

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Análise da corrosão puntiforme em aço carbono por série temporal de imagens acoplada a técnicas eletroquímicas

Alexsandro M. Zimer^a, Emerson C. Rios^b, Matheus A. S. de Carra, Ernesto C. Pereira^c, Lucia H. Mascaro^d

Abstract

This work presents the beginning period during pitting corrosion by temporal serie micrographs coupled to open circuit potential and polarization curves measurements. The AISI 1040 steel corrosion in aqueous alkaline solution containing 1000 mg L⁻¹ (31 x 10⁻³ mol dm⁻³) of HS⁻ species was used as system to study the presence and absence of chloride ions in the pitting corrosion process. During E_{oc} experiments it was detect an induction time, and the initial pit formation process. During the PC measurements, it was observed that the total pit area parameter increases with two distinct rates which were associated to current slope changes. Finally, using the charge associated to one pit and the micrographs, it was possible to estimate the pit depth.

Keywords: pitting corrosion, corrosion in sulfide solution, *in-situ* optical microscopy, AISI 1040 steel, digital image processing.

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo dos instantes iniciais da corrosão por pites por meio de serie temporal de imagens acoplada a medidas de potencial de circuito aberto e curvas de polarização. A corrosão do aço AISI 1040 em soluções aquosas básicas contendo 1000 mg L⁻¹ (31 x 10⁻³ mol dm⁻³) de espécies HS⁻ foi usada como sistema em estudo em ausência e presença de íons cloreto. Durante o monitoramento da E_{ca} foi detectado o período de indução, e o instante inicial da formação dos pites. Durante a CP o incremento da área total dos pites apresentou duas velocidades distintas, que foram associadas a mudanças de inclinação da corrente. Finalmente, usando a carga associada a apenas um pite e as micrografias, foi possível estimar sua profundidade.

Palavras-chave: corrosão por pites, corrosão em meio de sulfeto, microscopia óptica *in situ*, aço AISI 1040, processamento digital de imagens.

^a Doutor, Físico Química - Universidade Federal de São Carlos, LIEC – DQ – UFSCar, São Carlos - SP (e-mail: amzimer@gmail.com).

^b Doutor, Físico Química - Universidade Federal de São Carlos, LIEC – DQ – UFSCar, São Carlos - SP (email: emersoncostarios@yahoo.com.br)

^c Professor Doutor em Química – Universidade Federal de São Carlos, LIEC – DQ – UFSCar, São Carlos - SP (e-mail: ernesto@ufscar.br).

^d Professora Doutora em Química – Universidade Federal de São Carlos, LIEC – DQ – UFSCar, São Carlos - SP (e-mail: lmascaro@dq.ufscar.br).

Introdução

Geralmente a corrosão puntiforme é investigada utilizando técnicas eletroquímicas tais como o potencial de circuito aberto (E_{ca}), curvas de polarização (CP) e voltametria cíclica ou linear (VC e VL). A desvantagem desta abordagem é a falta de informação que preserve as coordenadas espaciais, isto é, que permita analisar em que ponto(s) da superfície ocorre o processo de corrosão puntiforme. Isto ocorre, porque a corrente e o potencial estão associados com a soma de todos os eventos que ocorrem na superfície (1). Neste contexto, este trabalho apresenta a aquisição temporal de imagens *in situ* com um microscópio óptico, obtidas sincronizadamente com medidas de E_{ca} e CP. O estudo da corrosão por pites do aço AISI 1040 foi realizado em solução aquosa contendo 1000 mg L^{-1} de HS^- (pH 7,9), em presença e ausência de íons cloreto. A série temporal de imagens obtida foi quantificada por programas de tratamento de imagens específicos e, cruzando estes dados com as medidas de E_{ca} e CP, foi possível observar dois momentos distintos na evolução da corrosão puntiforme sob polarização anódica. O primeiro se refere ao início da dissolução dos defeitos e inclusões da superfície metálica (início do aumento da área dos pites), já o segundo ao aparecimento de novos pites - aumento no número dos ataques - em um determinado potencial crítico, E_c . Para este último a taxa de corrosão instantânea, calculada a partir da imagem, é bem maior. Finalmente, pelo emprego da lei de Faraday e usando os dados de carga e área dos pites (2), foi possível estimar a profundidade média dos pites na superfície durante a CP e sua lei de crescimento.

Metodologia

Para a realização da filmagem *in situ* do aço AISI 1040 exposto ao meio corrosivo, foi utilizado um microscópio óptico invertido da marca Opton - mod. TNM-07T-PL (3). O eletrólito usado foi um tampão fosfato (pH = 7,9), na presença e ausência de 3,5% (m/m) de NaCl. A espécie HS^- foi gerada em solução pela dissociação do sal $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth) na concentração de 1000 mg L^{-1} ($31 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Amostras de aço cilíndricas com diâmetro de 9,5 mm ($A = 0,709 \text{ cm}^2$) foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Este material teve sua composição determinada por Absorção Atômica em: 0,419 % de C, 0,703 % de Mn, 0,018 % de S, 0,007 % de P, 0,035 % de Ni, 0,132 % de Cu e balanço de Ferro. Estas amostras foram utilizadas como recebido e foram preparadas com um polimento sequencial de lixas de granulometria cada vez menor até 2000, pasta de diamante (1 e $\frac{1}{4}$) μm e desengraxada em acetona por 3 min em banho ultrassônico. Após o estado estacionário ter sido atingido durante a medida de E_{ca} , foi realizada uma CP utilizando a VL empregando os seguintes parâmetros experimentais: velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ com um intervalo de potenciais (ΔE) de 200 mV na direção anódica e catódica, sendo que somente a parte anódica foi filmada. A área filmada corresponde a 0,13 % da superfície do aço. A taxa de aquisição usada nas imagens foi de (0,1 e 0,2) frames s^{-1} para o E_{ca} e CP, respectivamente, simplesmente porque não houve a necessidade de uma resolução temporal maior nas medidas de E_{ca} uma vez que as mudanças observadas eram lentas. Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando-se um potenciostato AutoLab mod. PGSTAT 30, conectado a um microcomputador com o programa GPES. Todos os potenciais foram medidos com relação ao eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl(KCl Sat.) sendo o contra eletrodo (CE) uma placa de Pt. Em seguida a todos os experimentos, as filmagens *in situ* foram separadas em uma sequência de micrografias (frames) e foram tratadas utilizando-se o programa *ImageJ*. Para o tratamento quantitativo, as imagens com uma resolução de (1280 x 1024) pixels, foram inicialmente calibradas para o

