas. A Figura 9.16 mostra um exemplo da corrosão na interface entre a matriz da liga de alumínio AA2024-T3 e um precipitado de Al-Cu-Mg [40]. A amostra ficou exposta por 120 min em solução naturalmente aerada de NaCl 10 mM à temperatura ambiente. A matriz de alumínio é menos nobre do que o precipitado e se corrói em torno do precipitado.

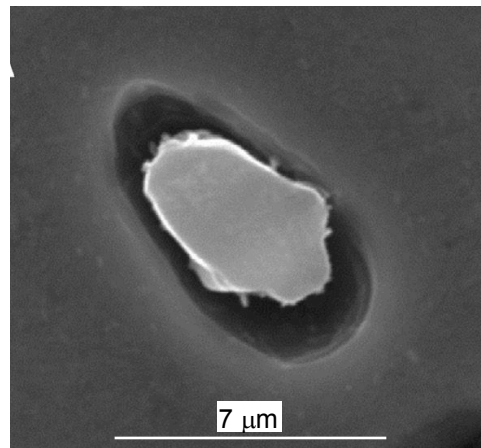


Figura 9.16. Imagem realizada por MEV mostrando a corrosão na matriz de alumínio AA2024-T3, em torno do precipitado de Al-Cu-Mg, após ensaio de imersão por 120 min em solução naturalmente aerada de NaCl 10 mM à temperatura ambiente [40].

As imagens das Figuras 9.17a e 9.17b mostram outro exemplo da influência dos precipitados na nucleação e propagação dos pites na liga de alumínio 6013 (Al - 0,6% a 1,1% Cu - 0,6% a 1,0% Si - 0,8% a 1,2% Mg - 0,2% a 0,8% Mn - 0,5% Fe (% em massa)) [41]. Após a imersão da liga (Figura 9.17a) em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa por 6 dias à temperatura ambiente surgiu uma grande quantidade de pites (Figura 9.17b). A grande maioria está relacionada com a presença dos precipitados e/ou inclusões no material (pontos pretos na Figura 9.17a). Após tratamento de superfície por fusão a *laser* os precipitados são dissolvidos quase que totalmente (Figura 9.17c) e a resistência à corrosão por pites, nas mesmas condições de ensaio, aumentou consideravelmente (Figura 9.17d), mostrando que os precipitados favorecem a nucleação e crescimento de pites no material.

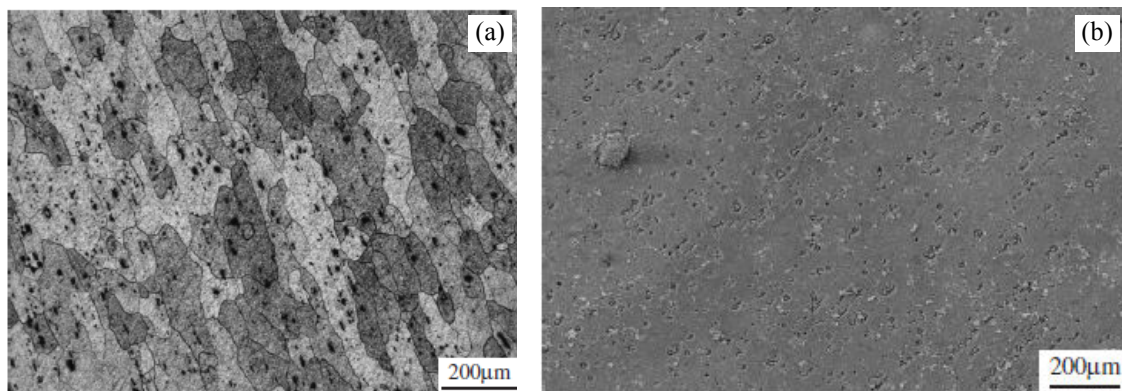


Figura 9.17. Imagens realizadas por MEV mostrando a microestrutura da liga de alumínio 6013 (a) e a superfície da liga após imersão por 6 dias em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente (b) antes do tratamento de superfície por fusão a *laser* [41].

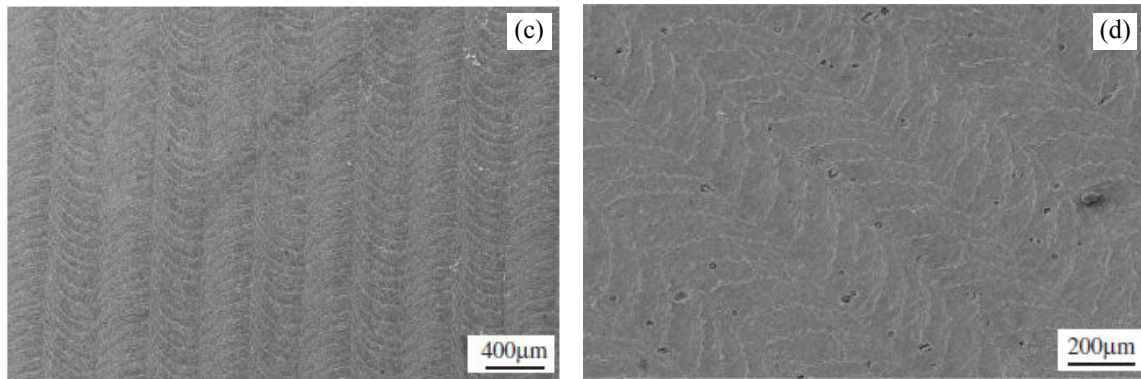


Figura 9.17 (continuação). Imagens realizadas por MEV mostrando a microestrutura da liga de alumínio 6013 (c) e a superfície da liga após imersão por 6 dias em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente (d) após tratamento de superfície por fusão a *laser* [41].

A conformação mecânica é um processo de fabricação de materiais metálicos muito comum em engenharia. Normalmente os precipitados/inclusões apresentam maior dureza do que a matriz. Durante a operação, a região da matriz adjacente ao precipitado/inclusão apresenta maior deformação plástica podendo haver, inclusive, perda parcial de aderência entre o precipitado (ou inclusão) e a matriz. A perda parcial de aderência e a deformação plástica acentuada na interface da matriz com os precipitados/inclusões favorecem a formação de regiões ativas e deixa o material mais suscetível à corrosão por pites nesses locais.

Nos aços inoxidáveis a corrosão por pites também pode iniciar na interface entre fases diferentes por processo similar ao das ligas de alumínio. A Figura 9.18 mostra imagens, realizadas por microscopia óptica, de pites formados no aço inoxidável duplex por polarização anódica em solução de aerada de NaCl 22% em massa a 70 °C [39].

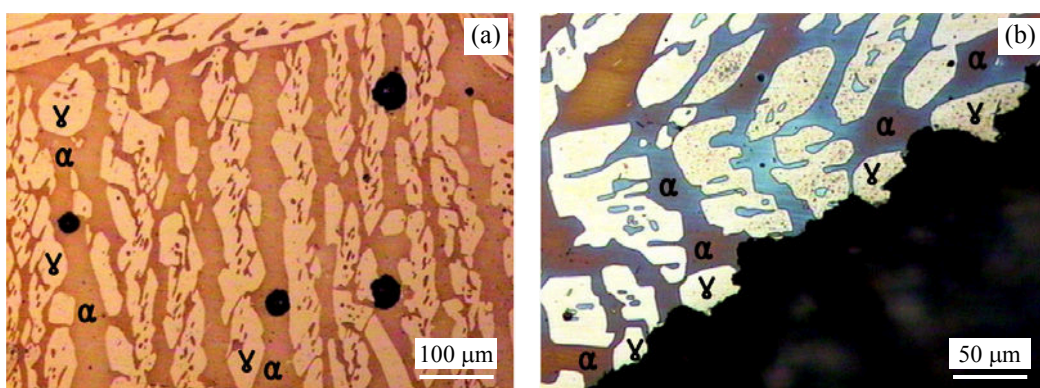


Figura 9.18. Imagens realizadas por microscopia óptica mostrando os pites e as fases presentes no aço inoxidável duplex, reveladas por ataque eletrolítico em solução de KOH 10% em massa, após ensaio de polarização anódica potenciodinâmica em solução de aerada de NaCl 22% em massa a 70 °C [39]: estágio de nucleação e propagação inicial dos pites (a) e estágio mais avançado da propagação mostrando a interface entre o aço e a borda de um pite (parte escura) (b).

A Figura 9.18a mostra que a nucleação dos pites (pontos pretos maiores) ocorre na ferrita (α), a partir da interface entre as duas fases. A corrosão inicia e se propaga na ferrita (Figura 9.18b) porque ela é menos nobre do que a austenita (γ) no meio que foi realizado o ensaio [39].

A nobreza das fases de uma liga e seus comportamentos elétricos com o tempo podem ser estudados por técnicas eletroquímicas *in situ* tais como a técnica do microeletrodo de referência de varredura e a técnica do microeletrodo vibratório de varredura.

9.3.3. Avaliação da corrosão por pites

9.3.3.1. Ensaio por imersão

A quantificação da corrosão por gravimetria é uma medida da variação de massa de um material e não fornece informações sobre a profundidade de penetração dos pites. As medidas de profundidade de penetração dos pites é a caracterização mais importante na corrosão por pites. Contudo, a perda de massa e/ou a densidade de pites (número de pites por unidade de área) também podem ser quantificadas para avaliar a resistência/suscetibilidade à corrosão por pites por meio de ensaios de imersão de curta duração. Normalmente utiliza-se soluções mais concentradas e, eventualmente, temperatura acima da ambiente durante o ensaio para que a perda de massa seja significativa desde as primeiras horas de ensaio. Para aços inoxidáveis ou outras ligas inoxidáveis a solução especificada pela norma ASTM G 48 é uma solução concentrada de aproximadamente 6% em massa de FeCl_3 (100 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 900 mL de água). É recomendado temperatura de ensaio entre 22 °C e 50 °C, corpos de prova retangulares (chapas) de 50 mm por 25 mm e período de teste máximo de aproximadamente até 72 horas. A metodologia é a mesma dos ensaios de corrosão por imersão apresentados na subseção 8.2.1. A perda de massa é medida por gravimetria e a densidade de pites formados pode ser quantificada por contagem dos pites por meio de imagens metalográficas ou por tratamento de imagens das superfícies corroídas por meio de técnicas microscópicas convencionais.

A densidade de nucleação de pites ou de áreas ativas podem ser facilmente avaliadas por meio de técnicas eletroquímicas *in situ*. Quanto maior a densidade de áreas ativas e a densidade de corrente elétrica nos locais ativos, maior é a suscetibilidade à corrosão por pites.

A profundidade de penetração dos pites com o tempo é particularmente importante nos sistemas de transporte e armazenamento de fluidos onde os materiais usados podem ser perfurados pelos pites e/ou nos materiais submetidos a esforços mecânicos por causa da corrosão sob tensão ou corrosão-fadiga (veja no Capítulo 10). Mesmo com pequena perda de massa as cavidades podem rapidamente se tornar profundas, pois a relação de área anodo/catodo é pequena. De acordo com a norma ASTM G 46 a profundidade de penetração dos pites pode ser avaliada quantitativamente pela profundidade de penetração do pite mais profundo ou pela profundidade média dos dez pites mais profundos (de preferência usar os dois métodos). Medidas com o tempo permitem determinar a taxa média de penetração dos pites (v_p) no material metálico:

$$v_p = \frac{365 h_p}{t} \text{ (mm/ano)} \quad (9.15)$$

na qual h_p é a profundidade de penetração máxima do pite mais profundo ou a profundidade de penetração média dos dez pites mais profundos (em mm) e t é o tempo de exposição do material no meio corrosivo (em dias).

De acordo com a norma ASTM G 46 a penetração no material metálico também pode ser avaliada pelo Fator de Pite (*Pitting Factor*):

$$F_p = \frac{h_{\max}}{\Delta e} \quad (9.16)$$

onde F_p é o fator de pite (adimensional), h_{\max} é a profundidade máxima de penetração e Δe é a perda dimensional da amostra calculada por meio da perda de massa com a Equação 8.6. Quanto maior o valor de F_p , maior a profundidade de penetração.

A norma ASTM G 46 especifica várias metodologias que podem ser usadas para medir a profundidade dos pites. A primeira consiste em cortar amostras do material corroído na direção longitudinal dos pites, embutir, lixar, polir (se necessário) e medir com um microscópio a penetração do pite mais profundo ou dos dez pites mais profundos. Por este método é necessário realizar uma quantidade significativa de cortes longitudinais para aumentar a probabilidade de encontrar o pite mais profundo ou os dez pites mais profundos. Além disso, o pite ou pites mais profundos nos planos de corte podem ser destruídos pelo lixamento ou pelo corte, dependendo da ferramenta usada.

Outro método destrutivo consiste em desbastar mecanicamente, passo a passo, a superfície corroída até o desbaste retirar todos os pites. Conhecendo o avanço de cada passo do desbaste a partir da superfície do material pode-se determinar a profundidade dos pites. As medidas não são muito precisas, mas é um método mais rápido do que o metalográfico.

Um dos métodos não destrutivos mais simples consiste em realizar uma limpeza dos produtos de corrosão e, em seguida, medir a profundidade pela introdução de uma agulha dentro dos pites. Isso pode ser realizado fixando-se a agulha a um micrômetro ou a um sensor eletrônico de deslocamento. A profundidade de penetração também pode ser medida diretamente com um microscópio óptico. Neste caso, é necessário possuir um sistema que permita medir a posição de foco. A diferença de posição de foco entre o fundo e a superfície do pite corresponde à profundidade do pite.

