

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Curso de Pós-Graduação

intitulado:

*Modelagem de um Duplo Filme Crescido sobre Aço ABNT
1020 em Solução NaH_2PO_4 e Caracterizado por
Espectroscopia de Impedância de AC, sob Paralelismo da
Corrosão Sob Tensão Fraturante.*

Dissertação
Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para Obtenção do Grau de
“Mestre em Ciências”.

Marcelo Metran

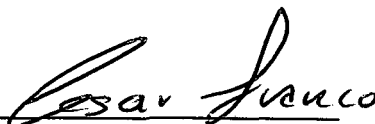
Florianópolis

Santa Catarina - Brasil

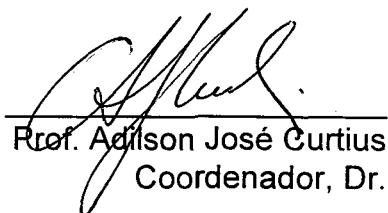
Dezembro de 1995

TERMO DE APROVAÇÃO

*Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de **Mestre em Ciências** e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.*

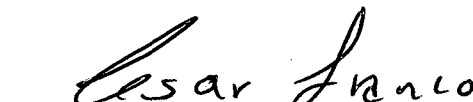
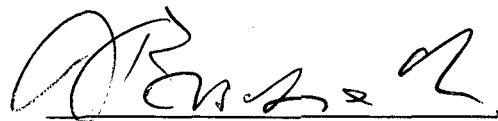
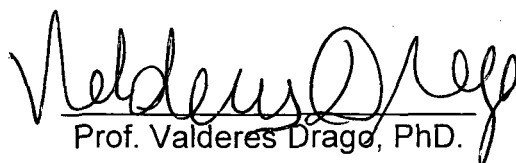


Prof. César Vitorio Franco
Orientador, PhD.



Prof. Adilson José Curtius
Coordenador, Dr.

Membros da Comissão Examinadora:


Prof. César Vitorio Franco, PhD
Prof. Augusto Buschinelli, PhD
Prof. Valderes Drago, PhD.

Florianópolis, 1º de dezembro de 1995.

A oliveira silvestre e a oliveira mansa

*E se as primícias são santas, a massa também o será;
e se a raiz é santa, os ramos também o serão.*

*E se alguns dos ramos foram cortados fora, e tu,
oliveira silvestre, foste enxertada entre eles, para te
beneficiares com eles da seiva da oliveira, não te
vanglories contra os ramos; e se te vanglorias, saibas
que não és tu que sustenta a raiz, mas a raiz sustenta a
ti.*

*Porém dirás: Foram cortados os ramos para que eu
fosse enxertada.*

*Muito bem! Eles foram cortados pela incredulidade e tu
estás firme pela fé; não ensoberbeças, mas teme, porque
se Deus não poupou os ramos naturais, nem a ti
poupará.*

*Vê então a bondade e a severidade de Deus: a
severidade para com os que caíram, e a bondade de
Deus para contigo, se perseverares na bondade; do
contrário, também tu serás cortado.*

*E eles, se não permanecerem na incredulidade, serão
enxertados, pois Deus é capaz de os enxertar
novamente.*

*Com efeito, se tu foste cortado da oliveira silvestre por
natureza e contra a natureza, foste enxertado na
oliveira mansa, com maior razão os ramos naturais
serão enxertados na oliveira a que pertencem.*

ROMANOS 11, 16-24

AGRADECIMENTOS

*Agradeço ao Pai, pela honra de nos trazer à terra,
pelas pessoas que nos circundam,
e assim, provar que podemos ser seu filho
através da luz de seu próprio Filho, Cristo de Deus,
que é a sua pista e que é a sua graça.*

SUMÁRIO

<i>Índice de Esquemas</i>	vi
<i>Índice de Figuras</i>	vii
<i>Índice de Ilustrações</i>	ix
<i>Lista de Siglas & Abreviaturas</i>	x
<i>Convenções e Equações Utilizadas</i>	xi
<i>Resumo</i>	xii
<i>Abstract</i>	xiii
CAPÍTULO I: Introdução	1
Objetivo	4
CAPÍTULO II: Estado da Arte	5
CAPÍTULO III: Parte Experimental	
3.1. Eletrodo, Eletrólito e Célula	9
3.2. Equipamentos	10
3.3. Medidas DC	
3.3.1. Voltametria Cíclica	
3.3.1.1. Voltametria Cíclica Repetitiva	11
3.3.1.2. Voltametria Hidrodinâmica	12
3.3.2. Polarização	
3.3.2.1. Polarização Potenciodinâmica	12
3.3.2.2. Polarização Potenciostática	13
3.3.3. Potencial de Circuito Aberto	13
3.4. Medidas AC	
3.4.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	14
CAPÍTULO IV: Resultados e Discussão	15
4.1. Dependência de pH na curva potencial-corrente	16
4.2. Estudos Voltamétricos	
4.2.1. Voltametria Cíclica em Eletrodo Estacionário	19
4.2.2. Voltametria Cíclica em Eletrodo Rotatório	24
4.3. Crescimento de Filmes	27
4.3.1. Anodização Potenciodinâmica	28
4.3.1.1. Estudo de Impedância Eletroquímica de AC	29
4.3.1.2. Microscopia de Varredura Eletrônica	33
4.3.1.3. Modelagem do Duplo Filme Capacitivo	36
4.3.2. Anodização Potenciostática	44
4.3.2.1. Estudo de Impedância Eletroquímica de AC	46
4.3.2.2. Microscopia de Varredura Eletrônica	47
4.3.2.3. Modelagem do Duplo Filme Capacitivo	50
4.4.3. Ausência de Polarização	52
4.3.3.1. Microscopia de Varredura Eletrônica	53
4.3.3.2. Espectroscopia Mössbauer e Raio-X	57
4.3.3.3. Impedância Eletroquímica de AC	62
4.4. Discussão das Camadas	64
CAPÍTULO V: Conclusões	68
EPÍLOGO: Apêndices	72
Referências Bibliográficas	75

