STEPHAN WOLYNEC

Obtenção de Curvas de Polarização " Verdadeiras "
para Medida de Velocidade de Corrosão

Tese apresentada à Escola Politécnica da USP
para obtenção da Livre-Docência

CONSULTA

FT-747

São Paulo, 1980

STEPHAN WOLYNEC

Eng. Metalurgista, Escola Politécnica da USP, 1960

Doctor of Philosophy, Ph.D, Univ. de Sheffield, 1971

OBTENÇÃO DE CURVAS DE POLARIZAÇÃO "VERDADEIRAS" PARA
MEDIDA DE VELOCIDADE DE CORROSÃO.

Tese apresentada à Escola
Politécnica da USP para
obtenção da Livre-Docência.

PMT

São Paulo, 1980

À Elisa, Marcos e Alexandre

A G R A D E C I M E N T O S .

O autor agradece ao Programa Colaborativo entre o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., de São Paulo, Brasil, e o National Bureau of Standards (NBS), de Washington, D.C., Estados Unidos (patrocinado pelo acordo de empréstimo entre a USAID e o Governo do Estado de São Paulo) por ter tornado possível a realização desta pesquisa nas instalações do NBS; ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo afastamento concedido para trabalhar no NBS ; ao E. Escalante pela ajuda na definição e realização do trabalho e apoio administrativo; e ao Dr. J.Krueger, Dr. U. Bertocci e Eng. Deniol K. Tanaka pelas valiosas discussões.

S U M Á R I O

A determinação da velocidade de corrosão de aço de baixo carbono em soluções estagnadas de cloreto de sódio foi tentada através do método de polarização linear, porém nenhum dos dados de polarização obtidos pelas técnicas convencionais (potenciostáticas ou potenciodinâmicas) conduziu a resultados satisfatórios. Foi mostrado que o valor da velocidade de corrosão calculada é afetado pelo sentido em que é feita a polarização, pela velocidade de varrimento para as curvas determinadas potenciodinamicamente, e pelo intervalo de tempo entre degraus consecutivos para as curvas determinadas pela técnica potenciostática.

A partir dos dados derivados de investigações cronoamperométricas foi deduzido um novo método para a obtenção das curvas de polarização. Este método é semelhante ao potenciostático, com duas diferenças: (i) o potencial de polarização é desligado por alguns minutos entre dois degraus consecutivos a fim de permitir ao sistema sofrendo corrosão que recupere, pelo menos parcialmente, as condições observadas inicialmente; (ii) a corrente é determinada a partir da extrapolação dos dados das curvas de decaimento de corrente para tempo infinito. Foi observado que nessas curvas a corrente mantém uma relação exponencial com o inverso da raiz quadrada do tempo. Os dados gerados por esse método estão em bom acordo com as medidas de perda de peso e do potencial de corrosão, não apenas em termos de velocidade de corrosão, mas também, em termos de declives de Tafel.

As medidas de perda de peso e de potencial de corrosão produziram dados interessantes sobre a corrosão do aço em soluções estagnadas de cloreto de sódio e água destilada. Foi observado que a velocidade de corrosão de uma amostra é altamente dependente de sua posição dentro do béquer, tendo sido medidas diferenças de 70-100% entre amostras imersas no mesmo béquer. A velocidade de corrosão é

também afetada pelas condições existentes na atmosfera sobre a interface líquido/atmosfera. Após um estágio inicial de cerca de 50-100 horas, a velocidade de corrosão de uma amostra individual é bastante constante e característica de sua localização. O potencial de corrosão dentro da solução 4% NaCl mantém uma relação logarítmica com a densidade de velocidade de corrosão (velocidade de corrosão por unidade de área anodicamente ativa); um declive de Tafel anódico de 59 mV/década e uma densidade de corrente de troca de $3,6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ foi derivado a partir dessa relação para a dissolução anódica do ferro. Dentro da água destilada a variação da sua resistividade não afeta em nada a velocidade de corrosão.

S U M M A R Y

Determination of corrosion rate for low carbon steel in stagnant NaCl solutions was attempted by the linear polarization method, but none of the polarization data obtained by conventional procedures (potentiostatic or potentiodynamic) gave satisfactory results. It was shown that the value of calculated corrosion rate is affected by the direction in which the polarization is undertaken, by the scanning rate for curves determined by potentiodynamic technique, and by the time interval between consecutive steps for curves determined by potentiostatic technique.

A new method for obtaining polarization data was derived from chronamperometric investigations. This method is similar to the potentiostatic one, with two differences: (i) the polarization potential is switched off for some minutes between two consecutive steps so as to allow the corroding system to recover, at least partially, the conditions observed initially; (ii) the current is determined by extrapolating the data of the current decay curves to infinite time. It was observed that in those curves the current holds an exponential relationship to the inverse of the square root of time. The data generated by this method is in good agreement with weight-loss and corrosion potential measurements not only in terms of corrosion rate but also in terms of Tafel slopes.

The weight-loss and potential corrosion measurements produced interesting data about the corrosion of steel in stagnant sodium chloride and distilled water solutions. It was found that the corrosion rate of a sample is highly dependent on its location inside the beaker, with differences as large as 70-100% being observed between samples immersed in the same beaker. The corrosion rate is also affected by the conditions prevailing in the atmosphere over the liquid/

atmosphere interface. After an initial stage of about 50-100 hours, the corrosion rate of an individual sample is quite constant and characteristic of its location. The corrosion potential in 4% NaCl solution holds a logarithmic relationship to the corrosion rate density (corrosion rate per unit anodically active area); an anodic Tafel slope of 59 mV/decade and an exchange current density of $3.6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ was derived from this relationship for the anodic dissolution of iron. The resistivity variation of distilled water does not affect the corrosion rate.

Í N D I C E

	Pág.
AGRADECIMENTOS	i
SUMÁRIO	ii
SUMMARY	iv
ÍNDICE	vi
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xvi
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA MEDI DA DA VELOCIDADE DE CORROSÃO	3
1.1. Bases teóricas do método	3
Equação geral para a velocidade de corrosão	3
Equação de Stern-Geary	6
1.2. Erros do método	8
Erros devidos à aproximação linear	8
Erros devidos ao desconhecimento das constantes de Tafel	9
1.3. Simplificações do método	11
Método de eletrodo duplo	11
Método de eletrodo duplo direto	12
1.4. Métodos que conduzem ao cálculo das cons tantes de Tafel	13
Método de três pontos	13
Métodos de ajuste de curva	14
a) Método gráfico de Mansfeld	14
b) Método de Mansfeld para computador..	15
c) Método de Walter para computador ...	17
1.5. Método de normalização	18

1.6. Adaptações do método dos casos em que existem problemas relacionados com a determinação dos dados de polarização	19
Efeito da queda ohmica	20
Medida de velocidades de corrosão pequenas ..	22
Medida da velocidade de corrosão nos casos em que o potencial de corrosão varia com o tempo	25
Curvas de carga contendo uma componente <u>de</u> vida à difusão	27
Método coulométrico	28
1.7. Casos em que a equação de Stern-Geary não é válida	31
Determinação da velocidade de corrosão nos casos em que o potencial de corrosão está próximo de um dos potenciais reversíveis	31
Determinação da velocidade de corrosão nos casos em que a reação catódica está sob controle misto	35
1.8. Aplicações	36
CAPÍTULO 2 - CORROSÃO DO FERRO E AÇO EM MEIOS AQUOSOS	
ESTAGNADOS CONTENDO SAIS DE CLORETOS	38
2.1. Separação entre as áreas anódicas e catódicas	38
2.2. Cinética da corrosão	39
2.3. Influência das condições do sistema que afetam o suprimento do oxigênio para o processo corrosivo	44
2.4. Potencial de corrosão	47
CAPÍTULO 3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS	
3.1. Amostras de aço	48
3.2. Ensaaios de corrosão	48
3.3. Medidas eletroquímicas	50
3.4. Medida de resistividade	52

	Pág.
3.5. Medida de área	52
3.6. Exame da morfologia	52
 CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	 53
4.1. Efeito da posição sobre a velocidade de corrosão	53
Ensaaios preliminares	53
Velocidade de corrosão no início dos ensaios	55
Determinação da velocidade de corrosão ...	56
Efeito da posição da amostra dentro do bē quer	56
Efeito da posição do bēquer	60
Efeito da resistividade da água destilada.	61
Ensaaios com uma e duas amostras	63
4.2. Relação entre o potencial de corrosão e a velocidade de corrosão	63
Potenciais de corrosão	63
Áreas escuras e claras em soluções de NaCl	65
Áreas escuras e claras em água destilada..	71
Morfologia da superfície corroída	71
Experiência com indicadores	80
Relação entre o potencial de corrosão e a fração de área clara	80
Densidade de velocidade de corrosão e po tencial de corrosão	82
4.3. Curvas de polarização "verdadeiras"	84
Medidas potendiodinâmicas	84
Medidas potenciostáticas	88
Investigações cronoamperométricas	88
Determinação das curvas de polarização "verdadeiras" e das velocidades de corro - são.....	97

	Pág.
CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	102
5.1. Efeito da posição sobre a velocidade de corrosão	102
Velocidade de corrosão de amostras individuais	102
Diferenças entre as velocidades de corrosão ..	104
Efeito das condições externas	105
Efeito da composição da solução	106
5.2. Relação entre o potencial de corrosão e a velocidade de corrosão	108
Relação fundamental	108
Variação do potencial de corrosão	109
Declive de Tafel anódico	109
Densidade de corrente de troca	110
Reação catódica	110
Formação das áreas escuras em solução de cloretos	112
Formação de áreas escuras em água destilada..	113
5.3. Curvas de polarização "verdadeiras"	115
Métodos convencionais de determinação das curvas de polarização	116
O novo método	116
Recuperação das condições iniciais	117
Curvas de decaimento de corrente	117
Emprego do método em outros sistemas	118
CONCLUSÕES	119
ANEXO I	121
ANEXO II	126
REFERÊNCIAS	129

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Ilustração esquemática da corrosão de um metal Me cujas reações (anódica e catódica), são controladas pela polarização de ativação. E^* = potencial de corrosão; I^* = corrente de corrosão; E_{Me} = potencial de equilíbrio do eletrodo Me/Me^{2+} , e E_X = potencial de equilíbrio do eletrodo X/X^{Z-} . p.4

FIGURA 1.2 - Circuito elétrico equivalente de uma interface metal/eletrólito. R = resistência "faradaica", e C = capacitância da interface. [Ref. (33)] . p.23

FIGURA 1.3 - Circuito elétrico equivalente de um sistema em que o potencial de corrosão E^* varia com o tempo. Esta variação é representada pelos componentes R' e C'. [Ref.(35)] p.26

FIGURA 1.4 - Curvas de carga para zinco e revestimento galvanizados em soluções aeradas de cloretos, ligeiramente acidificadas. (a) tempo de imersão pequeno; (b) tempo de imersão intermediário e (c) tempo de imersão longo. [Ref. (25)] p.28

FIGURA 2.1 - Formas de distribuição das áreas anódicas (hachuradas) e catódicas (não hachuradas) em amostras imersas em soluções de cloretos em posição vertical. As amostras (a), (b), (c) e (d) foram imersas parcialmente até a linha indicada, e a amostra (e) foi imersa totalmente. (a) Distribuição ideal; (b) em presença de correntes de convecção térmica; (c) efeito de um defeito superficial no ponto P; (d) efeito de risco ou dobra ao longo de QR; (e) efeito de furo em S e suprimento de oxigênio de baixo para cima. [Ref.(82)] . p.41

FIGURA 3.1 - Ilustração esquemática da disposição das cinco amostras dentro do béquer. p.49

FIGURA 4.1 - Corrosão de amostras de aço ensaiadas em solução 4% NaCl sobre a bancada do laboratório. p.55

FIGURA 4.2 - Efeito da rotação de 180° da barra de sustentação sobre a velocidade de corrosão de amostras de aço, ensaiadas em água destilada sobre a bancada do laboratório. p.59

FIGURA 4.3 - Corrosão de amostras de aço em água destilada e a correspondente variação da sua resistividade elétrica. O bēquer estava protegido da saída do ar condicionado e aquecimento pela estante com os instrumentos eletrônicos. p.62

FIGURA 4.4 - Variação do potencial de corrosão E^* com o tempo para duas amostras ensaiadas em solução 4% NaCl sobre a bancada do laboratório. p.64

FIGURA 4.5 - Variação do potencial de corrosão E^* com o tempo para duas amostras ensaiadas em solução 2,8% NaCl sobre a bancada do laboratório. p.65

FIGURA 4.6 - Variação do potencial de corrosão E^* com o tempo para duas amostras ensaiadas em água destilada, na posição em que o bēquer estava protegido da saída do ar condicionado e aquecimento pela estante com os instrumentos eletrônicos. p.66

FIGURA 4.7 - Aspecto da superfície da amostra 1 do 6º ensaio em solução 4% NaCl, conduzido dentro do armário, após 476 horas. A - face sul; B - face norte. p.68

FIGURA 4.8 - Aspecto da superfície das cinco amostras do 3º ensaio em solução 4% NaCl, realizado em cima da bancada, após 1743 horas. A - face sul; B - face norte. p.69

FIGURA 4.9 - Aspecto da superfície das cinco amostras do 4º ensaio em solução 4% NaCl, conduzido dentro do armário, após 1006 horas. A - face sul; B - face norte. p.70

FIGURA 4.10 - Aspecto da superfície da amostra do 5º ensaio em solução 4% NaCl, realizado em cima da bancada, para diferentes tempos, indicados em horas na parte inferior da fotografia. A - face sul; B - face norte. p.72

FIGURA 4.11 - Aspecto da superfície da amostra 3 do 1º ensaio em água destilada, realizado em cima da bancada, após 671 horas. A - face sul; B - face norte. p.73

FIGURA 4.12 - Aspecto da superfície das cinco amostras do 2º ensaio em água destilada, realizado em cima da bancada, após 194 horas. A - face sul; B - face norte. p.74

FIGURA 4.13 - Aspecto da superfície da face leste das amostras 3 e 4 do 3º ensaio em água destilada, para diferentes tempos, indicados em horas na parte inferior da fotografia. Neste ensaio o bēquer estava protegido da saída do ar condicionado e aquecimento pela estante com os instrumentos eletrônicos. p.75

FIGURA 4.14 - Aspecto da superfície clara da amostra 4 do 3º ensaio em solução 4% NaCl, após 1743 horas. Imagem de eletrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 100x. p.77

FIGURA 4.15 - Aspecto de superfície escura da amostra 4 do 3º ensaio em solução 4% NaCl após 1743 horas. Imagem de eletrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 100x. p.77

FIGURA 4.16 - Detalhe da superfície mostrada na Fig. 4.14 (superfície clara). Imagem de eletrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 1000x. p.78

FIGURA 4.17 - Detalhe da superfície mostrada na Fig. 4.15 (superfície escura). Imagem de eletrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 1000x. p.78

FIGURA 4.18 - Detalhe de um dos pites mostrados na Fig. 4.16. Imagem de eletrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 3000x. p.79

FIGURA 4.19 - Detalhe de uma porção plana da Fig. 4.17 que aparenta manter uma relação cristalográfica com o metal subjacente. Imagem de eletrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 3000x. p.79

FIGURA 4.20 - Aspecto da superfície da amostra 5 do 3º ensaio em água destilada após 3092 horas, mostrando as regiões cla

ras (partes rugosas) e a região escura (parte lisa). Imagem de eletrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 100x. p.81

FIGURA 4.21 - Detalhe da região rugosa da Fig. 4.20. Imagem de elétrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 1000x. p.81

FIGURA 4.22 - Aspecto da superfície da amostra 5 do 3º ensaio em água destilada após 3092 horas, mostrando um dos pites. Imagem de eletrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 100x. p.81a

FIGURA 4.23 - Detalhe do pite mostrado na Fig. anterior. Imagem de eletrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 1000x. p.81a

FIGURA 4.24 - Comparação entre a variação, com o tempo, da fração de área clara, f_a , e o potencial de corrosão, E^* , para a amostra do 5º ensaio em solução 4% NaCl, realizado em cima da bancada. p.82

FIGURA 4.25 - Dependência entre o potencial de corrosão, E^* , e a densidade de velocidade de corrosão, i^* , para as amostras do 3º e 5º ensaios de corrosão em solução 4% NaCl, realizado em cima da bancada. A reta corresponde a uma regressão linear sobre 54 pontos. p.83

FIGURA 4.26 - Curvas de polarização potenciodinâmicas da única amostra do 5º ensaio em solução 4% NaCl, conduzido em cima da bancada, após 576 horas. Potenciostato Elscint; velocidade de varrimento: 20 mV/min. p.85

FIGURA 4.27 - Dados da figura anterior lançados num gráfico de ΔE vs. ΔI . p.86

FIGURA 4.28 - Efeito da velocidade de varrimento sobre a velocidade de corrosão, I^* , e sobre a resistência de polarização, R_p , calculadas a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas da amostra única do 5º ensaio em solução 4% NaCl, após 888 horas. Potenciostato Elscint. p.88

FIGURA 4.29 - Curvas de polarização potencioestáticas da amostra 4 do 3º ensaio em solução 4% NaCl, realizado em cima da bancada, após 904 horas. Dados lançados num gráfico de ΔE vs. ΔI . Potenciostato Elscint; degraus de 10 mV com 1 de grau/min. p.90

FIGURA 4.30 - Efeito do tempo entre degraus consecutivos de 10 mV, indicado como degrau/min, sobre a velocidade de corrosão, I^* , e a resistência de polarização, R_p , calculadas a partir das curvas de polarização potencioestáticas da amostra 1 do ensaio em 2,8% NaCl, realizado sobre a bancada, após 1530 horas. Potenciostato Wenking. p.91

FIGURA 4.31 - Curva de decaimento de corrente de longa duração para a polarização catódica da única amostra do 5º ensaio em solução 4% NaCl, realizado sobre a bancada, após 2255 horas. Potenciostato PAR. p.92

FIGURA 4.32 - Curva de decaimento de corrente de curta duração para a polarização catódica da amostra 1 do 6º ensaio em solução 4% NaCl, realizado sobre a bancada, após 2492 horas. Potenciostato PAR. p.93

FIGURA 4.33 - Representação esquemática do procedimento adotado para a determinação das curvas de decaimento da corrente e medida de ΔE . p.94

FIGURA 4.34 - Dados das curvas de decaimento de corrente catódicas lançados num gráfico de ΔI vs. $t^{-1/2}$. Amostra única do 5º ensaio em solução 4% NaCl, realizado sobre a bancada, após 2039 horas. Os números à esquerda das curvas são os respectivos valores de ΔE em mV. Potenciostato PAR. p.95

FIGURA 4.35 - Dados das curvas de decaimento de corrente catódicas lançados num gráfico de $\log \Delta I$ vs. $t^{-1/2}$. Amostra 1 do 6º ensaio em solução 4% NaCl, realizado sobre a bancada, após 2299 horas. Os números à esquerda das retas são os respectivos valores de ΔE em mV. Potenciostato PAR. p.96

FIGURA 4.36 - Dados das curvas de decaimento de corrente anódicas lançados num gráfico de $\log \Delta I$ vs. $t^{-1/2}$. Amostra 1 do 6º ensaio em solução 4% NaCl, realizado sobre a bancada, após 2299 horas. Os números à esquerda das retas são os respectivos valores de ΔE em mV. Potenciostato PAR. p.97

FIGURA 4.37 - Dependência entre os declives das retas das Figs. 4.35 e 4.36 e os valores de ΔE . p.98

FIGURA 4.38 - Curva de polarização "verdadeira" determinada com os dados das Figs. 4.35 e 4.36. p.99

FIGURA 4.39 - Determinação da velocidade de corrosão a partir dos dados da Fig. 4.38, assumindo $b_a = 59$ mV e b_c infinito. p.100

FIGURA 5.1 - Ilustração do efeito da resistividade do eletrólito sobre a velocidade de corrosão no caso em que a curva catódica tem declive infinito junto à intersecção com a curva anódica. A velocidade de corrosão somente diminui se a resistividade do eletrólito for suficiente para causar uma queda ohmica maior do que AF (caso 2: queda ohmica igual a $R_2 I_2^*$). Para resistividades que causam quedas ohmicas menores que AF a velocidade de corrosão permanece igual a corrente limite I_1^* (caso 1: queda ohmica igual a $R_1 I_1^*$). p.107

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Comparação entre as velocidades de corrosão dos 1º e 2º ensaios em solução 4% NaCl e em água destilada (H_2O), realizados sobre a bancada. p.56

TABELA 4.2 - Velocidades de corrosão relativas para os dados da Tabela 4.1. I_n^* - velocidade de corrosão da amostra n ; I_1^* - velocidade de corrosão da amostra 1. p.57

TABELA 4.3 - Valores absolutos e relativos das velocidades de corrosão para o ensaio em solução 2,8% NaCl, realizado sobre a bancada. p.58

TABELA 4.4 - Valores absolutos e relativos das velocidades de corrosão para o 3º ensaio em água destilada e o 4º ensaio em solução 4% NaCl. p.61

TABELA 4.5 - Comparação entre as velocidades de corrosão de terminadas a partir de dados de perda de peso (I_r^*) e aquelas calculadas a partir das curvas de polarização "verdadeiras" (II^*). p.101

INTRODUÇÃO

A maioria dos métodos eletroquímicos desenvolvidos para a medição da velocidade de corrosão baseia-se em dados de polarização. Este é o caso, por exemplo, do método de polarização linear que tem sido amplamente investigado e expandido desde a publicação do trabalho de Stern e Geary¹ em 1957. Afirma-se que o método dá resultados satisfatórios em diversos sistemas e ele tem sido a base de alguns instrumentos comerciais disponíveis para a medição da velocidade de corrosão.

Um esforço considerável foi feito para melhorar a precisão do método, desenvolvendo procedimentos de cálculo mais acurados (p.ex., Mansfeld²) ou compensando a queda IR em meios de elevada resistividade (p.ex., Mansfeld³). Contudo, o problema básico de melhorar os métodos de determinação dos dados de polarização tem recebido pouca atenção.

Um dos instrumentos mais comumente empregados para determinar os dados de polarização tem sido o potenciostato, o qual pode ser usado potenciostaticamente (a corrente é medida após um certo tempo a um dado potencial) e potenciodinamicamente ou potenciocineticamente (o potencial é varrido continuamente e a corrente é registrada simultaneamente). Os valores de polarização obtidos por estes métodos para um dado sistema não são os mesmos; eles dependem do intervalo de tempo entre duas medidas potenciostáticas consecutivas, da velocidade de varrimento nas medições potenciodinâmicas, do sentido em que o potencial é mudado, e outros. Assim, a seguinte questão é levantada: qual dos métodos conduz aos dados de polarização "verdadeiros", isto é, dados nos quais se baseiam os métodos eletroquímicos de determinação da velocidade de corrosão? É possível que nenhum deles seja capaz de fornecer esses dados.

O objetivo do presente trabalho foi o de trazer

esclarecimentos para esta questão e, se possível, desenvolver um método de determinação com o potenciostato de dados de polarização mais acurados. Para tanto, decidiu-se lançar mão de ensaios de corrosão de aço de baixo carbono em soluções aquosas de NaCl e água destilada, sem preocupação em remover o oxigênio dissolvido. Trata-se de sistemas bastante investigados do ponto de vista de mecanismos de corrosão, porém apresentando uma pobre correlação de resultados na medição da velocidade de corrosão pelo método de polarização linear.

Para verificar a validade dos métodos eletroquímicos decidiu-se utilizar como referência os resultados de perda de peso. Isto conduziu a um trabalho de investigação em paralelo dos mecanismos de corrosão do aço em soluções estagnadas, visto que vários aspectos novos tiveram que ser pesquisados para tornar os resultados de perda de peso confiáveis. Desse trabalho resultou uma contribuição para um melhor entendimento do efeito, sobre a velocidade de corrosão do aço, da posição dentro da solução e das condições que prevalecem sobre a interface líquido/atmosfera. Foi também possível esclarecer e determinar a dependência entre a velocidade de corrosão e o potencial de corrosão. Estes resultados constituíram-se num interessante e valioso subproduto da pesquisa principal.

O presente trabalho está subdividido em cinco capítulos. No Capítulo 1 é feita uma revisão ampla do método de polarização linear para a medida da velocidade de corrosão, sendo discutidas as suas bases teóricas, os erros, as aproximações, as diversas variantes, as limitações e as aplicações. No Capítulo 2 é feita uma revisão sucinta sobre a corrosão do ferro e aço em meios aquosos estagnados contendo sais de cloretos. Como o assunto é extremamente amplo, decidiu-se abordar apenas os aspectos diretamente relacionados com os resultados obtidos no presente trabalho. O Capítulo 3 descreve os métodos experimentais utilizados na investigação, enquanto no Capítulo 4 estão apresentados os resultados experimentais. Finalmente, no Capítulo 5 são discutidos os resultados e são apresentadas as conclusões.

CAPÍTULO 1 - MÉTODO DE POLARIZAÇÃO LINEAR PARA MEDIDA DE VELOCIDADE DE CORROSÃO

O método de polarização linear, também conhecido como método de Stern-Geary ou de polarização de resistência, é uma das mais difundidas técnicas eletroquímicas para medir velocidade de corrosão. Neste método, desenvolvido por Stern e colaboradores ^{1,4,5} a partir de trabalho prévio de Wagner e Traud ⁶, e dos resultados experimentais de Simmons ⁷, e Skold e Larson ⁸, a corrente de corrosão é determinada a partir do declive da curva tensão-corrente no potencial de corrosão. Serão descritas a seguir as bases teóricas desse método, os seus erros e simplificações, os procedimentos de cálculo, as adaptações nos casos em que se tem problemas relacionados com as medições, alguns casos em que o método não é válido, e as suas principais aplicações.

1.1. Bases teóricas do método

Equação geral para a velocidade de corrosão

Seja um sistema genérico de corrosão de um metal Me, caracterizado pela reação anódica

e pela reação catódica

e no qual o potencial de corrosão E^* e a corrente de corrosão I^* são definidos pelas polarizações de ativação dessas reações, conforme ilustrado na Fig. 1.1. É sabido que experimentalmente podem ser medidos diretamente os valores do potencial de corrosão E^* , de um potencial qualquer E , diferente de E^* , e da correspondente corrente ΔI , que é a diferença entre a corrente de polarização anódica I_a e da corrente de polari

FIGURA 1.1 - Ilustração esquemática da corrosão de um metal Me cujas reações (anódica e catódica) são controladas pela polarização de ativação. E^* = potencial de corrosão; I^* = corrente de corrosão; E_{Me} = potencial de equilíbrio do eletrodo Me/Me^{2+} , e E_x = potencial de equilíbrio do eletrodo X/X^{z-} .

zação catódica I_c , isto é:

$$\Delta I = I_a - I_c \quad (1.3)$$

Se b_a e b_c forem as constantes de Tafel das retas de polarização das reações anódica (1.1) e catódica (1.2), respectivamente, e se $\Delta E = E - E^*$, então pode-se escrever:

$$\Delta E = b_a \log \frac{I_a}{I^*} \quad (1.4)$$

e

$$\Delta E = -b_c \log \frac{I^*}{I_c} = b_c \log \frac{I_c}{I^*} \quad (1.5)$$

De (1.4) e (1.5) resultam:

$$I_a = I^* \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) \quad (1.6)$$

$$I_c = I^* \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \quad (1.7)$$

que substituídos em (1.3) fornecem

$$I = I^* \left[\exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (1.8)$$

que é a equação geral para a velocidade de corrosão desenvolvida por Wagner e Traud⁶. Assim, se os parâmetros b_a e b_c forem conhecidos, a velocidade de corrosão I^* poderá ser determinada a partir de um par de valores (ΔE , ΔI) ou, com maior precisão, por regressão linear entre ΔI e $\left[\exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right]$, a partir de um conjunto de valores ($\Delta E, \Delta I$).