aumento de 200x, utilizado na aquisição, resultando em uma imagem de 340,0 μm x 272,0 μm e em seguida convertidas para 8 bits (256 níveis de cinza). Nestas imagens os pites foram selecionados pelo ajuste do histograma da imagem (*Threshold*) e em seguida as imagens foram binarizadas para separar o fundo (superfície do aço) do objeto (os pites), o que tornará possível a quantificação das regiões em preto (bit 0) e das regiões brancas (bit 1), para se determinar qual parte foi corroída devido à formação dos pites em termos de área e número de ataques pontuais. Como o programa utilizado permite o tratamento dos resultados em lote, os parâmetros selecionados para a primeira imagem foram estendidos para os demais frames do experimento permitindo que a área e o número dos pites fossem determinados como função do tempo ou potencial. Um fluxograma deste procedimento é apresentado na Figura 1 abaixo.

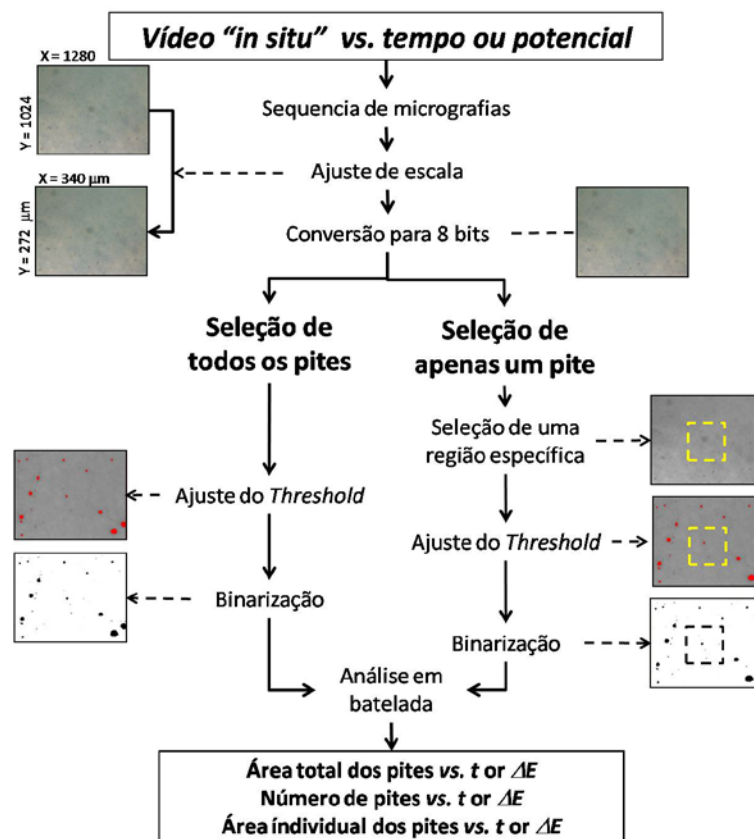


Figura 1 - Fluxograma empregado no tratamento quantitativo das imagens para a seleção de todos os pites ou de apenas um pite na superfície corroída.

Resultados e discussão

Para validar a análise da corrosão de aço carbono, em primeiro lugar, é apresentado na Figura 2 um estudo metalográfico do aço AISI 1040 utilizado neste trabalho. Nesta Figura a superfície recém polida é apresentada antes (Figura 2a) e após o ensaio metalográfico (Figura 2b) realizado em uma solução de Nital 2 % (4). Os círculos pontilhados revelam alguns defeitos ou inclusões visíveis na superfície do metal em ambos os casos Figura 2a e 2b. Seguindo a norma ASTM E 1382-97 (5), a fase perlítica foi determinada em $(96 \pm 2) \%$, Figura 2b, e o tamanho médios dos grãos perlíticos foi determinado em $(416 \pm 250) \mu\text{m}^2$.

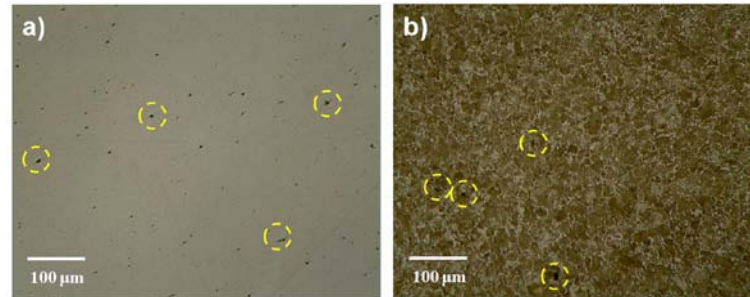


Figura 2 - Superfície recém polida do aço AISI 1040 (a) e resultados do ensaio metalográfico me solução Nital 2 % por 10 s (b). Círculos pontilhados indicam alguns defeitos ou inclusões do tipo MnS na superfície do metal.