Índice de Esquemas

1.	<i>Representação esquemática de (a) uma célula eletroquímica de três eletrodos e (b) circuito equivalente correspondente a célula</i>	10
2.	<i>Representação sintética de um equipamento de potencial-controlado para três eletrodos</i>	11
3.	<i>Diagrama de Argand</i>	29
4.	<i>Carga e descarga num circuito RC em função do tempo</i>	39
5.	<i>Representação esquemática das camadas sobre o substrato Fe-C no evento de (a) dissolução ativa, (b) CSTF, (c) passivação do eletrodo</i>	51
6.	<i>Reação de coordenação de moléculas $H_2PO_4^-$ em substrato de ferro</i>	67

Índice de Figuras

1.	<i>Diagrama de fase pH vs. Potencial para aço-carbono em ambiente de fosfato (Diagrama de Pourbaix)</i>	16
2.	<i>Dependência da curva E/i em função do pH da solução aerada 1M NaH₂PO₄ frente ao aço ABNT 1020 em velocidade de varredura 2mV/s a 298 K</i>	17
3.	<i>Perfil E/i para o sistema aço 1020 / NaH₂PO₄ 1 M deaerado e pH = 4,0 com sucessivas ciclizações a 50 mV/s</i>	19
4.	<i>Perfil E/i para o sistema aço 1020 / NaH₂PO₄ 1 M e pH=4,0 deaerado, após dezesseis ciclos a 50 mV/s (a partir do eletrodo eletroreduzido em -1,25V vs ECS)..</i>	21
5.	<i>Varredura limitada de - 100 mV a - 1,1 V vs ECS após sucederem 32 ciclos contínuo entre -1,1 a 1,4 V para o sistema aço 1020 / NaH₂PO₄ 1 M e pH=4,0 com solução deaerada</i>	22
6.	<i>Perfil E/i para o sistema aço eletroreduzido / NaH₂PO₄ 1 M deaerado e pH=4,0, com varredura de 100 mV/s em condições de eletrodo rotatório de 1000 a 6000 rpm registrados a temperatura 298 K</i>	24
7.	<i>Metodologia aplicada para gerar filmes anódicos sobre aço 1020 em solução 1M aerada de NaH₂PO₄ e pH=4,0 à 298 K</i>	28
8.	<i>Dispersão de impedância em 3D no espectro de 50 MHz a 5 mHz em função das componentes Real e Imaginária</i>	30
9.	<i>Dispersão no plano complexo de Nyquist para filmes anódicos crescidos potenciodinamicamente sobre aço ABNT 1020 em solução 1 M de NaH₂PO₄ e pH=4,0 em diferentes velocidades de varredura</i>	31
10.	<i>Dispersão da resistência de polarização, R_p, em função dos filmes crescidos anodicamente em diferentes velocidades de varredura para o sistema aço / fosfato</i>	32
11.	<i>Representação esquemática do Duplo Filme Capacitivo proposto sob analogia do circuito equivalente</i>	37
12a.	<i>Dispersão de Nyquist para anodização potenciodinâmica a 5mV/s (experimental), sobreposta com a simulação dada pelo circuito R(RC)(C(R(RL)(RC))) nas frequências analisadas</i>	38

12b.	<i>Desvios Reais e Imaginários associados a cada frequência do espectro experimental comparado com o modelo dado pela figura 11, a partir da simulação realizada em computador</i>	38
13.	<i>Deconvolução do espectro experimental de impedância em sub-circuitos hipotéticos</i>	41
14.	<i>Resistência de Polarização das camadas adjacentes 1 e 2, decodificada pelo circuito da figura 11, em função da velocidade de varredura</i>	42
15.	<i>Curvas potencioestáticas obtidas na formação de filmes anódico</i>	45
16.	<i>Dispersão no plano complexo de Nyquist para filmes anódicos crescidos potencioestaticamente, $E_1 = -30$ mV, $E_2 = 44$ mV, $E_3 = 180$ mV vs ECS, sobre aço ABNT 1020 em solução 1M de NaH_2PO_4 e $\text{pH}=4,0$</i>	46
17a.	<i>Análise Elementar de Difratometria através de micro-sonda para Fe-O-P com feixe eletrônico estacionado no poro do filme</i>	49
17b.	<i>Análise Elementar de Difratometria através de micro-sonda para Fe-O-P com feixe eletrônico estacionado na trinca do filme</i>	49
18.	<i>Componentes reativa dos filmes adjacentes, R_1 e R_2, dado pela figura 11, em função do potencial de anodização</i>	50
19a.	<i>Espectro Mössbauer da camada externa obtida por raspagem do filme formado após 48 hs em ambiente fosfatizante 1 M e $\text{pH}=4,0$ a 298K</i>	58
19b.	<i>Espectro Mössbauer da camada interna obtida por raspagem do filme formado após 48 hs em ambiente fosfatizante 1 M e $\text{pH}=4,0$ a 298K</i>	58
20.	<i>Difratograma de raio-X para amostra de aço ABNT 1020 após 48 hs de imersão em solução fosfatizante de $\text{pH}=4,0$ em E_{corr}</i>	60
21.	<i>Dispersão no plano complexo de Nyquist para filmes crescidos em solução 1M de NaH_2PO_4 no potencial de corrosão, E_{corr}, durante $2,0 \times 10^3$ s, em regiões específicas como: Metal Base (MB), Zona Afetada Termicamente (ZAT) e região de Solda (SLD)</i>	62
22.	<i>Resistência de Polarização total e parcial para as camadas adjacentes 1 e 2 crescidas sobre a região da Solda / ZAT / Metal Base em solução 1 M de fosfato $\text{pH}=4,0$ a 298K</i>	63