A equação (1.8) é válida somente quando as porções que definem (E^* , I^*) no diagrama E vs. $\log I$ são retas.

Assim, ela não se aplica aos casos em que E^* fica muito próximo de um dos potenciais reversíveis E_{Me} ou E_X , em geral a menos de 60 mV desses potenciais, pois neste intervalo a equação da Tafel não é válida. Por outro lado, nos casos em que uma das reações é controlada pela difusão de uma das espécies reativas e tem-se a situação de corrente limite, uma das retas é vertical. Neste caso, o declive desta reta será infinito e se, por exemplo, ela corresponder à reação catódica, então $b_c = -\infty$, e a equação (1.8) se reduz à:

$$\Delta I \doteq I^* \left[\exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - 1 \right] \quad (1.9)$$

Equação de Stern-Geary

Stern e Geary¹ determinaram uma equação mais simples para a velocidade de corrosão. Derivando a equação (1.8) com relação a ΔE obtém-se para $\Delta E = 0$, ou seja, no potencial de corrosão E^* , a seguinte expressão:

$$\left(\frac{d\Delta I}{d\Delta E}\right)_{\Delta E=0} = I^* \cdot 2,303 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|} \right) \quad (1.10)$$

ou

$$I^* = \frac{b_a |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \left(\frac{d\Delta I}{d\Delta E}\right)_{\Delta E=0} \quad (1.11)$$

Nota-se que para determinar I^* , o conhecimento dos valores de b_a e b_c continua sendo necessário. No entanto, uma vez conhecidos estes valores, a determinação da velocidade de corrosão dependerá somente do conhecimento do declive da

tangente à curva $\Delta E = f(\Delta I)$ no ponto origem, isto é, para $\Delta E = 0$.

A expressão (1.11) tem sido também escrita na forma simplificada:

$$I^* = B/R_p = BC \quad (1.12)$$

onde

$$B = \frac{b_a |b_c|}{2,303 (b_a + |b_c|)} \quad (1.13)$$

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta I} \right)_{\Delta I=0} = \text{resistência de polarização} \quad (1.14)$$

$$C = 1/R_p = \left(\frac{d\Delta I}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} = \text{corrodância} \quad (1.15)$$

O termo "resistência de polarização" foi proposto por Stern ⁴ e o termo "corrodância" é devido a Clerbois ⁹.

Considerando resultados experimentais prévios em que foi observada uma boa correlação empírica entre os valores de $\Delta E/\Delta I$, obtidos para pequenos valores de ΔE (menores que 10 mV), e a velocidade de corrosão avaliada por perda de peso, Stern ⁴ e Stern e Weisert ⁵ propuseram que a determinação da resistência de polarização poderia ser feita com uma única medida de $(\Delta E, \Delta I)$, desde que ΔE fosse suficientemente pequeno (não maior que 10 mV), visto que próximo da origem a curva $\Delta E = f(\Delta I)$ é aproximadamente linear. A expressão para o cálculo de I^* pode, então, ser simplificada para:

$$I^* \approx B \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (1.16)$$

A validade dessa aproximação tem sido, no entanto, questionada por vários autores ¹⁰⁻¹⁴ que a consideram em alguns casos inaceitável.

A obtenção dos dados de polarização pode também ser feita com corrente alternada ¹⁵⁻¹⁷. Neste caso a relação entre I^* e R_p é do tipo:

$$I^* = B'/R_p^k \quad (1.17)$$

onde o expoente k (em geral próximo de unidade) compensa os erros causados pela corrente alternada. A constante B' tem significado semelhante ao de B na equação (1.13), porém o seu valor numérico depende das unidades com que se exprime a velocidade de corrosão (p.ex., $g/m^2.h$, mm/ano , mA/cm^2).

1.2. Erros do método

Erros devidos à aproximação linear

Os erros determinados pela suposição de que a curva $\Delta E = f(\Delta I)$ é aproximadamente linear perto da origem foram examinados por diversos autores ¹⁸⁻²⁰. Estes erros podem ser avaliados através do erro relativo δ expresso como segue ¹⁹:

$$\delta = \frac{I_v^* - I_e^*}{I_v^*} \quad (1.18)$$

onde I_v^* é a velocidade de corrosão verdadeira, calculada pela equação (1.8) ou (1.11), e I_e^* é a velocidade de corrosão aproximada, calculada pela equação (1.16). Considerando as equações (1.8) e (1.16) resulta:

$$\delta = 1 - \frac{B}{\Delta E} \left[\exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (1.19)$$

Nota-se, assim, que δ depende dos declives de Tafel b_a e b_c e também do valor de ΔE .

Valores de ΔE muito utilizados em medições são + 10mV (polarização anódica) e - 10mV (polarização catódica). Os erros para várias combinações de declives de Tafel entre 30mV e infinito (∞) variam, para estes valores de ΔE , entre - 50,4% e + 31,2%, sendo que o menor erro, de 0,6%, é observado quando $b_a = |b_c| = 120\text{mV}$ ¹⁹.

Uma maneira de diminuir o erro seria a de diminuir o valor de ΔE , no entanto, com isto se sacrificaria a precisão experimental dos valores de ΔE e ΔI que, para uma boa precisão na medida, não podem ser muito pequenos. Barnartt¹⁸ investigou os maiores valores que podem ser atribuídos a ΔE sem que o erro ultrapasse 5%; ele constatou que para $b_c = -118,3\text{mV}$ e b_a variando entre 65,7 a 592mV o máximo valor de ΔE varia entre 6,0mV e 57,0mV. Assim, por exemplo, num sistema em que $b_a = 98,6\text{mV}$ e $b_c = -118,3\text{mV}$, os valores de ΔE que conduzem a um erro não maior que 5%, devem estar compreendidos entre - 42,5mV e 16,2mV.

Verifica-se, pois, que a aproximação linear, dependendo do sistema, pode conduzir a erros consideráveis se não forem conhecidos os valores dos declives de Tafel.

Erros devidos ao desconhecimento das constantes de Tafel

O conhecimento das constantes b_a e b_c para a determinação exata da velocidade da corrosão é essencial. Porém, na maioria dos casos essas constantes não são conhecidas e este fato constitui uma das limitações do método.

Stern e Weisert⁵ sugeriram que, sem o conhecimento das constantes de Tafel, o método linear pode ser usado para estimar a velocidade de corrosão dentro de uma certa faixa de precisão; contudo, com algum conhecimento da eletroquímica do sistema que permita estimar os valores de b_a e b_c ,

esta faixa poderá ser estreitada consideravelmente. Um estudo dos dados disponíveis sobre a cinética de polarização por ativação mostra que a faixa dos valores de b é limitada. Isto se aplica a uma grande variedade de reações eletroquímicas. Em geral, os valores de b variam entre 0,03 e 0,18 V/década. Na realidade, valores de 0,03 V/década são raros e geralmente se aplicam às reações de redução do hidrogênio sobre materiais como platina ou paládio. Metais de aplicação mais comum apresentam valores de b maiores para esse tipo de reação. Valores de b iguais a 0,18 V/década são também raros para sobretensões, de ativação. É possível afirmar que para a maioria dos casos os valores de b ficam entre 0,06 e 0,12 V/década. Assim, os valores extremos de B (ver eq. 1.13), para $b_a = b_c = 0,06$ V/década e $b_a = b_c = 0,12$ V/década, seriam 0,013 e 0,026, respectivamente. Se for assumido para B o valor médio destes valores, isto é, 0,0195, então o erro cometido no cálculo da velocidade da corrosão pelo método linear seria no máximo de cerca de 35%.

As considerações acima foram feitas para sistemas controlados por polarização de ativação. Muitos sistemas, contudo, são controlados pela corrente de difusão catódica limite, e neste caso b_c tende para infinito. Assim, num sistema em que b_c é infinito e b_a varia entre 0,06 e 0,12 V/década, os valores extremos de B serão 0,026 e 0,052; tomando para B o valor médio destes valores (i.é, 0,039), o erro cometido será também no máximo de cerca de 35%.

Se for assumido, agora, um sistema em que b_c varia entre 0,06 V/década e infinito e b_a varia entre 0,06 e 0,12 V/década, os valores extremos de B serão 0,013 e 0,052, e neste caso, com o valor médio de $B = 0,0325$, o erro cometido poderá ser de até 60%.

Portanto, sem o conhecimento das constantes de Tafel, o método linear pode ser empregado para estimar a ordem de grandeza da velocidade da corrosão mas não do seu valor exato. Em casos em que apenas valores comparativos são

procurados, o método também pode prescindir o conhecimento das constantes.

1.3. Simplificações do método

Com o intuito de simplificar o processo de medição foram desenvolvidos métodos que dispensam o emprego do eletrodo de referência.

Método de eletrodo duplo

Neste método, desenvolvido por Marsh ²¹ em 1963, não se emprega eletrodo de referência e sim uma célula de dois eletrodos, os quais são constituídos pelo mesmo metal de ensaio. Quando se aplica uma diferença de potencial ΔE (normalmente de 20mV) entre estes dois eletrodos, cada um sofrerá uma variação de potencial de $0,5\Delta E$, se ambos forem idênticos e ΔE for pequeno. Assim, o declive $\frac{\Delta I}{\Delta E}$ da curva de polarização será igual à metade do declive da curva de polarização do anodo ou do catodo somente, e a eq. (1.16) terá que ser alterada para:

$$I^* \approx 2B \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (1.20)$$

Como os potenciais de corrosão dos dois eletrodos podem ser inicialmente diferentes, costuma-se reverter a polaridade do potencial aplicado e determinam-se duas correntes, a direta ΔI_d (antes da inversão da polaridade) e a inversa ΔI_i (após a inversão da polaridade). Se a diferença entre os potenciais de corrosão dos dois eletrodos for menor do que $|\Delta E|$, o valor de ΔI utilizado na eq. (1.20) será igual a:

$$I = \frac{\Delta I_d + \Delta I_i}{2} \quad (1.21)$$

Se esta diferença for maior que $|\Delta E|$ então

$$\Delta I = \frac{\Delta I_i - \Delta I_d}{2} \quad (1.22)$$

Marsh ²¹ atribui diferenças entre os potenciais de corrosão dos dois eletrodos maiores do que 20mV à tendência que o material teria em sofrer corrosão por pite. Daí ter definido o "índice de pite" como a diferença entre a corrente direta e a inversa, i.é, $\Delta I_d - \Delta I_i$.

O método reverso de dois eletrodos encontrou uma ampla aceitação nos estudos aplicados de metais resistentes à corrosão. Durante a última década muito mais dados de velocidade de corrosão eletroquímica foram gerados por este método do que por qualquer outro processo.

Método de eletrododuplo direto

Trata-se de uma simplificação do método de eletrodo duplo, a qual elimina a necessidade de se inverter a polaridade. O método foi proposto por Barnartt ²² e recebeu o nome de método "direto" porque permite determinar I^* com uma única leitura de ΔI , medida após o aumento da diferença entre os potenciais de corrosão dos dois eletrodos ($E_2^* - E_1^*$) de um valor ΔE_{de} . A corrente de corrosão será então

$$I^* \approx 2B \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E_{de}} \quad (1.23)$$

O valor de ΔE_{de} aplicado pode ser selecionado na faixa de 20 a 50mV, que é maior do que aquela que pode ser empregada nos métodos de polarização catódica ou anódica. Esta faixa maior é justificada pela maior extensão da linearidade das curvas de polarização dos eletrodos duplos.

O método direto permite obter uma velocidade de

corrosão média I_m^* que não é a média aritmética das velocidades de corrosão de cada um dos eletrodos individuais (I_1^* e I_2^*), mas é dada por:

$$\frac{2}{I_m^*} = \frac{1}{I_1^*} + \frac{1}{I_2^*} \quad (1.24)$$

Pode-se notar que o valor médio I_m^* obtido pelo método não direto também obedece a eq. (1.24).

O método direto tem uma considerável vantagem sobre o método não direto quando $(E_2^* - E_1^*)$ for relativamente grande, pois neste caso os seus resultados são bem mais precisos.

1.4 Métodos que conduzem ao cálculo das constantes de Tafel

Para os casos em que as constantes de Tafel não são conhecidas, pode-se lançar mão de dois métodos, os quais, a partir dos dados de polarização, permitem a determinação dessas constantes.

Método de três pontos

Este método foi desenvolvido por Barnartt²³ em 1970. Neste método são determinados três pontos (ΔE , ΔI), sendo o primeiro para um valor escolhido de ΔE , o segundo para $2\Delta E$, e o terceiro para $-2\Delta E$. Um valor típico de ΔE seria, por exemplo, 30mV.

Com os valores determinados formam-se as relações:

$$r_1 = - \frac{\Delta I(2\Delta E)}{\Delta I(-2\Delta E)} \quad (1.25)$$

$$r_2 = \frac{\Delta I(2\Delta E)}{\Delta I(\Delta E)} \quad (1.25)$$

onde os valores de ΔI correspondem aos potenciais indicados entre parêntesis e aos quais estão relacionados pela eq.(1.8). Pode-se mostrar ²³ que estas relações estão interligadas através da equação quadrática

$$u^2 - r_2 u + \sqrt{r_1} = 0 \quad (1.27)$$

cujas raízes são $\exp\left(-\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right)$ e $\exp\left(-\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right)$.

Assim, a primeira raiz fornece o valor numérico de b_a , enquanto a segunda fornece o valor numérico de b_c . Com os valores das constantes de Tafel determinados, o valor da velocidade de corrosão I^* é calculado através da eq. (1.8), usando qualquer um dos três pontos (ΔE , ΔI) determinados experimentalmente.

Métodos de ajuste de curva

Estes métodos consistem em se ajustar a eq. (1.8) aos pontos experimentais (ΔE , ΔI) obtidos nas vizinhanças do potencial de corrosão, com $|\Delta E|$ de preferência inferior a 60 mV. Vários métodos foram propostos.

(a) Método gráfico de Mansfeld

Este método foi proposto por Mansfeld ²⁴ em 1973. O processo de ajuste baseia-se na eq. (1.12). e na equação

$$2,303 R_p \Delta I = \frac{b_a |b_c|}{b_a + |b_c|} \left[\exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (1.28)$$

obtida da combinação das eqs. (1.8) e (1.12). A sequência para

o cálculo é, então, a seguinte:

1) Determina-se a resistência de polarização R_p a partir da curva de ΔE vs. ΔI , traçando-se a tangente no ponto $\Delta E = 0$.

2) Multiplica-se as correntes ΔI medidas por $2,303R_p$ e traça-se a curva de $2,303R_p\Delta I$ vs. ΔE .

3) Determina-se a partir desta curva as constantes de Tafel b_a e b_c por ajuste de curva usando uma malha de curvas teóricas calculadas para diversos valores de b_a e b_c .

4) Calcula-se o valor de I^* por meio da eq. (1.12) usando o valor de R_p determinado na etapa 1 e os declives de Tafel determinados na etapa 3.

O método é muito trabalhoso e de precisão duvidosa, o que fez com que tivesse pouca aceitação.

(b) Método de Mansfeld para computador

No mesmo ano em que propôs o método anterior Mansfeld² propôs também um método de ajuste da eq. (1.8) com o auxílio de computador.

O processo de ajuste é feito através de conveniente transformação da equação:

$$\Delta I = \frac{1}{2,303 R_p} \cdot \frac{1}{\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|}} \left[\exp\left(\frac{P}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{P}{b_c}\right) \right] \quad (1.29)$$

obtida a partir das eqs. (1.8) e (1.12), na qual $P = 2,303\Delta E$. Fazendo-se as substituições:

$$A_o = \frac{1}{2,303R_p} \quad (1.30)$$

$$u = \frac{1}{b_a} \quad (1.31)$$

$$v = -\frac{1}{b_c} \quad (1.32)$$

$$u = w + x \quad (1.33)$$

$$v = w - x \quad (1.34)$$

a eq. (1.29) pode ser reescrita, após adequadas manipulações², em:

$$\ln \left[\frac{w^0 I}{\sinh(w^0 P)} \right] = \ln A_0 + xP + \left[\frac{w^0 P}{\tanh(w^0 P)} - 1 \right] \frac{z}{w^0} \quad (1.35)$$

como consequência da substituição de w por $w^0 + z$ e posterior desenvolvimento em série de Taylor.

Na eq. (1.35) os valores desconhecidos $\ln A_0$, x e z aparecem linearmente e podem ser determinados pelos métodos usuais de análise de regressão, desde que seja atribuído a w^0 um valor arbitrário. Após a primeira determinação de $\ln A_0$, x e z , atribui-se a w^0 o valor $w^0 + z$ e repete-se o cálculo. O processo é, então, repetido até que as variações nos valores de $\ln A_0$, x e z se tornam suficientemente pequenas. Os valores de R_p , I^* , b_a e b_c são então calculados através de:

$$R_p = \frac{1}{2,303 A_0} \quad (1.36)$$

$$b_a = \frac{1}{w + z} \quad (1.37)$$

$$b_c = -\frac{1}{w - z} \quad (1.38)$$

$$I^* = \frac{A_0}{2w} \quad (1.39)$$

Se os resultados experimentais forem muito dispersos, o método pode não convergir, e não se obtém uma solução.

No Anexo 1 é dada a listagem de um programa de computador para este método, no computador Hewlett-Packard Modelo 30.

(c) Método de Walter para computador

Este método, proposto por Walter ²⁵ em 1976, aplica-se para sistemas em que a reação catódica é controlada por difusão e para os quais é válida a eq. (1.9). O programa do computador usa uma técnica de mínimos quadrados iterativa para ajuste da eq. (1.9) aos pontos experimentais (ΔE , ΔI). Para tanto são necessários os valores iniciais de I^* e b_a , o que se consegue através da estimativa de um valor inicial para a resistência de polarização R_p . Esta estimativa pode ser feita determinando-se o declive da reta formada pelos dois menores pontos experimentais (ΔE , ΔI), um em cada lado do potencial de corrosão e dentro da faixa linear (i.é. com $|\Delta E| < 10 \text{ mV}$). Em seguida estima-se um valor inicial de b_a a partir do maior ponto experimental positivo (ΔE_p , ΔI_p) e a partir do maior (em valor absoluto) ponto experimental negativo (ΔE_n , ΔI_n) de acordo com a relação

$$\alpha = \frac{\Delta I_p}{\Delta I_n} = \frac{\exp\left(\frac{2,303\Delta E_p}{b_a}\right) - 1}{\exp\left(\frac{2,303\Delta E_n}{b_a}\right) - 1} \quad (1.40)$$

obtida da eq. (1.9).

Os valores iniciais de R_p e b_a são então substituídos na eq. (1.12), que para $b_c = \infty$ se transforma em:

$$I^* = \frac{b_a}{R_p} \quad (1.41)$$

Desse modo obtém-se o valor inicial de I^* . A partir desses valores iniciais obtém-se valores mais precisos de I^* , b_a e R_p por meio da análise de regressão iterativa aplicada à eq. (1.9).

1.5. Método de normalização

Nos ensaios de corrosão nos quais é possível, no fim do ensaio, determinar a perda de peso do corpo de prova, pode-se realizar medidas da velocidade de corrosão durante o ensaio pelo método de polarização linear e obter resultados precisos por meio de normalização das medidas realizadas. O método, proposto por Makrides²⁶, é útil principalmente nos casos em que a velocidade de corrosão não se mantém constante com o tempo, devido provavelmente à variação dos valores de b_a e b_c .

Neste método, a velocidade de corrosão é medida pelo método de polarização linear em função do tempo, assumindo um valor arbitrário para B. O valor médio da velocidade de corrosão é medido através da perda de peso do corpo de prova no fim do ensaio. As velocidades obtidas pelo método de polarização linear são então normalizadas, impondo que a corrosão total seja igual à perda de peso observada. A normalização envolve a integração da curva I^* vs. tempo, realizada graficamente, a qual conduz ao valor do fator de normalização k , dado por:

$$I^* = k I^*_{ap} \quad (1.42)$$

onde I^*_{ap} é a velocidade de corrosão determinada usando-se o valor arbitrário de B.

Pela lei de Faraday tem-se que:

$$mzF = QM \quad (1.43)$$

onde:

m = perda de peso

Q = carga elétrica envolvida na corrosão de m unidades do metal

M = massa atômica do metal

e z e F têm o significado usual.

Por outro lado:

$$Q = \int_0^t I^* dt = k \int_0^t I^*_{ap} dt \quad (1.44)$$

onde t é o tempo total do ensaio de corrosão. Sendo A a área abaixo da curva I^*_{ap} vs. t , isto é:

$$A = \int_0^t I^*_{ap} dt \quad (1.45)$$

resulta:

$$k = \frac{zFm}{MA} \quad (1.46)$$

Com o valor de k determinam-se os valores corretos da velocidade de corrosão por intermédio da eq. (1.42).

1.6. Adaptações do método aos casos em que existem problemas relacionados com a determinação dos dados de polarização

Em muitos sistemas, uma das grandes limitações para a aplicação do método de polarização linear reside na própria determinação dos dados de polarização. Essa determinação pode tornar-se problemática por uma série de razões, como a elevada resistividade do eletrólito, elevada dependência com o tempo nas medidas de velocidade de corrosão pequenas, variação

do potencial de corrosão com o tempo, interferência da componente devida à difusão, e outras. Para contornar esses inconvenientes foram desenvolvidos diversos métodos.

Efeito da queda ohmica

A não compensação da queda ohmica, devida à resistividade do eletrólito e das películas superficiais, frequentemente chamada de "queda IR", pode gerar dados de polarização completamente inadequados para a determinação da velocidade de corrosão pelo método de polarização linear. Uma análise detalhada dos erros devidos à não compensação dessa queda foi feita por Mansfeld ³.

Em presença da resistência não compensada, R_{Ω} , entre a extremidade do capilar de Luggin e a superfície do metal, a medida da relação entre a corrente ΔI e a polarização ΔE é distorcida, pois a polarização medida, $\Delta E'$, contém agora a contribuição devida à queda IR, ou seja:

$$\Delta E' = \Delta E - \Delta I \cdot R_{\Omega} \quad (1.47)$$

Neste caso a expressão (1.8) teria que ser reescrita como:

$$\Delta I = I^* \left[\exp \left(\frac{\Delta E - \Delta I \cdot R_{\Omega}}{b'_a} \right) - \exp \left(\frac{\Delta E - \Delta I \cdot R_{\Omega}}{b'_c} \right) \right] \quad (1.48)$$

onde b'_a e b'_c estão relacionados a b_a e b_c por meio das relações (1.74) e (1.75).

A derivada dessa expressão no potencial de corrosão, isto é, para $\Delta E = \Delta I = 0$, será igual a:

$$\left(\frac{d\Delta I}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} = \frac{1}{R'_P} = \frac{I^*}{B + I^* R_\Omega} \quad (1.49)$$

ou, considerando a equação (1.12):

$$R'_P = \frac{B}{I^*} + R_\Omega = R_P + R_\Omega \quad (1.50)$$

Verifica-se, assim, que em presença da queda IR, a medida eletroquímica levará sempre a um valor R'_P , o qual é maior que R_P e, conseqüentemente, a velocidade de corrosão calculada I^*_Ω será menor que a real, I^* , isto é:

$$I^*_\Omega = \frac{B}{R'_P} = \frac{B}{R_P + R_\Omega} \quad (1.51)$$

Considerando que $I^* = B/R_P$, o erro δ cometido na determinação de I^* será

$$\delta = \frac{I^* - I^*_\Omega}{I^*_\Omega} = \frac{R_\Omega}{R_P} \quad (1.52)$$

Este resultado mostra, então, que não é o valor absoluto de R_Ω que irá determinar a magnitude de δ . Mesmo em meios de condutividade moderada ou elevada, o erro devido à não compensação da queda ohmica poderá ser substancial se I^* for elevado (i.é, R_P pequeno).

A compensação da queda ohmica é, portanto, essencial em alguns sistemas em que se deseja empregar o método de polarização linear. Vários métodos foram desenvolvidos para tal fim, e detalhes e referências dos mesmos podem ser encontrados, por exemplo, no livro de MacDonald²⁷. O emprego da

compensação da queda ohmica tem sido feita em medidas por polarização linear em solos ²⁸⁻³⁰, águas não condutoras ³¹ e meios orgânicos ³.

No caso do método de eletrodo duplo, Dévay et al. ³⁸ mostraram que na determinação da resistência de polarização a queda ohmica pode ser compensada segundo a relação:

$$R_p = \frac{\left(\frac{d\Delta E}{d\Delta I} \right)_{\Delta E=0} - AR}{2} \quad (1.53)$$

onde A é a área de cada um dos dois eletrodos (admitidos de mesmo tamanho) e R é a resistência da solução entre os dois eletrodos. O valor de R pode ser determinado por medida direta por meio de, por exemplo, uma ponte de corrente alternada.

Medida de velocidades de corrosão pequenas

Apesar da sensibilidade do método de polarização linear ser teoricamente ilimitada, as medidas se tornam consideravelmente dependentes do tempo para velocidades de corrosão muito pequenas, do tipo das que sofrem os metais apassivados ³³. Isto pode ser mostrado através do circuito elétrico equivalente de uma interface metal/eletrolito ilustrado na Fig. 1.2, proposto por McMullen e Hackerman ³⁴. C é a capacitância da interface metal/eletrolito que inclui a capacitância da dupla camada e, quando presente, da película passiva. R representa a resistência elétrica devida à reação eletroquímica e é frequentemente designada de resistência "faradaica" ou "de reação". É possível mostrar que a relação entre ΔE e o tempo, t , quando se aplica uma corrente ΔI constante, é dada por:

$$\Delta E = \Delta I \cdot R \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{RC} \right) \right] + \Delta E_o \exp \left(- \frac{t}{RC} \right) \quad (1.54)$$

FIGURA 1.2 - Circuito elétrico equivalente de uma interface metal/eletrolito.
 R = resistência "faradaica", e
 C = capacitância da interface.
 (Ref. (33)).

onde ΔE_0 é o valor de ΔE presente no instante em que a corrente de polarização ΔI é aplicada. Quando a polarização é feita a partir do potencial de corrosão então a eq. (1.54) se reduz a:

$$\Delta E = \Delta I \cdot R \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{RC} \right) \right] \quad (1.55)$$

No estado estacionário (i.é, para $t \rightarrow \infty$) esta equação se reduz a

$$\Delta E = \Delta I \cdot R \quad (1.56)$$

e neste caso R pode ser identificado com R_p , a resistência de

polarização, para valores de ΔE não excedendo 10mV.