A profundidade de penetração dos pites pode ser determinada de maneira mais rápida e precisa com um sistema de medição por *laser*, por interferometria de varredura vertical ou por ultrassom. Para facilitar o ensaio por ultrassom um lado da amostra pode ser protegido da corrosão com fita adesiva ou por meio de embutimento. Antes do ensaio mede-se a velocidade do som (V_s) no material com o ultrassom, caso ela não seja conhecida. Depois do ensaio de corrosão retira-se a fita adesiva, ou o embutimento, e com o transdutor ultrassônico faz-se uma varredura de toda a superfície não atacada (lado da amostra protegida) e registra-se o menor

valor de X , ou os dez menores valores de X conforme mostra a Figura 9.19.

Ao encontrar uma descontinuidade física a onda sonora é refletida (eco). O equipamento emite um sinal sonoro e registra a intensidade (I) e o tempo (t) do sinal sonoro de resposta (eco). Tendo em vista que a distância percorrida pelo som na amostra é igual a $V_s t/2$ o equipamento já é inicialmente calibrado para mostrar as profundidades dos ecos sonoros como é o caso de L e de X mostrados na Figura 9.19. A profundidade (h) dos pites será igual à espessura (L) da amostra menos os valores de X ($h = L - X$). Análises por ultrassom também podem ser usadas para avaliar a corrosão de superfícies internas de tubulações ou vasos de pressão quando não se tem acesso às partes internas.

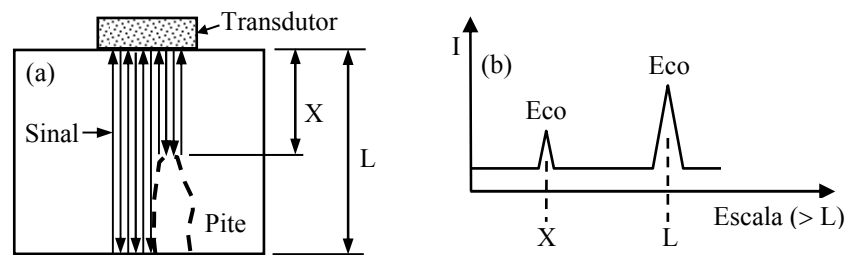


Figura 9.19. Princípio de medidas por ultrassom. Onda sonora emitida e recebida (eco) pelo transdutor ultrassônico (a) e visor do equipamento mostrando a intensidade dos ecos (I) em função das profundidades (X e L) dos ecos (b).

A profundidade dos pites também pode ser mensurada por exame radiográfico em amostras retangulares, dependendo do equipamento de raios-X (ou de raios- γ), do material e da espessura das amostras, pois para formar o contraste de imagem no filme radiográfico é necessário que uma determinada intensidade mínima de radiação atravesse a amostra. As faces da amostra, de frente e verso, de incidência da radiação devem ser protegidas do ataque ou lixadas após o ensaio de corrosão para que os pites formados nessas faces não interfiram na visualização, por meio do filme radiográfico, dos pites formados nas outras faces. Quanto maior a área analisada ou o número de radiografias em diferentes áreas, maior também é a probabilidade de medir a profundidade máxima dos pites.

Uma técnica muito precisa que é utilizada na análise de defeitos em materiais é a tomografia computadorizada (TC). A TC é uma radiografia tridimensional e pode ser utilizada para determinar com maior precisão a profundidade dos pites. É uma técnica que possibilita o uso de recursos computacionais para tratamento de imagens e o armazenamento digital de dados. Porém, é uma técnica mais onerosa e somente é possível quando uma determinada intensidade mínima de radiação atravessa o material.

A quantificação experimental da corrosão por pites por meio da perda de massa e da profundidade de penetração dos pites permite modelizar a corrosão por pites de um material em um determinado meio. Por exemplo, gráficos de profundidade de penetração média ou máxima dos pites em função do tempo permitem verificar qual é a relação matemática entre essas grandezas. Para período de ensaios de longa duração onde a profundidade de penetração em função do tempo tende a estabilizar, essas relações matemáticas são de grande utilidade prática

para a previsão do tempo de vida em serviço dos materiais em um determinado meio (veja na Figura 11.19). A profundidade de penetração dos pites pode seguir a relação de Pourbaix (Equação 9.17) [42] ou relações tais como aquelas das Equações 11.69 ou 11.70.

$$P = b t^a \quad (9.17)$$

na qual a e b são constantes da equação, P é a profundidade média dos pites ou a profundidade máxima do pite mais profundo ou a profundidade média dos dez pites mais profundos e t é o tempo de ensaio.

9.3.3.2. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios de polarização mais usados na prática para avaliar a corrosão por pites são os ensaios de polarização potenciodinâmica, galvanostática e o ensaio potencioestático para determinar a temperatura crítica de pite. O início da corrosão por pites também pode ser identificado por técnicas eletroquímicas *in situ* ou por modulação de frequência eletroquímica (veja na subseção 8.3.2).

No ensaio potenciodinâmico a varredura de potenciais anódicos a partir do potencial de corrosão (E_{cor}) permite determinar o potencial de pite (E_p), às vezes chamado de potencial crítico de pite (Figura 9.20). Geralmente ele aumenta com a velocidade de varredura dos potenciais anódicos durante o ensaio. Para determinar um valor representativo do sistema é necessário realizar o ensaio a baixa velocidade de varredura. Muitos pesquisadores fazem os ensaios com velocidade de varredura de $0,167 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para aços inoxidáveis, conforme a norma ASTM G 5.

Oscilações de corrente elétrica podem ser observadas logo antes do potencial de pite. Elas indicam a nucleação de pites metastáveis. Somente acima do potencial de pite é que o crescimento estável dos pites é possível. A resistência à corrosão por pites é avaliada medindo-se o potencial de pite e a diferença entre o potencial de pite e o potencial de corrosão ($E_p - E_{cor}$). Quando maior essa diferença e o potencial de pite, maior é a resistência à corrosão por pites. O material 2 da Figura 9.20 é mais resistente à corrosão por pites do que o material 1.

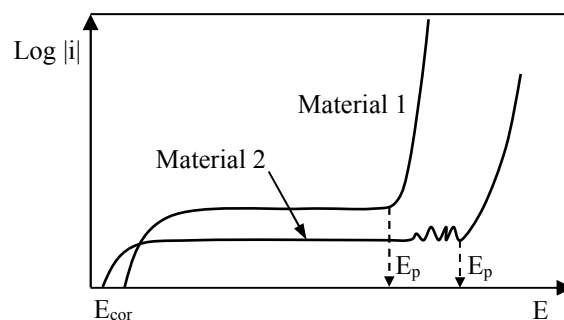


Figura 9.20. Ilustração da despassivação anódica por pites por meio do ensaio de polarização anódica potenciodinâmica em dois materiais diferentes imersos em um mesmo eletrólito.

A avaliação da corrosão por pites de sistemas que apresentam oscilações de corrente na

faixa de potenciais de passivação também pode ser realizada por meio do ensaio potenciostático. É o caso das inclusões de sulfetos metálicos nos aços inoxidáveis passivados. Essas inclusões não são termodinamicamente estáveis em presença de cloreto na faixa de potenciais de passivação e se dissolvem provocando a nucleação de pites. O ensaio consiste em aplicar um potencial dentro da faixa de potenciais de passivação e observar o comportamento da corrente com o tempo. Quando o filme é estável observa-se uma relaxação da densidade de corrente com o tempo sem oscilações de corrente. Quando ocorre a nucleação de pites metastáveis observa-se oscilações (ou picos) de corrente. Quanto maior a densidade de corrente, e maior o número e a amplitude das oscilações da densidade de corrente para um mesmo potencial aplicado, maior é a suscetibilidade à corrosão por pites. Para ensaios potenciostáticos com diferentes potenciais aplicados dentro da faixa de potenciais de passivação, quanto menor o potencial de nucleação de pites metastáveis, maior é a suscetibilidade à corrosão por pites.

Ensaio experimentais mostraram que existe uma relação entre o potencial de pite e a concentração de cloreto no eletrólito. O potencial de pite diminui com a concentração de cloreto dissolvido de acordo com a seguinte relação [1]:

$$E_p = a - b \log C_{Cl^-} \quad (9.18)$$

na qual a e b são constantes da equação e C_{Cl^-} é a concentração de cloreto dissolvido.

A representação gráfica da Equação 9.18 corresponde a uma reta no gráfico E_p versus $\log C_{Cl^-}$, onde b é o valor em módulo do coeficiente angular da reta. A Figura 9.21 mostra essa relação para o níquel em solução básica de cloreto de sódio contendo 0,01 M, 0,05 M ou 0,10 M de NaOH a 25 °C [43]. Os valores de a são de aproximadamente -198 mV, -13 mV e 145 mV, e os valores de b , em módulo, são de aproximadamente 393 mV, 379 mV e 336 mV, para solução com 0,01 M, 0,05 M e 0,10 M de NaOH, respectivamente [43].

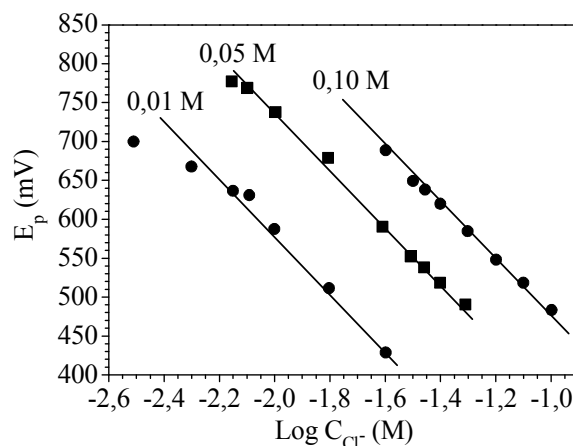


Figura 9.21. Potencial de pite do níquel com relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado em função da concentração molar de Cl^- (C_{Cl^-}) em solução de NaOH 0,01 M, 0,05 M ou 0,10 M a 25 °C [43].

Ensaios experimentais também mostraram que o potencial de pite do alumínio ou de aços inoxidáveis aumenta com a adição de determinados ânions em solução de cloreto tais como SO_4^{2-} para o alumínio [44], ou SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , NO_3^- e/ou OH^- para aços inoxidáveis [45,46]. A principal conclusão é que esses ânions retardam a nucleação de pites pelos ânions de cloreto por causa da adsorção competitiva entre esses ânions e os ânions de cloreto.

Na avaliação da corrosão por pites é muito comum realizar ensaios de voltametria cíclica (polarização cíclica com controle de potencial). A voltametria cíclica fornece informações sobre a suscetibilidade à corrosão por pites ou a capacidade de repassivação dos pites. Mede-se, neste caso, a diferença entre o potencial de pite e o potencial de repassivação (E_{rp}) dos pites de cada sistema ($E_p - E_{rp}$). O potencial de repassivação corresponde ao ponto de interseção da curva de retorno com a curva de polarização no sentido positivo do potencial conforme mostra a Figura 9.22. As medidas dos potenciais de pite e de repassivação em ligas industriais nem sempre são reproduzíveis, necessitando um tratamento estatístico dos resultados experimentais. Informações sobre o tratamento estatístico de resultados de corrosão constam na norma ASTM G 16.

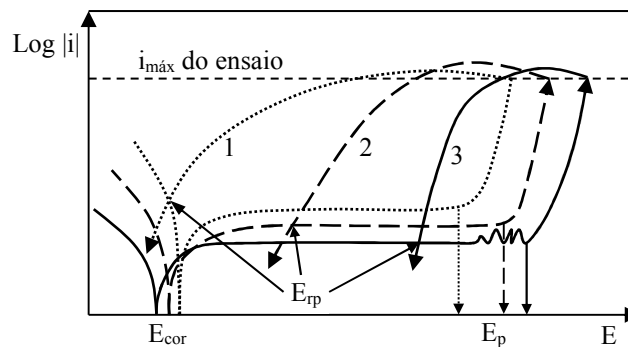


Figura 9.22. Curvas ilustrativas de voltametria cíclica de três materiais diferentes (1, 2 e 3) imersos em um mesmo eletrólito, ou de um material imerso em três eletrólitos diferentes (1, 2 e 3).

A norma ASTM G 61 normaliza os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica para avaliar a suscetibilidade à corrosão localizada em ligas à base de ferro, de níquel e de cobalto em meios contendo cloreto.

A Figura 9.22 mostra de maneira ilustrativa as situações que podem ser encontradas nos ensaios de voltametria cíclica. O ensaio é realizado no sentido positivo do potencial (do menor para o maior valor de potencial), retornando para o potencial inicial quando a densidade de corrente anódica atinge o valor predeterminado para o ensaio ($i_{m\acute{a}x}$), depois de ultrapassar o potencial de pite dos materiais, por exemplo, $i_{m\acute{a}x} = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para aços inoxidáveis em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa [37]. Em princípio, quanto menor a diferença $E_p - E_{rp}$, maior a capacidade de repassivação dos pites ou menor é a suscetibilidade à corrosão por pites. Ao contrário, quanto maior essa diferença, menor é a capacidade de repassivação dos pites ou maior é a suscetibilidade à corrosão por pites. Porém, isso nem sempre

é observado na prática quando se compara materiais diferentes. Por outro lado, quando o ponto de interseção fica abaixo do potencial de corrosão ($E_{rp} - E_{cor} = \text{valor negativo}$), como é o caso da curva 1 da Figura 9.22, significa que a capacidade de repassivação dos pites é muito pequena ou o material é muito suscetível à corrosão por pites. Nessas situações, a densidade e o tamanho dos pites tendem a ser maiores do que nos sistemas com ponto de interseção acima do potencial de corrosão ($E_{rp} - E_{cor} = \text{valor positivo}$).