Índice de Ilustrações

I.	<i>SEM sobre a superfície anodizada a 1mV/s em solução NaH₂PO₄ 1M e pH=4,0. Ampliação de 2487x . Observado depósitos na forma de novelos</i>	33
II.	<i>Idem a ilustração anterior (ampliação de 617x)</i>	33
III.	<i>SEM sobre a superfície anodizada potenciodinamicamente a 5mV/s em solução NaH₂PO₄ 1M e pH=4,0 sob ampliação de 616x</i>	34
IV.	<i>SEM sobre a superfície anodizada potenciodinamicamente a 10 mV/s em solução NaH₂PO₄ 1M e pH=4,0 sob ampliação de 614x</i>	34
V.	<i>Filme crescido anodicamente em E₁ (-30 mV vs ECS), durante 2,0 x 10³ s. Ampliação de 1187x</i>	47
VI.	<i>Filme crescido anodicamente em E₂ (44 mV vs ECS), durante 2,0 x 10³ s. Ampliação de 1068x</i>	47
VII.	<i>Filme crescido anodicamente em E₃ (180 mV vs ECS), durante 2,0 x 10³ s. Ampliação de 718x</i>	48
VIII.	<i>Filme crescido sobre aço ABNT 1020 na condição de soldado frente a solução fosfatizante 1M e pH=4,0 sob ampliação de 36x. Da esquerda para a direita: Cordão de Solda / ZAT / Metal Base</i>	53
IX.	<i>Produto de corrosão sobre a região da solda (ampliação de 582x), formado em condições de ataque eletrolítico de NaH₂PO₄ 1M e pH=4,0 em circuito aberto.</i>	53
X.	<i>Produto de corrosão sobre a ZAT (ampliação de 582x), formado em condições de ataque eletrolítico de NaH₂PO₄ 1M e pH=4,0 em circuito aberto</i>	54
XI.	<i>Produto de corrosão sobre o metal base (ampliação de 582x), formado em condições de ataque eletrolítico de NaH₂PO₄ 1M e pH=4,0 em circuito aberto.</i>	54
XII.	<i>Ruptura no filme detectada sobre a ZAT sob ampliação de 2300x</i>	56
XIII.	<i>Duplo Filme Capacitivo evidenciado após 48hs em E_{corr}, frente a solução NaH₂PO₄ 1M e pH=4,0. Corte transversal ao cordão de solda sob ampliação de 884x</i>	56
XIV.	<i>Superfície do eletrodo após remoção dos filmes em ultrassom e banho de ácido oxálico sob ampliação de 640x</i>	57

Lista de Siglas & Abreviaturas

τ	-constante de tempo
θ	-ângulo de fase
A	-contra-eletrodo (eletrodo auxiliar)
C1	-capacitor da camada 1 (adjacente ao eletrólito)
C2	-capacitor da camada 2 (adjacente ao substrato)
C_{DC}	-capacitor da Dupla Camada elétrica
CEF	-constante elementar de fase
CSTF	-Corrosão Sob Tensão Fraturante
d_{filme}	-distância entre dois planos cristalográficos do filme
E	-potencial (referenciado ao ECS)
E_{corr}	-potencial de corrosão (potencial de equilíbrio)
ECS	-eletrodo de Calomelano saturado
E_{MB}	-potencial de corrosão na região do metal base
E_{pass}	- potencial de passivação
E_{ref}	-potencial de referência
E_{rup}	-potencial de ruptura do filme passivante
E_{SLD}	-potencial de corrosão da solda
E_{ZAT}	-potencial de corrosão na região da ZAT
i	-densidade de corrente
i_x^a	-corrente anódica referente ao processo "x"
i_y^c	-corrente catódica referente ao processo "y"
Int.Rel.	-intensidade relativa
L_{ads}	-indutor de adsorção
MB	-metal base
Q	-constante independente da frequência
R	-eletrodo de referência
R_{Ω}	- resistância de queda ôhmica
R1	-resistência da camada 1 (adjacente ao eletrólito)
R2	-resistência da camada 2 (adjacente ao substrato)
R_{ads}	-resistência de adsorção
R_C	- resistância do contra-eletrodo
R_{Luggin}	-resistência do capilar de Luggin
R_{TC}	-resistência de Transferência de Carga
SEM	-microscopia de varredura eletrônica
SLD	-material de solda
V_C	-potencial do capacitor
V_R	-potencial do resistor
W	-eletrodo de trabalho
Z	-impedância
Z'	-impedância da componente real
Z''	-impedância da componente imaginária
Z_A	-impedância do contra-eletrodo
ZAT	-zona afetada termicamente
Z_C	-impedância do componente capacitivo
Z_L	-impedância do componente indutivo
Z_R	-impedância do componente resistivo
Z_W	-impedância do eletrodo de trabalho

Convenções e Equações Utilizadas

corrente catódica: $i < 0$

corrente anódica: $i > 0$

varredura catódica: sentido negativo

varredura anódica: sentido positivo

potencial catódico: $E < 0$

potencial anódico: $E > 0$

potencial de histerese: $|E_{pass} - E_{rup}|$

potencial mais nobre: potencial mais positivo

potencial menos nobre: potencial mais negativo

solução aerada: solução em equilíbrio com a pressão atmosférica

solução deaerada: solução em atmosfera de argônio

$pH = -\log[H_3O^+]$

$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ (equação de Bragg)

$\theta = \text{tg}^{-1} (|Z'| / |Z''|)$

$|Z''| = |Z_L| - |Z_C|$

$|Z'| = |Z_R|$

$|Z|^2 = |Z'|^2 + |Z''|^2$

$\tau = R \cdot C$ (constante de tempo de um capacitor)