Para ilustrar a dependência com o tempo das medidas de polarização linear, considere-se um eletrodo de 2 cm^2 com uma capacitância de $50 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$, corroendo a aproximadamente $0,01 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$. Se $b_a = |b_c| = 0,1\text{V}$, então a polarização de resistência será aproximadamente igual a 10^6 ohms . Usando a eq. (1.55) verifica-se que aproximadamente 7 min serão necessários para atingir o valor ΔE de estado estacionário com uma aproximação de 1%. Para uma velocidade de corrosão de $0,001 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ serão necessários mais do que 70 min. Portanto, o tempo necessário para conduzir uma medida de polarização linear aumenta significativamente para velocidades de corrosão muito baixas.

Para reduzir este tempo Jones e Greene³³ sugeriram dois métodos. O primeiro, designado como método de polarização linear transiente, consiste na aplicação à amostra, que está sofrendo corrosão, de uma série de degraus de corrente iguais $\Delta I_1, \Delta I_2, \dots, \Delta I_n$, onde $\Delta I_n = n\Delta I_1$. Os valores de ΔE , determinados após um intervalo de tempo constante para cada valor de corrente antes que as condições de estado estacionário sejam atingidas, vão diferir do valor de ΔE do estado estacionário de uma certa quantidade Δ_n . Quanto menor o intervalo de tempo em cada degrau tanto maior será o valor de Δ_n . Utilizando a eq. (1.54) pode-se mostrar que a medida que o número de degraus de corrente aumenta (i.é, n aumenta), Δ_n tende para um valor máximo constante, Δ_{max} , dado por:

$$\Delta_{\text{max}} = \frac{\Delta I_1 R \exp(-t/RC)}{1 - \exp(-t/RC)} \quad (1.57)$$

Assim, a curva dos valores de ΔE não correspondentes ao estado estacionário em função das correntes aplicadas torna-se linear após vários degraus de corrente e o declive da reta fica idêntico ao da reta obtida com valores de ΔE correspondentes ao estado estacionário. A partir desse declive cal

cula-se a resistência de polarização R_p . Como não são necessários dados de estado estacionário, o tempo de medição pode ser reduzido consideravelmente.

No outro método, designado como análise da curva de carga, a velocidade de corrosão pode ser determinada a partir das características da curva de ΔE em função do tempo (i.é, curva de carga) obtida a partir do potencial de corrosão para uma corrente constante. A eq. (1.55) indica que sob essas condições existe uma relação linear entre $\log[\Delta I.R/(\Delta I.R - \Delta E)]$ e o tempo, t . O valor de $\Delta I.R$ que conduz à esta relação linear pode ser determinado por uma análise de tentativa e erro, tanto graficamente como por meio de computador. Como ΔI é conhecido, o valor da resistência de polarização resulta imediatamente.

Medida da velocidade de corrosão nos casos em que o potencial de corrosão varia com o tempo

Nos casos em que a superfície do metal fica recoberta por uma camada ou película do produto de corrosão a sua capacidade elétrica se torna muito grande e, em consequência, o tempo necessário para se atingir as condições de estado estacionário durante as medidas galvanostáticas aumenta consideravelmente. Nesse meio tempo o potencial de corrosão varia, introduzindo um considerável erro na determinação de ΔE .

Para contornar esse problema, Azzerri³⁵ propôs um circuito equivalente do tipo indicado na Fig. 1.3, o qual descreve outras variações de potencial além daquelas devidas à polarização de ativação. Neste circuito C' leva em conta a variação do potencial de corrosão e é definido por meio de uma relação do tipo

$$\frac{1}{C'} = \frac{1}{i} \cdot \frac{dE^*}{dt} \quad (1.58)$$

FIGURA 1.3 - Circuito elétrico equivalente de um sistema em que o potencial de corrosão E^* varia com o tempo. Esta variação é representada pelos componentes R' e C' . (Ref. (35)).

A resposta de potencial ΔE deste circuito para uma corrente aplicada ΔI é dada por:

$$\Delta E = \Delta I \cdot R_p \left[1 - \exp(-t/R_p C) \right] + \Delta I \cdot R' \left[1 - \exp(-t/R' C') \right] \quad (1.59)$$

que é uma solução aproximada. O segundo termo do segundo membro é devido à variação do potencial de corrosão, $\Delta E^*(t)$, enquanto o primeiro representa a própria polarização de ativação, $\Delta E^a(t)$. A separação desses dois termos é possível por meio da computação numérica, desde que $R_p C \neq R' C'$. Para tanto, aplica-se aos dados experimentais o método de interpolação de mínimos quadrados para modelos não lineares³⁶, e calcula-se o valor de R_p .

Nos casos em que $R_p C \ll R' C'$, a variação de $\Delta E^*(t)$ com tempo é muito menor do que a de $\Delta E^a(t)$. Assim para $t \ll R' C'$, $\Delta E(t) \approx \Delta E^a(t)$, e a equação (1.55) pode ser usada. Neste caso, além dos métodos descritos anteriormente, pode-se também usar, para determinar R_p , a extrapolação gráfica³⁷ de dados experimentais da curva $\Delta E(t_j + \theta)$ versus $\Delta E(t_j)$, onde θ é um pequeno incremento de tempo.

Curvas de carga contendo uma componente devida à difusão

Na determinação das curvas de polarização pelo método do galvanostático, a partir de curvas de carga, para zinco e revestimentos galvanizados em soluções aeradas de cloreto, ligeiramente acidificadas, Walter²⁵ observou que a resposta de potencial era muito dependente de tempo, sendo necessários vários minutos para se atingir as condições de estado estacionário. Num outro trabalho³⁸ ele propôs que essa resposta consiste de uma porção devida à transferência de carga, correspondente ao carregamento da dupla camada elétrica, e de uma porção devida à difusão, correspondente à difusão dos produtos da reação anódica para longe do eletrodo. Efeitos de superpolarização foram também observados, tanto para a direção anódica como a catódica, para os primeiros dias de imersão, e depois disso desapareceram. A forma da curva de carga para uma dada corrente ΔI variou com o tempo de imersão da amostra do modo indicado na Fig. 1.4. Para pequenos tempos de imersão (Fig. 1.4a) a componente de difusão, ΔE_d , é desprezível e não é observada, porém os efeitos de superpolarização se superpõem nitidamente sobre a componente de transferência de carga, ΔE_t . A medida que o tempo de imersão aumenta (Fig. 1.4b,c), a componente de difusão aumenta e os efeitos de superpolarização decrescem.

Para o cálculo da velocidade de corrosão pelo método de polarização linear, Walter²⁵ sugere que devem ser tomados os valores de ΔE_t . Nas situações (a) e (b) da Fig. 1.4 isto é facilmente conseguido, visto que ΔE_t corresponde ao valor mínimo depois do máximo devido à superpolarização. Para a si

FIGURA 1.4 - Curvas de carga para zinco e revestimentos galvanizados em soluções aeradas de cloretos, ligeiramente acidificadas. (a) tempo de imersão pequeno; (b) tempo de imersão intermediário, e (c) tempo de imersão longo. (Ref. (25)).

tuação (c) da Fig. 1.4, como a contribuição devida à difusão varia linearmente com a raiz quadrada do tempo, pode-se estimar aproximadamente o valor de ΔE_t através do valor em que se inicia o trecho linear.

Método coulométrico

Este método foi proposto por Sato et al.³⁹ e tem a vantagem de não exigir medidas demoradas nem a compensação da queda ohmica. Neste método, uma quantidade conhecida de pequena carga elétrica é aplicada ao metal que está sofrendo corrosão e a curva de decaimento do potencial é registrada para análise.

Quando um pulso de carga elétrica é fornecido à dupla camada elétrica de um metal, que se encontre no potencial de corrosão E^* , o seu potencial pula para um outro valor. O incremento de carga fornecido ao eletrodo é consumido progressivamente.

sivamente pela reação de corrosão e o potencial desloca-se de volta ao potencial de corrosão inicial.

Se forem admitidos que o pulso de carga elétrica é consumido somente pela reação de corrosão da amostra e que a polarização de concentração no processo de descarga é desprezível, então pode-se mostrar que ΔE decai exponencialmente com o tempo t segundo a equação:

$$\Delta E = \Delta E_0 \exp \left[- t / (C_d R_p) \right] \quad (1.59)$$

onde ΔE_0 é o valor de ΔE imediatamente após o carregamento da dupla camada da amostra, e C_d é a capacidade diferencial por unidade de área da amostra e é suposta ser constante para valores de $|\Delta E_0|$ pequenos ($|\Delta E_0| < 10$ mV). A eq. (1.59) pode ser reescrita como:

$$\log \Delta E = \log \Delta E_0 - \frac{t}{2,303 C_d R_p} \quad (1.60)$$

e o valor de ΔE_0 pode ser obtido pela extrapolação da reta $\log \Delta E$ vs. t para $t = 0$.

Quanto ao C_d o mesmo pode ser obtido através da equação

$$C_d = \frac{\Delta q}{\Delta E_0} \quad (1.61)$$

onde Δq representa a quantidade de carga conhecida do pulso aplicado. Deste modo pode-se determinar R_p a partir do declive da reta $\log \Delta E$ vs. t .

A curva de decaimento pode ser usada também para calcular os valores das constantes de Tafel, desde que os valores de $|\Delta E|$ dessa curva sejam suficientemente grandes (da ordem de 50 mV ou maior) para que uma das componentes da eq.

(1.8) (a catódica ou a anódica) possam ser desprezíveis. Nessas condições, a quantidade de carga $\Delta\tilde{q}$ consumida pela reação de corrosão pode ser expressa por:

$$\Delta\tilde{q} = C_d (\Delta E_i - \Delta E) \quad (1.62)$$

com $\Delta E_i > \Delta E \geq 50$ mV, onde ΔE_i é o potencial inicial imediatamente após o carregamento da dupla camada e C_d é assumido constante no intervalo de $E^* + \Delta E_i$ a $E^* + \Delta E$. Por outro lado $\Delta\tilde{q}$ pode ser expresso também como:

$$\Delta\tilde{q} = \int_0^t \Delta I \, dt = \int_0^t I^* \exp\left(-\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) dt \quad (1.63)$$

quando a polarização for anódica.

De (1.62) e (1.63) resulta:

$$-\frac{d\Delta E}{dt} C_d = I^* \exp\left(-\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) \quad (1.64)$$

A solução da eq. (1.64), para as condições iniciais de $\Delta E = \Delta E_i$, conduz a

$$\exp\left(-\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) = \frac{I^*}{C_d} t \cdot \frac{2,303}{b_a} + \exp\left(-\frac{2,303\Delta E_i}{b_a}\right) \quad (1.65)$$

Desta equação resulta:

$$\frac{\exp\left(-\frac{2,303\Delta E_1}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{2,303\Delta E_2}{b_a}\right)}{\exp\left(-\frac{2,303\Delta E_2}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{2,303\Delta E_3}{b_a}\right)} = \frac{t_1 - t_2}{t_2 - t_3} \quad (1.66)$$

onde ΔE_1 , ΔE_2 e ΔE_3 são valores arbitrários tirados da curva de decaimento, e t_1 , t_2 e t_3 são os tempos correspondentes. Se os valores de ΔE_j ($j = 1, 2, 3$) forem escolhidos de modo a se ter

$$\alpha = \Delta E_1 - \Delta E_2 = \Delta E_2 - \Delta E_3 \quad (1.67)$$

a eq. (1.66) se simplifica e

$$b_a = \frac{\alpha}{\log \frac{t_3 - t_2}{t_2 - t_1}} \quad (1.68)$$

O declive b_c pode ser obtido por procedimento análogo a partir de polarização catódica, e é expresso por uma equação análoga a (1.68).

1.7. Casos em que a equação de Stern-Geary não é válida

Conforme foi ressaltado em 1.1 a equação de Stern-Geary não é válida nos casos em que as curvas de polarização, que se interceptam para definir o potencial de corrosão, não são retas no diagrama de E vs. $\log I$. Dois desses casos serão examinados a seguir.

Determinação da velocidade de corrosão nos casos em que o potencial de corrosão está próximo de um dos potenciais reversíveis

A equação (1.12) não é válida nos casos em que E^* fica próximo de um dos potenciais reversíveis E_{Me} ou E_X , pois

nestes casos a equação de Tafel não é mais válida. Para o cálculo da velocidade da corrosão se torna necessário lançar mão da expressão mais geral da cinética de eletrodo, da qual a equação de Tafel é uma aproximação.

As expressões mais genéricas das correntes de polarização anódica I_a e catódica I_c são, respectivamente, as seguintes ⁴⁰:

$$I_a = I_{Me}^0 \left\{ \exp \left[\frac{\beta_a zF(E-E_{Me})}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\beta_a)zF(E_{Me}-E)}{RT} \right] \right\} \quad (1.69)$$

$$I_c = I_X^0 \left\{ \exp \left[\frac{\beta_c zF(E-E_X)}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\beta_c)zF(E_X-E)}{RT} \right] \right\} \quad (1.70)$$

onde I_{Me}^0 e I_X^0 são as correntes de troca das reações (1.1) e (1.2), β_a e β_c são os coeficientes de transmissão dessas reações, e F, R e T tem o significado usual.

Lembrando que $\Delta I = I_a - I_c$, é possível mostrar a partir das equações (1.69) e (1.70) que ¹⁰:

$$\begin{aligned} C &= \left(\frac{d\Delta I}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} = \left(\frac{d\Delta I}{dE} \right)_{E=E^*} \\ &= I^* \left\{ \frac{1}{b'_a} + \frac{1}{|b'_c|} + \frac{zF}{RT} \left[\exp \left(\frac{zF\Delta E_1}{RT} \right) - 1 \right]^{-1} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{zF}{RT} \left[\exp \left(\frac{zF\Delta E_2}{RT} \right) - 1 \right]^{-1} \right\} \quad (1.71) \end{aligned}$$

onde $\Delta E_1 = E^* - E_{Me}$ (1.72)

$$\Delta E_2 = E_X - E^* \quad (1.73)$$

$$b'_a = \frac{RT}{\beta zF} = \frac{b_a}{2,303} \quad (1.74)$$

$$b'_c = \frac{RT}{(1-\beta)zF} = \frac{b_a}{2,303} \quad (1.75)$$

De acordo com Mansfeld e Oldham¹⁰, quando o potencial de corrosão se encontra próximo do potencial reversível do metal, o valor de ΔE_1 é pequeno, e neste caso pode ser feita a aproximação:

$$\exp\left(\frac{zF\Delta E_1}{RT}\right) \approx 1 + \frac{zF\Delta E_1}{RT} \quad (1.76)$$

Por outro lado, o valor de ΔE_2 é grande e o último termo da equação (1.71) pode ser desprezado, resultando:

$$C = I^* \left(\frac{1}{b'_a} + \frac{1}{|b'_c|} + \frac{1}{\Delta E_1} \right) \quad (1.77)$$

Esta expressão difere da equação de Stern-Geary [eq. (1.10)] apenas pela inclusão de mais um termo.

Aplicando as equações (1.69) e (1.70) para o potencial de corrosão E^* , no qual $I_a = I_c = I^*$, resultará:

$$\begin{aligned}
 I^* &= I_{Me}^0 \exp \left(\frac{\Delta E_1}{b'_a} \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{zF \Delta E_1}{RT} \right) \right] \\
 &= I_X^0 \exp \left(\frac{\Delta E_2}{|b'_c|} \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{zF \Delta E_2}{RT} \right) \right] \quad (1.78)
 \end{aligned}$$

Para a aproximação indicada pela equação (1.76) a expressão acima conduz a:

$$I^* = \frac{zF I_{Me}^0 \Delta E_1}{RT} \quad (1.79)$$

e a equação (1.77) pode ser reescrita como

$$C = I^* \left(\frac{1}{b'_a} + \frac{1}{|b'_c|} \right) + \frac{zF I_{Me}^0}{RT} \quad (1.80)$$

Desse modo, o valor da corrente de corrosão I^* pode ser calculado pela equação (1.77) ou (1.80), desde que sejam conhecidos, além dos valores dos declives de Tafel, também o valor de ΔE_1 ou I_{Me}^0 .

Quando o potencial de corrosão se encontra próximo do potencial reversível da reação catódica então, por considerações análogas, pode-se estabelecer que

$$C = I^* \left(\frac{1}{b'_a} + \frac{1}{|b'_c|} + \frac{1}{\Delta E_2} \right) \quad (1.81)$$

$$C = I^* \left(\frac{1}{b'_a} + \frac{1}{|b'_c|} \right) + \frac{zF I_X^0}{RT} \quad (1.82)$$

e a velocidade de corrosão pode ser calculada desde que conhe

cido o valor de ΔE_2 ou I_X^0 .

Determinação da velocidade de corrosão nos casos em que a reação catódica está sob controle misto

Albaya et al.⁴¹ examinaram um caso em que uma das curvas de polarização que determinam o processo de corrosão não é de Tafel e estabeleceram uma equação que permite calcular o valor da resistência de polarização R_p . Trata-se de sistemas em que a reação catódica está sob controle misto (polarização de ativação + concentração) e a reação anódica está sob controle de polarização de ativação. A equação derivada é a seguinte:

$$\frac{1}{R_p} = 2,303 I^* \left\{ \frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \left[1 + \frac{i_o}{i_L} \exp \left(\frac{2,303 \Delta E_o}{b_c} \right) \right]^{-1} \right\} \quad (1.83)$$

onde i_o é a densidade de corrente de troca da reação catódica, i_L é a densidade de corrente limite desta reação e

$$\Delta E_o = E_o - E^* \quad (1.84)$$

onde E_o é o potencial reversível catódico. Portanto, nesses casos, além do conhecimento das constantes de Tafel é necessário para o cálculo da velocidade de corrosão também o conhecimento dos parâmetros i_o , i_L e E_o , cuja determinação não é simples.

Os autores examinaram também a situação em que o processo anódico é controlado pelo transporte de massa (polarização de concentração) e o catódico sob controle misto. A relação obtida para o cálculo de I^* é extremamente complexa para ter utilidade prática.

1.8. Aplicações

Desde que foi proposto, o método de polarização linear teve uma grande aceitação na medida de velocidade de corrosão por parte de praticamente todos os setores em que a corrosão ocorre em meios líquidos e sólidos. Numerosos trabalhos foram publicados confirmando uma boa correlação entre os resultados de perda de peso e os de polarização; em alguns trabalhos foi observada falta de concordância entre estes dois tipos de medidas.

A não validade das medidas de polarização em todos casos levou a CEBELCOR (Centre Belge du Corrosion) a organizar um catálogo⁴² dos sistemas onde essas medidas conduzem a resultados corretos e daqueles em que elas conduzem a resultados falsos. Nesse catálogo os sistemas estão relacionados pelo metal ou liga, meio corrosivo, potencial de corrosão, atmosfera em contato ou sendo borbulhada dentro do meio corrosivo, temperatura, condições de circulação do meio corrosivo (estagnado ou agitado), fatores de correlação entre I^* e C (B ou B' e k), fator de precisão, método de determinação de B , gama das velocidades de corrosão, método de determinação de C , e autores e referências.

O Subcomitê G01.11 da ASTM (American Society for Testing Materials) de Medidas Eletroquímicas em Ensaio de Corrosão conduziu uma série de ensaios de verificação da reprodutibilidade das medidas de polarização linear para diversos sistemas, pelo processo galvanostático⁴³, a saber, aço inoxidável 430/1N H_2SO_4 , aço carbono 1020/1N Na_2SO_4 , cobre OFHC/1N $NaCl$, e alumínio 1199/1N $NaCl$, e posteriormente, pelo processo potenciodinâmico⁴⁴ para os sistemas aço inoxidável 430/1N H_2SO_4 e aço 1008/1N Na_2SO_4 . Nos ensaios pelo processo galvanostático os resultados foram bastante variáveis de um laboratório para outro e os resultados obtidos a partir da polarização anódica eram inferiores aos reais. Nos ensaios pelo processo potenciodinâmico foram obtidos resultados reprodutíveis para o sistema aço inoxidável 430/1N H_2SO_4 porém não

para o sistema aço 1008/1N Na_2SO_4 . Os ensaios acima estão sendo utilizados na elaboração de uma norma para conduzir as medidas de polarização linear.

O método de polarização linear foi empregado em diversos meios e condições, podendo-se destacar os seguintes:

água doce 8,31,45-47, água do mar 48-50, água de refrigeração 9,51, soluções salinas 9,25,35,52-57, soluções ácidas 2,9,16,20,24,26,33,58-67, soluções alcalinas 68, amoníaco 16, água oxigenada 9, soluções com inibidores 7,52,69,70, solos 71-73, concreto 74, produtos alimentares 63,75, reatores nucleares 76, e temperaturas e pressões elevadas 76,77.

CAPÍTULO 2 - CORROSÃO DO FERRO E AÇO EM MEIOS AQUOSOS ESTAGNADOS CONTENDO SAIS DE CLOBETOS

A corrosão do ferro e aço em soluções estagnadas foi objeto de intensa investigação durante a década dos vinte e no começo dos trinta. Esse esforço foi decisivo para o estabelecimento dos mecanismos de corrosão nesse tipo de soluções, os quais acabaram se constituindo nos alicerces básicos da moderna ciência da corrosão.

São bem conhecidos, nesta área, os trabalhos de Evans e seus colaboradores⁷⁸⁻⁸⁴. Estes trabalhos demonstraram claramente a natureza eletroquímica da corrosão, tanto qualitativa como quantitativamente.

Ficou bem evidenciado, nessa época, que a corrosão do ferro e aço, em soluções estagnadas não ácidas, é controlada pelo transporte de oxigênio até a superfície metálica, o qual constitui-se em principal reagente da reação catódica

Foram também acumulados conhecimentos sobre a separação entre as áreas anódicas e catódicas, e o efeito da geometria do sistema sobre a corrosão. Serão esses os aspectos que serão abordados na presente revisão, visto estarem diretamente relacionados com os resultados obtidos no presente trabalho.

2.1. Separação entre as áreas anódicas e catódicas

A experiência clássica de Evans⁸⁵ sobre a corrosão do ferro por uma gota de uma solução de cloreto de potássio mostra claramente que sob condições estagnadas, isto é, sob condições de aeração diferencial estabelecida pelo trans

porte de oxigênio da interface ar/solução até a interface solução/metál, ocorre na superfície do metal uma nítida separação entre as áreas anódicas e catódicas. Sob a gota, a área anódica se desenvolve no centro enquanto que a área catódica se forma na região periférica. Em corpos de prova de chapas de ferro parcialmente imersos em posição vertical nesse tipo de solução, uma separação semelhante de áreas foi também observada ⁷⁸, com as áreas catódicas formando-se junto ao nível da solução e as áreas anódicas ocupando a parte restante da superfície.

Durante o processo de corrosão as áreas catódicas permanecem imunes devido à formação de uma película de óxido férrico hidratado, em consequência da reação entre o metal e o OH^- produzido catodicamente ⁷⁹. Em experiências curtas esta película é invisível, porém em experiências mais longas ela se torna evidente, uma vez que a espessura chega a ser suficiente para mostrar as cores de interferência ⁷⁹.

A forma de distribuição das áreas anódicas e catódicas depende muito do modo como as amostras são imersas. Assim, Bengough et al. ⁸⁶⁻⁹⁰ constataram que em amostras planas totalmente imersas em posição horizontal as áreas anódicas e catódicas não podem ser identificadas com precisão. A ação corrosiva inicia-se em numerosos pontos próximos um do outro; alguns desses pontos deixam de crescer e outros novos podem aparecer, porém a regularidade da distribuição observada em amostras imersas verticalmente permanece ausente. Segundo Britton e Evans ⁸¹ esta situação é esperada uma vez que a superfície horizontal é igualmente acessível pelo oxigênio em todos os pontos.

A concentração da solução também tem um efeito marcante sobre a forma de distribuição das áreas anódicas e catódicas. Evans ⁸² conduziu uma série de experiências com amostras retangulares de chapa de aço imersas parcialmente em posição vertical dentro de soluções de cloreto de sódio, com diferentes concentrações, por uma hora, e constatou que uma

separação nítida entre as áreas anódicas e as catódicas somente ocorria em soluções mais concentradas (0,1 a 0,5 N), enquanto que em soluções mais diluídas (0,001 N ou água destilada), essas áreas aparecem misturadas ao longo de toda a superfície imersa, com excessão das bordas laterais, onde se formam faixas anódicas contínuas ao longo das bordas, separadas do resto da superfície por faixas catódicas. Por outro lado, a forma de distribuição das áreas anódicas e catódicas em soluções concentradas depende grandemente da presença de defeitos superficiais na superfície do metal (p.ex., inclusões ou carepas de laminação) e das correntes de convecção térmica. Na ausência desses fatores pode-se obter a chamada distribuição ideal, indicada na Fig. 2.1-a. Já em presença de correntes de convecção térmica a distribuição poderá ser do tipo indicado na Fig. 2.1-b, enquanto que, um defeito superficial num ponto no centro da amostra (ponto P) poderá conduzir a uma distribuição do tipo mostrado na Fig. 2.1-c. A distribuição mostrada na Fig. 2.1-d foi obtida em amostras riscadas ou dobradas ao longo da linha QR⁸³, enquanto que a distribuição da Fig. 2.1-e foi obtida com amostra totalmente imersa na qual se fez um furo no ponto S e sob condições tais que a fonte de oxigênio ficava abaixo da amostra⁹¹. O tipo de distribuição, portanto, pode ser bastante diverso de um caso para outro, e a sua reprodução somente pode ser conseguida através de experiências com amostras e condições de ensaio cuidadosamente controladas.

A distribuição das áreas anódicas e catódicas varia com o tempo de ensaio. Evans⁹², num dos seus trabalhos mais antigos, observou que a extensão da área anódica em amostras verticais parcialmente imersas aumentava com o tempo de ensaio. Ele atribuiu isto, em parte, ao consumo do oxigênio originalmente presente na solução e, também, à interferência no processo de corrosão dos produtos de corrosão acumulados na linha de água e ao molhamento da parte acima da linha de água pelo OH^- produzido na reação catódica.