Em seguida, foi investigado o comportamento do E_{ca} deste aço exposto a uma solução contendo 1000 mg L^{-1} de HS^- (pH 7,9), acoplado a série temporal de micrografias, Figura 3. Neste caso, foi selecionado a região com melhor polimento, onde os defeitos ou inclusões pudessem ser bem visualizados durante a filmagem *in situ*. O objetivo foi verificar se essas regiões específicas sofreriam uma dissolução localizada, caracterizando assim, o início da corrosão por pites em tais pontos.

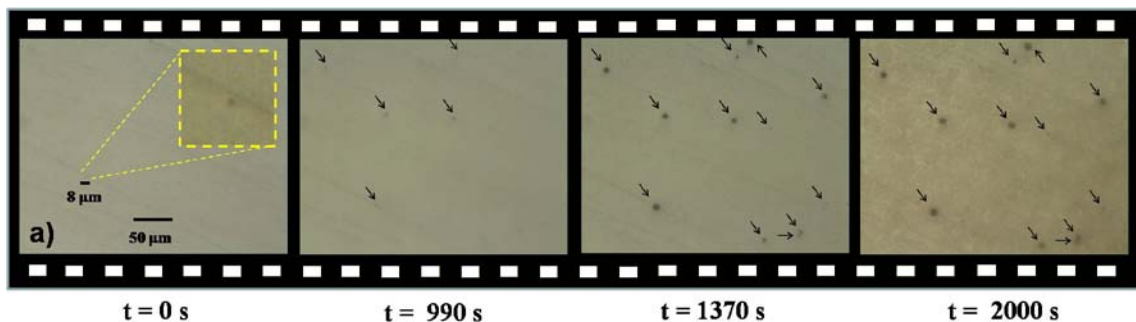


Figura 3 - Microscopia óptica *in situ* do aço AISI 1040 durante o E_{ca} monitorado por 3600s, em solução de tampão fosfato (pH 7,9) com 1000 mg L^{-1} de HS^- . O quadrado pontilhado indica um defeito ou inclusão de MnS na superfície do metal (*Insert*). As micrografias são referidas aos frames da filmagem destacados nos tempos de (0, 990, 1750 e 2000) s.

Uma análise quantitativa da Figura 3 revela que logo após a imersão na solução agressiva ($t = 0 \text{ s}$) existem poucos defeitos sobre a superfície do aço. A superfície tratada apresenta-se como um espelho aos olhos nus, porém a micrografia *in situ* mostra que alguns arranhões, defeitos e inclusões, permanecem após o polimento mecânico. Esta última, as inclusões de MnS, estão distribuídas em toda a microestrutura de liga e não podem ser removidas por polimento mecânico. O *insert* da Figura 3 mostra uma área aumentada de $(8 \times 8) \mu\text{m}^2$, que focaliza dois desses defeitos pontuais: uma inclusão de MnS e um arranhão. Nestas regiões, uma nova pergunta surge: A formação inicial dos pites ocorre preferencialmente sobre a inclusão ou sobre os riscos? Para responder a esta questão, o processo de corrosão continuou a ser monitorado. Depois de 990 s (Figura 3), a imagem mostra que algumas destas regiões sofrem mudanças e os primeiros pites são observados, os quais ocorrem apenas ao longo das inclusões (ver a setas), como descrito na literatura (6). Como conclusão parcial, estas inclusões atuam como pontos de nucleação dos pites durante a medição E_{ca} . Resultados semelhantes a estes foram encontrados no trabalho de Rybalka et al. (7), que estudaram a corrosão por pites em outro tipo de liga, o aço 20Kh13.

Seguindo a série temporal de micrografias, aspectos diferentes e interessantes sobre o número dos pites foram observados. As mudanças no número de ataque pontuais ocorrem até 1370 s (Figura 3) e após este ponto o seu número permanecer constante. Punckt *et al.* (8) propôs que este comportamento está relacionado com o fato de que há um número limitado de sítios (defeitos e inclusões) para a nucleação dos pites sobre a superfície. Portanto, um número restrito de pites pode ser encontrado nestas condições experimentais. O tempo entre o primeiro pite aparecer até seu número se tornar constante foi de aproximadamente 380 s.

Finalmente, na última micrografia apresentada na Figura 3 (2000 s) a corrosão intergranular é revelada. As micrografias *in situ* (Figura 3) são apresentadas somente até 2000 s porque após este ponto, um filme escuro de sulfeto de ferro (9) é formado ao longo da superfície. Este filme impossibilitou o monitoramento até os 3600 s do crescimento dos pites nas condições configuradas para a filmagem no início do experimento. Este filme atingiu 100 % de recobrimento da superfície aos 2520 s e foi identificado por DRX como sendo um revestimento de FeS amorfo, como sugerido pela literatura (10).

Analisando-se a distância entre os pites foi encontrado que eles acontecem entre 28 a 93 μm . Este resultado está em concordância qualitativa com a literatura (11), onde se apurou que nenhuma formação de pites ocorre adjacente a um pite ativo. Além disso, tem sido proposto que a corrosão por pites, como aqueles observados na Figura 3, ocorre devido à presença do íon bissulfide (HS^-) que é bastante agressivo e acelera a dissolução do metal (12). Além disso, o íon bissulfeto pode sofrer uma redução adicional de acordo com $\text{H}^+ + 2\text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{SH}^- + 2\text{e}^-$, liberando hidrogênio atômico, e causando outros tipos de corrosão, como o empoamento pelo hidrogênio (12). Portanto, o número dos pites que aparecem em circuito aberto depende da agressividade da solução e do número de sítios de nucleação.