$\tau = L / R$ (constante de tempo de um indutor)

$Z_{CEF} = Q (1 - \omega)^{-n}$

$V_C = E (1 - e^{-t/RC})$

RESUMO

Estudos eletroquímicos para a interface aço 1020 / solução fosfatizante foi caracterizado por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. O filme formado sobre o eletrodo foi caracterizado tipo dissolução / precipitação / passivação. Um duplo filme capacitivo tem sido proposto, e modelagem do circuito equivalente através de simulação por computador mostrou desvios reais e imaginários menores de 3%. Investigação na vizinhança da solda através de Microscopia Eletrônica de Varredura, mostrou rupturas no filme passivante, onde alto teor de fósforo sem estequiometria com os fosfatos tem sido presenciado. Após os ensaios eletroquímicos, além da corrosão geral, constatou-se fissuras distribuídas aleatoriamente sobre o eletrodo. Acredita-se que a tração mecânica orientariam essas fissuras proporcionando efeito sinérgico de corrosão associado a tensão, o que conduziria a fratura do material.

Produtos de corrosão foram caracterizados por Difração de raio-X e Espectroscopia Mössbauer, onde a presença de vivianita tem sido destacada nesses filmes formados.

ABSTRACT

Electrochemical studies on the interface of steel ABNT 1020 / phosphate solution, have been characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy. The formed film over the electrode was growth by following a mechanistic path of dissolution/precipitation/passivation. A double capacitive film model have been proposed, and the modeling of the equivalent circuit for the film was obtained from computer simulation and show a real and a imaginary deviations with less than 3% of error. Scanning Electronic Microscopy studies performed at a region close to the welding region show break down of the passive film. In this region the phosphorus contend is high and lacks stequiometric with the phosphates. The SEM post test examination show cracks distributed along the electrode surface. The presence of vivianite was found by X-ray diffatrometry and Mössbauer Spectroscopy on the formed film.

Capítulo I.

INTRODUÇÃO

Experiências diárias de corrosão, principalmente do tipo metálica, são assistidas por nós, e infortuitamente compiladas como mais um exemplo de corrosão. Há uma imensa variedade de condições em que esses processos estão envolvidos e das mais diversas formas que podem aparecer¹, simplesmente combinando um material específico com determinado ambiente.

Corrosão metálica basicamente é a transformação do metal envolvido, para níveis mais oxidativos, corroborando na formação de outros compostos mais estáveis. Esses processos, em sua plenitude desenfreada, procedem espontaneamente, causando indesejável destruição do metal. Com efeito, o ferro, por sua abundância na Crosta Terrestre, possui relevância e compatibilidade na construção civil, metalurgia industrial e muitos outros segmentos. Porém alguns empecilhos associam-se a ele, como salienta Vernon : " Não é surpresa, contudo, que estruturas de ferro e aço expostas às forças naturais tendem reverter-se para compostos a partir do qual o metal foi extraído ". Esta questão torna-se extremamente notável, tão somente devido a oxidação de metais essenciais a produtos de baixo valor comercial, mas devido, sobremaneira envolver elevado custo em métodos de proteção à corrosão².

Com o intuito de minimizar, ou mesmo estancar o processo de oxidação metálica, a concentração de conhecimento e interpretação do fenômeno de corrosão fundamental, juntamente com as condições que descrevem o sistema, devem ser prescritos. Nesse sentido, incluem mecanismos das mais diversas ordens, dentre eles provavelmente a Transferência Eletrônica possui papel de destaque, muito bem ostentada por Marcus³, além de associarem condições termodinâmicas, Leis cinéticas, e também muitas variáveis envolvidas no sistema.

O princípio dos trabalhos de proteção a corrosão, invariavelmente, envolve a separação do metal ao ambiente corrosivo.

Inibidores de corrosão podem ser considerados de agir nesse sentido, como por exemplo, eletrólitos suficientemente alcalinos, silicatos, cromatos e fosfatos que fortificam a resistência do filme de óxido sobre o aço ou ferro. Nesse sentido, almeja-se uma separação mais perfeita do metal reativo do meio.

Outra metodologia seria construir uma barreira que recubra o metal por intermédio de um revestimento de determinado material que resista ao ambiente agressivo. Aplicações poliméricas de vernizes e tintas são exemplos bastante corriqueiros. Recobrimentos eletrolíticos por meio de outros metais potencialmente mais nobres, como estanho e cromo⁴⁻⁶, também são exemplos típicos desses revestimentos, como as folhas de flandres, encontradas nos "enlatados", muito bem utilizadas pelas indústrias alimentícias.

Outra forma de proteção e que tem mostrado eficácia ao combate à corrosão, são os recobrimentos por filmes constituídos de produtos insolúveis do próprio metal, formados adjacentes a superfície. Estes são incluídos como potentes inibidores anódicos de corrosão, aos quais afetam diretamente a cinética da reação anódica, de forma a diminuir a velocidade da mesma. Outro emprego desses sais de fosfato reside no acondicionamento de águas em caldeiras como agente precipitante de cálcio e magnésio, a fim de evitar incrustações nas juntas de solda⁷. Os processos de fosfatização também são usados como "base" no pré-tratamento de superfícies metálicas para posterior aplicação de pinturas.

Se por um lado os sais fosfatizantes de sódio são extensamente usados como potentes inibidores em sistemas aquosos, por outro lado consequências catastróficas de fraturas metálicas são presenciadas. Indubitavelmente, trincas do submundo microscópico desenrolam inicialmente com velocidades morosas, obedecendo uma orientação favorável de propagação. No decorrer do tempo, estas se associam a outras trincas e a velocidade de propagação aumenta progressivamente até ocorrer fratura do material. Essas indesejáveis fraturas aparecem em sistemas que suportam carga, como na maioria de caldeiras, máquinas-a-vapor, nas refinarias de petróleo, e componentes de reatores nucleares também, estão sujeitos a operações periódicas de cargas⁸. Sob muitas outras circunstâncias que envolvem tensão mecânica associada à corrosão localizada, principalmente em regiões microestruturais

específicas do metal influenciadas pelo processo de soldagem, surge o fenômeno sinérgico de Corrosão Sob Tensão Fraturante (CSTF)⁹⁻¹².