A determinação do potencial de pite pelo método galvanostático consiste em aplicar uma densidade de corrente anódica constante, superior à densidade de corrente passiva – superior à densidade de corrente do patamar da curva de polarização anódica no gráfico de $\log |i|$ versus E , e registrar o potencial com o tempo. No início, o filme passivo é ainda relativamente intacto e o potencial aumenta rapidamente e atinge um valor máximo. Após um determinado tempo, os pites se formam e o potencial diminui, atingindo um valor estacionário quando o crescimento dos pites se torna estável.

A Figura 9.23 mostra em forma esquemática o potencial em função do tempo para três ensaios galvanostáticos realizados com densidade de corrente anódica 1, 2 e 3 onde $3 > 2 > 1$. O gráfico mostra que o potencial de pite independe da densidade de corrente do ensaio. Contudo, quanto maior a densidade de corrente, menor é o tempo necessário para o crescimento estável dos pites, pois a corrente anódica favorece a criação de áreas anódicas e, portanto, a nucleação e crescimento dos pites.

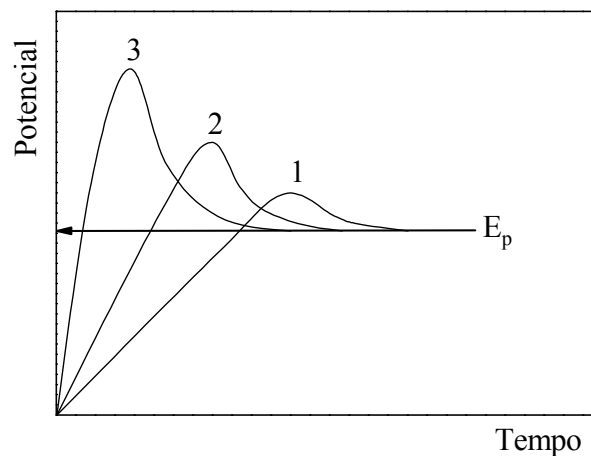


Figura 9.23. Ilustração da resposta do ensaio galvanostático no plano cartesiano potencial *versus* tempo para densidade de corrente anódica 1, 2 e 3 onde $3 > 2 > 1$.

O ensaio potenciostático também é usado para determinar a temperatura crítica de pite (TCP). Ele serve para fazer um estudo comparativo da resistência à corrosão por pites. O ensaio é realizado aplicando-se um potencial anódico constante dentro da faixa de potenciais de passivação da amostra, aumentando-se, em seguida, lentamente a temperatura do eletrólito até o crescimento estável dos pites.

A Figura 9.24 mostra os resultados dos ensaios potenciostáticos realizados para determinar a temperatura crítica de pite do aço inoxidável AISI 304 para três concentrações de Mn no aço [37]. Os ensaios foram realizados em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em

massa com a aplicação de um potencial constante de 0,25 mV, com relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 M, e com uma taxa de aquecimento da solução de aproximadamente $0,16\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura crítica de pite foi determinada para uma densidade de corrente de $0,1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, valor comumente usado na literatura para aços inoxidáveis (Figura 9.24). Quanto maior a temperatura crítica, maior é a resistência à corrosão por pites. Pode-se observar na Figura 9.24 que quanto maior a concentração de Mn no aço, menor é a temperatura crítica de pite e, portanto, menor é a resistência à corrosão por pites.

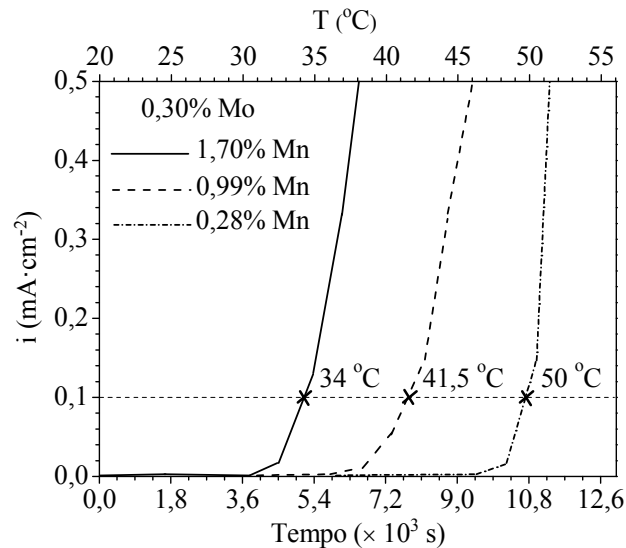


Figura 9.24. Resultados dos ensaios potenciostáticos realizados para determinar a temperatura crítica de pite do aço inoxidável AISI 304 para diferentes concentrações de Mn no aço. Ensaio realizado em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa com potencial anódico constante de 0,25 mV, com relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 M, e com taxa de aquecimento da solução de $0,16\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [37].

Estudos comparativos da resistência à corrosão por pites também podem ser realizados por meio de ensaios de impedância eletroquímica (veja na subseção 7.2.4). Quanto maior a densidade de pites (ou área total ativa), menor é o arco a altas frequências no diagrama de Nyquist.

9.4. Corrosão intergranular

A corrosão intergranular é um ataque localizado nos contornos de grãos de um material metálico devido à formação de pilha de corrosão. Normalmente ela está relacionada com a presença de microsegregações ou com uma precipitação preferencial nos contornos dos grãos do material.

A corrosão intergranular dos materiais utilizados em engenharia normalmente se manifesta após um tratamento térmico ou termomecânico, ou após o aquecimento do material em serviço. Fala-se, nessas situações, de tratamento térmico de sensibilização ou de temperatura de

sensitização, fenômeno bem conhecido em aços inoxidáveis e ligas de alumínio.

9.4.1. Corrosão intergranular de ligas de alumínio

A maioria das ligas de alumínio está sujeita a algum tipo de tratamento térmico de precipitação (envelhecimento). Esse tratamento aumenta a resistência mecânica, mas frequentemente conduz a uma maior suscetibilidade à corrosão intergranular. Quando o tratamento térmico de precipitação deixa a liga suscetível ou propensa à corrosão intergranular diz-se que ela fica **sensitizada**.

O diagrama de equilíbrio parcial da liga Al-Cu (Figura 9.25a) serve de exemplo para mostrar a influência do resfriamento, do tempo e da temperatura de tratamento térmico nas fases metalúrgicas de uma liga suscetível à corrosão intergranular. O diagrama mostra que o limite de solubilidade da liga de alumínio com 3% em massa de cobre (Al - 3% Cu) fica a aproximadamente 470 °C [47]. Quando a liga é resfriada lentamente (resfriamento controlado ou ao ar ambiente) abaixo dessa temperatura (linha tracejada na Figura 9.25a) ocorre a precipitação de Al_2Cu (fase θ). Portanto, à temperatura ambiente a liga é formada por grãos da fase α (solução sólida de Cu na matriz de Al) e por precipitados da fase θ (Figura 9.25b). Tendo em vista que a cinética de difusão do soluto (Cu) é maior nos contornos dos grãos do que nos grãos, a nucleação e o crescimento dos precipitados ocorrem mais rapidamente nos contornos dos grãos do que nos grãos. Consequentemente, a densidade e o tamanho dos precipitados são maiores nos contornos dos grãos do que nos grãos, criando uma zona da matriz de alumínio empobrecida em cobre, em torno dos contornos dos grãos, representada por α^- na Figura 9.25b. Essas heterogeneidades nas regiões dos contornos dos grãos deixam a liga suscetível à corrosão intergranular.

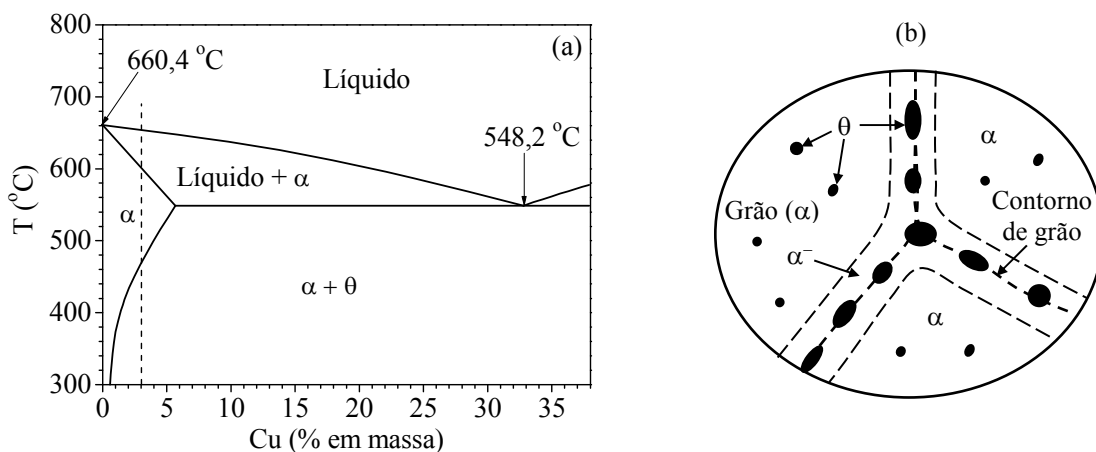


Figura 9.25. Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Al-Cu [47] (a) e representação gráfica das fases metalúrgicas presentes na liga Al - 3% Cu (% em massa) resfriada lentamente até a temperatura ambiente (b): α = solução sólida de Cu na matriz de Al, α^- = solução sólida de Al empobrecida em Cu e $\theta = \text{Al}_2\text{Cu}$.

Para uma maior homogeneidade do material é comum realizar um tratamento térmico de solubilização dos precipitados, acima do limite de solubilidade (acima de 470 °C para a liga Al - 3% Cu), seguido de um resfriamento rápido para evitar qualquer precipitação antes do tratamento térmico ou termomecânico. A matriz de alumínio fica supersaturada em soluto à temperatura ambiente (liga monofásica supersaturada) (Figura 9.26-I). Em seguida, o material é submetido ao tratamento térmico de precipitação. Durante o período inicial do tratamento térmico, a precipitação ocorre mais rapidamente nos contornos dos grãos, conforme mostra a Figura 9.26-II. A precipitação abundante ao longo dos contornos dos grãos empobrece a matriz em soluto nas regiões vizinhas aos contornos dos grãos. Em seguida, o crescimento dos precipitados situados nos contornos dos grãos desacelera enquanto que a nucleação e o crescimento dos precipitados situados nos grãos aumentam. O estágio III da Figura 9.26 corresponde ao tempo de tratamento térmico onde se obtém a máxima densidade de precipitados. Nesse estágio, os precipitados já formados nos contornos dos grãos tendem a coalescer e a concentração de soluto tende a se homogeneizar no material. Esse é o tempo de tratamento térmico que se obtém a máxima dureza ou resistência mecânica do material para a temperatura do tratamento. No estágio IV (Figura 9.26-IV) ocorre a coalescência generalizada dos precipitados (precipitados maiores crescem em detrimento dos menores), levando a uma diminuição da dureza e da resistência mecânica.

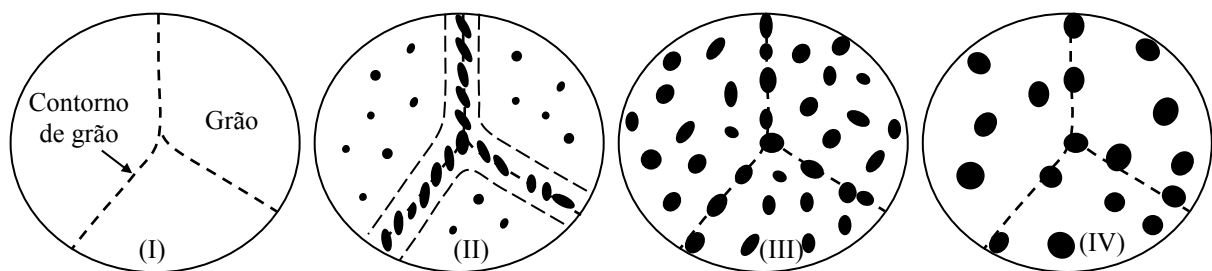


Figura 9.26. Evolução da precipitação durante o tratamento térmico: estágio I = solução sólida supersaturada, antes do tratamento térmico; estágio II = fase inicial da precipitação; estágio III = densidade máxima de precipitados e estágio IV = coalescência dos precipitados.

O diâmetro médio dos precipitados está relacionado com a densidade dos precipitados formados durante o tratamento térmico. Precipitados menores, mas em maior densidade se formam em temperaturas mais baixas, enquanto que em temperaturas mais altas a densidade é menor, mas os precipitados são maiores.

A Figura 9.27 mostra a imagem de uma região em torno de um contorno de grão da liga $Al_xCu_yLi_z$ após tratamento térmico de 50 horas a 135 °C seguido de resfriamento em água [48]. O tratamento térmico resultou na precipitação da fase T_1 (Al_2CuLi) em todo o material, mas principalmente nos contornos dos grãos [48]. Essa precipitação contínua nos contornos dos grãos deixa o material suscetível a um ataque intergranular por efeito galvânico.

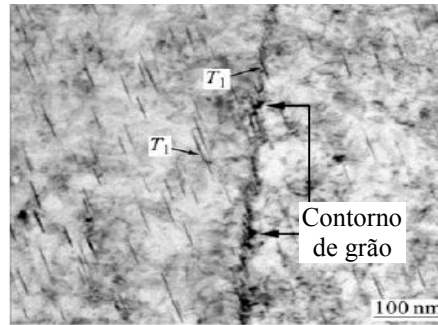


Figura 9.27. Imagem realizada por microscopia eletrônica de transmissão de uma região em torno de um contorno de grão da liga $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Li}_z$ após tratamento térmico de 50 h a 135 °C seguido de resfriamento em água. T_1 = precipitados da fase Al_2CuLi [48].