Rybalka *et al.* (7), desenvolveu uma lei exponencial para o crescimento dos pites que indica que estes podem ter um diâmetro máximo de 10 μm . O autor propôs que este diâmetro máximo está relacionado com a passivação do pite. Em nosso trabalho, encontramos um diâmetro médio de 8 μm para os pites formados durante o E_{ca} , muito semelhantes aos dados da literatura. Observamos também que a corrosão intergranular ocorre depois de 1370 s (Figura 3) seguido pela passivação com formação do filme de FeS. Assim, acreditamos que pode haver uma redistribuição de corrente sobre toda a superfície e, assim, os pites têm um tamanho médio durante as medições E_{ca} determinado também pelo início da corrosão intergranular.

A Figura 4 apresenta o E_{ca} como função do tempo (Figura 4a), bem como a análise quantitativa da sequência completa de micrografias da Figura 3 (Figura 4b). Este procedimento nos permite quantificar o número dos pites e sua área total na porcentagem observada da superfície do aço. A região inicial de potencial constante observada na medida de E_{ca} apresentada na Figura 4a é conhecida como período de indução (14), onde o estágio inicial e intermediário da corrosão por pites começa a ocorrer nos defeitos e/ou inclusões. Estes resultados podem ser correlacionados com os dados apresentados na Figura 4b devido ao sincronismo das medidas. Até 990 s não é possível observar qualquer novo ataque puntual pois o número de defeitos ou inclusões é constante. Mas logo após 990 s (Figura 4a), uma transição importante ocorre e o valor E_{ca} que apresenta uma queda acentuada para valores mais negativos de potencial. Ao mesmo tempo, a área total dos pites começa a aumentar até aproximadamente 1750 s. Davydov (14) classificou este comportamento como típico da

corrosão por pites. Além disso, a diminuição E_{ca} indica que a oxidação do metal é mais favorável e, como consequência, o ferro oxidado para o seio da solução favorece o processo de passivação com a formação do filme de sulfeto de ferro. De acordo com o diagrama de Pourbaix (9), para o valor de pH utilizado neste experimento (pH = 7,9), este é o composto formado sobre a superfície durante a passivação. A inclinação do gráfico de área dos pites vs. tempo pode ser usada para calcular a taxa de crescimento dos pites. O valor encontrado foi de $1,3 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, no intervalo de (1100 até 1400) s (Figura 4b). Nesta região a formação de novos pites contribuiu para o aumento na taxa de corrosão. Depois de 1370 s (Figura 4a e 4b), a área total dos pites é aproximadamente constante, bem como o número dos ataques. Na Figura 4a um ponto de inflexão é encontrado durante a queda acentuada da E_{ca} , este ponto é marcado na Figura 4b e é aproximadamente o mesmo ponto onde o número de pites torna-se constante. É importante salientar que, usando a presente abordagem, a taxa de crescimento instantânea dos pites foi descrita pela primeira vez na literatura, além disso, esta abordagem revela que a iniciação dos pites, em uma pequena fração da superfície, pode ser correlacionada com o comportamento E_{ca} .

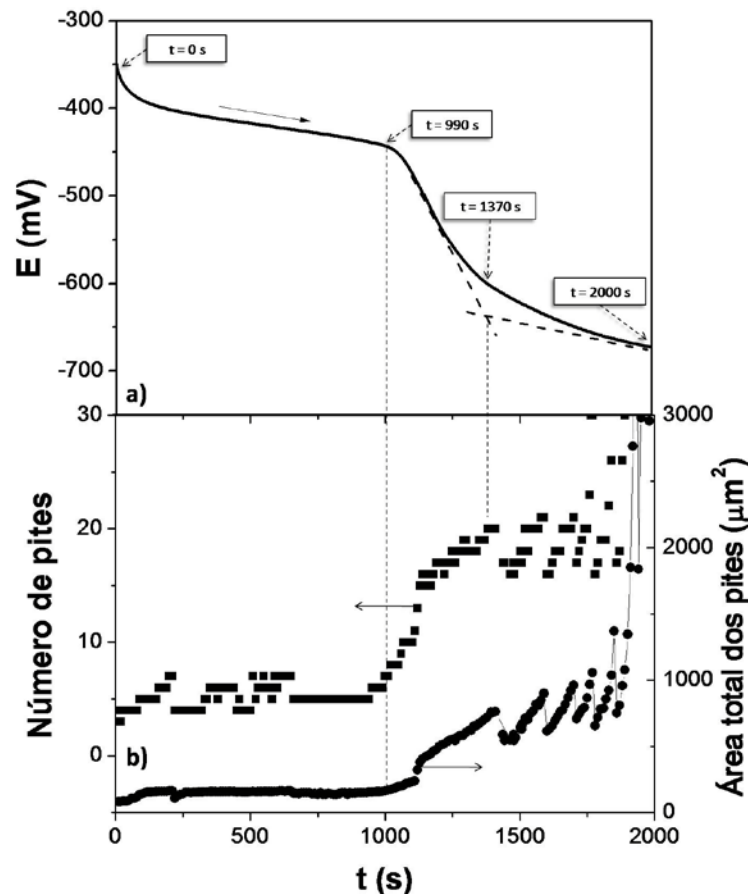


Figura 4 - Comportamento do E_{ca} em solução de tampão fosfato (pH 7,9) com 1000 mg L^{-1} de HS^- (a). Área total dos pites e número de pites como função do tempo durante a medida do E_{ca} . E vs. Ag/AgCl.

Finalmente, depois de 2000 s, Figura 4b, não é possível mais seguir a evolução dos pites e quantificar seu número de ataques, uma vez que ocorre o crescimento de um filme escuro de sulfeto de ferro sobre toda a superfície observada. Como as condições de contraste, brilho e

luminosidade são determinados no início do experimento e permanecem constantes até o final, a formação do filme impede a análise total do experimento. Para executar a medição de polarização (CP) uma nova região, bem como novos valores de contraste, brilho e luminosidade foram determinados para permitir que os novos experimentos fossem realizados com a análise conjunta da imagem.