A susceptibilidade dos metais e ligas à corrosão sob tensão, pode ser determinada por expor ambas as amostras, tencionadas ou não, em condições corrosivas, seguidas pelo exame na superfície de fratura da amostra, com ajuda de microscópios ópticos ou de varredura eletrônica. Neste trabalho, optou-se por ensaiar corpos-de-prova na ausência de tensão mecânica, tendo como objetivo a exploração dos filmes passivantes formados sobre a superfície do eletrodo, além do que, também não foram constatadas diferenças significativas nas curvas de potencial-corrente, para as situações de corpos-de-prova tensionados¹³ e não tensionados. Além do suporte visual, os filmes que crescem sobre o eletrodo serão estudados sob a técnica da espectroscopia de impedância eletroquímica de corrente alternada, comparando-a com polarizações de corrente contínua. Acompanhamento por análise elementar e suporte através de radiações de Mössbauer e de Raio-X, também ajudarão a elucidar os possíveis filmes passivantes.

De forma geral, a CSTF é observada na combinação do ambiente e da liga metálica, que resulta na formação de um filme sobre a superfície metálica. Muitas vezes essa camada passivante protege o material da corrosão uniforme ou geral. As ligas de ferro em solução fosfatizante abrangem um campo de investigação de interesse comercial com o intuito de predizer o desempenho da CSTF, investigar novos mecanismos de corrosão sob tensão, além de poder avaliar a efetividade dos tratamentos térmicos dadas as ligas de ferro, onde estas podem apresentar-se em várias formas alotrópicas, dependendo da temperatura de formação.

Com efeito, os corpos de prova ensaiados constituem do aço ABNT 1020, de composição química na faixa de (0,18 a 0,23)% C, (0,30 a 0,60)% Mn, 0,04% P_{max}, e 0,050% S_{max} comumente utilizado pelas indústrias. O ambiente eletrolítico empregado nos ensaios, corresponde a solução fosfatizante de NaH₂PO₄ 1M e pH = 4,0 (exceto no estudo de pH onde houve necessidade de trabalhar em outras faixas, mediante adição de NaOH). Inclusive esse meio fosfatizante foi solicitado pela Petrobrás para prosseguir ensaios eletroquímicos em corpos-de-prova fornecidos pela mesma.

OBJETIVO

Investigação das propriedades eletrônicas dos possíveis filmes passivantes formados sobre o eletrodo em solução fosfatizante, por meio da espectroscopia de impedância de AC, e correlação com a CSTF são alvos de nossos estudos, uma vez que o mecanismo de propagação de trincas é algo obscuro e incerto como documentado na própria literatura¹. Porém o envolvimento do filme no desenrolar desse mecanismo torna-se imprescindível, onde rupturas do filme protetor em regiões específicas, expõe localidades pontuais da liga metálica ao ambiente corrosivo, na qual as trincas se desenvolvem incansavelmente.

Além disso, o trabalho poderia ser enquadrado tanto numa perspectiva que vise o aprofundamento de um tema tão discutido como o da Corrosão Sob Tensão Fraturante, como também, na possibilidade de crescer filmes com propriedades eletrônicas desejadas, modelando-as por meio de esforços potenciométricos de polarizações. Dessa forma, novos empregos poderiam ser conseguidos usando os sais de fosfato, aumentando ainda mais a versatilidade de uso desses sais.

Capítulo II.

ESTADO DA ARTE

Em março 1991 foi solicitado por RLAM / Petrobrás ensaios para determinar susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão Fraturante por fosfato de juntas soldadas em tubos API 5L Gr B com eletrodo revestido (E 7018). No decorrer do 19º Seminário de Inspeção de Equipamentos IBP foi apresentado pelo LABSOLDA/UFSC¹⁴, o tipo de fratura, microestrutura dos depósitos e níveis de tensão residual na junta de componentes fraturados em serviço dessa mesma refinaria. Estes resultados associam a propagação das trincas por regiões microestruturais do local por onde atravessam as mesmas.

Corrosão Sob Tensão Fraturante é um processo complexo de deterioração de materiais sob ação combinada de processos químicos ou eletroquímicos e tensão de tração estática. O projeto de um estudo de corrosão sob tensão depende do tipo das informações procuradas, do tempo e dos recursos disponíveis.

A propagação de trincas pode ser inibida pela aplicação de proteção catódica¹⁵, após criterioso estudo na interface. Observou-se que a remoção dessa proteção, as trincas continuam a se propagar, caracterizando um processo eletroquímico. A propagação da trinca resulta de reações

muito localizadas no vértice da própria trinca. Vários passos podem tornar-se determinante na velocidade de evolução da trinca:

- Transporte de massa ao longo da trinca até a ponta da mesma;
- Reações na solução nas proximidades da trinca;
- Adsorção superficial na ponta da trinca ou perto dela;
- Fenômeno de difusão superficial;
- Reações de superfície;
- Absorção pelo seio da solução;
- Difusão do corpo da solução para zona deformada, frente ao avanço da trinca;
- Reações químicas no seio da solução;
- Velocidades de ruptura de ligações interatômicas, etc;

Podemos ainda enumerar uma lista de parâmetros moduláveis que podem modificar as etapas determinantes na velocidade de propagação de trincas. Tais parâmetros como: temperatura; pressão; espécies do soluto; concentração e atividade do soluto; pH; viscosidade da solução; agitação; e fundamentalmente, potencial eletroquímico, o qual será dado maior ênfase nesse trabalho.