Após o ataque inicial, a corrosão se propaga ao longo dos contornos dos grãos por causa do acúmulo de precipitados ou da zona empobrecida em soluto entre os grãos do material (Figura 9.28). Os precipitados podem ser menos nobres do que a matriz (anodo) (Figura 9.28b) ou mais nobres do que a matriz (Figura 9.28c). Na primeira situação, a precipitação abundante nos contornos dos grãos garante a continuidade da corrosão intergranular por formação de micropilha galvânica. Quando a perda de massa por oxidação é interrompida em uma direção ela pode continuar em outra direção (Figura 9.28b), pois a interface entre dois grãos é um defeito bidimensional. Na segunda situação (caso mais frequente), a matriz é menos nobre do que os precipitados e a corrosão se manifesta e se propaga na zona empobrecida em soluto entre os grãos do material (Figura 9.28c). Os produtos de corrosão formados nas áreas anódicas ficam retidos no local dando a impressão de uma fissura intergranular quando o material corroído é observado no microscópio em um plano de corte da amostra (veja na Figura 9.29).

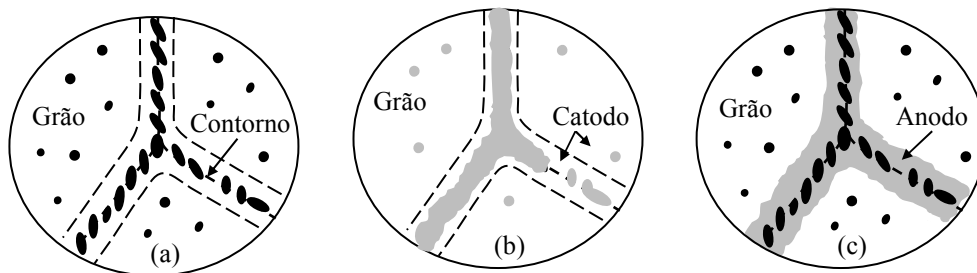


Figura 9.28. Ilustração da superfície da liga antes (a) e após corrosão intergranular onde os precipitados (b) ou a zona empobrecida em soluto nos contornos dos grãos (c) atuam como anodo da pilha de corrosão.

Dependendo do material, do meio e do ciclo térmico/termomecânico pode haver também a formação de pites na superfície do material no interior de grãos, principalmente nos locais de precipitação. Na corrosão por pites a micropilha galvânica se mantém ativa até o consumo do precipitado ou inclusão, ou até quando não há mais contato elétrico entre as fases, conforme apresentado na Figura 9.15.

De acordo com a Figura 9.26 a suscetibilidade à corrosão intergranular é maior no

estágio II do tratamento térmico (ou termomecânico) por causa do acúmulo de precipitados nos contornos dos grãos. Para que a cinética de nucleação e crescimento dos precipitados seja maior nos contornos dos grãos é necessário que a cinética de difusão do soluto ou dos solutos reativos seja maior nos contornos dos grãos do que no interior dos grãos. Essa é a condição fundamental para a liga ficar sensibilizada.

No estágio III da Figura 9.26 os precipitados estão mais bem distribuídos e a concentração em soluto tende a se homogeneizar no material. A ausência de uma zona empobrecida em soluto e a coalescência dos precipitados impedem a propagação da corrosão ao longo dos contornos dos grãos deixando o material resistente à corrosão intergranular, mas não necessariamente resistente à corrosão localizada, pois nesse estágio pode haver a corrosão por pites. Dependendo do material e do meio, da temperatura do tratamento térmico (tamanho dos precipitados) e das condições físico-químicas dentro das cavidades, os pites podem se repassar no estágio III. Nesta situação, os pites somente conseguem crescimento estável a partir do estágio IV. Portanto, o estágio III corresponde ao tempo de tratamento térmico de transição da corrosão intergranular para a corrosão por pites. Dependendo do sistema material-meio e do ciclo de tratamento térmico (ou termomecânico) pode haver um período de tempo de tratamento térmico (ou termomecânico) onde a suscetibilidade à corrosão localizada é muito pequena ou até inexistente. Quando o tratamento térmico ou termomecânico é realizado acima de uma determinada temperatura há somente a corrosão por pites, pois a densidade dos precipitados é menor (precipitados maiores e mais dispersos). Neste caso, dependendo da temperatura e do tempo de tratamento térmico ou termomecânico a corrosão por pites pode se generalizar.

Svenningsen *et al.* [49] estudaram a suscetibilidade à corrosão intergranular da liga Al - 0,6% Mg - 0,6% Si - 0,2% Fe - 0,2% Mn - 0,1% Cu (% em massa) após vários tratamentos térmicos com resfriamento em água. O ensaio de corrosão intergranular foi realizado por imersão em solução de NaCl e HCl ($30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl + $10 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ de HCl concentrado) durante 24 horas de acordo com a norma britânica BS 11846 (método B). Antes do ensaio de corrosão as amostras foram limpas por imersão durante 5 min em solução de NaOH 7,5% em massa entre 55 °C e 60 °C, conforme especificado na norma. A Figura 9.29 mostra imagens, realizadas por microscopia óptica, da seção transversal das amostras após o ensaio de corrosão para cada temperatura e tempo de tratamento térmico. Por meio dessas imagens foi possível identificar quais os ciclos de tratamento térmico que deixam o material sensibilizado. Os resultados das análises estão apresentados na forma de um diagrama TTS (Temperatura-Tempo-Sensitização) na Figura 9.30. O diagrama mostra um mapa dos tipos de corrosão em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. As linhas de tendência do diagrama TTS da Figura 9.30 mostram que a corrosão intergranular ocorre para tratamentos térmicos entre aproximadamente 250 °C e 400 °C, e entre 10 s e 1000 s, sendo que a 300 °C ela ocorre para tempos de tratamentos entre 10 s e 100 s. Pode-se observar nas imagens da Figura 9.29 que não houve corrosão localizada para os tratamentos térmicos realizados a 250 °C durante 1000 s e 10000 s, e a 300 °C durante 100 s e 1000 s.

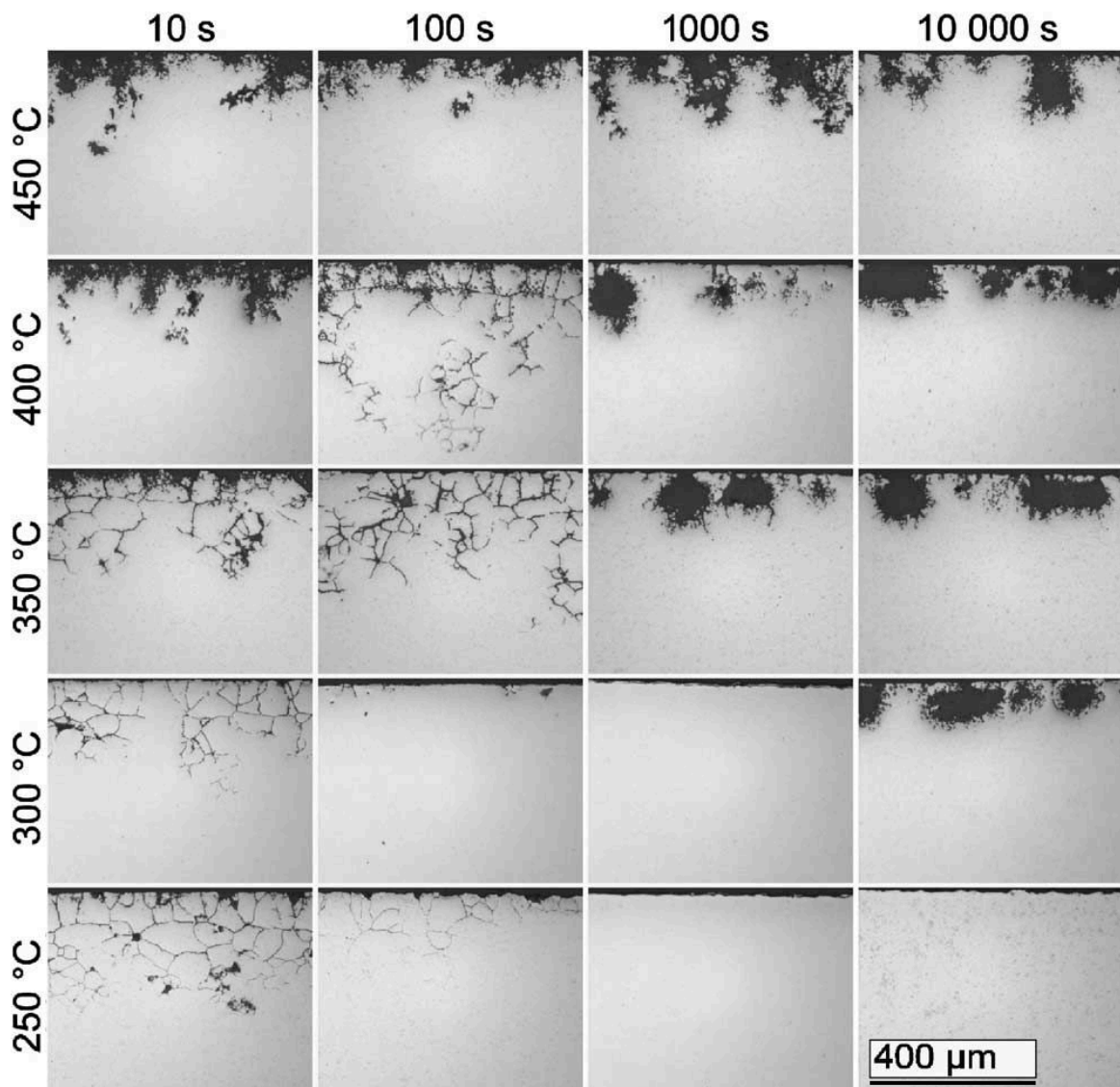


Figura 9.29. Imagens realizadas por microscopia óptica da seção transversal de amostras da liga Al - 0,6% Mg - 0,6% Si - 0,2% Fe - 0,2% Mn - 0,1% Cu (% em massa) após tratamentos térmicos e ensaio de corrosão intergranular em solução composta por $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e $10 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl concentrado durante 24 horas [49].

A ausência de corrosão localizada para determinados ciclos térmicos corresponde ao estágio III da Figura 9.26. Por um lado, a corrosão intergranular não é mais possível e, por outro, os pites formados se repassivam e somente se propagam para maiores tempos e/ou temperaturas de tratamentos térmicos.

Pode-se observar na Figura 9.29, assim como no diagrama TTS da Figura 9.30, que, para os tratamentos térmicos realizados a 400 °C durante 10 s e a 450 °C para todos os tempos de tratamento, a corrosão por pites se torna generalizada.

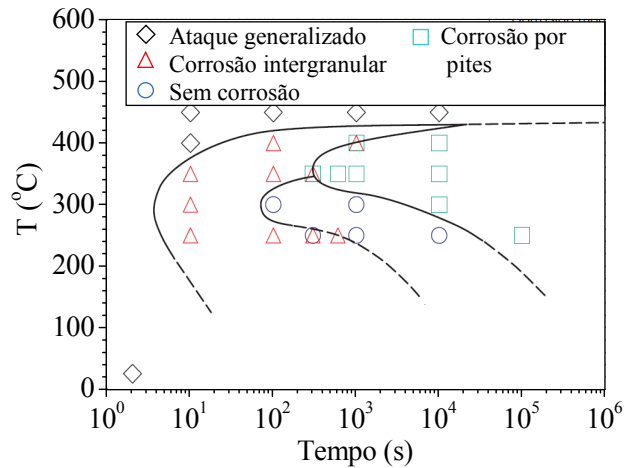


Figura 9.30. Diagrama TTS da liga Al - 0,6% Mg - 0,6% Si - 0,2% Fe - 0,2% Mn - 0,1% Cu (% em massa) mostrando os tipos de corrosão observados após tratamentos térmicos e ensaio de imersão em 30 g·L⁻¹ de NaCl mais 10 mL·L⁻¹ de HCl concentrado durante 24 horas [49].

A Figura 9.31 mostra a dureza e os tipos de corrosão localizada em função dos tempos de tratamentos térmicos realizados a 220 °C na liga Al - 0,6% Mg - 0,6% Si - 0,2% Fe - 0,2% Mn - 0,1% Cu (% em massa) [50]. Os ensaios de corrosão por imersão foram realizados após diferentes tempos de tratamentos térmicos em solução de 30 g·L⁻¹ de NaCl mais 10 mL·L⁻¹ de HCl concentrado durante 24 horas. A figura mostra que em torno da dureza máxima, próximo de 2500 s de tratamento térmico, não há corrosão localizada. Para tempos inferiores ocorre a corrosão intergranular e para tempos superiores ocorre a corrosão por pites, conforme pode ser observado nas imagens microscópicas, realizadas por MEV, da seção transversal das amostras tratadas a 220 °C durante 250 s, 2500 s e 18000 s (Figura 9.31).

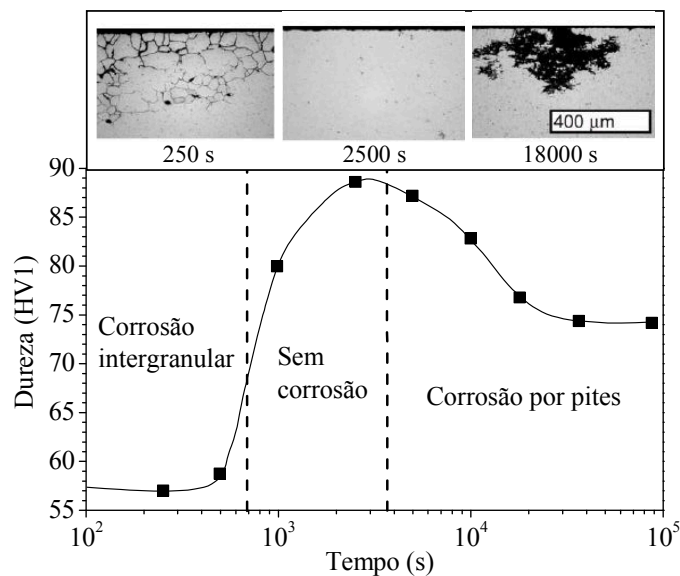


Figura 9.31. Dureza e tipos de corrosão localizada em função dos tempos de tratamentos térmicos realizados a 220 °C na liga Al - 0,6% Mg - 0,6% Si - 0,2% Fe - 0,2% Mn - 0,1% Cu (% em massa). Os ensaios de corrosão foram realizados em solução de 30 g·L⁻¹ de NaCl mais 10 mL·L⁻¹ de HCl concentrado durante 24 horas [50].