Após a estabilização potencial a CP foi realizada na mesma solução e as micrografias *in situ* são apresentadas na Figura 5. A formação do filme sulfeto dificulta a quantificação dos pites, mas, após o E_{ca} apresentado na Figura 4a, a nova região focalizada apresenta dois novos pites que são indicados na Figura 5 (ver setas). O *insert* da Figura 5 apresenta um zoom em um pite para confirmar este tipo de corrosão. Na superfície focalizada, é possível distinguir que o pite apresenta uma região central escura (onde ocorre a perda de material metálico) e uma região mais clara, um halo externo (raso). Isto é características de pites estáveis e corresponde a parte anódica e catódica, respectivamente, de um processo de corrosão localizada (8).

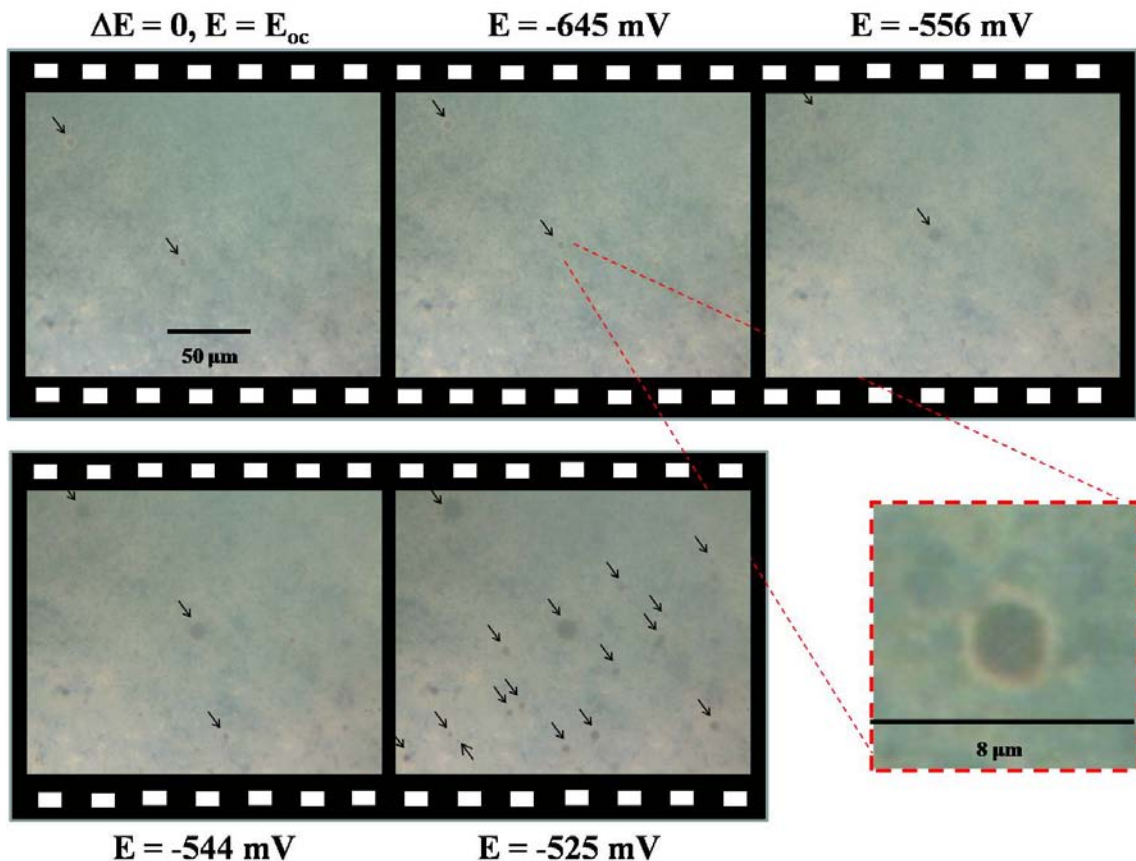


Figura 5 - Microscopia óptica *in situ* do aço AISI 1040 durante o CP anódica, em solução de tampão fosfato (pH 7,9) com 1000 mg L^{-1} de HS^- . O quadrado pontilhado indica um pite estável na superfície do aço com a presença de um halo catódico bem visível no filme de FeS (*Insert*). As micrografias são referidas aos frames da filmagem no E_{ca} e nos sobrepotenciais de (-645, -556, -544 e -525) V.

Uma análise quantitativa da Figura 5 revela que a área total de dois pites observados na superfície sofre um lento incremento até -556 mV vs. Ag/AgCl/KCl (ver setas). Após este momento, novos pites aparecem, como mostram as novas setas na micrografia em -544 mV (Figura 5). Ao mesmo tempo, os velhos pites continuam a crescer. Finalmente, em -525 mV, uma explosão no número de pites ocorre (ver setas na Figura 5).

A Figura 6 mostra a CP anódica em solução de sulfeto (Figura 6a), a área total ocupada pelos pites e o número de pites (Figura 6b) como uma função do potencial aplicado durante a polarização anódica. Neste caso, os dados que quantificam a área total ocupada pelos pites revelam que existem duas regiões distintas durante a evolução da corrosão puntiforme sob polarização anódica. A primeira é onde os pites começam a aumentar sua área e a segunda quando o número destes ataques pontuais começa a aumentar (ver linhas pontilhadas verticais na Figura 6a e 6b). Estas duas inclinações caracterizam dois processos extremamente distintos entre (-650 e -550) mV "Região 1", e entre (-540 e -520) mV "Região 2", ambos vs. Ag/AgCl/KCl. A partir das inclinações do gráfico da área total dos pites, foi possível obter as taxas de evolução instantâneas total dos pites, isto é: $(7,21 \times 10^3$ e $248 \times 10^3) \mu\text{m}^2 \text{mV}^{-1}$, respectivamente. Estes valores distintos podem ser relacionados a quebras consecutivas da camada de passivação (filme de sulfeto) (15) durante o aparecimento dos novos pites. A velocidade da "Região 2" é 34 x maior do que a do outro processo porque este último é seguido de uma explosão no número de pites (Figura 6b). Se conclui que novos eventos de pites meta estáveis contribuem mais expressivamente para processo de corrosão do que um incremento de área de poucos pites estáveis.