A propagação de trincas observada é o resultado da combinação e interação sinérgica de tensão mecânica e reação de corrosão. Níveis de tensão trativa residual devido ao ciclo térmico de soldagem também podem levar a CSTF. A velocidade de propagação da trinca é independente da tensão mecânica aplicada, embora a presença desta se faz necessária durante esse processo. A seqüência de eventos envolvidos no processo de CSTF geralmente é dividido em três estágios:

- Estágio 1 ou início da trinca;
- Estágio 2 ou estado-estacionário de propagação da trinca;
- Estágio 3 ou fratura mecânica.

Durante o estágio 1, vários eventos de controle precedem a nucleação de microtrincas, onde condições iniciais são responsáveis nesse estágio. A velocidade de propagação da trinca aumenta até manter velocidades constantes onde tem início o estágio 2. O avanço da trinca mantém-se dinamicamente sustentado pelos eventos reacionais do material com o ambiente corrosivo. Até finalmente, no estágio 3, ocorrer fratura do material devido a força de tração exceder a força de escoamento por área do material.

Há muitos métodos de aplicar tensão nas amostras, que podem ser agrupados como:

1. ensaios de deformação total constante (material tubular pode ser testado na forma de "C ou O-rings");
2. ensaios de carga constante (mais comum é aplicação de "peso-morto", onde a carga é uniaxial);
3. ensaios de taxa de deformação constante.

Em geral a CSTF é observada em combinação de liga/ambiente que resulta na formação de um filme sobre a superfície metálica.

A ruptura dos filmes que se formam sobre o eletrodo possui etapa determinante no mecanismo de propagação da trinca. Dois pensamentos distintos divergem sobre esta questão: no primeiro caso, a fragilidade do filme formado sobre o substrato, fratura sobre aplicação de tensão. Então a fratura do filme expõe novamente o metal, o qual reage rapidamente com o ambiente para reconstituir a superfície do filme, assim a propagação da trinca se mantém sustentada pelo processo alternado de quebra e reconstituição do filme protetor; no segundo postulado, assume-se que a ação da tensão "abre" a trinca e como consequência, rompe-se o filme protetor superficial. Nesse caso, deformações plásticas localizadas seriam responsáveis pelo transporte de espécies através

do filme e a continuidade da propagação da trinca se otimiza devido a velocidade de ruptura do filme ser maior do que a velocidade de repassivação.

Frequentemente, filmes passivantes sobre ferro têm sido descritos de diferentes formas: por exemplo Boris D. Cahan¹⁶, pressupõe um modelo "químico-condutor" ; porém os modelos mais usuais são em termos de "sandwich" : ferro na presença de ambiente corrosivo, compõe-se por uma camada interna de Fe_3O_4 e outra camada externa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ os quais atribuem propriedades semicondutoras¹⁷. Filmes crescidos anodicamente sobre chumbo em meio H_2SO_4 bem caracterizados em literatura, também compreendem duas fases estratificadas: uma interna de óxido chumbo tetragonal; e outra mais externa de sulfato de chumbo, como idealiza Parkins¹⁸, mostrando interconversão entre essas camadas de acordo com o potencial aplicado. Flis^{12c} estudando o sistema ferro-carbono em ambiente de fosfato, sugere que uma camada de sal (fosfato) se forma sobre uma camada de óxido ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) durante o processo de dissolução ativa do metal. Esta camada pode eventualmente ir desaparecendo, na medida que surge uma terceira camada de Fe_3O_4 e/ou $\gamma\text{-FeOOH}$, durante o processo de passivação do eletrodo. Esse modelo proposto ajuda explicar o efeito do carbono presente na liga em termos de deterioração do filme passivante. Em verdade, os processos de corrosão sob tensão ainda não apresentam soluções satisfatórias, que possam estancá-los. Os processos físicos envolvidos no crescimento de trincas têm recebido mais contribuições e são melhores compreendidos que os processos responsáveis para inicialização da trinca. CSTF ocorre quando certas condições críticas são encontradas. Estas condições incluem fatores eletroquímicos, mecânicos e metalúrgicos que existem simultaneamente e que nos levam em busca da CSTF.

Capítulo III.

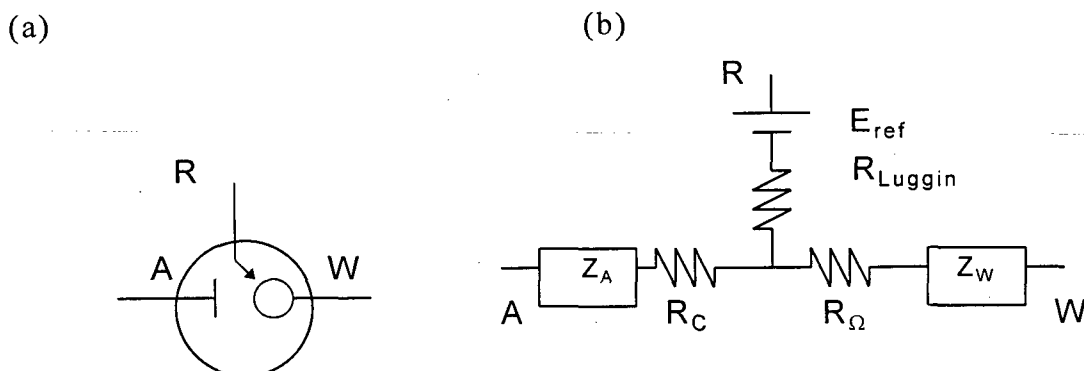
PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Eletrodo, Eletrólito e Célula

Eletrodos de aço ABNT 1020 foram confeccionados embutidos em material teflon, onde manteve-se a área exposta de 100mm^2 . A superfície do eletrodo foi lixada com lixas de até 1000 grades e posteriormente polida com alumina $0,25\ \mu\text{m}$, mantendo-se um único plano visual. Em seguida os eletrodos foram lavados com água tridestilada e acetona e, posteriormente, armazenados em dessecador. A solução eletrolítica (solução mãe) de 1 molar foi preparada a partir do reagente fosfato de sódio monobásico monohidratado de grau analítico, e água tridestilada e microfiltrada (Milipore). O pH da solução foi ajustado em 4,0; 5,0; 5,8 por adição de NaOH na solução mãe.