Evans e Hoar⁷⁸ observaram que existe uma associa

FIGURA 2.1 - Formas de distribuição das áreas anódicas (hachureadas) e catódicas (não hachureadas) em amostras imersas em soluções de cloreto em posição vertical. As amostras (a), (b), (c) e (d) foram imersas parcialmente até a linha indicada, e a amostra (e) foi imersa totalmente. (a) Distribuição ideal; (b) em presença de corrente de convecção térmica; (c) efeito de um defeito superficial no ponto P; (d) efeito de risco ou dobra ao longo de QR; (e) efeito de furo em S e suprimento de oxigênio de baixo para cima. (Ref. (82)).

ção geral entre a velocidade de corrosão e o tamanho das áreas anódicas: quanto maior a velocidade de corrosão tanto menor é o tamanho da área atacada. Isto é atribuído à maior produção de OH^- nos sistemas de corrosão mais rápida e, conseqüentemente, a uma formação mais extensa da película protetora de óxido férrico hidratado.

2.2. Cinética da corrosão

A velocidade de corrosão de amostras de aço em soluções estagnadas contendo sais de cloreto tem sido determinada por perda de peso ou pela medida da absorção do oxigênio presente acima da solução ^{78,90}. Foi observado ⁷⁸ que em amostras parcialmente imersas em soluções de KCl a velocidade de corrosão durante as primeiras 25 horas é decrescente e depois torna-se constante. Resultados semelhantes foram observados com amostras totalmente imersas em posição horizontal ⁹³, porém, neste caso o tempo para se atingir a condição de velocidade de corrosão constante foi de aproximadamente 60 dias.

A constatação de uma maior velocidade de corrosão nos estágios iniciais e sua gradual diminuição com o tempo, até ser atingido um valor constante, foi atribuída por Bendough e Wormwell ⁹³ à contínua diminuição da concentração de oxigênio na interface metal/eletrolito até ser atingida uma concentração correspondente à reposição desse reagente por difusão e convecção a partir da interface solução/atmosfera.

Em outros ensaios, de mais de 500 dias, Bengough e Wormwell ⁹³ obtiveram curvas de perda de peso; para amostras horizontais de aço totalmente imersas em soluções de cloreto de sódio, que mostravam uma contínua diminuição da velocidade de corrosão, se bem que bastante pequena. Em ensaios semelhantes, porém sob atmosfera de oxigênio e em solução 0,1 N KCl, eles observaram que essa diminuição de velocidade de corrosão se tornava bastante acentuada após 500-600 h de ensaio em virtude da formação na superfície superior do metal de um produto de corrosão endurecido. A remoção desse produto fazia com

que a velocidade de corrosão voltasse a valores observados no início do ensaio. Foi sugerido que fenômeno semelhante poderia ocorrer sob condições de atmosfera normal, porém para tempos bem maiores e que a contínua diminuição na velocidade de corrosão atrás mencionada seria causada por este fenômeno.

Quanto ao efeito da concentração do sal na solução sobre a velocidade de corrosão os resultados são conflitantes. Evans e Hoar ⁷⁸ mostraram que em soluções de KCl a velocidade de corrosão de amostras de ferro e aço imersas parcialmente em posição vertical aumenta com a concentração, atinge um máximo em torno de 0,5 M KCl, e depois decresce. Este comportamento é atribuído à ação competitiva entre o aumento da condutividade e a diminuição da solubilidade do oxigênio, os quais ocorrem com o aumento da concentração da solução. O primeiro tenderia a aumentar e o segundo a diminuir a velocidade da corrosão. Por outro lado, Bengough e Wormwell ⁹³ observaram que com amostras totalmente imersas em posição horizontal em soluções de NaCl a velocidade de corrosão não é afetada pela concentração do sal na faixa de 10^{-4} a 0,5 M. Em experiências efetuadas sob atmosfera de oxigênio observou-se uma dependência entre a concentração e a velocidade de corrosão semelhante à das amostras parcialmente imersas em posição vertical, com o máximo ocorrendo em torno do 10^{-2} M NaCl.

Em solução 0,5 M NaCl os valores da velocidade de corrosão do ferro para os dois tipos de experiências foram os seguintes:

- amostras parcialmente imersas em posição vertical ⁷⁸ 15,0 mg/dm²d
- amostras totalmente imersas em posição horizontal ⁹³ 11,2 mg/dm²d

Em água destilada a velocidade de corrosão de amostras de aço totalmente imersas (não foi especificado se verticalmente ou horizontalmente) é de 12,5 mg/dm²d ⁹⁴.

2.3. Influência das condições do sistema que afetam o suprimento do oxigênio para o processo corrosivo

Desde que em soluções aeradas o principal reagente catódico é o oxigênio dissolvido, o seu suprimento até a superfície do metal é fundamental na determinação da velocidade de corrosão. Este suprimento é influenciado pelos seguintes fatores ⁹⁵:

- (i) arranjo geométrico da célula, do eletrodo e da solução contida
- (ii) velocidade de dissolução do oxigênio na superfície da solução
- (iii) velocidade de difusão do oxigênio através do eletrólito (incluindo o "efeito protetor" determinado pelos produtos de corrosão)
- (iv) solubilidade de oxigênio no eletrodo, i.é, a sua dependência com a natureza do soluto
- (v) pressão parcial do oxigênio sobre a solução
- (vi) correntes de convecção.

No caso do arranjo geométrico do eletrodo, já foi descrita antes a influência do modo de imersão, se vertical ou horizontal, sobre a distribuição das áreas anódicas e catódicas e sobre a cinética da corrosão. Outros fatores, no entanto, podem afetar também a cinética do processo. Assim, Bengough e Wormwell ⁹³ observaram que a velocidade de corrosão das amostras imersas horizontalmente em soluções de KCl sob atmosfera de oxigênio decresce com a profundidade de imersão até aproximadamente 1,5 cm. Acima deste valor a velocidade de corrosão não varia mais. Assim, p.ex. a velocidade de corrosão do aço, em uma solução 0,1 M KCl sob oxigênio, a 0,3cm de profundidade era de 83,3 mg/dm²d, enquanto que a 1,5cm ela era de 19,2 mg/dm²d.

Um outro fator que pode afetar a velocidade da corrosão é o próprio tamanho do recipiente em que se conduz a

experiência de corrosão. Assim, Bengough ⁹⁶ observou que aumentando o diâmetro do recipiente de 4,4 cm (área de líquido exposta igual a 15,2 cm²) para 9,4 cm (área de líquido exposta igual a 69,4 cm²) a velocidade de corrosão de aço em solução 0,5 M NaCl aumenta de 5,3 mg/dm²d para 12,8 mg/dm²d, i.é., aumenta mais de dobro. O efeito é ainda mais sensível sob atmosfera de oxigênio; neste caso a velocidade de corrosão passa de 14,1 mg/dm²d para 55,7 mg/dm²d. Aumentos de diâmetro acima de 9,4 cm não causam mais sensíveis aumentos na velocidade de corrosão.

Para condições estacionárias no sistema sofrendo corrosão o suprimento de oxigênio até a interface metal/eletrolito seria governado pelo mais lento dos processos (ii) ou (iii), desde que a região de interface da solução com a atmosfera não esteja saturada com oxigênio ⁹⁵. Nos ensaios sob atmosfera de oxigênio o processo (ii) não pode ser considerado como limitante ⁹³, pois neste caso não se observaria a dependência da velocidade de corrosão com a profundidade de imersão. Por outro lado não existem muitas evidências de que ele possa ser limitante em soluções sob atmosfera normal, a menos do trabalho de Damon e Cross ⁹⁷ que, investigando a corrosão do cobre em ácido sulfúrico, observaram que a velocidade de corrosão é controlada pela velocidade de dissolução do oxigênio na interface ar/líquido, exceto nos casos em que a área da superfície da solução é muito grande, quando comparada com a superfície do metal.

A determinação experimental da velocidade de difusão do oxigênio através de soluções é normalmente difícil pois, em geral, a difusão verdadeira é mascarada pelas correntes de convecção (iv) produzidas por causas mecânicas ou térmicas ⁹⁵. Por este mesmo motivo, em quase todos os processos controlados pelo suprimento de oxigênio, o seu transporte até a superfície do metal seria aparentemente determinado pela ação conjunta da difusão e das correntes de convecção. Bengough e Wormwell ⁹³ determinaram em suas experiências sob atmosfera de oxigênio que a quantidade de oxigênio que podia ser supri

da por difusão em recipientes de 4,4 cm de diâmetro era de 0,5 ml/dia, enquanto que o oxigênio efetivamente consumido no processo de corrosão do ferro em profundidades de 1,5 cm era de 1,5 ml/dia. O suprimento da diferença foi atribuído à correntes de convecção térmica devidas a flutuações de temperatura do termostato. No entanto, outras causas tem sido aventadas para as correntes de convecção. Evans e Mears⁸⁴ sugerem que nas experiências com amostras imersas em posição vertical elas seriam causadas pela queda dos produtos de corrosão que se formam a uma certa distância sobre as áreas anódicas e que depois de sedimentam no fundo do recipiente.

Independentemente do processo de corrosão ser controlado ou não por (ii) ou (iii), o teor de oxigênio disponível na interface metal/solução dependerá da solubilidade do oxigênio no eletrólito (iv) e da sua pressão parcial sobre a solução (v)⁹⁵. Miyamoto et al.⁹⁸ constataram que a velocidade de dissolução do oxigênio em soluções aquosas, i.é (ii), é proporcional à pressão parcial do oxigênio, e que a difusão do oxigênio, i.é (iii), é governada pelo teor deste gás dentro da solução junto à interface gás/solução que, por sua vez, depende tanto de (iv) como (v).

A velocidade de dissolução do oxigênio na superfície da solução aparentemente depende também de um outro fator. Assim, Friend⁹⁹ sugere que essa velocidade é uma função da umidade da atmosfera. Heyn e Bauer¹⁰⁰, por sua vez, chamaram a atenção para o fato de que uma boa reprodução de resultados em experiências em duplicata somente era obtida quando todas as experiências eram começadas simultaneamente. Se iniciadas em tempos diferentes, as variações em umidade atmosférica, temperatura e pressão durante o desenvolvimento das experiências afetavam-nas diferentemente, perdendo-se o seu valor cumulativo.

2.4. Potencial de corrosão

Gatty e Spooner ⁹⁵ investigaram o potencial de corrosão do ferro em soluções de KCl e notaram que no momento que sucede imediatamente a imersão este potencial é bastante elevado, variando entre -0,350V para soluções 0,01 M a -0,450 V para soluções saturadas, na escala do eletrodo de calomelano saturado (ECS); porém, em menos de 10 min este potencial diminui da ordem de 100 mV e depois continua diminuindo, porém mais lentamente, até que após um tempo suficientemente longo, da ordem de 50 horas, o potencial de corrosão se estabiliza em torno de -0,750 V (ECS), independentemente da concentração da solução. Valores semelhantes foram observados para o ferro e aço em solução 1% NaCl por Bauer ¹⁰¹ (-0,740 V (ECS) para o ferro eletrolítico, -0,755 V (ECS) para aço com 0,036% C e -0,744 V (ECS) para aço com 0,86% C). Evans e Hoar ⁷⁸ observaram para o ferro em soluções 0,2 M a 2,5M KCl potenciais de corrosão próximos de -0,730 V (ECS). Para amostras de ferro imersas em posição horizontal no fundo de um recipiente contendo 100 ml de solução 3% NaCl, Cleary ¹⁰² verificou que o potencial de corrosão, após o primeiro dia de ensaio, caía até aproximadamente -0,720 V (ECS) e permanecia essencialmente constante durante os 6 meses seguintes de ensaio. Para amostras de aço carbono este potencial eventualmente caía, após 30 dias de ensaio, para o valor de -0,760 V (ECS).

Verifica-se, portanto, que o potencial de corrosão do ferro e aço em soluções estagnadas de cloretos, para condições estacionárias controladas pelo transporte de oxigênio até a interface metal/solução, tende para um valor compreendido entre -0,720 V e -0,760 V (ECS)..

CAPÍTULO 3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. Amostras de aço

Em todos os ensaios foram empregadas amostras retangulares de 4 x 8 cm, recortadas de uma chapa de aço de baixo carbono de 0,74 mm de espessura. O aço era do tipo AISI 1005 com a seguinte composição química (em % em peso):

<u>C</u>	<u>Mn</u>	<u>Si</u>	<u>S</u>	<u>P</u>
0,051	0,31	0,021	0,006	0,023

Nos ensaios preliminares foram utilizadas amostras com um furo de 3,5 mm de diâmetro, estampado na parte intermediária de um dos menores lados do retângulo, a aproximadamente 2 mm da borda. Este furo permitia que as amostras ficassem suspensas dentro da solução de ensaio por meio de ganchos de vidro, pendurados numa barra de vidro. Em ensaios posteriores um arame de cobre revestido com plástico foi soldado à cada amostra na parte intermediária do menor lado do retângulo. Este arame substituiu os ganchos de vidro e tornou possível a realização das medidas eletroquímicas. A fim de evitar qualquer problema galvânico, o cobre exposto e o material de solda foram pintados com um verniz que se emprega em eletrodeposição para evitar deposições em certas partes das peças. Em um dos ensaios, com 2,8% NaCl, empregaram-se amostras, nas quais a parte retangular era recortada simultaneamente com uma tira, da ordem de 5 mm de largura, a qual substituíria os arames de cobre. Esta tira era pintada com o verniz empregado em eletrodeposição.

3.2. Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão foram efetuados em bêqueres de 2000 ml enchidos com 1600 ml de água destilada ou solução aquosa de NaCl (4% NaCl), preparada com NaCl P.A. e água des

tilada. As amostras de aço ficavam completamente imersas dentro da solução, em posição vertical, com a borda superior a aproximadamente 2 cm abaixo da superfície líquida. Nas barras de vidro, usadas na sustentação das amostras, usavam-se espaçadores de tubo plástico, os quais garantiam a reposição das amostras em aproximadamente a mesma posição. A disposição das cinco amostras dentro do bēquer está representada esquematicamente na Fig. 3.1. Periodicamente adicionava-se ao bēquer água

Figura 3.1 - Ilustração esquemática da disposição das cinco amostras dentro do bēquer.

destilada para compensar a evaporação. Antes da imersão as amostras eram desengraxadas com tricloroetileno e pesadas. Num dos ensaios as amostras foram também decapadas em ácido sulfúrico, porém este tratamento não teve efeito sensível sobre os resultados, a não ser nos estágios iniciais (para tempos inferiores a 100 horas) de imersão, razão porque foi abandonado.

No ensaio com a solução de 2,8% NaCl, devido à forma de sustentação das amostras, o bēquer foi preenchido com 1800

ml de solução. Nesse ensaio utilizou-se um dispositivo de acrílico, de aproximadamente 3 cm de largura, que se ajustava à boca do bēquer. Neste dispositivo foram feitas frestas para deixar passar as tiras de suporte das amostras, e desse modo garantir com que as amostras, quando recolocadas, voltassem a ocupar a mesma posição dentro do bēquer. A sustentação das amostras era feita com jacarés.

A perda de peso das amostras era determinada em geral uma vez por semana. As amostras eram removidas da solução, esfregadas com os dedos e lavadas em água corrente, secadas com acetona, e então pesadas numa balança analítica marca Volant, modelo 640-D Special. As amostras eram depois imersas de novo na solução, na mesma posição em que estavam antes.

3.3. Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas consistiram na determinação do potencial de corrosão, das curvas de polarização, e das curvas de decaimento da corrente com o tempo.

O potencial de corrosão foi medido inicialmente com um eletrometro (modelo 610 CR, estado sólido, da Keithley Instruments). Como este potencial em geral variava entre -760 mV e -650 mV com relação ao eletrodo saturado de calomelano, a sua medida era feita na escala de 1000 mV, com uma precisão de ± 5 mV. Um aumento na precisão de até $\pm 0,5$ mV foi conseguido através da medida diferencial de potencial das amostras do mesmo bēquer, utilizando a escala de 100 mV. Inicialmente media-se o potencial de corrosão na escala de 1000 mV e depois efetuavam-se as medidas da diferença de potencial entre as amostras na escala de 100 mV. Os resultados eram então trabalhados de acordo com o sistema descrito no Anexo II, no qual para cada valor de potencial de uma dada amostra, determinado na escala de 1000 mV, são determinados os potenciais das demais amostras, utilizando-se os resultados das medidas efetuadas na escala de 100 mV. Em seguida são calculados os valo

res médios desses potenciais.

A medida do potencial de corrosão foi posteriormente efetuado com multímetro digital modelo 175 ou 248 da Data Precision, com precisão de $\pm 0,1$ mV. Deste modo foi dispensada a medida diferencial de potencial.

Para a determinação das curvas de polarização foram empregados três diferentes potenciostatos: o modelo CHP-2 da Elscint, o modelo 70TS1 da Wenking, e o modelo PAR 173 da Princeton Applied Research, com o conversor de corrente para voltagem modelo PAR 176. O potenciostato Elscint tinha uma unidade de varrimento própria enquanto que no potenciostato Wenking o varrimento era obtido por meio do potenciômetro de varrimento modelo SMP 72 da Wenking. O potenciostato PAR não foi utilizado em medições potenciodinâmicas. Todas as medidas eram registradas no registrador modelo Moseley 7100 BM da Hewlett-Packard, com dois canais, um para a corrente e outro para o potencial. Tanto a medida da corrente como do potencial eram controlados com multímetros digitais modelo 175 e 248 da Data Precision.

As curvas de decaimento da corrente com o tempo foram determinadas com o potenciostato da Princeton Applied Research e o registrador da Hewlett-Packard.

O eletrodo de referência era um eletrodo de calomelana saturado (modelo 39270 da Beckmann, Fiber Junction Type Calomel Electrode), enquanto o contraeletrodo era uma folha de platina. A ponte salina consistia num tubo de vidro tipo Luggin, enchido na parte de baixo com uma suspensão agar-agar, enquanto a parte superior era preenchida com uma solução saturada de KCl. A ponte salina e os eletrodos eram portáteis, e eram imersos dentro da solução de ensaio somente durante as medições.

Algumas das medidas finais foram registradas com um osciloscópio tipo 531 A da Tektronix com uma unidade Plug-in

tipo L.

3.4. Medida de resistividade

Durante os ensaios de corrosão em água destilada a sua resistividade elétrica era medida periodicamente. Esta medida era efetuada com uma célula da ponte de Bouyoucos (modelo 1 "C" de Beckman Instruments Inc.), utilizada na determinação da resistividade de solos, conectada a um Variac da General Radio Co. (entrada 115V, 10 A). A voltagem e a corrente eram medidas com os multímetros digitais da Data Precision. Uma amostra de 50 ml da água destilada era transferida do béquer para a célula com uma pipeta. A resistência elétrica da solução dentro da célula era determinada a partir do declive da dependência linear entre a voltagem e a corrente. O método foi calibrado e um fator de conversão de 4,37 foi determinado para transformar as leituras de resistência (em ohm) em resistividade (em ohm.cm).

3.5. Medida de área

Na investigação da correlação entre o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão era necessário medir a área das superfícies anodicamente ativas. Para tanto, as amostras eram fotografadas com uma máquina Polaroid, e a área medida por pesagem, após o recorte adequado da superfície de interesse. Em alguns casos a área de interesse foi reproduzida em papel vegetal e a seguir pesada. A pesagem era feita na balança analítica Volland.

3.6. Exame da morfologia

O aspecto morfológico da superfície corroída foi investigado num microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JXA - 50A e numa lupa estereoscópica da Bausch & Lomb, modelo Stereo Zoom 7.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados obtidos, tanto os eletroquímicos como aqueles ligados com os ensaios de perda de peso, serão agrupados em três diferentes temas, a saber:

- efeito da posição sobre a velocidade de corrosão,
- relação entre o potencial de corrosão e a velocidade de corrosão,
- curvas de polarização "verdadeiras"

4.1. Efeito da posição sobre a velocidade de corrosão

Ensaaios preliminares

Não se tinha no início uma idéia clara em como conduzir os ensaios de corrosão. Não se tinha certeza se as amostras de aço podiam ser removidas da solução, limpas, pesadas, e depois retornadas à solução para continuar o ensaio, ou então elas teriam que ser submetidas a algum processo químico para remover os produtos de corrosão, tornando-as inadequadas para a continuação do ensaio, como ocorre nos ensaios de corrosão atmosférica. Em ensaios semelhantes Evans e Hoar ⁷⁸ removiam os produtos de corrosão por um tratamento catódico em ácido cítrico.

Em virtude desta incerteza os ensaios foram planejados do modo a se usar uma única amostra para a determinação de cada ponto da curva de perda de peso. Assim, providências foram feitas no sentido de se ensaiar simultaneamente cinco amostras no mesmo béquer.

Na primeira experiência 5 amostras foram imersas num béquer contendo a solução 4% NaCl. Elas eram paralelas entre si e igualmente espaçadas (a aproximadamente 2,3cm uma da outra), com a terceira amostra ocupando a posição central do béquer (Fig. 3.1). A barra de vidro que sustentava as amos

tras era paralela à direção sul-norte, e as amostras foram co
dificadas com os números de 1 a 5 de sul a norte.

Após 71 horas de ensaio as amostras 1 e 2 foram removidas e pesadas. Contudo, terminadas as medições, decidiu-se recolocá-las dentro da solução na mesma posição de antes, a fim de preservar o mesmo arranjo espacial para o ensaio das amostras restantes. A amostra 3 foi removida após 167 horas juntamente com as amostras 1 e 2, e após a pesagem as três amostras foram recolocadas dentro da solução. Procedimento se semelhante foi seguido quando a amostra 4 foi removida após 334,5 horas e a amostra 5 após 432 horas. A remoção final de todas as cinco amostras foi feita após 526 horas.

Os resultados desta experiência estão apresentados na Fig. 4.1. Eles indicam que, se a primeira medida de ca da amostra (primeiros pontos das retas) for considerada, obter-se-á uma curva completamente errática (linha interrompida). Contudo, para cada amostra individual obteve-se uma excelente reta; os r-quadrados para a regressão linear das retas das amostras 1 e 2 são iguais a 0,99994 e 0,99915, respectivamente. Isto implica que a remoção, limpeza e recolocação de uma amostra na mesma posição dentro do béquer não afeta a sua velocidade de corrosão. Mais ainda, esta velocidade é diferente daquelas de outras amostras, como pode ser concluído a partir do declive das retas.

Estes resultados preliminares revelaram, assim, um sistema muito conveniente para servir de referência na avaliação do método de polarização linear por meio das medidas de perda de peso, não somente em virtude da constância da velocidade de corrosão de cada amostra individual (e consequentemente uma boa precisão na sua determinação), mas também, por causa da disponibilidade de diferentes valores de velocidade de corrosão num único ensaio.

FIGURA 4.1 - Corrosão de amostras de aço ensaiadas em solução 4% NaCl sobre a bancada do laboratório

Velocidade de corrosão no início dos ensaios

Se as retas da Fig. 4.1 forem extrapoladas para o tempo zero notar-se-á que nenhuma delas passa pela origem. Os valores dos interceptos no eixo de perda de peso para as amostras 1 a 5 são, respectivamente, iguais a 5,95, -0,56, 6,57, 2,63 e 26,78mg. O comportamento das amostras nos estágios iniciais tem sido imprevisível, porém após cerca de 50-100 horas de ensaio atinge-se normalmente uma velocidade de corrosão constante. Na maioria dos casos velocidades de corrosão maiores tem sido observadas nesses estágios iniciais. No entanto, quando o desengraxamento não era adequado, um efeito oposto era observado, isto é, o intercepto com o eixo de perda de peso era negativo. Os dados experimentais desses estágios foram excluídos daqueles utilizados na determinação da

velocidade de corrosão.

Determinação da velocidade de corrosão

Todos os valores da velocidade de corrosão foram determinados por regressão linear a partir dos dados experimentais da perda de peso (Δm) versus tempo (t). Desse modo obteve-se essa velocidade expressa em mg/h.amostra. Como a área das amostra é de $65,65\text{cm}^2$, esses valores foram convertidos em $\text{mg/dm}^2\text{d}$, usando-se o fator de conversão 36,56.

Efeito da posição da amostra dentro do béquer

Ensaaios posteriores realizados sob as mesmas condições e no mesmo local do laboratório deram resultados reprodutíveis, conforme pode-se observar na Tabela 4.1, na qual são comparadas as velocidades de corrosão dos 1º e 2º ensaios em solução 4% NaCl e em água destilada.

TABELA 4.1 - Comparação entre as velocidades de corrosão dos 1º e 2º ensaios em solução 4% NaCl e em água destilada (H_2O), realizados sobre a bancada.

Amostra	Velocidade de corrosão ($\text{mg/dm}^2\text{d}$)			
	4% NaCl-1º	4% NaCl-2º	H_2O - 1º	H_2O - 2º
1	7,46	7,64	5,67	5,56
2	7,57	7,82	6,21	6,73
3	9,83	10,57	7,56	8,12
4	13,09	13,09	10,13	10,97
5	7,38	8,88	6,84	6,98

As velocidades de corrosão em água destilada são cerca de 25% menores do que na solução 4% NaCl, porém as diferenças entre os 1º e 2º ensaios para uma mesma amostra e solu

ção são pequenas. Essas diferenças são menores que 8% para todas as amostras com exceção da amostra 5 na solução 4% NaCl, para a qual foi observada uma diferença de 17%. Isto é devido provavelmente ao fato de que a velocidade de corrosão desta amostra no 1º ensaio foi determinada a partir de apenas dois pontos.

Em ambos os tipos de solução a amostra 1 apresenta a menor velocidade de corrosão e a amostra 4 a maior. Uma comparação melhor das magnitudes relativas das velocidades de corrosão para diferentes amostras é dada na Tabela 4.2, onde, em lugar da velocidade de corrosão, é indicada a sua razão com relação àquela da amostra 1, isto é, I_n^*/I_1^* , onde I_n^* é a velocidade de corrosão da amostra n e I_1^* é a velocidade de corrosão da amostra 1. Pode-se observar que a magnitude relativa é aproximadamente a mesma nos dois tipos de solução e depende somente da posição da amostra dentro do béquer. Um outro ponto a ressaltar é que diferenças na velocidade de corrosão bem elevadas, da ordem de 70-100%, existem entre a amostra 1 e a 4.

TABELA 4.2 - Velocidades de corrosão relativas para os dados da Tabela 4.1. I_n^* - velocidade de corrosão da amostra n ; I_1^* - velocidade de corrosão da amostra 1.