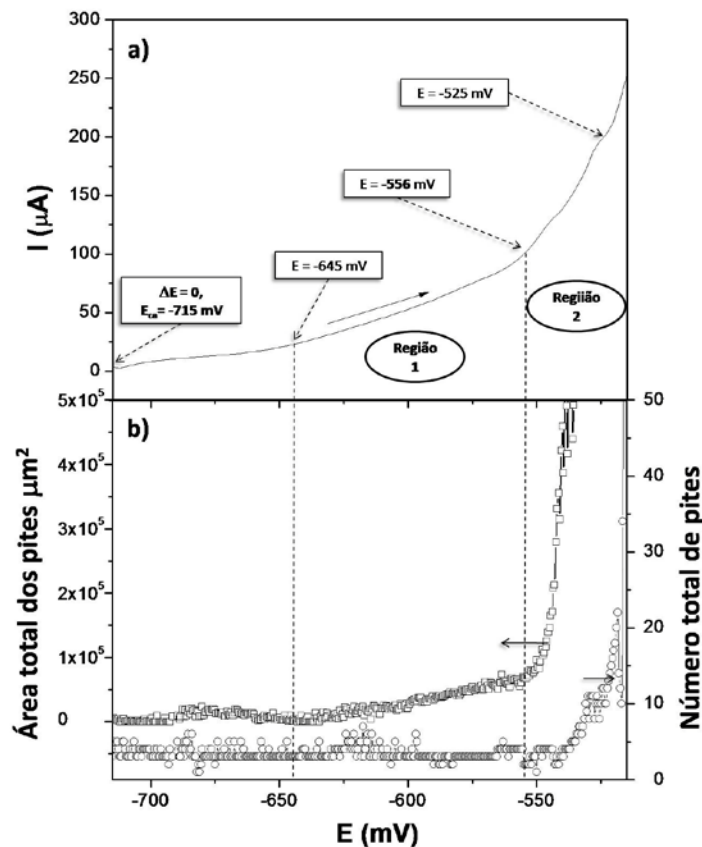


Figura 6 - Comportamento da CP em solução de tampão fosfato (pH 7,9) com 1000 mg L^{-1} de HS^- (a). Área total dos pites e número de pites como função do potencial aplicado durante a polarização anódica. E vs. Ag/AgCl.

Outros experimentos foram realizados nas mesmas condições de pH anteriores com a espécie HS^- em solução na concentração de 1000 mg L^{-1} , mas agora em presença de íons cloreto, através da adição de 3,5 % m/m ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$) de NaCl ao meio. Estes resultados

experimentais estão apresentados na Tabela 1 de forma comparativa com os resultados obtidos até o momento em ausência de cloreto. Neste caso, a segunda taxa instantânea de corrosão por pites, que ocorre na região de surgimento de novos pites, é 264 vezes mais elevada do que na ausência de cloreto. Isto significa que a corrosão por pites em meios contendo íons cloreto é muito mais perigosa devido a quebra da passivação causada pela presença deste íon. A dissolução do filme de sulfeto é também suportada pelos dados de Veloz e Gonzalez (16), que propõem que os íons Cl^- são capazes de impedir a formação de filmes de sulfeto, devido à sua adsorção competitiva com os íons HS^- .

Tabela 1 - Taxa de corrosão instantânea entre as regiões 1 (onde os pites iniciam seu crescimento) e Região 2 (onde o número de pites começa a aumentar). E vs. Ag/AgCl/KCl

Soluções	Medidas			
	E_{ca}/mV	Taxa de corrosão instantânea 1 / $\mu\text{m}^2 \text{mV}^{-1}$	Taxa de corrosão instantânea 2 / $\mu\text{m}^2 \text{mV}^{-1}$	Comparação entre as velocidades ***
* HS^-	715	$7,21 \times 10^3$	248×10^3	34 x
* HS^- e ** Cl^-	631	5,48	$1,45 \times 10^3$	264 x

* 1000 mg L^{-1} de HS^- no pH 7,9.

** 3,5% m/m ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$) de NaCl.

*** Razão: taxa 2/taxa 1.

Portanto, esses valores caracterizam duas regiões distintas durante a evolução da corrosão puntiforme (2) e foram observadas em duas condições experimentais diferentes. Para caracterizar esta última observação experimental uma análise individual dos pites foi realizada no experimento apresentado anteriormente na Figura 5, e estes resultados estão alocados na Figura 7 juntamente com a CP já apresentada na Figura 6.