Um sistema padrão de compartimento para três eletrodos tem sido usado como célula eletroquímica, com dispositivo optativo para fluxo de gás. O corpo de prova, o qual está submetido aos esforços eletroquímicos, está na condição de Eletrodo de Trabalho, W; um triplo fio de platina (99,9%) foi usado como Contra-Eletrodo, A; Todos os potenciais aplicados e medidos são referenciados ao Eletrodo de Calomelano Saturado, ECS, munido de capilar de Luggin e sistema eletrônico de interrupção de corrente para minimizar o efeito de queda ôhmica. Os experimentos foram realizados á temperatura ambiente de 298 K.

ESQUEMA 1. Representação esquemática de (a) uma célula eletroquímica de três eletrodos e (b) circuito equivalente correspondente a célula:

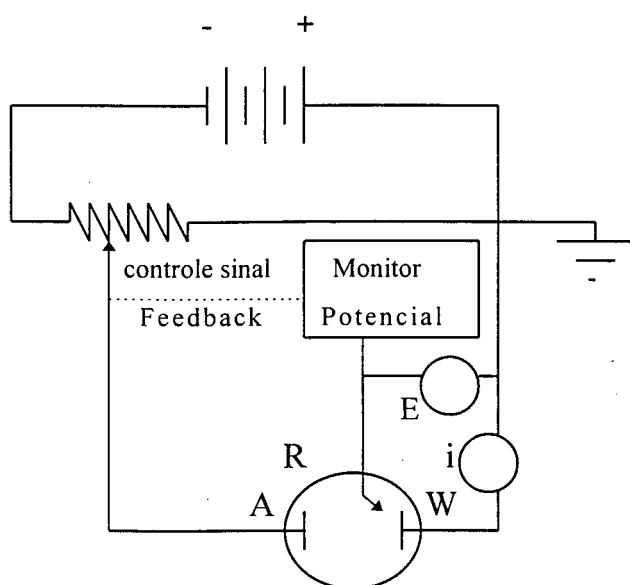


onde: A = eletrodo auxiliar e sua impedância Z_A ; W = eletrodo de trabalho e sua impedância Z_W ; R = eletrodo de referência e seu E_{ref} = potencial de referência; R_{Luggin} = resistência do capilar de Luggin; R_C = resistência do contra-eleto; R_Ω = resistência ôhmica da solução.

3.2. Equipamentos

Experimentos DC e AC foram realizados utilizando Potenciostato/Galvanostato modelo 273A-EG&G Princeton Applied Research, analisador de resposta de alta frequência Schiumberger modelo 1255 HF, amplificador Lock-in modelo 5210 EG&G Princeton Applied Research, todos interfaciados com GPIB (IEEE-488). A dispersão de Impedância foi aqisitada via "software" de impedância eletroquímica modelo 378 - 388 EG&G PAR e o tratamento dos dados, modelagem, e simulação de circuitos equivalentes foram executados no Equivalent Circuit, Universiteit Twente.

ESQUEMA 2. Representação sintética de um equipamento de potencial-controlado para três eletrodos:



onde: A = eletrodo auxiliar; R = eletrodo de referência; W = eletrodo de trabalho; E = potencial aplicado; i = corrente medida.

3.3. Medidas DC

3.3.1. Voltametria Cíclica

3.3.1.1. Voltametria Cíclica Repetitiva

Os eventos de interface metal/solvente foram estudados através de técnicas voltamétricas em eletrodo estacionário. De início, os corpos de prova foram previamente eletroreduzidos em potencial de -1,25 V vs ECS durante três minutos. A célula foi mantida deaerada por fluxo de argônio e, então, sucedeu-se a varredura triangular de potencial com dependência da velocidade de varredura.

3.3.1.2. Voltametria Hidrodinâmica

Os ensaios de voltametria hidrodinâmica foram realizados sob o mesmo procedimento descrito acima para eletrodo estacionário, assumindo-se apenas a condição de eletrodo de disco rotatório, onde o corpo-de-prova submete-se a movimentos circulares sobre um eixo de revolução. As dimensões da célula foram maiores para evitar turbulência da solução. Rotações de 500, 1000, 2000, 4000 e 6000 por minuto foram usadas nestes ensaios.

3.3.2. Polarizações

3.3.2.1. Polarização Potenciodinâmica

Filmes anódicos foram crescidos em ambientação dinâmica no qual o eletrodo aço ABNT 1020 foi submetido em solução de NaH_2PO_4 1M e pH 4,0. O eletrodo de trabalho permaneceu em circuito aberto durante 600 s iniciais em condições de atmosfera aerada ($E_{\text{corr}} = -680$ mV). Em seguida, cada eletrodo foi submetido a uma polarização potenciodinâmica com velocidades de varredura que variam de 1 a 20 mV/s, a partir do E_{corr} com destino ao potencial limítrofe de 180 mV. Atingido esse patamar, o potencial do eletrodo permanece nessa condição estacionária, de modo que a duração do experimento perfaça 2×10^3 s desde o início da polarização.