Amostra	I_n^*/I_1^*			
	4% NaCl-1º	4% NaCl-2º	H ₂ O-1º	H ₂ O-2º
1	1,000	1,000	1,000	1,000
2	1,015	1,024	1,097	1,211
3	1,319	1,383	1,335	1,461
4	1,755	1,713	1,787	1,974
5	0,990	1,163	1,206	1,257

Para conseguir outras evidências do efeito da posição da amostra dentro do bēquer sobre a sua velocidade de corrosão, num dos ensaios ($H_2O - 2\%$) a barra de vidro que sustentava as amostras foi girada de 180° após 1289 horas de ensaio. Desse modo, a amostra 1 trocou de posição com a amostra 5, a amostra 2 trocou de posição com a amostra 4, e a amostra 3 permaneceu no centro do bēquer. O efeito dessa rotação sobre a velocidade de corrosão das amostras 2, 3 e 4 é mostrado na Fig. 4.2. Após a rotação a velocidade de corrosão da amostra 2 aumentou de $5,96\text{mg/dm}^2\text{d}$ para $9,07\text{mg/dm}^2\text{d}$, enquanto que a velocidade de corrosão da amostra 4 diminuiu de $9,58\text{mg/dm}^2\text{d}$ para $6,00\text{mg/dm}^2\text{d}$. Quanto à amostra 3, a sua velocidade de corrosão permaneceu praticamente inalterada ($7,71\text{mg/dm}^2\text{d}$ antes da rotação e $7,93\text{mg/dm}^2\text{d}$ depois da rotação). Estes resultados corroboram a forte dependência que existe entre a velocidade de corrosão e a posição da amostra dentro do bēquer.

O ensaio com a solução 2,8% NaCl, realizado sobre a bancada, deu resultados bastante diferentes para os valores de velocidades de corrosão absolutos e relativos. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.3. Nota-se que apesar

TABELA 4.3 - Valores absolutos e relativos das velocidades de corrosão para o ensaio em solução 2,8% NaCl, realizado sobre a bancada.

Amostra	I_n^* (mg/dm ² d)	I_n^*/I_1^*
1	9,18	1,000
2	10,27	1,120
3	10,46	1,139
4	12,69	1,382
5	11,04	1,203

FIGURA 4.2 - Efeito da rotação de 180° da barra de sustentação sobre a velocidade de corrosão de amostras de aço, ensaiadas em água destilada sobre a bancada do laboratório.

da amostra 4 ser ainda a de maior velocidade de corrosão, esta é apenas 38% maior que a da amostra 1. Uma comparação com os resultados da Tabela 4.1. para a solução 4% NaCl mostra que, a rigor, as amostras 3 e 4 apresentam aproximadamente a mesma velocidade de corrosão, enquanto que as demais amostras apresentaram no ensaio em solução 2,8% NaCl velocidades de corrosão maiores. As diferenças observadas devem estar associadas mais provavelmente à diferença de nível da solução com relação à borda do béquer (1800ml em lugar de 1600ml) e à presença do dispositivo de acrílico (consideravelmente mais largo do que a barra de vidro), do que à diferença na concentração da solu

ção, visto que não se nota uma variação muito grande nos valores relativos da velocidade de corrosão quando se passa da solução de 4% NaCl para a de água destilada.

Efeito da posição do bēquer

Quando o 2º ensaio com água destilada (H_2O -2º) completou 600 horas, uma estante com instrumentos eletrônicos (potenciostato, registrador, e outros) foi colocada na banca da em frente do bēquer, deixando-o num corredor formado pela parede do laboratório e a estante. Em consequência, as velocidades de corrosão das cinco amostras sofreram um decréscimo médio de $(11 \pm 4)\%$. Isto sugeriu que uma mudança nas condições da atmosfera ambiente (em termos de corrente de ar, por exemplo) sobre a superfície líquida afeta a corrosão dentro do líquido.

Decidiu-se, então, conduzir alguns ensaios em outros lugares do laboratório. Isto foi induzido também pela enigmática falta de simetria na distribuição das velocidades de corrosão para as cinco amostras; não estava claro porque a amostra 4 apresentava a maior velocidade de corrosão e não a amostra 3. Foi cogitado que este fato poderia estar relacionado com a correnteza de ar causada pela saída do sistema de aquecimento e ar condicionado, a qual ficava a cerca de 2,5 m de distância no lado norte dos bēqueres e a cerca de 1,5m acima do nível da bancada.

Um dos ensaios foi conduzido dentro de um armário com solução 4% NaCl e com a barra de vidro sustentando as amostras paralela à direção sul-norte (ensaio 4% NaCl - 4º). Num outro ensaio o bēquer era protegido da saída do ar condicionado e aquecimento pela estante com os instrumentos eletrônicos; o líquido de ensaio era água destilada e a barra de vidro era paralela à direção leste-oeste (ensaio H_2O - 3º); as amostras foram codificadas com os números de 1 a 5 de oeste a leste. Os valores absolutos e relativos das velocidades de corrosão destes ensaios são apresentados na Tabela 4.4. Pode-

TABELA 4.4 - Valores absolutos e relativos das velocidades de corrosão para o 3º ensaio em água destilada e o 4º ensaio em solução 4% NaCl.

Amostra	I_n^* (mg/dm ² d)		I_n^*/I_1^*	
	H ₂ O-3º	4%NaCl-4º	H ₂ O-3º	4%NaCl-4º
1	5,74	6,54	1,000	1,000
2	7,60	8,45	1,325	1,291
3	8,59	10,20	1,497	1,559
4	6,76	6,87	1,178	1,050
5	5,96	6,07	1,038	0,927

se notar agora que a amostra que possui a maior velocidade de corrosão é a de número 3, e que uma certa simetria na distribuição de velocidades de corrosão é observada. A magnitude das velocidades de corrosão para o ensaio realizado dentro do armário são também diferentes: a maior e a menor velocidades de corrosão são aproximadamente 20% inferiores do que aqueles dos ensaios conduzidos na bancada. Nos dois ensaios a maior velocidade de corrosão relativa é da ordem de 1,5, enquanto nos ensaios de bancada ela é da ordem de 1,7 a 1,9.

Efeito da resistividade da água destilada

A resistividade da água destilada durante os ensaios decresceu por dois motivos: primeiro, pelos íons produzidos durante o processo de corrosão e, segundo, pela eventual contaminação com o eletrodo de referência durante as medições eletroquímicas. No 3º ensaio com água destilada (H₂O-3º) a sua resistividade foi rastreada durante todo o ensaio. Os resultados estão apresentados na Fig. 4.3. Durante as 3092 ho

ras de ensaio a resistividade caiu de 354 $k\Omega \cdot cm$ para 22 $k\Omega \cdot cm$, porém não houve mudança sensível na velocidade de corrosão.

FIGURA 4.3 - Corrosão de amostras de aço em água destilada e a correspondente variação da sua resistividade elétrica. O béquer estava protegido da saída do ar condicionado e aquecimento pela estante com os instrumentos eletrônicos.

O ensaio acima foi também usado para verificar se a remoção periódica das amostras para a pesagem tinha alguma influência sobre a velocidade de corrosão. Nenhuma medição de peso foi realizada durante um período de 1872 horas entre 1220h e 3092h de ensaio. Conforme mostrado na Fig. 4.3, os pontos relativos ao tempo 3092h formam uma boa reta com os pontos obtidos para tempos não maiores que 1220h. Os r-quadrados dessas retas para as amostras 1, 2 e 3 são, respectivamente, 0,99957, 0,99891 e 0,99991.

Ensaaios com uma e duas amostras

Estes ensaios foram conduzidos com o propósito de determinar o efeito do número de amostras dentro do bēquer sobre a velocidade de corrosão.

O ensaio com uma amostra (ensaio 4% NaCl-5º) foi conduzido na bancada, onde uma distribuição assimétrica das velocidades de corrosão foi observada. A solução de ensaio 4% NaCl e a barra de vidro era paralela ao eixo sul-norte. O ensaio foi conduzido por 2758h e a amostra apresentou uma velocidade de corrosão de $16,09\text{mg/dm}^2\text{d}$ com um r-quadrado de 0,99963.

O ensaio com duas amostras (ensaio 4% NaCl-6º) foi conduzido inicialmente dentro do armário. A solução de ensaio era também 4% NaCl e a barra de vidro era paralela ao eixo sul-norte. A amostra sulina foi codificada com o número 1 e a outra com o número 2. Após 2157 horas de ensaio as velocidades de corrosão foram de $11,74$ e $14,37\text{mg/dm}^2\text{d}$, respectivamente, com r-quadrados de 0,99976 e 0,99984. O bēquer foi então transferido para a bancada onde o ensaio com uma amostra havia sido realizado. O ensaio foi continuado até 2659h e as velocidades de corrosão tornaram-se, respectivamente, $12,14$ e $18,57\text{mg/dm}^2\text{d}$, com r-quadrados de 0,99549 e 0,99974.

Foi constatado, portanto, que, quando um menor número de amostras é ensaiado dentro do bēquer, velocidades de corrosão apreciavelmente maiores são observadas. As maiores velocidades de corrosão observadas nos ensaios com cinco amostras foram de $13,09\text{mg/dm}^2\text{d}$ no ensaio sobre a bancada e de $10,20\text{mg/dm}^2\text{d}$ no ensaio dentro do armário.

4.2. Relação entre o potencial de corrosão e a velocidade de corrosão

Potenciais de corrosão

As medidas dos potenciais de corrosão mostraram,

ao contrário dos de perda de massa, uma considerável flutuação com o tempo de ensaio. A Fig. 4.4 ilustra esta flutuação no caso das amostras 1 e 4 do 3º ensaio com a solução 4% NaCl (4% NaCl-3º). Nesse tipo de solução os potenciais de corrosão variavam entre -760 mV e -705 mV.

FIGURA 4.4 - Variação do potencial de corrosão E^* com o tempo para duas amostras ensaiadas em solução 4% NaCl sobre a bancada do laboratório.

No ensaio realizado com a solução 2,8% NaCl também se constatarem flutuações no potencial de corrosão com o tempo de ensaio, só que neste caso elas eram menores e os potenciais assumidos eram mais básicos do que nas soluções 4% NaCl, variando entre -775 mV e -745 mV (Fig. 4.5).

Nos ensaios em água destilada as flutuações do potencial de corrosão com o tempo de ensaio eram bem maiores do que nas soluções de NaCl. Conforme pode ser observado na Fig. 4.6, o potencial de corrosão da amostra 5 no 3º ensaio

FIGURA 4.5 - Variação do potencial de corrosão E^* com o tempo para duas amostras ensaiadas em solução 2,8% NaCl sobre a bancada do laboratório.

(H₂O-3%) chegou a variar de -692 mV a -599 mV, isto é, praticamente 100 mV. Observa-se, também, que os potenciais assumidos são mais nobres do que aqueles em soluções de NaCl.

Áreas escuras e claras em soluções de NaCl

É sabido que em soluções neutras e aeradas de sais, sob condições estagnadas, há uma separação nítida entre as áreas anódicas e catódicas na superfície de ferro ou aço. Nos ensaios citados na literatura⁷⁸, as áreas catódicas apresentam-se praticamente inalteradas, preservando as características de brilho da superfície original antes da imersão. Já as áreas anódicas, após a remoção de ferrugem, que não é aderente, apresentam uma superfície fosca. No entanto, o tempo desses ensaios era, em geral, inferior a 100 horas.

No presente estudo e para tempos de ensaio de até 100 horas foi observado, dentro das soluções de NaCl o

FIGURA 4.6 - Variação do potencial de corrosão E^* com o tempo para duas amostras ensaiadas em água destilada, na posição em que o bēquer estava protegido da saída do ar condicionado e aquecimento pela estante com os instrumentos eletrônicos.

mesmo tipo de separação entre as áreas anódicas e catódicas. Contudo, a medida que o tempo de ensaio se aproximava das 100 horas, a superfície catódica gradativamente assumia colorações características de interferência, e para tempos superiores acabava por tornar-se escura, apresentando uma coloração intermediária entre marron e preto. Nessa altura, o brilho da superfície nas áreas catódicas que se preservava até e durante o período de aparecimento das cores de interferência, desaparecia por completo. A película responsável por este revestimento das áreas catódicas é totalmente aderente e o esfregamento com os dedos durante o processo de lavagem não a afetava em nada.

Um aspecto típico da superfície das amostras

após a lavagem está mostrado na Fig. 4.7. Observa-se que a tonalidade escura não é uniforme, existindo partes mais escuras e outras menos escuras. Pode-se notar também que a parte escura sugere um escoamento de cima para baixo.

A distribuição relativa das áreas escuras e claras, tanto em forma como em quantidade, varia tanto com a posição da amostra dentro do béquer como com o tempo de ensaio. Nos ensaios com 5 amostras nota-se nas amostras que apresentam uma velocidade de corrosão menor (amostras extremas) uma distribuição de áreas diferente daquelas que têm uma velocidade de corrosão maior (amostras centrais). Isto pode ser constatado nas Figs. 4.8 e 4.9. A Fig. 4.8 mostra a superfície das amostras do 3º ensaio em solução 4% NaCl (4% NaCl-3º), realizado em cima da bancada, após 1743 horas de ensaio, enquanto que a Fig. 4.9 mostra as amostras do 4º ensaio em solução 4% NaCl (4% NaCl-4º), realizado dentro do armário, após 1006 horas de ensaio. Pode-se notar que tanto num como noutro caso nas amostras extremas 1 e 5 as áreas escuras predominam na parte inferior; nestas amostras a região junto à borda inferior está totalmente coberta com a película escura nas duas faces. Já nas amostras que apresentaram maior taxa de corrosão (amostra 4 na Fig. 4.8 e amostra 3 na Fig. 4.9) as áreas escuras predominam na parte superior; elas aparentam ter crescido para baixo a partir da borda superior por escoamento. Nas demais amostras do 3º ensaio (amostras 2 e 3 na Fig. 4.8) há um aparente crescimento das áreas escuras tanto a partir da borda superior como da inferior, enquanto que nas do 4º ensaio (amostra 2 e 4 na Fig. 4.9) esse crescimento ocorre quase que exclusivamente a partir da borda superior, a menos de uma pequena área escura observada na borda inferior da amostra 2.

Nos ensaios realizados com 1 e 2 amostras por béquer (4% NaCl-5º e 4% NaCl-6º) e caracterizados por velocidades de corrosão elevadas, o tipo de distribuição predominante é aquele em que as áreas escuras predominam na parte superior das amostras (Figs. 4.7 e 4.10).

A

B

FIGURA 4.7 - Aspecto da superfície de amostra 1 do 6º ensaio em solução 4% NaCl, conduzido dentro do armário, após 476 horas. A - face sul; B - face norte.

FIGURA 4.8 - Aspecto da superfície das cinco amostras do 3º ensaio em solução 4% NaCl, realizado em cima da bancada, após 1743 ho-
ras. A - face sul; B - face norte.

FIGURA 4.9 - Aspecto da superfície das cinco amostras do 4º ensaio em solução 4% NaCl, conduzido dentro do armário, após 1006 horas. A - face sul; B - face norte.

A distribuição relativa das áreas escuras e claras não é estável e pode variar consideravelmente com o tempo. A Fig. 4.10 ilustra a variação, com o tempo de ensaio, que se observou com a única amostra do 5º ensaio em solução 4% NaCl (4% NaCl-5º). Observa-se que a variação não é somente em forma de distribuição mas também em quantidade de área relativa.

Áreas escuras e claras em água destilada

O aspecto da superfície das amostras ensaiadas em água destilada é completamente distinto daquele das amostras ensaiadas em solução de NaCl. Uma superfície típica é mostrada na Fig. 4.11. Nota-se que há também áreas claras e escuras, só que estas últimas predominam. A separação entre as áreas claras e escuras não é bem definida, observando-se numerosas pequenas ilhas de áreas claras nas regiões escuras.

No que se refere à posição dentro do béquer, há uma certa diferença entre o aspecto da superfície da amostra que corroí com maior velocidade do das demais amostras. Assim, por exemplo, na Fig. 4.12, que mostra a superfície das 5 amostras do 2º ensaio em água destilada (H_2O -2º) após 194 horas, observa-se que a amostra 4 apresenta uma menor incidência de áreas escuras do que as demais amostras. Quanto à variação do aspecto da superfície com o tempo de ensaio, ela está ilustrada na Fig. 4.13, na qual estão mostradas as faces leste das amostras 3 e 4 do 2º ensaio em água destilada (H_2O -3º). Nota-se que a incidência das áreas escuras tende a aumentar com o tempo e, no caso da amostra 3, a superfície ficou quase que totalmente coberta.

Morfologia da superfície corroída

No exame com lupa, não se observa nas amostras ensaiadas em solução 4% NaCl uma diferença marcante entre a morfologia da superfície clara e a da escura, mesmo com aumento de 70 vezes. A menos da cor, as duas superfícies apresentam-se relativamente planas, com numerosos pequenos pites, que

FIGURA 4.10 - Aspecto da superfície da amostra do 5% ensaio em solução 4% NaCl, realizado em cima da bancada, para diferentes tempos, indicados em horas na parte inferior da fotografia. A - face sul; B - face norte.

FIGURA 4.11 - Aspecto da superfície da amostra 3 do 1º ensaio em água destilada, realizado em cima da bancada, após 671 horas.
A - face sul; B - face norte.

FIGURA 4.12 - Aspecto da superfície das cinco amostras do 2º ensaio em água destilada, realizado em cima da bancada, após 194 horas.
A - face sul; B - face norte.

FIGURA 4.13 - Aspecto da superfície da face leste das amostras 3 e 4 do 3º ensaio em água destilada, para diferentes tempos, indicados em horas na parte inferior da fotografia. Neste ensaio o bé quer estava protegido da saída do ar condicionado e aquecimento pela estante com os instrumentos eletrônicos.

são um pouco maiores nas áreas claras.

No exame no microscópio eletrônico de varredura não se observa nenhum contraste entre as áreas claras e escuras. Com pequenos aumentos (da ordem de 100x), o aspecto das duas superfícies é semelhante àquele observado na lupa, conforme pode ser notado nas Figs. 4.14 e 4.15. No entanto, quando examinadas com maior aumento (da ordem de 1000x ou maiores), as duas superfícies apresentam-se nitidamente distintas. A superfície clara apresenta características cristalográficas bem definidas, com muitas faces serrilhadas e algumas planas, quase todas elas inclinadas com relação ao plano da superfície (Fig. 4.16). Notam-se também alguns pites, porém o interior dos mesmos é também de natureza cristalográfica, conforme pode ser observado com maior detalhe na Fig. 4.18. Já a região escura caracteriza-se por uma superfície relativamente plana e lisa, com numerosos pequenos pites (Fig. 4.17). Certas porções da superfície, como aquela mostrada em maior detalhe na Fig. 4.19, aparentam manter alguma relação cristalográfica com o metal subjacente.

Nas amostras ensaiadas em água destilada, o exame com lupa revelou uma diferença bem mais acentuada entre as regiões claras e escuras, do que no caso anterior. As regiões claras são bastante rugosas, enquanto as escuras são bastante lisas. Além disso, as regiões escuras apresentam pites que são muito maiores do que aqueles observados nas regiões escuras obtidas em solução 4% NaCl.

No exame no microscópio eletrônico de varredura a falta de contraste entre as regiões claras e escuras também foi constatada neste caso. A diferença morfológica entre as duas regiões pode ser observada na Fig. 4.20, onde a região clara é constituída pelas partes rugosas e a região escura é constituída pela parte lisa; nota-se, além disso, que as regiões claras estão em nível inferior ao da região escura. Um exame com maior aumento (1000x) revelou que a rugosidade observada nas regiões claras é devida ao ataque cristalográfico

FIGURA 4.14 - Aspecto da superfície clara da amostra 4 do 3º ensaio em solução 4% NaCl após 1743 horas. Imagem de eletrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 100x

FIGURA 4.15 - Aspecto de superfície escura da amostra 4 do 3º ensaio em solução 4% NaCl após 1743 horas. Imagem de eletrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 100x

FIGURA 4.16 - Detalhe da superfície mostrada na Fig. 4.14 (superfície clara). Imagem de elétrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 1000x.

FIGURA 4.17 - Detalhe da superfície mostrada na Fig.4.15 (superfície escura). Imagem de elétrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento 1000x.

FIGURA 4.18 - Detalhe de um dos pites mostrados na Fig. 4.16. Imagem de elétrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 3000x.

FIGURA 4.19 - Detalhe de uma porção plana da Fig. 4.17 que aparenta manter uma relação cristalográfica com o metal subjacente. Imagem de elétrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 3000x.

da superfície (Fig. 4.21), que é, neste caso, bem mais acentuado do que nas amostras ensaiadas em solução 4% NaCl (comparar com Fig. 4.16). Um dos pites observados na região escura é mostrado na Fig. 4.22 e, em maior detalhe, na Fig. 4.23. Observa-se que a borda do pite é constituída por um produto nodular. No fundo do pite nota-se a presença de um produto que aparentemente sofreu esboroamento.

Experiência com indicadores

Na corrosão do aço as áreas catódicas são caracterizadas pela produção de OH^- enquanto as anódicas o são pela produção de Fe^{2+} . A presença destes íons pode ser detectada pelos indicadores de fenolftaleína e ferricianeto de potássio $[\text{K}_3 \text{Fe}(\text{CN})_6]$, respectivamente ⁷⁹. A adição desses indicadores à solução 4% NaCl do 2º ensaio (4% NaCl-2º) revelou coloração vermelha junto às áreas escuras e coloração azul junto às regiões claras. A coloração vermelha não pôde ser observada junto a todas as superfícies escuras, no entanto ela foi mais proeminente junto à borda superior das amostras 2 e 4.

Relação entre o potencial de corrosão e a fração de área clara

Nos ensaios em solução de NaCl a boa distinção entre as áreas escuras e claras permitiu a determinação das suas frações relativas. Mesmo antes dessas determinações já foi observado qualitativamente que a um potencial de corrosão mais nobre correspondia uma menor área clara (ou maior área escura) e vice-versa (comparar Fig. 4.10 com Fig. 4.24). Esta relação fica mais patente quando se comparam os potenciais de corrosão com as frações de área clara (f_a), conforme pode ser notado na Fig. 4.24. Observa-se que aos máximos na curva do potencial de corrosão correspondem os mínimos na curva da fração de área clara, e vice-versa.

FIGURA 4.20 - Aspecto da superfície da amostra 5 do 3º ensaio em água destilada após 3092 horas, mostrando as regiões claras (partes rugosas) e a região escura (parte lisa). Imagem de elétrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 100x.

FIGURA 4.21 - Detalhe da região rugosa da Fig. 4.20. Imagem de elétrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 1000x.

FIGURA 4.22 - Aspecto da superfície da amostra 5 do 3º ensaio em água destilada após 3092 horas, mostrando um dos pites. Imagem de elétrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 100x

FIGURA 4.23 - Detalhe do pite mostrado na Fig. anterior. Imagem de elétrons secundários obtida no microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 1000x.

FIGURA 4.24 - Comparação entre a variação, com o tempo, da fração de área clara, f_a , e o potencial de corrosão, E^* , para a amostra do 5º ensaio em solução 4% NaCl, realizado em cima da banca da.

Densidade de velocidade de corrosão e potencial de corrosão

A constatação da coloração azul, como consequência da adição do indicador de ferricianeto de potássio, somente nas áreas claras, sugere que a dissolução do ferro deve ocorrer quase que exclusivamente nestas áreas. Assim, conhecendo-se a fração f_a da área clara, que de ora em diante será designada como área anodicamente ativa, é possível, à semelhança da densidade de corrente de corrosão, definir-se a densidade de velocidade de corrosão, i^* , como segue:

$$i^* = \frac{I^*}{f_a \cdot A} \quad (4.1)$$

onde i^* é a velocidade de corrosão determinada a partir dos dados de perda de peso e A é a área total da amostra.

Por razões, que serão analisadas em mais detalhe na discussão, deve-se esperar que o potencial de corrosão, E^* , varie logaritmicamente com i^* . Isto de fato foi constatado, conforme pode-se notar na Fig. 4.25. Nesta Fig. estão indicados 35 pontos, porém a reta traçada corresponde a uma regressão linear feita sobre 54 pontos. O declive da reta é igual a (59 ± 2) mV/década, o intercepto é igual a -808 mV, e o r -quadrado da regressão é igual a $0,94965$. Não foi possível lançar todos os pontos no gráfico por questões de superposição.

FIGURA 4.25 - Dependência entre o potencial de corrosão, E^* , e a densidade de velocidade de corrosão, i^* , para as amostras do 3º e 5º ensaios de corrosão em solução 4% NaCl, realizado em cima da bancada. A reta corresponde a uma regressão linear sobre 54 pontos.

4.3. Curvas de polarização "verdadeiras"

Durante a investigação do processo de polarização linear foram tentados os diferentes modos conhecidos de determinação das curvas de polarização e tentou-se correlacioná-los com as medidas de perda de peso. Esta correlação foi feita empregando a relação (1.9) deduzida em 1.1, visto ser bem conhecido que em soluções estagnadas, após o consumo do oxigênio dissolvido (o que ocorre dentro das primeiras 25 a 100 horas), originalmente disponível dentro da solução, a corrosão é controlada pelo suprimento do oxigênio da atmosfera até a superfície metálica, determinando para a reação catódica um declive de Tafel, b_c , infinito. Para b_a foi adotado o valor 59 mV/década, visto ter sido este o valor obtido na correlação entre E^* e i^* , e também por ser concordante com os dados da literatura ¹⁰³.

A equação (1.9) foi usada para correlacionar a velocidade de corrosão obtida a partir das curvas de polarização (em mA/amostra com a velocidade de corrosão obtida a partir dos dados de perda de peso (em mg/dm²d), sendo o fator de conversão:

$$1 \text{ mA/amostra} = 38,085 \text{ mgFe/dm}^2\text{d}$$

Medidas potenciodinâmicas

Para uma dada velocidade de varrimento investigou-se o efeito do sentido em que era feito o varrimento; as seguintes possibilidades foram exploradas:

- (a) de E^* até um potencial catódico,
- (b) de E^* até um potencial anódico,
- (c) de um potencial catódico para um anódico,
- (d) de um potencial anódico para um catódico.

Curvas de polarização típicas estão mostradas na Fig. 4.26. As flexas indicam os sentidos do varrimento. Pode-

se observar que existe uma considerável diferença entre as curvas (c) e (d); elas formam uma espécie de ciclo de histerese. Quanto às curvas (a) e (b), elas em geral começam em potenciais de corrosão diferentes, pois as medidas de polarização parecem perturbar as condições de equilíbrio originais, de modo que o potencial de corrosão inicial quase nunca é recuperado, mesmo quando um tempo consideravelmente longo passa entre uma determinação e outra. Deve-se lembrar que o potencial de corrosão em geral muda com o tempo mesmo quando não existem perturbações causadas pelas medidas de polarização.

FIGURA 4.26 - Curvas de polarização potenciodinâmicas da única amostra do 5º ensaio em solução 4% NaCl, conduzido em cima da bancada, após 576 horas. Potenciostato Elscint; velocidade de varrimento: 20 mV/min.

Quando esses dados são colocados num gráfico ΔE vs. ΔI (Fig. 4.27), as quatro curvas ficam reduzidas a apenas duas, uma vez que a curva (b) coincide com o ramo anódico da curva (c), e a curva (a) coincide com o ramo catódico da curva (d). Isto indica que em termos de ΔE as curvas de polarização de

pendem do sentido de varrimento porém não do potencial em que o varrimento é iniciado. Mais ainda, indica também que as curvas (a) e (b) não podem ser combinadas para formar uma curva de polarização única uma vez que elas têm curvaturas diferentes na intersecção com $\Delta I = 0$.