O potencial de pite de ligas de alumínio sensíveis em função dos tempos de tratamentos térmicos realizados em uma determinada temperatura pode ser representado pela Figura 9.32. O estágio I da Figura 9.32 corresponde ao potencial de pite das ligas homogêneas (sem precipitados) – estágio I da Figura 9.26. A nucleação dos pites ocorre aleatoriamente no filme passivo da liga monofásica supersaturada. Depois de um determinado tempo de tratamento térmico, precipitados se formam mais rapidamente nos contornos dos grãos diminuindo o potencial de pite (estágio II das Figuras 9.26 e 9.32). Neste estágio, a nucleação dos pites ocorre essencialmente nos contornos dos grãos. No estágio IV das Figuras 9.26 e 9.32 a nucleação dos pites ocorre nos grãos e nos contornos dos grãos. Dependendo do material, do meio e da temperatura do tratamento térmico pode haver um estágio (III) de baixa ou nenhuma suscetibilidade à corrosão localizada comparada com os estágios II e IV das Figuras 9.26 e 9.32.

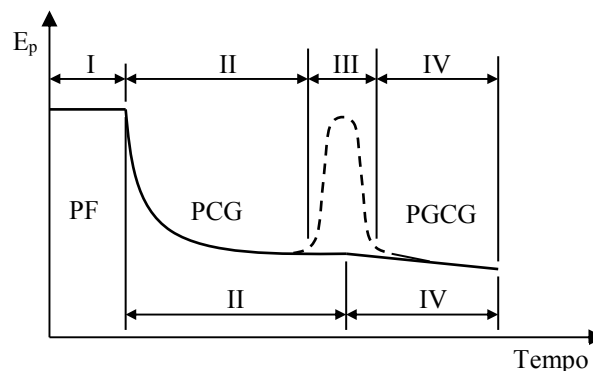


Figura 9.32. Evolução do potencial de pite de ligas de alumínio sensíveis em função do tempo dos tratamentos térmicos realizados à mesma temperatura. PF = pites no filme, PCG = pites nos contornos dos grãos, PGCG = pites nos grãos e nos contornos dos grãos. O estágio III (linha tracejada) são de sistemas que apresentam menor ou nenhuma corrosão localizada.

Ligas de alumínio conformadas e submetidas a temperaturas ou tratamentos térmicos de sensibilização podem apresentar corrosão por exfoliação. Ela se manifesta por um ataque entre os grãos achatados e/ou alongados pela operação de conformação mecânica tais como a laminação e a extrusão. Os produtos de corrosão formados localmente afastam os grãos e o material se desintegra em forma de folhas ou lâminas paralelamente à superfície do material.

As normas ASTM G 34 e G 66 fornecem procedimentos de ensaios e metodologias para avaliar a corrosão intergranular por exfoliação de ligas de alumínio. A Figura 9.33 mostra um exemplo de corrosão por exfoliação na liga de alumínio 2017A, ocorrida durante dois anos de exposição em atmosfera marinha natural [51]. Antes da exposição à atmosfera corrosiva a liga havia sido extrudada, depois aquecida até 555 °C e imediatamente resfriada naturalmente ao ar ambiente [51].

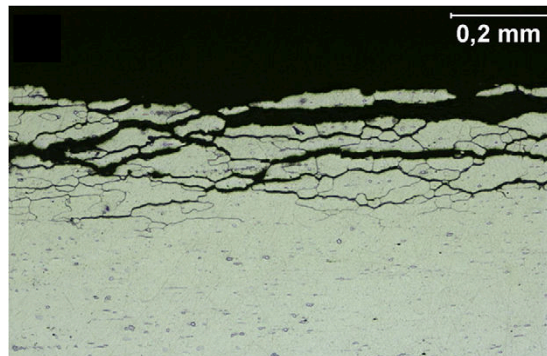


Figura 9.33. Imagem realizada por microscopia óptica da seção transversal da liga 2017A mostrando a corrosão por exfoliação ocorrida em atmosfera marinha natural durante dois anos de exposição [51].

A corrosão intergranular é um tipo de corrosão particularmente perigosa, pois a massa de metal oxidada é pequena, mas as propriedades mecânicas do material são alteradas significativamente pela penetração da corrosão em profundidade no material. Assim, a corrosão intergranular também pode ser caracterizada por meio de ensaios mecânicos.

Basicamente, as mesmas técnicas de ensaios usadas na corrosão por pites também podem ser utilizadas no estudo, monitoramento e inspeção da corrosão intergranular. Os ensaios por imersão são realizados basicamente para medir a perda de massa e/ou a profundidade de penetração da corrosão intergranular por metalografia. No caso de ligas Al-Mg e Al-Mg-Mn, os ensaios de imersão por 24 horas em ácido nítrico concentrado a 30 °C servem para avaliar a suscetibilidade à corrosão intergranular por meio de medidas de perda de massa, conforme consta na norma ASTM G 67. Os ensaios por imersão para avaliar a profundidade de penetração da corrosão intergranular por metalografia de ligas de alumínio tratadas termicamente constam na norma ASTM G 110.

A resistência à corrosão intergranular também pode ser avaliada por meio de ensaios de impedância eletroquímica e de polarização, medindo-se, neste último caso, o potencial de pite e a temperatura crítica de pite.

9.4.2. Corrosão intergranular de aços inoxidáveis

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é, essencialmente, devida à presença de cromo ou cromo e molibdênio (aços austeníticos) em solução sólida na matriz metálica. A precipitação de compostos contendo cromo-molibdênio e/ou cromo diminui a resistência à corrosão devido à diminuição da concentração desses elementos em solução sólida na matriz. A difusão dos elementos reativos é mais rápida nos contornos dos grãos do que nos grãos, favorecendo a precipitação nos contornos dos grãos quando o material é resfriado lentamente abaixo da temperatura de solubilização (quando passa pela região de sensibilização) ou quando o tempo e a temperatura de aquecimento se situam dentro da região de sensibilização (Figura 9.34). Portanto, dependendo do ciclo térmico os aços inoxidáveis podem ficar sensibilizados. Nos aços inoxidáveis sensibilizados a zona empobrecida em cromo na região dos contornos dos grãos é

anódica durante a corrosão intergranular. Na Figura 9.34b a zona empobrecida em soluto apresenta tonalidade mais clara em torno da faixa de precipitação entre os grãos.

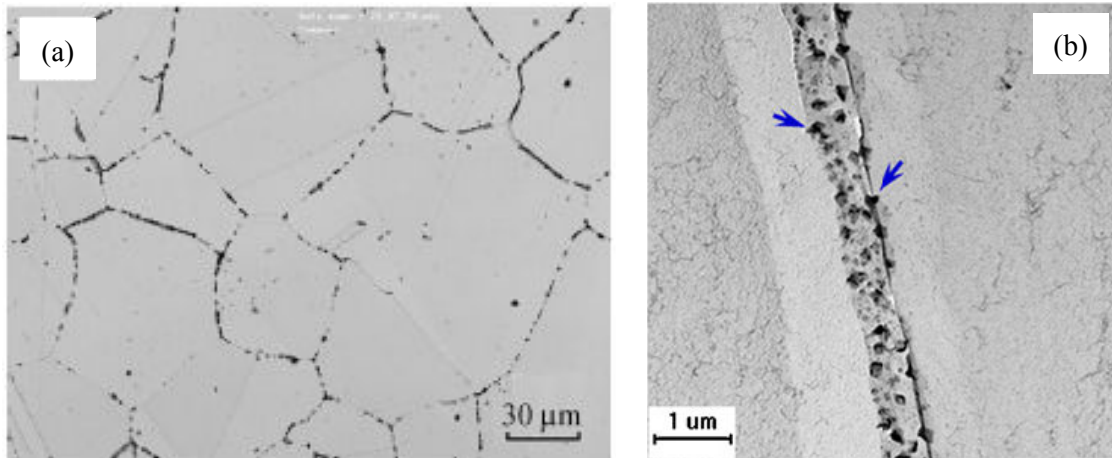


Figura 9.34. Imagens realizadas por MEV mostrando os precipitados formados essencialmente nos contornos dos grãos (linhas/partes mais escuras) de dois aços inoxidáveis tratados termicamente: aço inoxidável austenítico HNSS com 0,9% em massa de N tratado 2 h a 750 °C [52] (a), e aço inoxidável ferrítico com 18% em massa de cromo tratado 4 h a 500 °C [53] (b). As flechas mostram a faixa de precipitação entre dois grãos do aço.

A cinética de precipitação de carbonetos de cromo é maior nos aços inoxidáveis ferríticos do que nos aços inoxidáveis austeníticos porque os coeficientes de difusão do carbono e do cromo são maiores na ferrita do que na austenita. Portanto, os aços inoxidáveis ferríticos podem se sensibilizar em temperaturas mais baixas do que os aços inoxidáveis austeníticos. As Figuras 9.35 e 9.36 mostram os diagramas TTS do aço ferrítico AISI 409L [53,54] (Figura 9.35) e dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316Ti (Figura 9.36a) e AISI 321 (Figura 9.36b) [55], respectivamente. As concentrações de Ti, C e N dos diferentes aços austeníticos A e B da Figura 9.36 estão na Tabela 9.2.

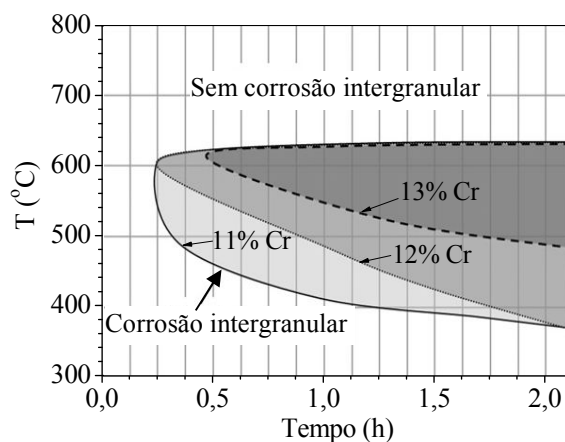


Figura 9.35. Diagrama TTS do aço ferrítico AISI 409L com 11%, 12% e 13% em massa de Cr, obtido após tratamentos térmicos e ensaio por imersão em solução de H_2SO_4 0,5% + CuSO_4 6% em ebulição durante 20 h [53,54].

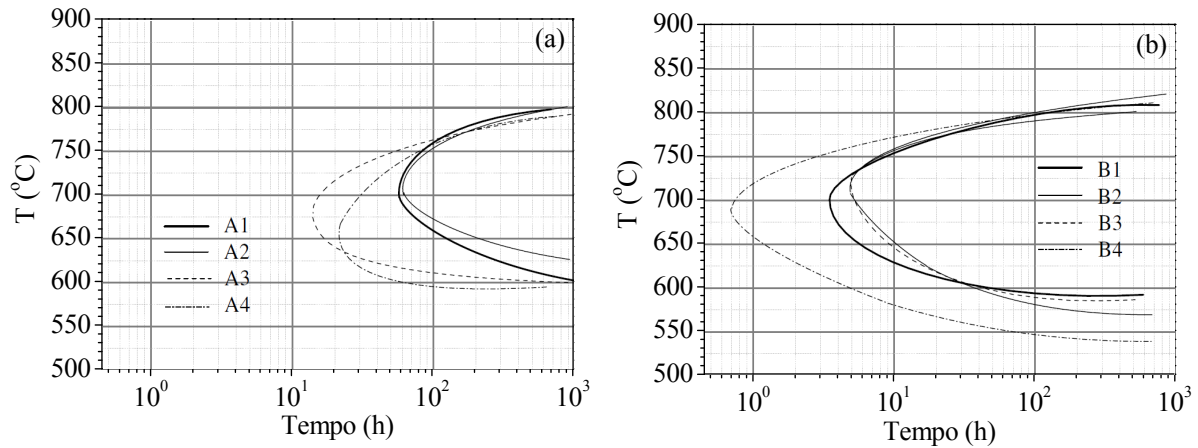


Figura 9.36. Diagramas TTS dos aços inoxidáveis AISI 316Ti (a) e AISI 321 (b) com diferentes concentrações de Ti, C e N, obtidos após tratamentos térmicos e ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo em solução de H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,01 M a 30 °C com varredura de potenciais de $1,67 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ [55].

Tabela 9.2. Concentração em massa de Ti, C e N dos aços inoxidáveis A e B da Figura 9.36 [55].