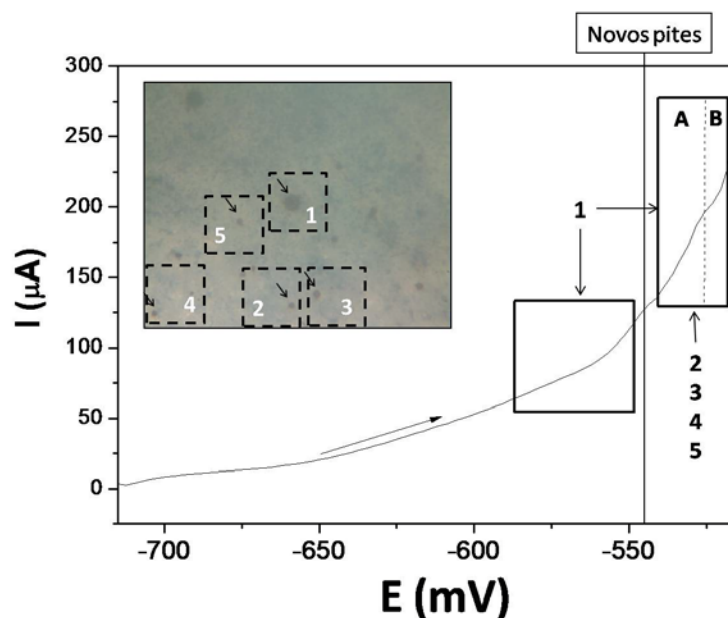


Figura 7 – CP mostrando duas regiões distintas onde o pite 1 foi analisado antes e depois de novos eventos marcados como 2, 3, 4 e 5. Micrografia mostrando os pites selecionados (insert). E vs. Ag/AgCl.

As duas regiões distintas anteriormente comentadas: "Região 1" e "Região 2" (Figura 6) foram novamente investigadas. Uma linha vertical, em $-540 \text{ mV vs. Ag/AgCl/KCl}$, mostra que após este ponto novos pites ocorrem na superfície do metal. Esta última região foi ainda subdividida em duas novas partes: "Parte A" e "Parte B", porque depois de -525 mV foi observado que o processo de corrosão puntiforme é novamente acelerado. Somente o pite 1 é observada em todas as regiões, desse modo, o efeito dos novos pites foi calculado sobre ele. Estes resultados são comparados e apresentados na Tabela 2 e graficados para uma melhor visualização na Figura 8.

Tabela 2 - Taxa individual de crescimento individual dos pites durante a CP da Figura 5 entre pites de duas regiões de crescimento. E vs. Ag/AgCl/KCl

Pites	Taxa de corrosão instantânea / $\mu\text{m}^2 \text{ mV}^{-1}$		
	Região 1	Região 2	
		A	B
Taxa	(-587 to -548 mV)	(-542 to -526 mV)	(-526 to -518 mV)
1	1,72	4,42	14,96
2	---	1,39	3,84
3	---	1,03	4,79
4	---	1,17	3,12
5	---	1,43	4,56

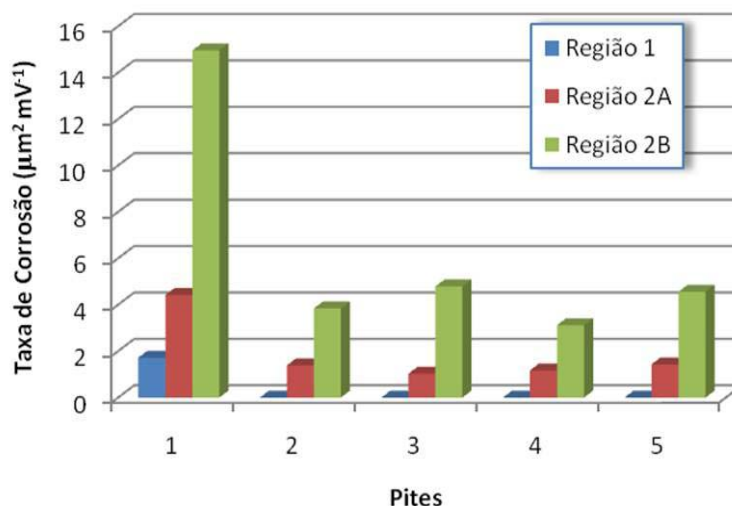


Figura 8 – Taxas de corrosão do pite 1# comparadas com os pites 2#, 3#, 4# e 5# nas três regiões analisadas. Dados da Tabela 2.

Analisando os dados da Tabela 2, na região 2, os novos pites que aparecem tem aproximadamente as mesmas velocidades de corrosão instantâneas nos dois momentos distintos observados, "A" e "B", sendo que este último tem uma maior taxa de corrosão. Comparando-se esses pites novos (pite 2, 3, 4 e 5) com o pite 1 que aparece desde o início do experimento de corrosão, isto é, desde a região 1, a influência dos novos pites é facilmente confirmada, pois ocorre um crescimento exponencial do pite que se desenvolve desde o início quando novos pites aparecem.

Por fim, foi estimado a profundidade de um pite na superfície para a condição experimental com os íons HS^- e Cl^- . Desse modo toda a corrente pode ser atribuída a dissolução do metal nos pites já que a formação dos filmes de sulfeto é extremamente reduzida nesse meio (16). Em trabalhos prévios do grupo (2), a carga normalizada para a área total observada no

microscópio foi utilizada para prever a profundidade de todos os pites durante uma filmagem *in situ*. No presente caso, a Figura 9 apresenta um cálculo para prever a evolução de apenas um pite. Considerando-se a velocidade de varredura aplicada e o incremento na área da boca do pite selecionado, foi possível estimar a quantidade de matéria perdida nesta região durante a CP com o emprego da lei de Faraday e usando-se ainda as seguintes hipóteses: i) a corrente que flui ocorre somente através dos pites com uma eficiência faradaica de 100 %, e ii) a corrente que flui através de cada pite é proporcional à área interna de dissolução. Para esta última hipótese, a geometria cônica foi escolhida para a normalização por ser a mais próxima da realidade. É importante salientar que duas inclinações podem ser observadas do gráfico da evolução da área total dos pites (Figura 6b). Portanto, é possível propor que as micrografias *in situ* são sensíveis mesmo a pequenas alterações durante a corrosão por pites sob polarização.