FIGURA 4.27 - Dados da figura anterior lançados num gráfico de ΔE vs. ΔI .

O cálculo da velocidade de corrosão a partir das curvas acima, assumindo $b_a = 59$ mV e b_c infinito, foi impossível, pois em nenhum dos casos uma relação linear satisfatória foi encontrada entre ΔI e $\left[\exp \left(\frac{2,303\Delta E}{59} \right) - 1 \right]$. Empregando o procedimento de cálculo através de computador, desenvolvido por Mansfeld², através do qual são determinados simultaneamente os valores de I^* , b_a e b_c , os seguintes resultados foram obtidos:

Curva	I^* (mg/dm ² d)	b_a (mV)	b_c (mV)
(a)	28,11	60	-827
(b)	não houve convergência		
(c)	18,28	69	330
(d)	25,70	57	-2073

Uma linearidade parcial entre ΔI e $\left[\exp \left(\frac{2,303\Delta E}{59} \right) - 1 \right]$ foi observada para a curva (d), em particular no lado catódico. A velocidade de corrosão, obtida através do ajuste de uma reta passando pela origem, foi determinada como sendo igual a 25,08 mg/dm²d.

Os valores calculados da velocidade de corrosão são consideravelmente maiores do que aquele determinado por perda de peso, o qual era igual a 16,09 mg/dm²d.

O efeito da velocidade de varrimento sobre a polarização potenciodinâmica foi também investigado. Usando-se o potenciostato Elscint, a velocidade de varrimento foi variada de 4 mV/min até 200 mV/min, e curvas de polarização do tipo (d) foram determinadas. Foi constatado que a medida que a velocidade de varrimento decresce, a velocidade de corrosão, determinada supondo-se $b_a = 59$ mV/década e b_c infinito, também decresce do modo ilustrado na Fig. 4.28. As correntes de corrosão determinadas pelo método de Mansfeld eram tão dispersas que não foi possível estabelecer nenhuma correlação com a velocidade de varrimento; contudo, constatou-se que existe uma correlação clara entre a resistência de polarização, R_p , a qual é também calculada pela técnica de Mansfeld, e a velocidade de varrimento. Conforme mostrado na Fig. 4.28., R_p cresce quando a velocidade de varrimento aumenta.

Para o caso particular ilustrado na Fig. 4.28 a velocidade de corrosão determinada por perda de peso, I_r^* , era igual a 16,09 mg/dm²d. Pensou-se originalmente que este va

FIGURA 4.28 - Efeito da velocidade de varrimento sobre a velocidade de corrosão, I^* , e sobre a resistência de polarização, R_p , calculadas a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas da amostra única do 5º ensaio em solução 4% NaCl, após 888 horas. Potenciostato Elscint.

lor podia ser obtido pela extrapolação da curva I^* para velocidades de varrimento infinitamente lentas. Porém, experiências com amostras cujas velocidades de corrosão eram menores (da ordem de $7,3 \text{ mg/dm}^2\text{d}$) produziram para velocidades de varrimento de 4 a 8 mV/min valores de I^* inferiores aos de I_r^* .

Medidas potencioestáticas

Investigações, semelhantes às aquelas realizadas pela técnica potenciodinâmica, foram também conduzidas com medi

das potenciostáticas. Foi constatado que em ambos os casos o comportamento das curvas de polarização era idêntico. Assim, por exemplo, as curvas mostradas na Fig. 4.29, que foram determinadas com o potenciostato Elscint com degraus de 10 mV e determinações de corrente após 1 min (1 degrau/min), são muito semelhantes às da Fig. 4.27, confirmando a forte dependência dos dados de polarização com o sentido no qual se varia o potencial. Também aqui foi constatada uma apreciável discrepância entre os valores da velocidade de corrosão calculados a partir dessas curvas, e o valor obtido a partir da perda de peso. No gráfico ΔI vs. $\left[\exp \left(\frac{2,303 \Delta E}{59} \right) - 1 \right]$ a reta passando pela origem, ajustada aos pontos da curva (c), deu para I^* o valor de 16,09 mg/dm²d para o ramo catódico e 8,34 mg/dm²d para o ramo anódico; ajustada aos pontos da curva (d) ela deu o valor de 16,63 mg/dm²d para o ramo catódico e 16,96 mg/dm²d para o ramo anódico. O valor de I_r^* obtido a partir dos dados de perda de peso era de 12,98 mg/dm²d.

O tempo entre degraus consecutivos tem um efeito sobre as velocidades de corrosão calculadas I^* e as resistências de polarização R_p semelhante ao da velocidade de varrimento. Isto está ilustrado na Fig. 4.30, onde o tempo entre degraus de 10 mV consecutivos é indicado por degraus/min. A velocidade de corrosão I_r^* determinada a partir de dados de perda de peso é, neste caso, maior que as velocidades de corrosão I^* calculadas a partir das curvas obtidas para 0,06 e 0,3 degraus/min.

Investigações cronoamperométricas

Como não se encontrou nenhuma correlação satisfatória entre as curvas de polarização potenciostáticas ou potenciostáticas e as medidas de perda de peso, resolveu-se conduzir algumas investigações sobre o modo com que a corrente decai com o tempo num dado potencial (cronoamperometria). A maioria dessas investigações foi feita com o potenciostato PAR.

FIGURA 4.29 - Curvas de polarização potencioestáticas da amostra 4, do 3º ensaio em solução 4% NaCl, realizado em cima da bancada; após 904 horas. Dados lançados num gráfico de ΔE vs. ΔI . Potenciostato Elscint; degraus de 10 mV com 1 degrau/min.

Foi observado inicialmente que, para tempos maiores que 0,5 - 1 min, a curva de decaimento de corrente segue uma linha errática e não parece tender a algum valor específico. Isto está bem ilustrado na Fig. 4.31, a qual mostra o decaimento da corrente para uma polarização catódica com $\Delta E = -15,4$ mV; pode ser observado que neste caso específico a corrente decresce numa forma não uniforme até aproximadamente 8 min e depois aumenta.

Para tempos de até 0,5 - 1 min as curvas de de

FIGURA 4.30 - Efeito do tempo entre degraus consecutivos de 10 mV, indicado como degraus/min, sobre a velocidade de corrosão, I^* , e a resistência de polarização, R_p , calculadas a partir das curvas de polarização potencioestáticas da amostra 1 do ensaio em 2,8% NaCl, realizado sobre a bancada, após 1530 horas. Potenciostato Wenking.

caimento da corrente têm um comportamento muito mais uniforme. A Fig. 4.32 mostra uma curva de decaimento de corrente típica para uma polarização catódica com $\Delta E = -33,6$ mV. As curvas de decaimento para polarizações anódicas são bastante semelhantes.

Foi notado que, após a obtenção de uma curva de decaimento, o potencial de corrosão era raramente recuperado dentro de tempos menores que 10 min. É possível que para tempos maiores, da ordem de horas, este potencial pudesse ser recuperado, porém isto é duvidoso pois o potencial de corrosão

FIGURA 4.31 - Curva de decaimento de corrente de longa duração para a polarização catódica da única amostra do 5º ensaio em solução 4% NaCl, realizado sobre a bancada, após 2255 horas. Potenciostato PAR.

varia com o tempo. Mais ainda, isto tornaria o procedimento de medição excessivamente longo. Em geral o potencial de corrosão sofre um pequeno deslocamento no mesmo sentido em que são deslocados os potenciais de polarização. Quando diversas medições são realizadas com uma mesma amostra, este deslocamento pode chegar a ser da ordem de 10 mV e, portanto, bastante significativo na avaliação do valor de ΔE . Para contornar este problema, foi adotado o procedimento ilustrado esquematicamente na Fig. 4.33. Quando o potencial é inicialmente fixado em E_1 obtém-se uma curva de decaimento de corrente para a qual $\Delta E_1 = E_1 - E_1^*$, onde E_1^* é o potencial de corrosão original. O potencial é então desligado, a corrente volta a zero, porém o potencial de corrosão decai de modo semelhante ao da corrente no estágio prévio. Após 2-3 min o potencial é ajustado em E_2 ,

FIGURA 4.32 - Curva de decaimento de corrente de curta duração para a polarização catódica da amostra 1 do 6º ensaio em solução 4% NaCl, realizado sobre a bancada, após 2492 horas. Potenciostato PAR.

porém antes que isto seja feito, o potencial de corrosão E_2^* é anotado um pouco antes de se ligar o interruptor; agora o valor de ΔE passa a ser $\Delta E_2 = E_2 - E_2^*$. O procedimento é repetido e o terceiro valor de ΔE torna-se $\Delta E_3 = E_3 - E_3^*$, e assim por diante.

É sabido da eletroquímica que para processos reversíveis a corrente em curvas de decaimento mantém uma relação linear com o inverso da raiz quadrada do tempo ($t^{-1/2}$) 10^4 . Decidiu-se, então, investigar o comportamento dos dados obtidos em gráficos ΔI vs. $t^{-1/2}$. Curvas típicas para a polarização catódica estão mostradas na Fig. 4.34. Nenhuma relação linear

FIGURA 4.33 - Representação esquemática do procedimento adotado para a determinação das curvas de decaimento da corrente e medida de ΔE

foi observada; contudo, pode-se notar que para tempos mais curtos (maiores valores de $t^{-1/2}$) as curvas são côncavas para cima, e para tempos maiores elas são côncavas para baixo, com o ponto de inflexão entre os dois ramos da curva (para $t^{-1/2} \approx 2$ a 3). Um comportamento semelhante foi notado com as curvas de decaimento de corrente anódicas, a única diferença sendo o fato delas serem menos inclinadas.

A concavidade mostrada em tempos mais curtos sugere que uma relação $\log \Delta I$ vs. $t^{-1/2}$ podia existir para esses tempos. Isto foi de fato observado, conforme mostrado na Fig. 4.35 para polarizações catódicas e na Fig. 4.36 para polarizações anódicas. Para tempos além do ponto de inflexão (valores de $t^{-1/2}$ menores) a relação logarítmica não é mais obedecida.

FIGURA 4.34 - Dados das curvas de decaimento de corrente catódica lançados num gráfico de ΔI vs. $t^{-1/2}$. Amostra única do 5º em saio em solução 4% NaCl, realizado sobre a bancada, após 2039 horas. Os números à esquerda das curvas são os respectivos valores de ΔE em mV. Potenciostato PAR.

No lado catódico o ponto de inflexão nas curvas com maiores valores absolutos de ΔE ocorre para menores valores de $t^{-1/2}$, enquanto no lado anódico, apesar de não estar aparente na Fig. 4.36, observa-se um efeito oposto. Este efeito é bem aparente em amostras apresentando maiores velocidades de corrosão (14,5 mg/dm² d ou maiores) nas quais para valores de ΔE anódicos maiores que 30 mV o ponto de inflexão ocorre para $t^{-1/2}=5-6$, deixando muito poucos pontos para formar a reta.

FIGURA 4.35 - Dados das curvas de decaimento de corrente catódica lançados num gráfico de $\log \Delta I$ vs. $t^{-1/2}$. Amostra 1 do 6º ensaio em solução 4% NaCl, realizado sobre a bancada, após 2299 horas. Os números à esquerda das retas são os respectivos valores de ΔE em mV. Potenciostato PAR.

Combinando a Fig. 4.35 com a Fig. 4.36 pode-se notar que o declive das retas decresce à medida que o valor de ΔE aumenta. A Fig. 4.37 mostra que existe uma razoavelmente boa relação linear entre estes declives e os valores de ΔE .

Como a relação logarítmica entre ΔI e $t^{-1/2}$ é válida somente para os tempos de decaimento iniciais decidiu-se verificar se a resposta de tempo do registrador tinha algum efeito sobre as medidas. Algumas das experiências foram realizadas com um osciloscópio em vez do registrador. Consta

FIGURA 4.36 - Dados das curvas de decaimento de corrente anódicas, lançados num gráfico de $\log \Delta I$ vs. $t^{-1/2}$. Amostra 1 do 6º ensaio em solução 4% NaCl, realizado sobre a bancada, após 2299 horas. Os números à esquerda das retas são os respectivos valores de ΔE em mV. Potenciostato PAR.

tou-se que a resposta de tempo do registrador era adequada para a maioria das medidas pois as leituras do osciloscópio eram semelhantes às do registrador.

Determinação das curvas de polarização "verdadeiras" e das velocidades de corrosão

Existem razões, que serão mais amplamente discutidas no capítulo seguinte, de se supor que a corrente de uma curva de polarização "verdadeira" é atingida após um tempo infini

FIGURA 4.37 - Dependência entre os declives das retas das Figs. 4.35 e 4.36 e os valores de ΔE .

to, se não houverem mudanças pela qual a corrente decai. Esta corrente pode ser determinada se for conhecida a lei que controla esse decaimento.

No presente estudo, para determinar essas correntes é suficiente extrapolar as retas nos gráficos $\log \Delta I$ vs. $t^{-1/2}$ para $t^{-1/2} = 0$, isto é, t infinito. A curva de polarização será, então, como a mostrada na Fig. 4.38. Esta curva foi obtida com os dados das Figs. 4.35 e 4.36. É importante ressaltar que os valores de ΔE foram determinados da maneira ilustrada na Fig. 4.33.

Agora, para determinar a velocidade de corrosão pode-se lançar mão da equação (1.9). A Fig. 4.39 mostra os dados da Fig. 4.38 lançados num gráfico de ΔI vs. $\left[\exp \left(\frac{2,303 \Delta E}{59} \right) - 1 \right]$; o declive da reta, determinado por regressão linear, é igual a 0,273 mA, sendo o r-quadrado igual a 0,99931. A velocidade de corro

FIGURA 4.38 - Curva de polarização "verdadeira" determinada com os dados das Figs. 4.35 e 4.36.

são calculada $\bar{e}$, então, igual a $0,273 \times 38,085 = 10,40 \text{ mg/dm}^2\text{d}$. Este valor concorda muito bem com a velocidade de corrosão determinada a partir dos dados de perda de peso, a qual $\bar{e}$ é igual a $10,64 \text{ mg/dm}^2\text{d}$.

Na Tabela 4.5 são comparadas as velocidades de corrosão determinadas a partir de dados de perda de peso (I_r^*) com aqueles calculados a partir de curvas de polarização "verdadeiras" (I^*) para seis diferentes situações. Com exceção do último, nos demais casos as diferenças entre os dois valores foram menores que 6%.

Deve-se notar aqui que as velocidades de corrosão determinadas a partir dos dados de perda de peso não são absolu

FIGURA 4.39 - Determinação da velocidade de corrosão a partir dos dados da Fig. 4.38, assumindo $b_a = 59$ mV e b_c infinito.

TABELA 4.5 - Comparação entre as velocidades de corrosão determinadas a partir de dados de perda de peso (I_R^*) e aquelas calculadas a partir das curvas de polarização "verdadeiras" (I^*).

Experiência	Amostra	$t^{(1)}$ (h)	I_R^* (mg/dm ² d)	I^* (mg/dm ² d)	$D^{(2)}$ (%)
4% NaCl-5º	-	1606	16,09	15,72	-2,3
4% NaCl-5º	-	2039	16,09	16,20	0,7
4% NaCl-6º	1	2299 ⁽³⁾	10,64	10,40	-2,3
4% NaCl-6º	2	2299 ⁽³⁾	16,08	16,03	-0,3
4% NaCl-6º	1	2492	12,17	12,83	5,4
4% NaCl-6º	2	2492	18,57	16,23	-12,6

(1) t = duração do ensaio de corrosão

(2) $D = 100 (I^* - I_R^*) / I_R^*$

(3) As velocidades de corrosão I_R^* , para este tempo de ensaio (2299h) foram determinadas a partir dos pontos vizinhos da curva de perda de peso, a qual nesta faixa apresenta uma variação na inclinação em virtude da mudança do béquer do armário para a bancada.

tos e que um erro está associado a elas. Mais ainda, a curva de polarização corresponde a uma situação "instantânea" (da ordem de 10-30 min, tempo levado para obter os dados de polarização) enquanto que as medidas de perda de peso representam uma situação de "longa duração" (da ordem de 2-3 semanas, tempo levado para obter três pontos da curva de perda de peso).

CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados experimentais do presente trabalho serão discutidos neste capítulo na mesma sequência em que foram apresentados no capítulo anterior.

5.1. Efeito da posição sobre a velocidade de corrosão

Os ensaios realizados, tanto dentro das soluções de cloreto de sódio como dentro da água destilada, revelaram três importantes fatos:

(i) para uma amostra individual, ensaiada dentro do béquer sozinha ou simultaneamente com outras, a velocidade de corrosão é altamente constante, se o estágio inicial de imersão de 50-100 horas não for considerado, se o ambiente externo não sofrer modificações, e se a amostra for sempre mantida na mesma posição dentro do béquer;

(ii) diferenças em velocidade de corrosão de até 100% podem ser observadas entre amostras de aço idênticas, ensaiadas simultaneamente, porém localizadas em diferentes posições dentro do béquer;

(iii) a distribuição das velocidades de corrosão dentro do líquido é afetada pelas condições que prevalecem na atmosfera sobre a superfície do líquido.

Velocidade de corrosão de amostras individuais

Passado o estágio inicial de 50-100 horas, a determinação da velocidade de corrosão de uma determinada amostra, a partir dos dados de perda de peso, se torna bastante precisa. Isto é evidenciado pelo elevado valor do coeficiente de correlação r -quadrado, obtido no ajuste de retas aos dados experimentais, o qual contém normalmente três nove (0,999) e, em alguns casos, até quatro (0,9999). Um outro fator que con

substancia esta precisão é o próprio desvio padrão do declive da reta, ou seja, da velocidade de corrosão. Para os casos em que o r-quadrado contém três nove o desvio padrão da velocidade de corrosão, dependendo do quarto algarismo do r-quadrado e, também, do número de pontos da reta, varia de 0,04 a 0,16 mg/dm²d, o que corresponde a um erro de 0,5 a 1,5%. Já no caso de quatro nove, o desvio padrão é inferior a 0,04mg/dm²d, ou seja, com erro inferior a 0,5%.

Pode-se assumir que, durante o estágio inicial de ensaio, a velocidade de corrosão das amostras de aço é controlada, conforme proposto por Bengough e Wormwell ⁹³, pelo transporte de oxigênio disponível dentro da solução de ensaio. Isto explicaria as velocidades de corrosão maiores observadas durante este estágio. A medida que o teor de oxigênio originalmente disponível dentro da solução diminui, o seu suprimento até a superfície do metal passa a ser controlado pelo transporte do oxigênio disponível na interface líquido/atmosfera ou, inclusive, pela velocidade de dissolução do oxigênio através desta interface. Este transporte, conforme Gatty e Spooner ⁹⁵, seria determinado pela ação conjunta da difusão e das correntes de convecção, porém uma identificação da contribuição de cada um desses processos de transporte exigiria outras experiências, com dispositivos instrumentais diferentes.

O estado da superfície da amostra também influencia o processo de corrosão durante esse estágio inicial. Durante os primeiros minutos de imersão ocorre provavelmente a dissolução de óxido formado na superfície da amostra durante o seu contato com o ar ambiente. Os potenciais de corrosão elevados que são observados por ocasião da imersão dessas amostras seriam devidos à presença desse óxido, e a sua dissolução seria responsável pela rápida diminuição desse potencial que ocorre durante os primeiros minutos de imersão ⁹⁵.

No caso em que a superfície da amostra não é adequadamente desengraxada, o efeito sobre a velocidade de corrosão nesse estágio inicial é bastante marcante, visto a veloci

dade de corrosão ser menor que nos estágios posteriores, devido, provavelmente, ao bloqueio de parte da superfície da amostra pelas graxas não eliminadas.

Uma vez vencido esse estágio inicial, de eliminação de películas superficiais de óxidos ou graxas residuais e de consumo do oxigênio originalmente presente dentro da solução, estabelece-se um sistema em estado estacionário, caracterizado por um suprimento constante de oxigênio até a superfície da amostra situada numa posição bem definida dentro do béquer. Nessas condições, as amostras assumem velocidades de corrosão bastante distintas, variando de 7,5 a 19 mg/dm²d em soluções de cloretos, e de 5,5 a 11 mg/dm²d em água destilada, porém comparáveis com os valores citados na literatura (ver item 2.2).

Diferenças entre as velocidades de corrosão

Na literatura levantada sobre a corrosão de aço ou ferro em soluções estagnadas todos os ensaios foram conduzidos com uma única amostra por recipiente. Desse modo, os resultados obtidos ensaiando cinco ou duas amostras por recipiente permitiram com que o processo de corrosão nesses meios pudesse ser enfocado de um outro prisma. Era esperado que diferenças na magnitude de velocidade de corrosão fossem observadas entre uma amostra e outra imersas no mesmo recipiente, contudo, o que não se esperava era que diferenças de até 100% pudessem ocorrer a uma distância inferior a alguns poucos centímetros. Isto evidencia que o transporte de oxigênio deve seguir caminhos bastante complexos, afetados, não só pela geometria do próprio recipiente e pelos gradientes térmicos do meio, mas também pela presença das outras amostras vizinhas.

As diferenças na velocidade de corrosão, observadas quando se tem apenas uma amostra por recipiente e comparadas com as de duas ou cinco amostras por recipiente, indicam claramente que as próprias amostras interferem com o processo de transporte de oxigênio dentro do recipiente. Porém, uma vez

que o sistema atinge o estado estacionário e o meio externo não sofre modificações sensíveis, as condições que prevalecem numa dada posição dentro do béquer são muito estáveis e definem uma velocidade de corrosão única e sensivelmente constante. Essas condições aparentemente não são afetadas pelo tipo de solução, conforme pode ser concluída a partir dos dados da Tabela 4.2.

A grande variação nos valores da velocidade de corrosão de uma amostra para outra sugere que a convecção deve ter uma participação decisiva no processo de transporte de oxigênio. Isto é particularmente verdadeiro para as amostras extremas (amostras 1 e 5), nas quais, conforme observável na Fig. 4.9, as áreas catódicas (áreas escuras) predominam na parte inferior, isto é, nas regiões mais afastadas da interface líquido/atmosfera. Seria extremamente difícil admitir que o transporte de oxigênio até essas regiões pudesse ocorrer por difusão.

Efeito das condições externas

Conforme foi mostrado pelos ensaios, realizados sobre a bancada e dentro do armário, o transporte de oxigênio da interface líquido/atmosfera até a superfície do metal pode ser drasticamente afetado pelas condições que prevalecem sobre a superfície do líquido. Nos ensaios realizados sobre a bancada o ar que vinha da saída do sistema de aquecimento e ar condicionado criava, provavelmente, algum tipo de turbulência sobre a superfície do líquido dentro da porção não preenchida do béquer; esta turbulência alterava completamente a forma de transporte dentro do líquido, de tal modo, a deixar disponível para a amostra 4 mais oxigênio do que para as demais amostras. A própria diminuição da porção não preenchida do béquer, conforme ocorreu no ensaio com a solução 2,8% NaCl, já altera esta turbulência, tornando a distribuição de velocidades de corrosão mais uniforme (comparar a Tabela 4.3 com as Tabelas 4.1 e 4.2).

Não está clara a maneira como essa turbulência consegue afetar o processo de suprimento de oxigênio até a superfície do metal. É possível que ela determinme sobre a superfície do líquido regiões de maior pressão parcial de oxigênio, permitindo uma maior dissolução desse gás nessas regiões do que em outras. Qualquer que seja o processo, no entanto, o mesmo sugere que o vento, por exemplo, teria um efeito apreciável sobre a velocidade de corrosão de estruturas imersas.

Efeito da composição da solução

Um outro ponto que deve ser ressaltado aqui é o de que a localização da amostra tem um efeito muito mais pronunciado sobre a velocidade de corrosão do que a composição da solução. Apesar das velocidades de corrosão em água destilada serem cerca de 25% inferiores do que em solução 4% NaCl, pode ser observado na Tabela 4.1 que a amostra que corroi mais rapidamente em água destilada tem uma velocidade de corrosão cerca de 40-50% maior do que aquela da amostra que corroi mais lentamente em solução 4% NaCl. Isto sugere que em muitas situações a composição do meio corrosivo pode não ser tão relevante como a posição peculiar da peça metálica nesse meio.

Segundo Evans e Hoar ⁷⁸ a menor velocidade de corrosão em água destilada seria devida à sua menor condutividade. Isto, contudo, aparentemente contradiz os resultados aqui obtidos em que foi observado que uma diminuição na resistividade da água destilada em mais de 16 vezes não afetou em nada a velocidade de corrosão das amostras (ver Fig. 4.3). A aparente indiferença da velocidade de corrosão ante a variação da resistividade seria devida, provavelmente, ao fato da curva catódica, junto à intersecção com a anódica, ter declive infinito; nessas condições o sistema formado pelas duas curvas somente seria afetado por quedas ohmicas muito elevadas, enquanto que as de magnitude constatada em água destilada seriam insuficientes para deslocar a velocidade de corrosão para valores menores. Esta situação está ilustrada na Fig. 5.1.

FIGURA 5.1 - Ilustração do efeito da resistividade do eletrólito sobre a velocidade de corrosão no caso em que a curva catódica tem declive infinito junto à intersecção com a curva anódica. A velocidade da corrosão somente diminui se a resistividade do eletrólito for suficiente para causar uma queda ohmica maior do que AF (caso 2: queda ohmica igual a $R_2 I_2^*$). Para resistividades que causam quedas ohmicas menores que AF a velocidade de corrosão permanece igual à corrente limite I_1^* (caso 1: queda ohmica igual a $R_1 I_1^*$).

Se a hipótese acima for válida, a questão de menor velocidade de corrosão em água destilada não mais poderá ser explicada em termos de condutividade da solução. Como as distribuições de velocidade, tanto em água destilada como em soluções de cloreto, são semelhantes; isto significa que os mecanismos de transporte devem ser idênticos e que a menor disponibilidade de oxigênio para a corrosão em água destilada seria devida, talvez, a uma menor velocidade de dissolução do oxigênio neste meio do que no outro.

5.2. Relação entre o potencial de corrosão e a velocidade de corrosão

As medidas do potencial de corrosão e das frações de áreas anodicamente ativas sobre as amostras mostraram que existe uma correlação entre essas grandezas; mais ainda, elas indicaram que o potencial de corrosão varia linearmente com o logaritmo da densidade de velocidade de corrosão, definido pela eq. (4.1).