Material	Amostra	% Ti	% C	% N
AISI 316Ti	A1	0,14	0,016	0,0225
	A2	0,22	0,018	0,0198
	A3	0,30	0,035	0,0200
	A4	0,39	0,042	0,0174
AISI 321	B1	0,15	0,029	0,0170
	B2	0,21	0,022	0,0179
	B3	0,32	0,031	0,0134
	B4	0,37	0,047	0,0169

A região interna das curvas das Figuras 9.35 e 9.36 corresponde às condições de tratamento térmico de sensitização do aço. Os aços ferríticos se sensitizam entre aproximadamente 350 °C e 650 °C enquanto que os aços austeníticos se sensitizam entre aproximadamente 550 °C e 800 °C. Além de se sensitizarem em temperaturas mais baixas, os aços ferríticos precipitam mais rapidamente, pois o tempo de início da precipitação (chamado de nariz do diagrama), normalmente é menor nos aços ferríticos. Isso pode facilitar a sensitização em serviço do material. Em sistemas onde a temperatura máxima do ciclo é de 600 °C, por exemplo, o risco de um aço austenítico se sensitizar é pequeno, pois o tempo para início da precipitação é longo, ao contrário de um aço ferrítico, principalmente com 11% em massa de cromo. Sempre que um tratamento ou uma operação leva o material para dentro da zona de sensitização, o material fica suscetível à corrosão intergranular, independentemente da velocidade de resfriamento.

A vantagem dos aços inoxidáveis ferríticos com relação aos aços inoxidáveis austeníticos é que a solubilização dos precipitados pode ser realizada em temperaturas mais baixas e mais facilmente por causa da cinética de difusão dos elementos químicos dos precipitados. Um tratamento de solubilização seguido de têmpera evita a corrosão intergranular. Contudo, se o resfriamento for mais lento, passando pela zona de sensibilização no diagrama TTS do aço (região sombreada da Figura 9.35), o material ficará suscetível à corrosão intergranular.

A sensibilização de aços inoxidáveis é bastante frequente nas operações de soldagem. Um gradiente de temperatura se estabelece durante a soldagem e a sensibilização é maior na região entre o aço de base e as bordas do cordão da solda. Quando o aço da solda tem composição química igual ou próxima do aço inoxidável de base o gradiente de temperatura entre o centro da solda e o aço de base leva a um gradiente de sensibilização. O grau de sensibilização diminui do aço de base em direção ao centro da solda [56].

Na tentativa de evitar a precipitação de cromo surgiram os aços inoxidáveis estabilizados com titânio ou com nióbio. Esses elementos químicos possuem maior afinidade química com o carbono e o nitrogênio do que com o cromo e, portanto, formam carboneto/nitreto de Ti (ou de Nb) ao invés de carboneto/nitreto de cromo durante a precipitação. Os diagramas TTS da Figura 9.36 são de aços inoxidáveis estabilizados com titânio. Pode-se observar que a adição de titânio não apresenta o efeito esperado na sensibilização. A região de sensibilização está mais relacionada com a concentração de carbono do que com a concentração de titânio. A diminuição da concentração de carbono nos aços tende a retrainar o nariz do diagrama, aumentando o tempo necessário para início da precipitação.

O mecanismo de sensibilização e de corrosão intergranular dos aços inoxidáveis estabilizados foi estudado por Kim *et al.* [53,54] e está demonstrado graficamente na Figura 9.37 [53].

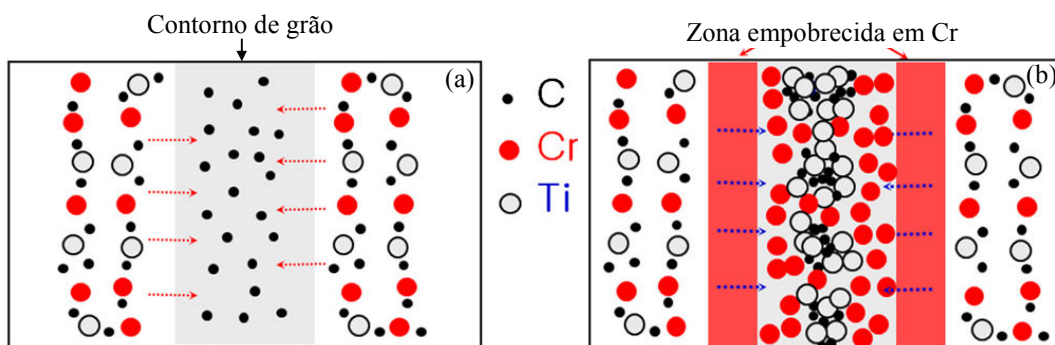


Figura 9.37. Mecanismo de segregação inicial do carbono (a) e depois do cromo (b) nos contornos dos grãos durante a sensibilização dos aços inoxidáveis estabilizados com titânio [53].

Durante a sensibilização, o carbono se difunde rapidamente para os contornos dos grãos (Figura 9.37a). A segregação do carbono nos contornos dos grãos induz a difusão do cromo e do titânio (ou Nb nos aços estabilizados com Nb), pois ambos têm forte afinidade química pelo carbono. Tendo em vista que os átomos de titânio (ou Nb) têm maior afinidade química pelo carbono do que os átomos de cromo, precipitados de TiC (ou de NbC) se formam

preferencialmente (Figura 9.37b), deixando os átomos de cromo que não reagem segregados em torno dos precipitados de TiC (ou de NbC). A segregação do cromo nos contornos dos grãos provoca o empobrecimento da matriz em cromo nas regiões adjacentes aos contornos dos grãos (Figura 9.37b) nos aços estabilizados com titânio (ou com Nb). Quando em contato com um meio aquoso corrosivo, áreas anódicas se formam na zona empobrecida em cromo dando início à corrosão intergranular. A corrosão avança na zona empobrecida em cromo (anodo) e as demais partes do material ficam intactas (catodo).

Embora a adição de titânio (ou Nb) diminua a suscetibilidade à corrosão intergranular, ela não é uma medida eficaz para evitar a corrosão intergranular, pois a melhora é muito pequena. Mesmo aumentando a concentração em cromo no aço inoxidável não é possível eliminar a corrosão intergranular, pois o grau de empobrecimento da matriz em cromo nas proximidades dos contornos dos grãos depende do teor em carbono na liga. O carbono e o nitrogênio – nos aços inoxidáveis contendo este elemento, são os responsáveis pelo empobrecimento em cromo na matriz nas regiões adjacentes aos contornos dos grãos, mesmo nos aços estabilizados. Uma medida mais eficaz seria reduzir a concentração de carbono (e nitrogênio) nos aços. Para evitar a corrosão intergranular, a concentração máxima de carbono no aço inoxidável ferrítico com 11% em massa de Cr teria que ser de 0,0020% em massa [53].

Os ensaios por imersão para caracterizar a suscetibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis estão especificados na norma ASTM G 28, A 708, A 262 ou ISO 3651-2. Os ensaios eletroquímicos com corrente contínua são comumente utilizados para determinar o potencial de pite e a temperatura crítica de pite, detectar a sensibilização por meio do ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica (ASTM G 108) e determinar o grau de sensibilização por meio do ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (ISO 12732). A corrosão intergranular também pode ser avaliada por meio de ensaios de impedância eletroquímica [57] com as mesmas soluções utilizadas nos ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo simples/único ou de ciclo duplo.

O ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (*double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR)*) consiste em realizar uma polarização anódica potenciodinâmica a partir do potencial de corrosão (ou logo abaixo do potencial de corrosão) até o patamar de passivação e depois retornar com a mesma velocidade até o potencial inicial do ensaio (Figura 9.38). A curva de polarização anódica no sentido positivo do potencial é caracterizada pelo pico de corrente anódica (I_a), correspondente ao início da passivação, e a curva de retorno é caracterizada pelo pico de corrente de reativação (I_r), correspondente à despassivação (reativação) do material.

O grau de sensibilização (GDS), em porcentagem (%), é calculado pela razão entre a corrente de reativação e a corrente anódica, multiplicada por 100 [55]:

$$\text{GDS} = \frac{I_r}{I_a} 100 \text{ (\%)} \quad (9.19)$$

Quando o ensaio é feito no aço inoxidável sensibilizado, as regiões da matriz empobrecidas

em cromo apresentam menor resistência à corrosão, tendo como resposta um pico maior de corrente de reativação quando comparado com o mesmo aço não sensitizado (precipitados solubilizados) ou menos sensitizado.

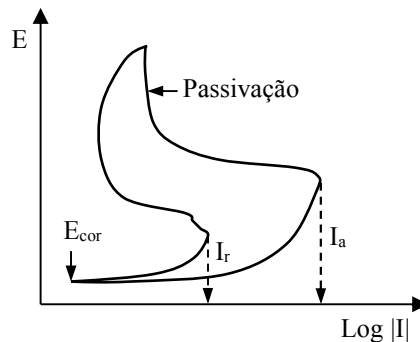


Figura 9.38. Ilustração da curva de polarização potenciodinâmica de ciclo duplo para determinar o grau de sensitização.

Para calcular o GDS do material não sensitizado é necessário que o material apresente um pico de corrente de reativação.

Majidi e Streicher [58] demonstraram em 1984 que o ensaio era reprodutível e poderia ser usado para avaliar a corrosão intergranular quando ele era realizado em condições otimizadas. As condições eletroquímicas estabelecidas pelos autores para o aço inoxidável AISI 304 foram: solução de H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,01 M a 30 °C e velocidade de varredura de potenciais de $1,667 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Desde então essa metodologia tem sido utilizada ou modificada para estudar a suscetibilidade à corrosão intergranular. Novas condições otimizadas (H_2SO_4 1 M + KSCN 0,02 M, 40 °C, $30 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$) para o aço inoxidável AISI 304 foram estabelecidas por Momeni *et al.* em 2010 [59] para melhorar a precisão do ensaio. Aydoğdu e Aydinol [60] demonstraram que uma maior precisão na detecção da suscetibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável AISI 316L é obtida para solução de H_2SO_4 1 M + KSCN 0,005 M a 30 °C e velocidade de varredura de potenciais de $0,833 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Em determinados aços inoxidáveis houve a necessidade de modificar as condições, pois não era observado o pico de reativação ou a solução padronizada também provocava corrosão em outras partes do material. Por exemplo, no aço inoxidável austenítico com 0,9% em massa de N as condições otimizadas são: H_2SO_4 2 M + NaCl 1 M + KSCN 0,01 M, 30 °C, $1,667 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ [52]; e no aço inoxidável duplex 2205 as condições atualizadas são: HCl 0,3 M + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,002 M, 30 °C, $1,667 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ [61].

Os ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica, de ciclo simples (único) ou de ciclo duplo, permitem avaliar a suscetibilidade à corrosão intergranular de maneira mais fácil e rápida do que os ensaios de corrosão por imersão e análise metalográfica. As curvas TTS da Figura 9.36 foram obtidas por meio de ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo.

9.5. Corrosão em frestas

A corrosão em frestas é uma corrosão localizada que ocorre em fendas ou frestas formadas em um material ou entre dois materiais metálicos iguais ou entre um material metálico e outro material inerte qualquer.

Em sistemas de engenharia, frestas são formadas na maioria das vezes pela união ou acoplamento entre materiais. Em outras situações, frestas podem ser criadas por entalhes em materiais, fissuras abertas, soldas mal acabadas, perda de aderência parcial de revestimentos poliméricos ou cerâmicos, etc.

A corrosão em frestas também pode ser naturalmente causada por biofilmes, sedimentos e depósitos diversos sobre uma superfície metálica quando o eletrólito penetra pela interface entre as bordas do depósito e a superfície metálica – frestas entre o depósito e a superfície metálica.

A corrosão em frestas somente ocorre quando o espaço físico da fresta limita a renovação do eletrólito que fica dentro da fresta. Essa limitação provoca heterogeneidades químicas entre o eletrólito externo e o eletrólito que fica estagnado dentro da fresta, gerando uma pilha de concentração. Por isso, acredita-se que o ataque localizado seja induzido por uma pilha de aeração diferencial. A pilha de aeração diferencial se forma quando um material metálico está em contato com concentrações diferentes de oxigênio dissolvido no eletrólito. Uma pilha de aeração pode ser representada por dois eletrodos do mesmo material, imersos em soluções que se distinguem somente pela concentração (pressão parcial) de oxigênio dissolvido, conforme mostra a Figura 9.39.

Supondo que os eletrodos de zinco (Zn) da Figura 9.39 estejam imersos em uma solução ácida aerada, onde a pressão parcial de oxigênio é maior na meia célula da direita, a reação reversível no equilíbrio da meia pilha de oxigênio em cada meia célula é:

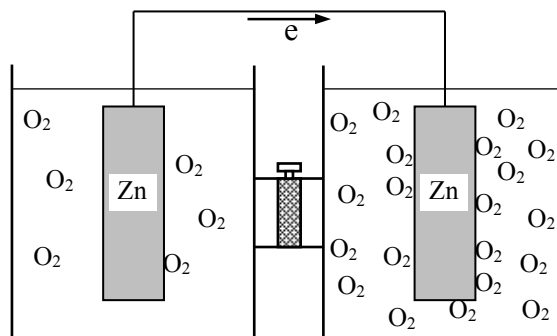


Figura 9.39. Representação de uma pilha de aeração diferencial.

De acordo com a Equação 3.54 o potencial do catodo e do anodo para a Reação 9.20 é, respectivamente:

$$E_{\text{catodo}} = E^{\circ} + \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{(a_{\text{H}^+})^4 P_{\text{O}_2}^{\text{catodo}}}{1} \quad (9.21)$$

$$E_{\text{anodo}} = E^{\circ} + \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{(a_{\text{H}^+})^4 P_{\text{O}_2}^{\text{anodo}}}{1} \quad (9.22)$$

O potencial da pilha pode ser calculado subtraindo o potencial do catodo menos o potencial do anodo:

$$E_{\text{pilha}} = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} = \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{catodo}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{anodo}}} \quad (9.23)$$

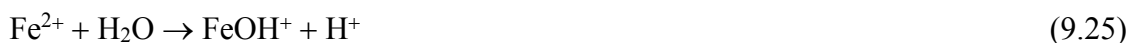
O potencial da pilha somente será positivo se $P_{\text{O}_2}^{\text{catodo}} > P_{\text{O}_2}^{\text{anodo}}$ (sentido espontâneo da pilha). Logo, o anodo é o eletrodo imerso no meio menos aerado e o catodo é o eletrodo imerso no meio mais aerado. Quando $P_{\text{O}_2}^{\text{catodo}} = P_{\text{O}_2}^{\text{anodo}}$, $E_{\text{pilha}} = 0$, pois $\log 1 = 0$. Portanto, somente haverá reação anódica e catódica se houver diferença de aeração entre as duas meias células.