Os resultados são apresentados na Figura 9, onde um cálculo tridimensional mostra a evolução do ataque (Figura 9a), com base na carga normalizada para um seção da superfície (Figura 9b) e na área de um único pite observado *in situ* como mostra a imagem binarizada deste experimento (Figura 9c). O pite observado na Figura 9 teve uma profundidade máxima de 25 μm ao final da polarização.

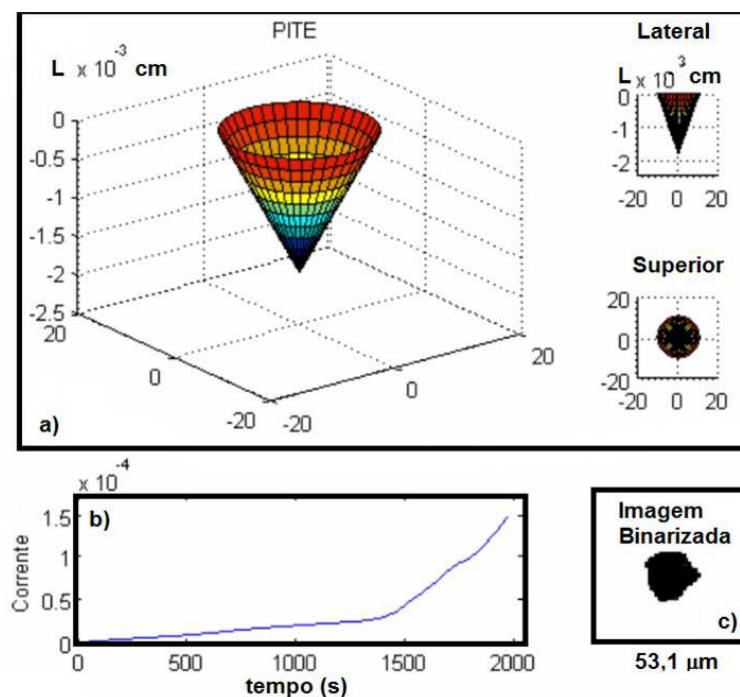


Figura 9 – Crescimento de um pite e sua profundidade utilizando o método desenvolvido neste trabalho, pressupondo sua forma cônica (a), curva de polarização (b), imagem binarizada da micrografia (c). Dados obtidos durante a filmagem *in situ* de uma CP em solução de tampão fosfato (pH 7,9) com 1000 mg L⁻¹ de HS⁻ e 3,5 % de íons Cl.

Conclusões

O método apresentado é válido para o estudo das reações de corrosão em condições de tempo real por meio de série temporal de micrografias. Os estágios iniciais da corrosão localizada, como: o tempo de indução e seu crescimento a partir das inclusões ou defeitos foram investigados. O E_{ca} sofre uma acentuada queda em direção a valores mais negativos de potencial ao mesmo tempo em que a área total dos pites começa a aumentar. Durante as CP duas regiões distintas foram observadas. A primeira envolvia as mudanças na área dos pites iniciados nas inclusões e/ou defeitos de superfície de metal. A segunda, envolvia o aparecimento de novos pites em regiões adjacentes dos pites estáveis desenvolvidos desde a medida de E_{ca} . A influência entre os pites estáveis e metaestáveis foi calculada e mostrou que ocorre um crescimento exponencial dos pites que se desenvolveram primeiro com o aparecimento dos novos pites. Finalmente, com base na carga normalizada para a área interna cônica de um pite e na lei de Faraday, foi possível calcular a variação do volume e, portanto, da profundidade de um pite durante o avanço da corrosão localizada.

Referências bibliográficas

- (1) G.S. Frankel, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2186-2198.
- (2) A.M. Zimer, E.C. Rios, L.H. Mascaro, E.C. Pereira, Electrochem. Comm. 13 (2011) 1484-1487.
- (3) A.M. Zimer, E.C. Rios, P. de Carvalho Dias Mendes, W.N. Gonçalves, O.M. Bruno, E.C. Pereira, L.H. Mascaro, Corros. Sci. 53 (2011) 3193-3201.
- (4) C.B. Frederick, E.S. Daniel, Metallography 9 (1976) 91-107.
- (5) in: ASTM E 1382-97, NTU, 1997, pp. 855-878.
- (6) Y. Li, R. Hu, J. Wang, Y. Huang, C. Lin, Electrochim. Acta 54 (2009) 7134-7140.
- (7) K.V. Rybalka, L.A. Beketaeva, V.S. Shaldaev, L.V. Kasparova, A.D. Davydov, Russ. J. Electrochem. 45 (2009) 1217-1225.
- (8) C. Punckt, M. Bölscher, H.H. Rotermund, A.S. Mikhailov, L. Organ, N. Budiansky, J.R. Scully, J.L. Hudson, Science 305 (2004) 1133-1136.
- (9) M. Pourbaix, Atlas Of Electrochemical Equilibria In Aqueous Solution, 2a Edition, NACE International, Houston, 1974.
- (10) A. Anderko, P.J. Shuler, Computers & Geosciences 23 (1997) 647-658.
- (11) M. Reuter, K.E. Heusler, Electrochim. Acta 35 (1990) 1809-1814.
- (12) E. Hansson, M. Odziemkowski, R. Gillham, Corros. Sci. 48 (2006) 3767-3783.
- (13) S. Fofano, (2000) 200.
- (14) A.D. Davydov, Russ. J. Electrochem. 44 (2007) 900-905.
- (15) P. Marcus, V. Maurice, H. Strehblow, Corros. Sci. 50 (2008) 2698-2704.
- (16) M. Veloz, I. Gonzalez, Electrochim. Acta 48 (2002) 135-144.