Relação fundamental

Nos casos em que a corrosão não é uniforme, a relação entre o potencial de corrosão, E^* , e a velocidade de corrosão, I^* , assumindo que a curva anódica obedece à lei de Tafel (ver Fig. 1.1), é dada por ¹⁰⁵:

$$E^* - E_{Me} = b_a \log \left(\frac{I^*}{I_o^a} \right) = b_a \log \left(\frac{I^*}{f_a A i_o^a} \right) \quad (5.1)$$

onde I_o^a é a corrente de troca global, e i_o^a é a correspondente densidade de corrente de troca sobre a área anódica $f_a A$, com f_a e A tendo o mesmo significado que na eq. (4.1). Levando em conta esta última, a eq. (5.1) pode ser reescrita como:

$$E^* = \left(E_{Me} - b_a \log i_o^a \right) + b_a \log i^* \quad (5.2)$$

Portanto, existem bases teóricas para a existência da relação logarítmica entre o potencial de corrosão e a densidade de velocidade de corrosão, com o declive da reta coincidindo com o declive de Tafel anódico b_a .

Variação do potencial de corrosão

Foi observado que, apesar da velocidade de corrosão de uma amostra ser invariante com o tempo, o mesmo não ocorre com o seu potencial de corrosão, que flutua continuamente. As razões dessa flutuação ficam agora evidentes, já que, como se viu, a relação entre as áreas anódicas e catódicas varia com o tempo, e com isso, também a própria densidade de velocidade de corrosão. Assim, quanto menor a área anodicamente ativa, tanto maior será a densidade de velocidade de corrosão e, em consequência, mais elevado será o potencial de corrosão da amostra.

Declive de Tafel anódico

O declive de Tafel anódico de (59 ± 2) mV/década, de terminado a partir da correlação acima, coincide com o valor teórico desse declive para 25°C , calculado através da relação ¹⁰⁶:

$$b_a = \frac{2,303 RT}{\beta zF} \quad (5.3)$$

para o coeficiente de transmissão $\beta = 0,5$ e $z = 2$, e que conduz ao valor $b_a = 0,0592$ V. Valor semelhante foi determinado por Hoar e Farrer ¹⁰³ para a corrosão de aço em solução 0,01M NaCl; usando técnica diferente, eles obtiveram para b_a o valor de 58 mV/década. Estes resultados indicam que a reação de dissolução do ferro em soluções de cloretos não envolve nenhuma etapa intermediária, sendo coincidente com a própria reação estequiométrica:

Densidade de corrente de troca

A eq. (5.2) indica que é possível calcular o valor da densidade de corrente de troca, i_o^a , da reação (5.4), a partir do intercepto, desde que se conheça o valor do potencial reversível E_{Me} dessa reação. Este potencial pode ser calculado através da equação de Nernst, assumindo para $[\text{Fe}^{2+}]$ o valor 10^{-6}M , que é o valor que normalmente se adota para a determinação do potencial de equilíbrio de metais imersos em soluções que não contêm íons desses metais, apenas concentrações residuais 10^7 . Nessas condições:

$$E_{\text{Fe/Fe}^{2+}} = -0,44 - \frac{0,059}{2} \log 10^{-6} = -0,617\text{V} \quad (5.5)$$

e considerando a eq. (5.2):

$$(-617 - 242) - 59 \log i_o^a = -808 \quad (5.6)$$

onde - 242 mV é o fator de conversão da escala do eletrodo de hidrogênio para a de calomelano saturado e -808 mV é o valor do intercepto calculado, resulta

$$i_o^a = 0,137 \text{ mg/dm}^2\text{d} = 3,6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \quad (5.7)$$

Este valor está em bom acordo com o valor de $i_o^a = 4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ determinado por Hoar e Farrer ¹⁰³.

Reação catódica

Apesar das áreas escuras serem consideradas como catódicas, existem evidências de que a reação catódica não está

uniformemente distribuída sobre essas áreas. Assim, a própria experiência com o indicador de fenolftaleína revelou que a coloração vermelha somente era observada em certas partes da área escura, sendo mais predominante, por exemplo, junto à borda superior em algumas das amostras.

É possível mostrar que existe uma relação entre o potencial de corrosão e a razão entre as frações de área anódica, f_a , e catódica, f_c , com $f_a + f_c = 1$, desde que se assumam que as densidades de corrente em cada uma dessas áreas sejam uniformes. Esta relação é a seguinte ¹⁰⁵:

$$E^* = E_{0,5}^* = \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|} \right)^{-1} \log \frac{f_a}{f_c} \quad (5.8)$$

desde que $f_a \neq 0$ ou 1. $E_{0,5}^*$ é o potencial de corrosão quando as duas áreas são iguais, i.é, $f_a = f_c = 0,5$. Este potencial depende dos potenciais reversíveis E_{Me} e E_X das duas reações e é dado por:

$$E_{0,5}^* = \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|} \right)^{-1} \left(\frac{E_{Me}}{b_a} + \frac{E_X}{|b_c|} + \log \frac{i_o^c}{i_o^a} \right) \quad (5.9)$$

onde i_o^c é a densidade de corrente de troca catódica.

No caso em que $b_c = \infty$, as duas relações acima se reduzem à:

$$E^* = E_{0,5}^* - b_a \log \frac{f_a}{f_c} \quad (5.10)$$

e

$$E_{0,5}^* = E_{Me} + b_a \log \frac{i_o^c}{i_o^a} \quad (5.11)$$

Uma tentativa de correlacionar os potenciais de corrosão medidos com as correspondentes razões de f_a/f_c , através da eq. (5.10) conduziu a um coeficiente de correlação r -quadrado de apenas 0,66. Este fato corrobora, portanto, que a densidade de corrente catódica não deve ser uniforme, sendo, aparentemente, mais acentuada em regiões de maior disponibilidade de oxigênio.

Formação das áreas escuras em solução de cloretos

A forma e a distribuição das áreas escuras sobre as amostras ensaiadas em solução de cloretos estão de acordo com o mecanismo de formação dessas áreas proposto por Evans⁷⁹ e descrito no item 2.1. Nas amostras que apresentaram maior velocidade de corrosão a extensão das áreas escuras era maior em consequência da maior formação de OH^- pela reação catódica. Além disso, por ação das correntes de convecção e, talvez, pela ação da própria gravidade, essas áreas se expandiram, a partir das regiões onde a reação catódica predominava, em todas as direções e, preferencialmente, para baixo. Esta expansão pode ser bem visualizada na Fig. 4.7, na qual a forma da área escura sugere um escoamento de cima para baixo. Este escoamento seria uma consequência de um transporte do OH^- , formado na borda superior, por difusão, ajudado pela própria gravidade, ou, também, conforme proposto por Evans⁷⁹, por arraste causado pelo produto de corrosão precipitado a uma certa distância da superfície anódica e que tende a se sedimentar no fundo do recipiente.

A extensão e as formas peculiares que as áreas escuras assumem são, portanto, definidas pela localização e a intensidade da reação catódica, e pela combinação de todos os fatores que interferem com o processo de transporte de OH^- através do meio líquido. Isto acaba criando gradientes de pH dentro da solução, os quais foram detectados e medidos por Cleary¹⁰². Assim, nada impede que uma parte de área escura numa amostra possa eventualmente ser consequência de reação catódica que teve lugar sobre a superfície de uma outra amostra.

tra.

Um outro aspecto disto, e que está de acordo com o que se concluiu no item anterior, é o de que é possível ter-se boas porções da superfície escura sem a ocorrência da reação catódica, uma vez que o OH^- responsável pela formação da película de óxido férrico hidratado nessas porções foi originado em outras regiões da própria amostra, ou, inclusive, de amostra diferente.

Um fato que precisa ser ressaltado é o de que as áreas escuras não são estáveis, uma vez que a sua forma e extensão variam com o tempo, conforme ilustrado pela Fig. 4.10. Aparentemente, a condição básica para a estabilidade da película de óxido férrico hidratado na superfície da amostra seria um pH mínimo, o qual seria mantido a custa da reação catódica e do processo de transporte do OH^- ; qualquer alteração neste processo pode baixar o pH numa dada região e, consequentemente, determinar a dissolução da sua película de óxido.

É possível que a forma e a distribuição das áreas escuras tenham sido afetadas pelas periódicas remoções das amostras de dentro da solução para as devidas pesagens e fotografia. Após a recolocação dentro da solução, o processo de transporte dos íons OH^- , que predominava antes, poderia ser substituído por outro, causando uma alteração nas regiões em que o pH é suficiente para manter a película escura. Contudo, como o potencial de corrosão é uma função da área não coberta pelo óxido, foi observado numa experiência que a diferença de potencial entre duas amostras vizinhas variava continuamente. Isto indicou que havia uma contínua variação na distribuição relativa de áreas escuras e claras, mesmo sem a remoção das amostras de dentro da solução.

Formação de áreas escuras em água destilada

Em água destilada o mecanismo básico de formação das áreas escuras deve ser o mesmo, isto é, a partir do OH^- forma

do pela reação catódica. Não foi encontrada na literatura, no entanto, nenhuma explicação sobre o mecanismo de formação e distribuição dessas áreas. Conforme foi visto, a superfície das amostras em água destilada fica quase que totalmente coberta pela película escura de óxido férrico hidratado e o ataque do metal é bastante localizado, conforme ficou evidenciado nos exames no microscópio eletrônico de varredura.

Uma possível explicação para o comportamento observado seria uma maior estabilidade da película de óxido. É sabido que os cloretos tem uma ação bastante ativa nos processos de quebra de películas passivas. A sua ausência em água destilada seria, portanto, responsável por essa maior estabilidade, permitindo com que, mesmo em pH não alcalino, a película continue existindo.

Uma evidência sobre a maior estabilidade da película de óxido formada em água destilada seria, conforme observado no microscópio eletrônico de varredura (Fig. 4.22), o caráter bastante plano dessa película, indicando que a superfície subjacente não deve ter sofrido previamente nenhum ataque. Em contrapartida, a película de óxido formada em solução de cloretos mostra nitidamente, conforme pode ser notado na Fig. 4.17, que o metal subjacente deve ter sofrido previamente um ataque, pois a película não esteve sempre presente nesta região.

Por outro lado, um recobrimento maior da superfície da amostra com a película de óxido seria responsável, dentro da água destilada, pela localização da corrosão, inclusive sob forma de pite. Nessas condições, a densidade da velocidade de corrosão, i^* , seria bastante elevada e, por conseguinte, responsável por um potencial de corrosão também elevado. Isto de fato foi constatado, tendo sido medidos em água destilada potenciais de corrosão da ordem de 100 mV mais elevados que em soluções de cloretos. Assim, se a eq. (5.2), deduzida para a solução 4% NaCl, for também válida para a água destilada, para um potencial de corrosão de -650 mV, por exemplo, o valor

de i^* será igual a $476 \text{ mg/dm}^2\text{d}$ ou $12,5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Se, por outro lado, a velocidade de corrosão da amostra for de $6,0 \text{ mg/dm}^2\text{d}$, a fração da área anódicamente ativa f_a será igual a $0,013$, ou seja, apenas $1,3\%$.

Levando em conta a resistividade da água destilada, os cálculos estimativos acima não estarão corretos, pois, a rigor, o potencial medido não se refere ao potencial de corrosão, mas sim, a um potencial intermediário entre o potencial das áreas anódicas e o das áreas catódicas. Isto pode melhor ser compreendido através da Fig. 5.1, na qual E_A representa o potencial anódico e E_B o potencial catódico; os dois potenciais são mantidos diferenciados pela queda ohmica $R_1 I_1^*$. O valor do potencial medido experimentalmente está entre E_A e E_B e depende da contribuição relativa de cada um dos processos ao sistema global e do valor de $R_1 I_1^*$. Isto deve particularmente ser verdade nos estágios iniciais dos ensaios quando a resistividade é ainda bastante elevada e a fração de área escura é ainda pequena. Assim, mesmo com valores de i^* pequenos, ainda se teria potenciais elevados por causa do elevado $R_1 I_1^*$.

Os dados disponíveis são certamente ainda insuficientes para se definir para a água destilada um mecanismo de corrosão com a mesma precisão que para as soluções condutoras de cloretos.

5.3. Curvas de polarização "verdadeiras"

Métodos convencionais de determinação das curvas de polarização

Foi mostrado que os métodos convencionais de determinação das curvas de polarização não conduzem a um valor único do valor calculado da velocidade de corrosão. Este valor depende do sentido em que se procede a polarização, da velocidade de varrimento no caso de curvas determinadas potenciodynamicamente, e do tempo entre degraus consecutivos (degraus / unidade de tempo) para curvas determinadas pela técnica poten

ciostática. Mais ainda, foi também observado que os declives de Tafel obtidos a partir dessas curvas na maioria das vezes não coincidem com aqueles obtidos a partir das medidas de perda de peso e do potencial de corrosão, e dos citados na literatura ¹⁰³, quais sejam, $b_a = 59 \text{ mV/década}$ e $b_c = \infty$.

Pensou-se que usando o mesmo procedimento para a determinação das curvas de polarização (p.ex., mesma velocidade de varrimento e o mesmo sentido de polarização) seria possível encontrar uma relação constante entre os valores calculados de velocidade de corrosão e aqueles obtidos por perda de peso; contudo, notou-se que esta relação dependia da magnitude da velocidade de corrosão.

A falta de concordância entre os resultados obtidos a partir das curvas de polarização e aqueles obtidos por perda de peso era esperada. A técnica de polarização introduz uma perturbação no sistema pois ela é responsável por uma mudança na concentração das espécies reativas dentro ou mesmo fora da dupla camada elétrica. Consequentemente, quando um novo potencial é fixado, as condições que prevaleciam no começo (as quais poderiam ser identificadas com o potencial de corrosão medido antes da polarização) não mais existirão após um certo tempo. Assim, a corrente que se mede corresponde a condições diferentes daquelas em que havia interesse originalmente.

O novo método

O procedimento desenvolvido neste trabalho para a determinação do que se chamou de curvas de polarização "verdadeiras" contornou a maioria dos inconvenientes dos procedimentos convencionais. Primeiro, existe sempre o propósito de se retornar às condições que prevaleciam no começo do ensaio, através do desligamento do potencial de polarização e espera durante um certo tempo antes de se ligar o potencial seguinte. Segundo, determina-se o valor correto da corrente pela extrapolação ao tempo infinito da curva de decaimento de corrente obtida durante os instantes bem iniciais em que o novo poten

cial é imposto ao sistema.

Recuperação das condições iniciais

O propósito de se retornar às condições iniciais é atingido apenas parcialmente, uma vez que na maioria das vezes não se consegue recuperar o potencial de corrosão inicial. Apesar de se estar adotando um valor de ΔE mais realístico, algum erro ainda está sendo introduzido na medida uma vez que os dados agora obtidos referem-se a um outro potencial de corrosão. Contudo, este erro é aparentemente pequeno por causa da boa concordância entre as medidas eletroquímicas e as de perda de peso.

Foi observado que, apesar do potencial de corrosão flutuar consideravelmente, não há praticamente variação na velocidade de corrosão determinada a partir dos dados de perda de peso, mas sim no de densidade de velocidade de corrosão. Assim, este fato explicaria porque pequenas mudanças no potencial de corrosão não estariam introduzindo erros apreciáveis na medição da velocidade de corrosão, a qual se refere à amostra e não à unidade de área da superfície anodicamente ativa.

Curvas de decaimento de corrente

O aspecto errático que as curvas de decaimento de corrente assumem para tempos mais longos é uma confirmação da perturbação que a polarização deve introduzir dentro do sistema que está sofrendo corrosão. Este aspecto indica que apenas os dados transientes de até 30 segundos podem ser utilizados para prever o comportamento das curvas de decaimento em tempo infinito, pois a concentração das espécies reativas dentro e fora da dupla camada elétrica é gradualmente mudada e não mais relacionada com as condições iniciais.

A partir dos dados experimentais pode ser mostrado que a curva de decaimento de corrente segue uma equação do tipo

$$I = I_{\infty} \exp \left(\frac{a - b\Delta E}{t^{1/2}} \right) \quad (5.12)$$

onde I_{∞} é a corrente para t infinito, e a e b são dois parâmetros que dependem do sistema sofrendo corrosão. Para o sistema correspondente à Fig. 4.37 tem-se $a = 1,04 \text{ s}^{1/2}$ e $b = 15,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{1/2} \text{ V}^{-1}$, com ΔE medido em volts e t em segundos. Até o momento nenhuma base teórica foi encontrada para esta equação. Contudo, mesmo que ela seja uma expressão aproximada de um processo mais complicado, os dados que ela gera são bastante confiáveis pois existe uma concordância muito boa com os dados de perda de peso, não somente em termos de velocidade de corrosão mas também em termos de declive de Tafel.

Emprego do método em outros sistemas

O presente método já foi testado em outros sistemas e mostrou resultados tão satisfatórios como no presente trabalho. Assim, o mesmo foi empregado para medir velocidade de corrosão de aço em solução 1N HCl sem e com inibidor de corrosão ¹⁰⁸, e para medir velocidade de corrosão do zinco em solução 1N NaOH. Em ambos os casos as curvas de decaimento de corrente obedeceram à relação (5.12).

Apesar destes resultados, a aplicação do presente método a outros sistemas deve ser feita com reservas, pois existe a possibilidade das leis governando o decaimento das curvas de corrente serem diferentes. Contudo, o procedimento proposto de tentar voltar às condições iniciais antes da aplicação do novo potencial e de extrapolar as curvas de decaimento de corrente para tempo infinito é recomendado.

CONCLUSÕES

As conclusões mais relevantes do presente trabalho são as seguintes:

1) A velocidade de corrosão de uma dada amostra de aço, mantida sempre na mesma posição dentro do recipiente de ensaio, é altamente constante dentro de soluções estagnadas, desde que o estágio inicial de imersão de 50-100 horas não seja considerado, e o ambiente externo não sofra modificações. Esta velocidade pode ser determinada por medidas de perda de peso com precisão de 1%, ou mesmo, maior.

2) Diferenças em velocidade de corrosão de até 100% podem ser observadas entre amostras de aço idênticas, ensaiadas simultaneamente, porém localizadas em diferentes posições dentro do béquer.

3) A distribuição das velocidades de corrosão dentro do líquido é grandemente afetada pelas condições de movimento (turbulência ou corrente de ar) que prevalecem na atmosfera sobre a superfície do líquido.

4) A velocidade de corrosão dentro de água destilada é praticamente não afetada pela variação da resistividade da solução na faixa de 22 k Ω .cm a 354 k Ω .cm.

5) O potencial de corrosão das amostras ensaiadas em soluções 4% NaCl guarda uma relação logarítmica com a densidade de velocidade de corrosão (velocidade de corrosão por unidade de área anodicamente ativa); desta relação resulta para o declive de Tafel anódico, b_a , o valor de (59 ± 2) mV/década e uma densidade de corrente de troca anódica, i_o^a , igual a $3,6 \times 10^{-6}$ A/cm².

6) A velocidade de corrosão de aço carbono em soluções estagnadas de cloreto de sódio pode ser determinada com precisão pela técnica de polarização linear apenas a partir

das curvas de polarização "verdadeiras". Estas curvas podem ser obtidas pela extrapolação da porção inicial da curva de decaimento de corrente para tempo infinito, e correlacionando o potencial de polarização com o potencial de corrosão observado instantes antes de se ligar aquele. A corrente da porção inicial de decaimento guarda uma relação exponencial com o inverso da raiz quadrada do tempo.

A N E X O · I

LISTAGEM DOS PROGRAMA DE COMPUTADOR DO MÉTODO DE MANSFELD,

NO COMPUTADOR HEWLETT-PACKARD MODELO 30

```

10 FORMAT /,20X,"MANSFELD METHOD",/,/
20 WRITE (15,10)
30 FORMAT 10X,"E(mV) ",10X,"I(mA) ",/
40 WRITE (15,30)
50 DISP "N=";
60 INPUT N
70 DIM E[30],I[30],P[30],Q[30],D[30]
80 FOR K=1 TO N
90 DISP "E,I=";
100 INPUT E[K],I[K]
110 FORMAT 2X,F3.0,5X,F5.1,8X,E9.2
120 WRITE (15,110)K,E[K],I[K]
130 P[K]=LOG10*E[K]
140 NEXT K
150 W0=0.01
160 FOR M=1 TO 25
170 A1=N
180 B1=C1=B2=C2=C3=R1=R2=R3=0
190 FOR K=1 TO N
200 U=W0*P[K]
210 B1=B1+P[K]
220 V=(EXPU-1/EXPU)/2
230 W=SGNU*(ABSU>99)+1-2/(EXP(2*U*(ABSU <= 99))+1)
240 C1=C1+(U/W-1)/W0
250 R1=R1+LOG(W0*I[K]/V)
260 B2=B2+P[K]^2
270 C2=C2+(P[K]/W0)*(U/W-1)
280 R2=R2+P[K]*LOG((W0*I[K])/V)
290 C3=C3+((U/W-1)/W0)^2
300 R3=R3+(U/W-1)*LOG(W0*I[K]/V)/W0
310 NEXT K
320 D=A1*B2*C3+2*B1*C2*C1-B2*C1^2-A1*C2^2-C3*B1^2
330 D1=R1*B2*C3+R3*C2*B1+C1*R2*C2-C1*B2*R3-R1*C2^2-B1*R2*C3
340 D2=A1*R2*C3+R1*C2*C1+C1*B1*R3-R2*C1^2-A1*C2*R3-R1*B1*C3
350 D3=A1*B2*R3+B1*R2*C1+R1*B1*C2-R1*B2*C1-R3*B1^2-A1*R2*C2
360 X=D1/D
370 Y=D2/D
380 Z=D3/D
390 IF M=1 THEN 410
400 IF ABSZ<0.000001 THEN 440
410 W0=W0+Z
420 NEXT M
430 IF M=25 THEN 660
440 FORMAT /,"No. of Wo Variations ="
450 WRITE (15,440)M
460 FORMAT /,"Wo=",E9.2,5X,"X=",E9.2,5X,"Y=",E9.2,5X,"Z=",E9.2
470 WRITE (15,460)W0,X,Y,Z
480 A0=EXPX
490 R4=1/(LOG10*A0)
500 B4=1/(W0+Y)
510 B5=1/(W0-Y)
520 I=B4*B5/(LOG10*R4*(B4+B5))
530 FORMAT /,7X,"Ba =",F6.0,X,"mV",10X,"Bc =",F6.0,X,"mV",/
540 WRITE (15,530)B4,B5
550 FORMAT 7X,"Rp =",E9.2,X,"ohm",7X,"Icorr =",E9.2,X,"mA"
560 WRITE (15,550)R4,I
570 FORMAT /,7X,"E(mV) ",7X,"I(mA) ",7X,"R(mA) ",7X,"D(mA) ",/
580 WRITE (15,570)
590 FOR K=1 TO N
600 Q[K]=I*(EXP(P[K]/B4)-EXP(-P[K]/B5))

```

```

610 D[K]=Q[K]-I[K]
620 FORMAT F3.0,X,F5.1,6X,E9.2,3X,E9.2,3X,E9.2
630 WRITE (15,620)K,E[K],I[K],Q[K],D[K]
640 NEXT K
650 GOTO 680
660 FORMAT /,10X,"No convergence",/
670 WRITE (15,660)
680 A[1,1]=A1
690 A[1,2]=A[2,1]=B1
700 A[1,3]=A[3,1]=C1
710 A[2,2]=B2
720 A[2,3]=A[3,2]=C2
730 A[3,3]=C3
740 D9=FND3
750 S1=0
760 FOR K=1 TO N
770 U=W0*P[K]
780 V=(EXPU-1/EXPU)/2
790 W=SGNU*(ABSU>99)+1-2/(EXP(2*U*(ABSU <= 99))+1)
800 S1=S1+(LOG(W0*I[K]/V)-X-Y*P[K]-(U/W-1)*Z/W0)^2
810 S=SQR(S1/(N-3))
820 E1=S*SQRA[1,1]
830 E2=S*SQRA[2,2]
840 E3=E2/((W0+Y)^2)
850 E4=E2/((W0-Y)^2)
860 E5=E1/(LOG10*EXPX)
870 F1=(B5^4/(LOG10*R4*(B4+B5)^2)^2)*E3^2
880 F2=(B4^4/(LOG10*R4*(B4+B5)^2)^2)*E4^2
890 F3=((B4*B5)^2/(LOG10*(R4^2)*(B4+B5))^2)*E5^2
900 E6=SQR(F1+F2+F3)
910 FORMAT /,"Standard Deviations",/
920 WRITE (15,910)
930 FORMAT 5X,"SD(Ba)=",F5.1,10X,"SD(Bc)=",F10.1,/
940 WRITE (15,930)E3,E4
950 FORMAT 5X,"SD(Rp)=",E9.2,10X,"SD(Icorr)=",E9.2
960 WRITE (15,950)E5,E6
970 END
980 DEF FND(N)
990 DIM RI[20],CI[20],Y[20]
1000 D9=1
1010 FOR K=1 TO N
1020 P9=0
1030 FOR I=1 TO N
1040 FOR L=1 TO K-1
1050 IF I=R[L] THEN 1160
1060 NEXT L
1070 FOR J=1 TO N
1080 FOR L=1 TO K-1
1090 IF J=C[L] THEN 1150
1100 NEXT L
1110 IF ABSA[I,J] <= ABSP9 THEN 1150
1120 P9=A[I,J]
1130 R[K]=I
1140 C[K]=J
1150 NEXT J
1160 NEXT I
1170 IF P9#0 THEN 1190
1180 RETURN 0
1190 D9=D9*P9
1200 FOR J=1 TO N

```

```
1210 A[R[K],J]=A[R[K],J]/P9
1220 NEXT J
1230 A[R[K],C[K]]=1/P9
1240 FOR I=1 TO N
1250 IF I=R[K] THEN 1310
1260 FOR J=1 TO N
1270 IF J=C[K] THEN 1290
1280 A[I,J]=A[I,J]-A[I,C[K]]*A[R[K],J]
1290 NEXT J
1300 A[I,C[K]]=-A[I,C[K]]/P9
1310 NEXT I
1320 NEXT K
1330 FOR J=1 TO N
1340 FOR I=1 TO N
1350 Y[C[I]]=A[R[I],J]
1360 NEXT I
1370 FOR I=1 TO N
1380 A[I,J]=Y[I]
1390 NEXT I
1400 NEXT J
1410 FOR I=1 TO N
1420 FOR J=1 TO N
1430 Y[R[J]]=A[I,C[J]]
1440 NEXT J
1450 FOR J=1 TO N
1460 A[I,J]=Y[J]
1470 NEXT J
1480 NEXT I
1490 FOR K=1 TO N
1500 Y[R[K]]=C[K]
1510 NEXT K
1520 FOR I=1 TO N
1530 FOR J=1 TO N-1
1540 IF Y[J] <= Y[J+1] THEN 1590
1550 P9=Y[J]
1560 Y[J]=Y[J+1]
1570 Y[J+1]=P9
1580 D9=-D9
1590 NEXT J
1600 NEXT I
1610 RETURN D9
```