Em uma pilha de aeração o oxidante é o oxigênio dissolvido. A redução do oxigênio em meio ácido ocorre conforme a Reação 9.20 e a redução do oxigênio em meio neutro ou básico ocorre de acordo com a seguinte reação:



Portanto, durante a corrosão em meios aerados a reação de redução do oxigênio aumenta o pH do meio nas áreas catódicas, conforme mostram as Reações 9.20 e 9.24. Por outro lado, reações de hidrólise diminuem o pH nas áreas anódicas.

Evans colocou em evidência essas variações locais de pH por meio de um experimento simples. Ele depositou uma gota de eletrólito neutro sobre um aço-carbono contendo um indicador de pH (Figura 9.40). A reação catódica (Reação 9.24) ocorre nas bordas da gota (áreas mais aeradas) enquanto que no centro, menos aerado, ocorre a dissolução de ferro. Pela coloração do indicador ele observou que o pH tornava-se básico nas bordas da gota e ácido no centro. Concluiu-se que o pH aumentava nas bordas por causa da reação de redução do oxigênio (Reação 9.24) e diminuía no centro da gota devido à reação de hidrólise [1]:



Também foi observado que outros metais tais como o cromo, o níquel e o cobalto se comportavam da mesma maneira que o ferro [1].

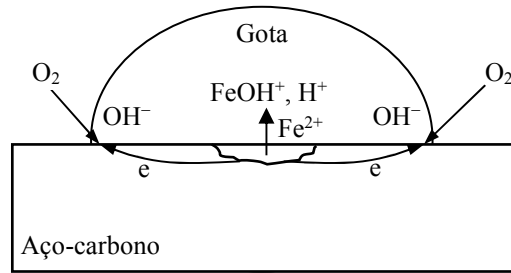


Figura 9.40. Variações locais do pH em uma gota de solução neutra depositada sobre um aço-carbono [1].

A Figura 9.41 mostra um exemplo de corrosão em frestas devido à folga na união entre as duas partes metálicas fabricadas com o mesmo material. O mecanismo de corrosão é o mesmo daquele mostrado na Figura 9.40 quando o material é exposto em um meio aquoso corrosivo com aeração diferencial. A pequena abertura da fenda limita o transporte de oxigênio para dentro da fresta, provocando uma pilha de aeração diferencial entre a parte interna (menos aerada – anódica) e a parte externa da fresta (mais aerada – catódica). O local (ou locais) dentro da fresta onde inicia(m) o ataque depende(m) do sistema material-meio, da geometria da fresta (abertura e profundidade) e, eventualmente, do mecanismo de despassivação. Com o tempo os produtos de corrosão podem se depositar dentro da fresta e/ou na entrada (boca da fresta) e regiões vizinhas.

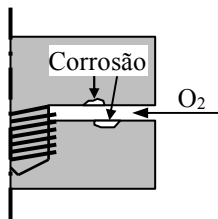


Figura 9.41. Figura ilustrativa mostrando a corrosão na fresta formada pela união entre duas partes metálica fabricadas com o mesmo material.

A corrosão em frestas pode ser dividida em três estágios: incubação, nucleação e propagação. O período de incubação e nucleação da corrosão em frestas depende da geometria da fresta, das heterogeneidades do material e das condições do meio aquoso. Portanto, a nucleação da corrosão pode variar muito entre um sistema e outro. Assim como ela pode iniciar rapidamente em um sistema, em outro ela pode não acontecer.

Três teorias têm sido propostas para explicar a despassivação em frestas: teoria da composição crítica em frestas, teoria da queda de potencial (*IR drop*) e teoria de pite metastável. Tendo em vista que o mecanismo de despassivação depende do sistema material-meio e da geometria da fresta, um único modelo não se aplica em todas as situações encontradas na prática. Na maioria dos trabalhos científicos o mecanismo de despassivação tem sido atribuído à composição crítica em frestas ou à queda de potencial quando a despassivação, neste último caso, ocorre nas partes mais profundas da fresta [62].

Teoria da composição crítica ou mecanismo de dissolução passiva [62] – Em materiais passivados as correntes anódica e catódica, mesmo sendo muito baixas, provocam a dissolução de metal (dissolução passiva) e o consumo de oxigênio em meios aerados. Dependendo da geometria da fresta, pode ocorrer uma diminuição na concentração de oxigênio dissolvido dentro da fresta. O decréscimo de oxigênio dissolvido no eletrólito dentro da fresta somente acontece se ele é consumido mais rapidamente do que seu transporte para dentro da fresta através da boca (entrada) da fresta. A partir de um determinado instante a reação catódica tende a parar dentro da fresta por causa da queda na concentração em oxigênio. Contudo, a reação catódica sobre o material, na parte de fora da fresta, tende a manter a(s) reação(ões) anódica(s) dentro da fresta. A separação da área anódica (dentro da fresta) da catódica (fora da fresta) provoca variação local de pH e de concentração, induzindo o transporte de espécies de uma área a outra. Na entrada e parte externa da fresta o pH aumenta (Reação 9.20 ou 9.24) e dentro da fresta ele diminui quando há reação de hidrólise como acontece com o ferro (Reação 9.25). Em meios contendo cloreto, os íons de cloro podem se deslocar para dentro da fresta durante o período de incubação e induzir a despassivação por pites.

Quando o eletrólito dentro da fresta atinge a composição crítica tem-se a despassivação e a nucleação da corrosão em frestas. A despassivação localizada cria área(s) anódica(s) ativa(s) na superfície do material, dentro da fresta, dando início ao processo de propagação da corrosão. Em meios contendo cloreto o processo de despassivação é o mesmo da corrosão por pites. As ligas inoxidáveis à base de ferro ou de níquel são muito suscetíveis à corrosão em frestas em meios contendo ânions agressivos. A maior adsorção/concentração de ânions agressivos na fresta e/ou o transporte desses ânions para dentro da fresta por causa da tendência de eletroneutralidade do eletrólito, aliada com as reações de hidrólise antes e/ou após a despassivação por causa da dissolução de ferro, cromo e níquel dentro da fresta torna as ligas inoxidáveis à base de ferro e de níquel muito suscetíveis à corrosão em frestas.

Teoria da queda de potencial (*IR drop*) – O mecanismo da queda de potencial foi proposto por Pickering [63]. Ele postulou que a corrosão dentro da fresta ocorre a partir do momento em que a diferença entre o potencial na boca da fresta (E_{boca}) e o potencial em um determinado local do interior da fresta (E_{dentro}) ultrapassa um valor crítico, resultando na despassivação desse local do interior da fresta. Essa diferença de potencial é causada por fatores tais como geometria da fresta, gradientes de concentração e diferenças de composição do eletrólito [62]. Portanto, uma área ativa se forma quando a diferença de potencial entre a boca da fresta e esse local do interior da fresta ultrapassa um valor crítico ($\Delta\phi^*$):

$$E_{boca} - E_{dentro} = IR > \Delta\phi^* \quad (9.26)$$

onde IR é a queda de potencial entre a boca e o interior da fresta. Por este mecanismo a despassivação não ocorre nas proximidades da boca da fresta, mas em partes mais profundas.

A Figura 9.42 mostra a queda de potencial devida a uma maior polarização catódica causada pela reação de redução do oxigênio. As curvas de polarização anódica e catódica em linhas contínuas correspondem à situação inicial, onde a curva anódica representa a polarização do eletrodo simples (meia pilha) de metal e a curva catódica representa a polarização do eletrodo de oxigênio. Inicialmente, as duas curvas se interceptam no domínio passivo do material e, portanto, o potencial de corrosão (E_{cor}) é do material passivado. Supondo somente variação de polarização no catodo (eletrodo de oxigênio), à medida que a velocidade de redução do oxigênio diminui o eletrodo de oxigênio vai ficando cada vez mais polarizado (linha tracejada). Quando a curva de polarização catódica intercepta a curva de polarização anódica no potencial de ativação o metal torna-se ativo dentro da fresta. O potencial de corrosão torna-se menos nobre por causa da queda de potencial e se situa dentro da região ativa do material, dando início ao processo de corrosão.

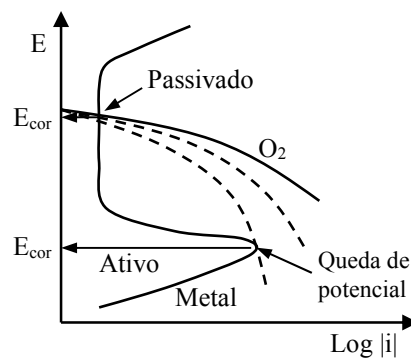


Figura 9.42. Ilustração da despassivação em frestas pelo mecanismo da queda de potencial.

De acordo com este modelo é necessário que a curva de polarização anódica do material apresente um pico de corrente de passivação. A acidificação do eletrólito dentro da fresta pode aumentar esse pico ou criá-lo durante o período de incubação para os materiais que não apresentam inicialmente esse pico, antes do período de incubação.

Teoria de pite metastável - Alguns autores consideram que a corrosão em frestas nada mais é do que uma forma geométrica de estabilização de pites [64]. Sugerem que os pites nucleados dentro da fresta se estabilizam mais facilmente por causa da barreira resistiva da geometria da fresta [64]. A queda de potencial na fresta associada com a estagnação do eletrólito facilitaria o crescimento estável dos pites nucleados dentro da fresta, resultando em área(s) anódica(s) dentro da fresta e catódica fora da fresta.

Os cátions de hidrogênio presentes no eletrólito também têm influência na despassivação, pois eles diminuem a estabilidade do filme passivo e favorecem a dissolução anódica. Foi observado que os cátions de hidrogênio provenientes de espécies ácidas favorecem a iniciação e propagação da corrosão localizada induzida por cloreto [65]. Portanto, a acidificação do meio dentro da fresta por reações de hidrólise durante o período de incubação favorece a corrosão localizada de ligas inoxidáveis em meios contendo cloreto. A despassivação pode ocorrer em

múltiplos lugares dentro da fresta como acontece com a corrosão por pites. A(s) área(s) anódica(s) tende(m) a crescer mais em largura do que em profundidade favorecendo a generalização da corrosão na região atacada.

O fundo das frestas ou defeitos é um lugar onde a proteção catódica é menos eficiente [66], deixando o material mais suscetível à corrosão nesses locais nos sistemas com proteção catódica. Portanto, sempre que possível deve-se reforçar a proteção ou vedar todas as frestas para evitar a corrosão nesses locais.

A norma ASTM G 48 especifica as dimensões dos corpos de prova e dos dispositivos que podem ser usados para montagem dos experimentos em laboratório. A norma também fornece procedimentos para avaliar a perda de massa e a temperatura crítica de corrosão por pites e em frestas de aços inoxidáveis em solução de cloreto de ferro. As normas ASTM G 61, G 78 e G 192 fornecem metodologias para teste e avaliação da corrosão localizada ou em frestas de ligas à base de ferro, de níquel e de cobalto por meio de ensaios de imersão e ensaios eletroquímicos em meios contendo cloreto. As normas fornecem todas as informações sobre os corpos de prova, montagem dos experimentos e condições de ensaio.

A Figura 9.43 mostra a morfologia da corrosão em frestas após ensaio galvanostático realizado em uma liga à base de níquel (liga 22) em solução de NaCl 5 M a 120 °C [67,68]. A fresta foi formada entre uma placa polimérica (não mostrada) e a superfície da amostra (Figura 9.43a). A despassivação ocorreu por formação de pites em uma região próxima da entrada da fresta durante o ensaio galvanostático com 10 μ A. O ataque foi maior em uma região da fresta por causa da maior densidade e/ou propagação dos pites tornando toda a região ativa (Figura 9.43a). Na região adjacente o ataque foi menor por causa da menor iniciação/propagação dos pites formados (Figura 9.43b) [67]. Quando o ensaio foi feito com uma corrente galvanostática maior (200 μ A) foi observado uma única região ativa (Figura 9.43c) [68]. O mecanismo inicial de ataque é o mesmo, porém, com maior corrente de ensaio a corrosão por pites se tornou generalizada em toda a superfície atacada formando uma única área ativa.

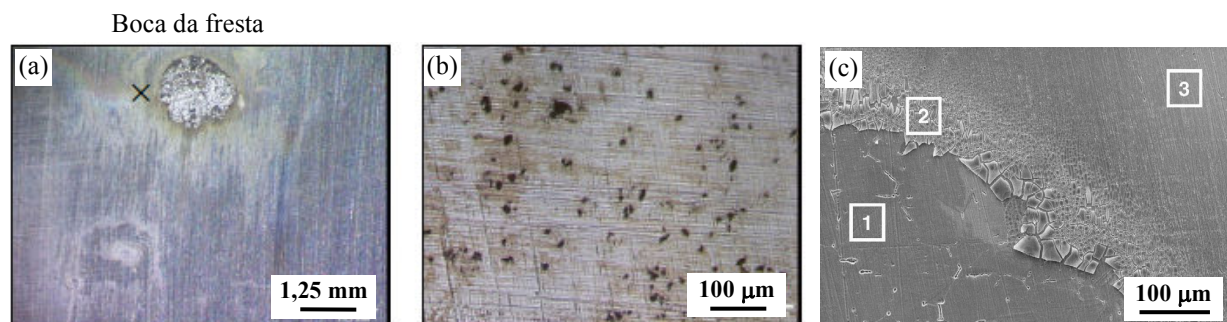


Figura 9.43. Imagens realizadas por microscopia óptica (a, b) e por MEV (c) mostrando a morfologia da corrosão em frestas na liga à base de níquel (liga 22) após ensaio galvanostático de 10 μ A (a, b) [67] e de 200 μ A (c) [68] em solução de NaCl 5 M a 120 °C. Ampliação da área marcada com X na Figura 9.43a (b), região ativa (1), produtos de corrosão depositados (2) e região não atacada (3) (c).

Na corrosão em frestas os pites crescem mais rapidamente em largura do que em profundidade, favorecendo a propagação lateral da corrosão. Contudo, condições diferentes de ensaio podem gerar densidades e propagações diferentes dos pites formados, resultando em diferentes situações de ataque dentro da fresta.

A Figura 9.44 mostra a corrosão na fresta de um implante ortopédico, fabricado em aço inoxidável REX 734 (21% Cr, 10% Ni, 2,5% Mo, 3% Mn (% em massa)), após ensaio de polarização potencioestática em solução deaerada de NaCl 9 g·L⁻¹. O ensaio foi realizado a 37 °C com um potencial anódico constante de 800 mV com relação ao eletrodo de calomelano saturado [69]. Uma ampliação na região da fresta (Figura 9.44a) mostrou que os produtos de corrosão ficaram depositados na entrada da fresta (Figura 9.44b). Os ensaios eletroquímicos para avaliar a corrosão por pites e em frestas de biomateriais metálicos constam na norma ASTM F 746.

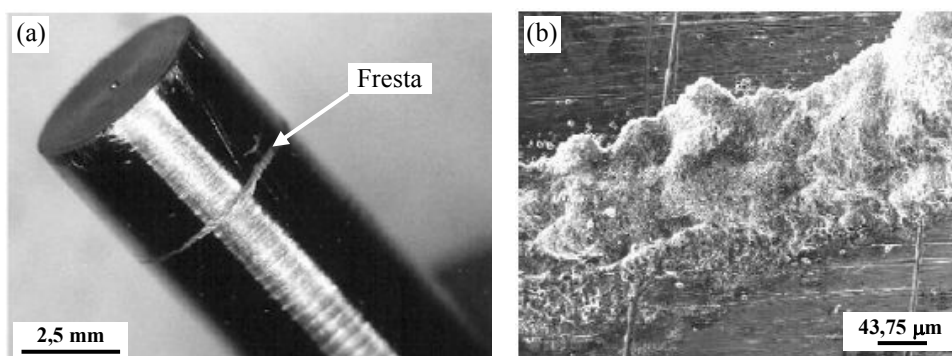


Figura 9.44. Imagens mostrando a corrosão na fresta de um implante ortopédico de 5 mm de diâmetro, fabricado em aço inoxidável REX 734, após ensaio de polarização potencioestática em solução deaerada de NaCl 9 g·L⁻¹ a 37 °C. Região da fresta (a) e produtos de corrosão depositados na boca da fresta (b) [69].

Referências

- [1] LANDOLT, D. *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*. Lausanne (Suíça): Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, p. 251, 270, 292, 297.
- [2] HOSHI, Y.; OZAWA, R.; TADA, E.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. *Corrosion Science*, 65, p. 512, 2012.
- [3] LATVA, M.; KAUNISTO, T.; PELTO-HUIKKO, A. *Engineering Failure Analysis*, 74, p. 133, 2017.
- [4] LIANG, C.-H.; WANG, S.-S.; HUANG, N.-B.; WANG, P. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25, p. 654, 2015.
- [5] SARVER, E.; EDWARDS, M. *Corrosion Science*, 53, p. 1813, 2011.
- [6] ZHOU, P.; HUTCHISON, M.J.; ERNING, J.W.; SCULLY, J.R.; OGLE, K. *Electrochimica Acta*, 229, p. 141, 2017.
- [7] KRSTULOVIC, L.; KULUSIC, B. *Chemistry and Industry*, 45, p. 177, 1996.
- [8] NASCIMENTO LIBERTO, R.C.; MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. *Corrosion Science*, 53, p. 1976, 2011.

- [9] ABRAHAM, G.J.; KAIN, V.; DEY, G.K. *Engineering Failure Analysis*, 16, p. 934, 2009.
- [10] HORTON, D.J.; HA, H.; FOSTER, L.L.; BINDIG, H.J.; SCULLY, J.R. *Electrochimica Acta*, 169, p. 351, 2015.
- [11] BELLEZZE, T.; GIULIANI, G.; VICERE, A.; ROVENTI, G. *Corrosion Science*, 130, p. 12, 2018.
- [12] WEI, D.-X.; KOIZUMI, Y.; LI, Y.; YAMANAK, K.; CHIBA, A. *Materials and Design*, 98, p. 1, 2016.
- [13] WEI, L.; ZHAO, Z. *Corrosion Science*, 138, p. 142, 2018.
- [14] KONG, K.; HYUN, J.; KIM, Y.; KIM, W.; KIM, D. *Journal of Power Sources*, 437, p. 226, 2019.
- [15] MIHAYLOV, L.; LYUBENOVA, L.; GERDJKOV, T.; NIHTIANOVA, D.; SPASSOV, T. *Corrosion Science*, 94, p. 350, 2015.
- [16] MICHALCOVA, A.; VOJTĚCH, D.; NOVÁK, P. *Micron*, 45, p. 55, 2013.
- [17] ASSOULI, B.; SRHIRI, A.; IDRISSE, H. *Independent Nondestructive Testing and Evaluation International*, 36, p. 117, 2003.
- [18] CHAVES, R.; COSTA, I.; DE MELO, H.G.; WOLYNEC, S. *Electrochimica Acta*, 51, p. 1842, 2006.
- [19] FINŠGAR, M. *Corrosion Science*, 68, p. 51, 2013.
- [20] BABOIAN, R. *Galvanic Corrosion, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM Handbook, ASM International, 13A, p. 210, 2003.
- [21] TSAI, W.-T.; CHEN, J.-R. *Corrosion Science*, 49, p. 3659, 2007.
- [22] ZENG, F.-L.; WEI, Z.-L.; LI, J.-F.; LI, C.-X.; TAN, X.; ZHANG, Z.; ZHENG, Z.-Q. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21, p. 2559, 2011.
- [23] MOUANGA, M.; ANDREATTA, F.; DRUART, M.-E.; MARIN, E.; FEDRIZZI, L.; OLIVIER, M.-G. *Corrosion Science*, 90, p. 491, 2015.
- [24] ALVAREZ-PAMPLIEGA, A.; TARYBA, M.G.; VAN DEN BERGH, K.; De STRYCKER, J.; LAMAKA, S.V.; TERRY, H. *Electrochimica Acta*, 102, p. 319, 2013.
- [25] DROGOWSKA, M.; BROSSARD, L.; MÉNARD, H. *Surface and Coatings Technology*, 34, p. 383, 1988.
- [26] HA, H.; TAXEN, C.; WILLIAMS, K.; SCULLY, J. *Electrochimica Acta*, 56, p. 6165, 2011.
- [27] LYTLE, D.A.; NADAGOUA, M.N. *Corrosion Science*, 52, p. 1927, 2010.
- [28] MAKAR, J.M.; CHAGNON, N. *American Water Works Association*, 91, p. 36, 1999.
- [29] NATISHAN, P.M.; YU, S.Y.; O'GRADY, W.E.; RAMAKER, D.E. *Electrochimica Acta*, 47, p. 3131, 2002.
- [30] QIAO, Y.X.; ZHENG, Y.G.; KE, W.; OKAFOR, P.C. *Corrosion Science*, 51, p. 979, 2009.
- [31] MARTIN, F.J.; CHEEK, G.T.; O'GRADY, W.E.; NATISHAN, P.M. *Corrosion Science*, 47, p. 3187, 2005.
- [32] ABDEL-GABER, A.M.; KHAMIS, E.; ABO-ELDAHAB, H.; ADEEL, S. *Materials Chemistry and Physics*, 109, p. 297, 2008.
- [33] DA CUNHA BELO, M.; RONDOT, B.; BERGNER, J.; MONTUELLE, J. *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, 70, p. 725, 1973.

- [34] MENG, G.; WEI, L.; ZHANG, T.; SHAO, Y.; WANG, F.; DONG, C.; LI, X. *Corrosion Science*, 51, p. 2151, 2009.
- [35] LI, M.; GUO, L.Q.; QIAO, L.J.; BAI, Y. *Corrosion Science*, 60, p. 76, 2012.
- [36] LIN, B.; HU, R.; YE, C.; LI, Y.; LIN, C. *Electrochimica Acta*, 55, p. 6542, 2010.
- [37] PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. *Corrosion Science*, 50, p. 1796, 2008.
- [38] WILLIAMS, D.E.; KILBURN, M.R.; CLIFF, J.; WATERHOUSE, G.I.N. *Corrosion Science*, 52, p. 3702, 2010.
- [39] JEON, S.-H.; KIM, S.-T.; LEE, I.-S.; PARK, Y.-S. *Corrosion Science*, 52, p. 3537, 2010.
- [40] COLLAZO, A.; NÓVOA, X.R.; PÉREZ, C. *Electrochimica Acta*, 124, p. 17, 2014.
- [41] XU, W.L.; YUE, T.M.; MAN, H.C.; CHAN, C.P. *Surface and Coatings Technology*, 200, p. 5077, 2006.
- [42] POURBAIX, M. *The Linear Bilogarithmic Law for Atmospheric Corrosion*, em *Atmospheric Corrosion*, AILOR, W.H. (Editor). New York: Wiley, 1982, p. 107.
- [43] ABD EL-HALEEM, S.M.; ABD EL-WANEES, S. *Materials Chemistry and Physics*, 128, p. 418, 2011.
- [44] LEE, W.-J.; PYUN, S.-I. *Electrochimica Acta*, 45, p. 1901, 2000.
- [45] ZUO, Y.; WANG, H.; ZHAO, J.; XIONG, J. *Corrosion Science*, 44, p. 13, 2001.
- [46] AOUINA, N.; BALBAUD-CÉLÉRIER, F.; HUET, F.; JOIRET, S.; PERROT, H.; ROUILLARD, F.; VIVIER, V. *Electrochimica Acta*, 104, p. 274, 2013.
- [47] RIANI, P.; ARRIGHI, L.; MARAZZA, R.; MAZZONE, D.; ZANICCHI, G.; FERRO, R. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25, p. 22, 2004.
- [48] LI, H.-Y.; TANG, Y.; ZENG, Z.-D.; ZHENG, F. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, p. 778, 2008.
- [49] SVENNINGSSEN, G.; LARSEN, M.H.; NORDLIEN, J.H.; NISANCIOGLU, K. *Corrosion Science*, 48, p. 258, 2006.
- [50] SVENNINGSSEN, G.; LARSEN, M.H.; WALMSLEY, J.C.; NORDLIEN, J.H.; NISANCIOGLU, K. *Corrosion Science*, 48, p. 1528, 2006.
- [51] KUŹNICKA, B. *Materials Characterization*, 60, p. 1008, 2009.
- [52] LI, H.-B.; JIANG, Z.-H.; ZHANG, Z.-R.; CAO, Y.; YANG, Y. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 16, p. 654, 2009.
- [53] KIM, J.K.; KIM, Y.H.; LEE, B.H.; KIM, K.Y. *Electrochimica Acta*, 56, p. 1701, 2011.
- [54] KIM, J.K.; KIM, Y.H.; LEE, J.S.; KIM, K.Y. *Corrosion Science*, 52, p. 1847, 2010.
- [55] PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; CARBONERAS, M.; ARRABAL, R. *Acta Materialia*, 55, p. 2239, 2007.
- [56] AQUINO, J.M.; DELLA ROVERE, C.A.; KURI, S.E. *Corrosion Science*, 51, p. 2316, 2009.
- [57] GAO, J.; JIANG, Y.; DENG, B.; ZHANG, W.; ZHONG, C.; LI, J. *Electrochimica Acta*, 54, p. 5830, 2009.
- [58] MAJIDI, A.P.; STREICHER, M.A. *Corrosion*, 40, p. 584, 1984.
- [59] MOMENI, M.; MOAYED, M.H.; DAVOODI, A. *Corrosion Science*, 52, p. 2653, 2010.

- [60] AYDOĞDU, G.H.; AYDINOL, M.K. *Corrosion Science*, 48, p. 3565, 2006.
- [61] EBRAHIMI, N.; MOMENI, M.; MOAYED, M.H.; DAVOODI, A. *Corrosion Science*, 53, p. 637, 2011.
- [62] KENNEL, G.F.; EVITTS, R.W.; HEPPNER, K.L. *Corrosion Science*, 50, p. 1716, 2008.
- [63] PICKERING, H.W. *Corrosion*, 42, p. 125, 1986.
- [64] HU, Q.; ZHANG, G.; QIU, Y.; GUO, X. *Corrosion Science*, 53, p. 4065, 2011.
- [65] ZENG, Y.M.; LUO, J.L.; NORTON, P.R. *Electrochimica Acta*, 49, p. 703, 2004.
- [66] XU, L.Y.; CHENG, Y.F. *Corrosion Science*, 78, p. 162, 2014.
- [67] JAKUPI, P.; NOEL, J.J.; SHOESMITH, D.W. *Corrosion Science*, 53, p. 3122, 2011.
- [68] JAKUPI, P.; WANG, F.; NOËL, J.J.; SHOESMITH, D.W. *Corrosion Science*, 53, p. 1670, 2011.
- [69] RECLARU, L.; LERF, R.; ESCHLER, P.-Y.; BLATTERA, P.-Y.; MEYER, J.-M. *Biomaterials*, 23, p. 3479, 2002.