RESULTADOS DE CÁLCULO PARA DADOS TEÓRICOS EM QUE

$$I^* = 0,242 \text{ mA}, \quad b_a = 59 \text{ mV} \text{ e } b_c = \infty$$

MANSFELD METHOD

	E (mV)	I (mA)
1	32.0	6.02E-01
2	22.0	3.29E-01
3	12.0	1.45E-01
4	2.0	2.00E-02
5	-8.0	-6.50E-02
6	-18.0	-1.22E-01
7	-28.0	-1.61E-01
8	-38.0	-1.87E-01
9	-48.0	-2.05E-01
10	-58.0	-2.17E-01

No. of Wo Variations = 3

Wo= 8.32E-03 X=-5.49E+00 Y= 8.47E-03 Z=-5.27E-07

Ba = 60 mV Bc = -7018 mV

Rp = 1.05E+02 ohm Icorr = 2.47E-01 mA

	E (mV)	I (mA)	R (mA)	D (mA)
1	32.0	6.02E-01	6.03E-01	6.21E-04
2	22.0	3.29E-01	3.30E-01	1.02E-03
3	12.0	1.45E-01	1.45E-01	9.44E-05
4	2.0	2.00E-02	1.97E-02	-2.71E-04
5	-8.0	-6.50E-02	-6.52E-02	-1.76E-04
6	-18.0	-1.22E-01	-1.23E-01	-5.97E-04
7	-28.0	-1.61E-01	-1.61E-01	-3.48E-04
8	-38.0	-1.87E-01	-1.87E-01	-4.17E-04
9	-48.0	-2.05E-01	-2.05E-01	1.29E-04
10	-58.0	-2.17E-01	-2.16E-01	5.25E-04

Standard Deviations

SD(Ba)= 0.0 SD(Bc)= 130.2

SD(Rp)= 1.86E-02 SD(Icorr)= 7.07E-05

RESULTADOS DE CÁLCULO PARA DADOS EXPERIMENTAIS

MANSFELD METHOD

	E (mV)	I (mA)
1	36.0	8.40E-01
2	26.0	4.60E-01
3	16.0	2.20E-01
4	6.0	7.00E-02
5	-4.0	-4.00E-02
6	-14.0	-1.10E-01
7	-24.0	-1.50E-01
8	-34.0	-1.70E-01
9	-44.0	-1.80E-01
10	-54.0	-1.90E-01

No. of W_o Variations = 5

$W_o = 4.43E-03$ $X = -5.41E+00$ $Y = 9.20E-03$ $Z = 9.19E-09$

$B_a = 73$ mV

$B_c = -210$ mV

$R_p = 9.71E+01$ ohm

$I_{corr} = 5.05E-01$ mA

	E (mV)	I (mA)	R (mA)	D (mA)
1	36.0	8.40E-01	8.13E-01	-2.67E-02
2	26.0	4.60E-01	4.70E-01	1.02E-02
3	16.0	2.20E-01	2.32E-01	1.24E-02
4	6.0	7.00E-02	7.02E-02	2.41E-04
5	-4.0	-4.00E-02	-3.79E-02	2.13E-03
6	-14.0	-1.10E-01	-1.08E-01	2.42E-03
7	-24.0	-1.50E-01	-1.50E-01	-1.99E-04
8	-34.0	-1.70E-01	-1.74E-01	-3.89E-03
9	-44.0	-1.80E-01	-1.85E-01	-4.52E-03
10	-54.0	-1.90E-01	-1.86E-01	3.69E-03

Standard Deviations

$SD(B_a) = 0.4$

$SD(B_c) = 3.1$

$SD(R_p) = 5.52E-01$

$SD(I_{corr}) = 6.45E-03$

A N E X O II

DETERMINAÇÃO DOS POTENCIAIS DE CORROSÃO ATRAVÉS DA MEDIDA DIFERENCIAL DE POTENCIAL

No caso em que se tem 5 amostras, sejam $P_1, P_2, \dots, P_5$ os potenciais de corrosão medidos na escala de 1000 mV, $X_{1,1}, X_{1,2}, \dots, X_{1,5}$ as diferenças de potencial na escala de 100mV com relação à amostra 1, $X_{2,1}, X_{2,2}, \dots, X_{2,5}$ as diferenças de potencial na escala de 100 mV com relação à amostra 2, e assim por diante. Tem-se, assim, a matriz:

P_1	$X_{1,1}$	$X_{2,1}$	$X_{3,1}$	$X_{4,1}$	$X_{5,1}$
P_2	$X_{1,2}$	$X_{2,2}$	$X_{3,2}$	$X_{4,2}$	$X_{5,2}$
P_3	$X_{1,3}$	$X_{2,3}$	$X_{3,3}$	$X_{4,3}$	$X_{5,3}$
P_4	$X_{1,4}$	$X_{2,4}$	$X_{3,4}$	$X_{4,4}$	$X_{5,4}$
P_5	$X_{1,5}$	$X_{2,5}$	$X_{3,5}$	$X_{4,5}$	$X_{5,5}$

ou genericamente:

$$\left| \left| P_j, X_{i,j} \right| \right|$$

Deve-se notar que $X_{i,i} = 0$, isto é, a diferença de potencial de uma amostra com relação a si mesma é nula.

Sejam P'_n os valores dos potenciais de corrosão determinados a partir dos valores de P_j e $X_{i,j}$.

Os valores de P_1' a partir de P_1 podem ser determinados como segue:

$$P_1+X_{1,1}-X_{1,1}, P_1+X_{2,1}-X_{2,1}, P_1+X_{3,1}-X_{3,1}, P_1+X_{4,1}-X_{4,1}, P_1+X_{5,1}-X_{5,1}$$

A partir de P_2 o valor de P_1' assumirá os seguintes valores:

$$P_2+X_{1,2}-X_{1,1}, P_2+X_{2,2}-X_{2,1}, P_2+X_{3,2}-X_{3,1}, P_2+X_{4,2}-X_{4,1}, P_2+X_{5,2}-X_{5,1}$$

Do mesmo modo poderão ser obtidos valores de P_1' a partir de P_3 , P_4 e P_5 . Ao todo poderão ser determinados 25 valores de P_1' , cuja soma pode ser calculada como segue:

$$\begin{aligned} S_1 = & (P_1+X_{1,1}-X_{1,1}) + (P_1+X_{2,1}-X_{2,1}) + (P_1+X_{3,1}-X_{3,1}) + (P_1+X_{4,1}-X_{4,1}) + (P_1+X_{5,1}-X_{5,1}) \\ & + (P_2+X_{1,2}-X_{1,1}) + (P_2+X_{2,2}-X_{2,1}) + (P_2+X_{3,2}-X_{3,1}) + (P_2+X_{4,2}-X_{4,1}) + (P_2+X_{5,2}-X_{5,1}) \\ & + (P_3+X_{1,3}-X_{1,1}) + (P_3+X_{2,3}-X_{2,1}) + (P_3+X_{3,3}-X_{3,1}) + (P_3+X_{4,3}-X_{4,1}) + (P_3+X_{5,3}-X_{5,1}) \\ & + (P_4+X_{1,4}-X_{1,1}) + (P_4+X_{2,4}-X_{2,1}) + (P_4+X_{3,4}-X_{3,1}) + (P_4+X_{4,4}-X_{4,1}) + (P_4+X_{5,4}-X_{5,1}) \\ & + (P_5+X_{1,5}-X_{1,1}) + (P_5+X_{2,5}-X_{2,1}) + (P_5+X_{3,5}-X_{3,1}) + (P_5+X_{4,5}-X_{4,1}) + (P_5+X_{5,5}-X_{5,1}) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = & 5 (P_1+P_2+P_3+P_4+P_5) - 5 (X_{1,1}+X_{2,1}+X_{3,1}+X_{4,1}+X_{5,1}) + \\ & + (X_{1,1}+X_{1,2}+X_{1,3}+X_{1,4}+X_{1,5}) + (X_{2,1}+X_{2,2}+X_{2,3}+X_{2,4}+X_{2,5}) + \\ & + (X_{3,1}+X_{3,2}+X_{3,3}+X_{3,4}+X_{3,5}) + (X_{4,1}+X_{4,2}+X_{4,3}+X_{4,4}+X_{4,5}) + \\ & + (X_{5,1}+X_{5,2}+X_{5,3}+X_{5,4}+X_{5,5}) \end{aligned}$$

Pode-se notar que o primeiro termo é a soma da primeira coluna da matriz multiplicada por 5, o segundo termo é a soma da primeira linha da matriz, excluído o valor de P_1 , multiplicada por 5, e os demais termos correspondem, cada um, à soma

ma das 5 colunas contendo os elementos $X_{i,j}$.

Em notação genérica pode-se escrever

$$S_1 = 5 \sum_j P_j - 5 \sum_i X_{i,1} + \sum_i \sum_j X_{i,j}$$

O valor médio $\bar{P}_1$ dos 25 valores de P_1 será então

$$\bar{P}_1 = \frac{S_1}{25}$$

Esta expressão pode ser generalizada para o valor médio $\bar{P}_n$ dos 25 valores de P_n como segue:

$$S_n = 5 \sum_j P_j - 5 \sum_i X_{i,n} + \sum_i \sum_j X_{i,j}$$

$$\bar{P}_n = \frac{S_n}{25}$$

Observa-se que o 1º e o 3º termos do 2º membro são co
muns a todas as somas S_n , razão porque só precisam ser deter
minados uma única vez.

Para um número de amostras diferente de 5 o problema po
de ser adaptado segundo a mesma linha de raciocínio.

R E F E R Ê N C I A S

- (1) STERN, M. & GEARY, A.L. Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. J. Electrochems Soc., 104(1):56-63, Jan. 1957.
- (2) MANSFELD, F. Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements. Corrosion, 29(10): 397-402, Oct. 1973.
- (3) —. The effect of uncompensated IR-drop on polarization resistance measurements. Corrosion, 32(4):143-6, Apr. 1976.
- (4) STERN, M. A method for determining corrosion rates from linear polarization data. Corrosion, 14(9):440-4t, Sept. 1958.
- (5) STERN, M. & WEISERT, E.D. Experimental observations on the relation between polarization resistance and corrosion rate. Proc. ASTM, 59:1280-90, 1959.
- (6) WAGNER, C. & TRAUD, W. Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von Electrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden. Z. für Elektrochem., 44(7):391-402, Juli 1938.
- (7) SIMMONS, E.J. Use of the Pearson bridge in corrosion inhibitor evaluation. Corrosion, 11(6):255-60t, June 1955.
- (8) SKOLD, R.V. & LARSON, T.E. Measurement of the instantaneous corrosion rate by means of polarization data. Corrosion, 13(2):139-42t, Feb. 1957.
- (9) CLERBOIS, L. Méthodes de mesure de la résistance de polarization et leur validité pratique. Rapports Techniques CEBELCOR, 122:RT.209.1, avr. 1973.

- (10) MANSFELD, F. & OLDHAM, K.B. A modification of the Stern-Geary linear polarization equation. Corros. Sci., 11(10):787-96, Oct. 1971.
- (11) OLDHAM, K.B. & MANSFELD, F. On the so-called linear polarization method for measurement of corrosion rates. Corrosion, 27(10):434-5, Oct. 1971.
- (12) PALOMBARINI, G. et alii. On the shape of some polarization curves in the vicinity of the corrosion potential. Corrosion, 29(6):245-50, June 1973.
- (13) LeROY, R.L. The range of validity of the linear polarization method for measurement of corrosion rates. Corrosion, 29(7):272-5, July 1973.
- (14) —. Evaluation of corrosion rates from polarization measurements. Corrosion, 31(5):173-7, May 1975.
- (15) PRAZAK, M. & BARTON, K. Estimation of corrosion velocity by measuring polarization resistance. Corros. Sci., 7(3):159-63, Mar. 1967.
- (16) PRAZAK, M. Über Abhängigkeiten zwischen Polarizationswiderstand und Korrosionsgeschwindigkeit der Metalle. Werkstoffe u. Korrosion, 19(10):845-8, Okt. 1968.
- (17) —. The polarization resistance method for corrosion testing. Werkstoffe u. Korrosion, 25(2):104-12, Feb. 1974.
- (18) BARNARTT, S. Linear corrosion kinetics. Corros. Sci., 9(3):145-56, Mar. 1969.
- (19) MANSFELD, F. Some errors in linear polarization measurements and their correction. Corrosion, 30(3):92-6, Mar. 1974.

- (20) BANDY, R. & JONES, D.A. Analysis of errors in measuring corrosion rates by linear polarization. Corrosion, 32(4):126-34, Apr. 1976.
- (21) Op. cit. (105) . APUD: MARSH, G.A. (1963), p. 5.
- (22) BARNARTT, S. Linear corrosion kinetics at dual electrodes. Corrosion, 31(5):164-8, May 1975.
- (23) —. Two-point and three-point methods for the investigation of electrode reaction mechanisms. Electrochim. Acta, 15(8):1313-24, 1970.
- (24) MANSFELD, F. Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and Tafel slopes from polarization resistance measurements. J. Electrochem. Soc., 120(4):515-8, Apr. 1973.
- (25) WALTER, G.W. Corrosion rates of zinc, zinc coatings and steel in aerated slightly acidic chloride solutions. calculated from low polarization data. Corros. Sci., 16(9):573-86, Sept. 1976.
- (26) MAKRIDES, A.C. Corrosion in dilute acids. Part I. A modified linear polarization technique. Corrosion, 29(4): 148-52, Apr. 1973.
- (27) MacDONALD, D.D. Transient techniques in electrochemistry. New York, Plenum Press, 1977. p. 33-7.
- (28) SCHWERDTFEGGER, W.J. Current and potential relations for the cathodic protection of steel in a high resistivity environment. Corrosion, 16(5):209t-14t, May 1960.
- (29) —. A study by polarization techniques of the corrosion rates of aluminum and steel underground for sixteen months. J. Res. Natl. Bur. Stand., 65C(4):271-6, Oct/Dec. 1961.

- (30) —. Corrosion rates of binary alloys of nickel and iron measured by polarization method. J. Res. Natl. Bur. Stand., 70C(3):187-94, July/Sept. 1966.
- (31) JONES, D.A. Polarization in high resistivity media. Corros. Sci., 8(1):19-27, Jan. 1968.
- (32) DÉVAY, J. et alii. A simple method for the determination of rate of corrosion. Acta Chim., Budapest, 75(4): 389-92, 1973.
- (33) JONES, D.A. & GREENE, N.D. Electrochemical measurement of low corrosion rates. Corrosion, 22(7):198-205, July 1966.
- (34) McMULLEN, J.J. & HACKERMAN, N. Capacities of solid metal-solution interfaces. J. Electrochem. Soc., 106(4): 341-6, Apr. 1959.
- (35) AZZERRI, N. Corrosion rate measurements by polarization resistance on hindered surfaces exhibiting pseudo-capacitance. J. Appl. Electrochem., 6:139-46, 1976.
- (36) Id. Ibid. APUD: MARQUARDT, D.W. (1963), p. 142.
- (37) Id. Ibid. APUD: HARRIS, C.C. (1960), p. 143.
- (38) WALTER, G.W. Critical analysis of some electrochemical techniques including polarization resistance for the study of zinc coating performance in near neutral chloride solutions. Corros. Sci., 15(1):47-56, Jan. 1975.
- (39) SATO, Y. et alii. An application of coulometric method for rapid evaluation of metal corrosion rate in solution. In: Proc. 7th. Intern. Congress on Metallic Corrosion. Rio de Janeiro, Ass. Bras. Corrosão, 1978. p. 1945-56.

- (40) WEST, J.M. Electrodeposition and corrosion processes.
2.ed. London, Van Nostrand Reinhold, 1970. p. 29.
- (41) ALBAYA, H.C. et alii. Some consideration in determining
corrosion rates from linear polarization measurements.
Corros. Sci., 13(4):287-93, Apr. 1973.
- (42) POURBAIX, A. Determination de la vitesse instantanee de
corrosion par la mesure de la resistance de
polarization, ou de corrodance. Rapports Techniques
CEBELCOR, 124:RT.219, avr. 1974.
- (43) Op. cit. (44). APUD: ASTM G01.11. FRANCE, D. et alii
(1973), p. 18.
- (44) MANSFELD, F. Polarization resistance measurements -
Experimental procedure and evaluation of test data.
In: BABOIAN, R., ed. Electrochemical techniques for
corrosion. Houston, Natl. Assn. of Corr. Engineers,
1977. p. 18-26.
- (45) Op. cit. (5). APUD: STUMM, W. Dados não publicados,
p. 1286.
- (46) NEUFELD, P. Application of the polarization resistance
technique to corrosion monitoring. Corros. Sci.,
4(2):245-51, Feb. 1964.
- (47) KHARLAMOV, Yu.A. et alii. Determination of the corrosion
rate of steel in fresh water from data of polarization
measurements. Korrozi. Zashch., (5):7-11, 1977.
- (48) KUBOSE, D.A. & CORDOVA, H.I. Electrochemical corrosion
studies of galvanically coupled SNAP-21 materials.
San Francisco, U.S. Naval Radiological Defense
Laboratory, 15 Jan. 1968. 30 p. (USNRDL-TR-68-26).

- (49) IJSSELING, E.P. Application of the polarization resistance method to the study of the corrosion behavior of copperbased alloys (copper-nickel-iron (CuNi10Fe), copper-nickel-iron (CuNi30Fe), copper-zinc-aluminum (CuZn20Al) in sea water. Rapports Techniques CEBELCOR, 122:RT.209.2/1-9, 1973.
- (50) CIGNA, R. Method for determining corrosion rate in seawater. Nuova Chim., 49(2):25-7, 1973.
- (51) COHEN, A. & JELINEK, R. Corrosion rates of mild steel in alkaline lithium bromide solutions by the polarization resistance method. Corrosion, 22(2):39-47, Feb. 1966.
- (52) ANNAND, R.R. An investigation of the utility of instantaneous corrosion rate measurements for inhibitor studies. Corrosion, 22(8):215-28, Aug. 1966.
- (53) STERN, M. & ROTH, R.M. Anodic behavior of iron in acid solutions. J. Electrochem. Soc., 104(6):390-2, June 1957.
- (54) FOT, E. & HEITZ, E. Elektrochemische und chemische Korrosionsprüfung von 13% igem Chrom-Stahlguss in chlorid-haltigen Medien. Werkstoffe u. Korrosion, 18(6):529-36, Juni 1967.
- (55) SOUSSI, H. & VU QUANG, K. An electrochemical study of aluminum alloys corrosion in hot deaerated 3% NaCl solutions. In: Proc. 7th. Intern. Congress. on Metallic Corrosion. Rio de Janeiro, Ass. Bras. Corrosão, 1978. p. 233-44.
- (56) ACEBAL, S.R.A. & ALEVATO, S. de J. Problems of corrosion and solutions in Rio de Janeiro Telephone Company. In: Proc. 7th. Intern. Congress on Metallic Corrosion. Rio de Janeiro, Ass. Bras. Corrosão, 1978. p. 1355-64.

- (57) BARNARTT, S. Tafel slopes for iron corrosion in acidic solutions. Corrosion, 27(11):467-70, Nov. 1971.
- (58) BONHOEFFER, K. Über das elektromotorische Verhalten von Eisen. Z. für Elektrochem., 55(2), 151-4, März 1951.
- (59) EXEMIAS, B. & PRAZAK, M. Polarization resistance measurments in the Fe-conc.H₂SO₄ system. Corros. Sci., 13(11):907-11, Nov. 1973.
- (60) CLERBOIS, L. Rapports Techniques CEBELCOR, 108:RT.15, 1963.
- (61) BUTLER, T.J. & CARTER, P.R. Polarization resistance as a corrosion test for stainless stell in sulfuric acid. Electrochem. Techn., 3(5/6):157-61, 1965.
- (62) SCHWENK, W. & BUHLER, H.E. Observations on the active-state corrosion of chromium- and nickel-chromium steels in sulfuric acid. Corros. Sci., 3(4):261-72, Apr. 1963.
- (63) EVANS, S. & KOEHLER, E.L. Use of polarization methods in the determination of the rate of corrosion of aluminum alloys in anaerobic media. J. Electrochem. Soc., 108(6):509-14, June 1961.
- (64) Op. cit. (5). APUD: YOUNG, S. Dados não publicados, p. 1286.
- (65) Op. cit. (5). APUD: GEARY, A. Dados não publicados, p. 1286.
- (66) NEUFELD, P. Application of the polarization resistance technique to corrosion monitoring. Corros. Sci., 4(2):245-51, Feb. 1964.

- (67) RAJAGOPALAN, K.S. et alii. Corrosion behavior of copper and stainless steel in acetic acid - acetic anhydride mixtures and in catalyst mixture. In: Proc. 7th. Intern. Congress on Metallic Corrosion. Rio de Janeiro, Ass. Bras. Corrosão, 1978. p. 1669-78.
- (68) SAAKYAN, K.K. Determination of the rate of corrosion of St. 3 in concentrated alkaline and alkali-silicate solutions by electrochemical measurements. Protection of Metals, 10(2):148-9, Mar/Apr. 1974.
- (69) LEGAULT, R.A. & WALKER, M.S. Linear polarization measurements in the study of corrosion inhibition. Corrosion, 19(6):222t-6t, June 1963.
- (70) WALKER, M.S. & FRANCE, W.D., Jr. New method developed for monitoring automotive cooling system corrosion. Materials Protection, 8(9):47-52, 1969.
- (71) JONES, D.A. & LOWE, T.A. Polarization methods for measuring the corrosion of metals buried underground. J. Materials, 4(3):600-17, Sept. 1969.
- (72) Op. cit. (42). APUD: ARPAIA, M. (1968).
- (73) SERRA, E.T. et alii. Determination of corrosion rates in soils by electrochemical methods. In: Proc. 7th. Intern. Congress on Metallic Corrosion. Rio de Janeiro, Ass. Bras. Corrosão, 1978. p. 1290-4.
- (74) LOCKE, C.E. & SIMAN, A. Measurement of steel corrosion rates in salt contaminated concrete. In: Proc. 7th. Intern. Congress on Metallic Corrosion. Rio de Janeiro, Ass. Bras. Corrosão, 1978. p. 1399-410.
- (75) BUTLER, J.T. & CARTER, P.R. A polarization method for determining the corrosion rate of tñplate. Electrochem. Techn., 1(1/2):22-7. 1963.

- (76) WILDE, B.E. Adaptation of linear polarization techniques for in-situ corrosion measurements in water cooled nuclear reactor environments. Corrosion, 23(12):379-84, Dec. 1967.
- (77) HUBNER, W. In line determination of corrosion rates in high temperature environment by the linear polarization method. In: Proc. 6th. Scand. Corros. Congress. Stockholm, Swed. Corros. Inst., 1971. 13, p. 1-11.
- (78) EVANS, U.R. & HOAR, T.P. The velocity of corrosion from the electrochemical standpoint. Part II. Proc. Roy. Soc. (A), 137:343-65, 1932.
- (79) EVANS, U.R. Metallic corrosion, passivity and protection. London, Edward Arnold & Co., 1937. p. 164-91.
- (80) EVANS, U.R. et alii. The velocity of corrosion from the electrochemical standpoint. Proc. Roy. Soc. (A), 131: 355-75, 1931.
- (81) BRITTON, S.C. & EVANS, U.R. The distribution of corrosion. Trans. Electrochem. Soc., 61:441-57, 1932.
- (82) EVANS, U.R. Reproducibility in corrosion work. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 57:414-23, 1930.
- (83) —. Passivity of metals and its relation to problems of corrosion. Trans. Inst. Min. Met. Eng. Inst. Met. Div., 1929, p. 20.
- (84) EVANS, U.R. & MEARS, R.B. The velocity of corrosion from the electrochemical standpoint. Part III. Proc. Roy. Soc. (A), 146:153-65, 1934.
- (85) Op. cit. (79). APUD: EVANS, U.R. (1926), p. 164.
- (86) BENGOUGH, G.D. et alii. Theory of metallic corrosion in

- the light of quantitative measurements. Proc. Roy. Soc. (A), 116:425-67, 1927.
- (87) —. Theory of metallic corrosion in the light of quantitative measurements. II. Proc. Roy. Soc. (A), 121:88-121, 1928.
- (88) —. Theory of metallic corrosion in the light of quantitative measurements. III. Proc. Roy. Soc. (A), 127:42-70, 1930.
- (89) —. Theory of metallic corrosion in the light of quantitative measurements. IV. Proc. Roy. Soc. (A), 131:494-517, 1931.
- (90) —. Theory of metallic corrosion in the light of quantitative measurements. V. Corrosion of iron and mild steel. Proc. Roy. Soc. (A), 134:308-43, 1931.
- (91) BENGOUGH, G.D. & WORMWELL, F. Theory of metallic corrosion in the light of quantitative measurements. VI. Distribution of corrosion. Proc. Roy. (A), 140:399-425, 1933.
- (92) Op. cit. (79). APUD: EVANS, U.R. (1925), p. 177.
- (93) BENGOUGH, G.D. & WORMWELL, F. The design, interpretation and uses of standard corrosion tests in salt solutions and industrial waters. Rep. Corr. Comm. Iron Steel Inst., 3:123-72, 1935.
- (94) GOUDA, V.K. & SAYED, S.M. Corrosion behavior of steel in stagnant salt solutions. Br. Corros. J., 8:71-5, Mar. 1973.
- (95) GATTY, O. & SPOONER, E.C.R. The electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous solutions. Oxford, Oxford Univ. Press, 1938. p. 265-9.

- (96) BENGOUGH, G.D. Corrosion of metals in salt solutions and sea water. Chem. & Ind., 52:195-210, 228-39, 1933.
- (97) DAMON, G.H. & CROSS, R.C. Corrosion of copper. Ind. Eng. Chem., 28(2):231-3, Feb. 1936.
- (98) Op. cit. (95). APUD: MIYAMOTO et alii (1930), p. 266.
- (99) FOLEY, R.T. Role of the chloride ion in iron corrosion. Corrosion, 26(2):58-70, Feb. 1970. APUD: FRIEND, J.A. N. (1923), p. 59.
- (100) Op. cit (93). APUD: HEYN & BAUER (1910), p. 154.
- (101) Op. cit (95). APUD: BAUER (1919), p. 298.
- (102) CLEARY, H.J. On the mechanism of the corrosion of steel in saline water. J. Metals, 22(3):39-46, Mar. 1970.
- (103) HOAR, T.P. & FARRER, T.W. The anodic characteristics of mild steel in dilute aqueous soil electrolytes. Corros. Sci., 1:49-61, 1961.
- (104) Op. cit. (27), p. 71-2.
- (105) BARNARTT, S. Electrochemical nature of corrosion. In: BABOIAN, R., ed. Electrochemical techniques for corrosion. Houston, Natl. Assn. of Corr. Engineers, 1977. p. 1-10.
- (106) Op. cit.(40), p. 30.
- (107) Op. cit. (40), p. 82.
- (108) KAJIMOTO, Z.P. Informação verbal.