3.3.2.2. Polarização Potenciostática

Essa técnica foi usada para crescer filmes anódicos na condição de estado-estacionário sobre aço ABNT 1020 em solução de NaH_2PO_4 1M e $\text{pH} = 4,0$. Inicialmente o eletrodo de trabalho permaneceu em circuito aberto, durante 600 s, em equilíbrio com a atmosfera ambiente ($E_{\text{corr}} = -680$ mV).

Os filmes de interesse são crescidos quando polarizados potenciostaticamente em potenciais definidos como $E_1 = -30$ mV (transição ativo-passivo); $E_2 = 44$ mV (susceptibilidade à CSTF); $E_3 = 180$ mV (potencial de passivação) durante 2×10^3 s para cada amostra.

3.3.3. Polarização em Circuito Aberto

Os filmes são crescidos em condição de circuito aberto durante 48 horas, sem nenhuma perturbação externa aplicada. A solução fosfatizante, NaH_2PO_4 , foi mantida aerada e de $\text{pH} = 4,0$. Esses corpos de prova foram posteriormente ensaiados metalograficamente por embutimento em Baquelita e corte transversal a região da solda, para então, suceder a inspeção.

Nas análises de impedância eletroquímica os filmes foram gerados em circuito aberto por um período de 2×10^3 s.

3.4. Medidas AC

3.4.1. Espectroscopia de Impedância eletroquímica AC

Investigação em situ dos filmes crescidos anodicamente foi avaliado espectroscopicamente por medidas de impedância de corrente alternada. As dispersões de impedância foram obtidas para os filmes formados logo após a estabilização do potencial de corrosão em atmosfera inerte.

A impedância do eletrodo foi medida por aplicação de uma perturbação senoidal de 10 mV de amplitude. A dispersão analisada na faixa de frequência de 5 mHz a 50 KHz, consiste de 36 a 56 pontos coletados para cada filme formado.

Capítulo IV.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Corrosão Sob Tensão Fraturante, CSTF, tem sido simulada em laboratório⁸ e o processo de propagação de trincas é eletroquimicamente acelerado por submeter corpos de prova em potenciais definidos¹¹. Nesses casos, o monitoramento da corrente que atravessa a superfície do eletrodo é quase sempre indicado por flutuações da mesma^{12c}. Variavelmente tais regimes ou intervalos de potenciais de instabilidade são descritos das mais diferentes formas possíveis como documentado abaixo. Formas de caracterizar esses regimes muitas vezes levam em conta princípios termodinâmicos dos produtos de corrosão, cinética de dissolução do material, além do rastreamento de corrente através do potencial aplicado e/ou vice-versa.

Parkins¹³, por exemplo, conduzido por observações cinéticas propõe, que o domínio de propagação de trincas é razoavelmente predito a partir de curvas potenciodinâmicas registradas em alta e baixa velocidade de varredura, as quais levariam aos regimes de susceptibilidade à corrosão fraturante. Ou ainda, a região compreendida logo após a transição ativo-passivo dada pela curva potenciodinâmica registrada em estado-estacionário, onde o processo de passivação começa a exceder a dissolução do metal, também tem sido objeto de estudo, caracterizada pela formação e propagação de trincas.

4.1. Dependência do pH nas curvas potenciodinâmicas em NaH_2PO_4 1M

Outra forma de caracterizar regiões de susceptibilidade à CSTF se alicerçam em princípios puramente termodinâmicos como indicado pelo Diagrama de pH vs potencial dado por Pourbaix, onde regimes de instabilidade caracterizam-se entre regiões formadas por produtos de corrosão, como registrado na figura 1. O diagrama é representado graficamente pelo domínio de estabilidade do íon metálico, óxido e outras espécies em solução. Duas regiões são distintamente caracterizadas em pH's ácido: uma, determinada por uma fase estável de fosfato; outra, fase estável de óxido.

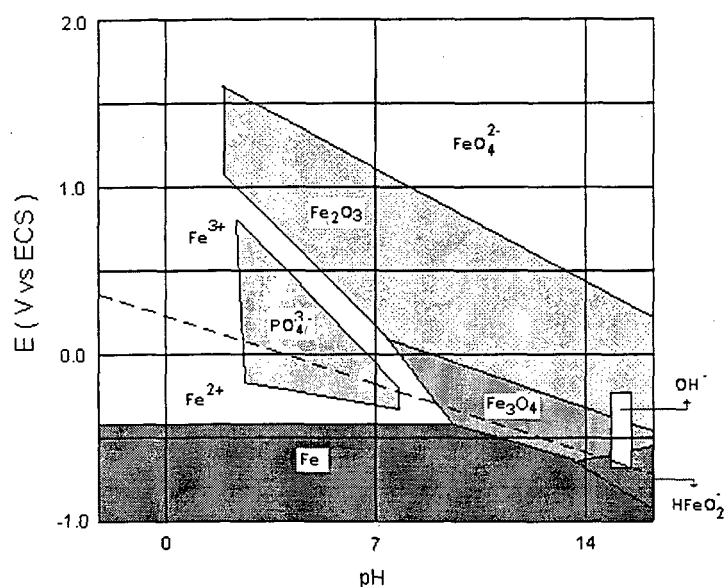


FIGURA 1. Diagrama de fase pH vs. Potencial para aço-carbono em ambiente de fosfato (Diagrama de Pourbaix)

Um regime de instabilidade, interpolado aos domínios de fosfato e óxido, é referenciado aos potenciais de susceptibilidade à CSTF. Essa região está contida no domínio da espécie Fe^{3+} hidratada.

O método de polarização cíclica, além de denunciar transiente de histerese, também tem sido usado para forçar o processo de corrosão sob tensão. Destruição do filme passivante é o resultado do envolvimento da

passivação do eletrodo na varredura anódica seguida pela varredura reversa, onde o potencial do eletrodo torna-se suficientemente redutor. Essa região que compreende biestabilidade no processo cíclico, muitas vezes, induz a propagação de trincas como perseguido por Flis.

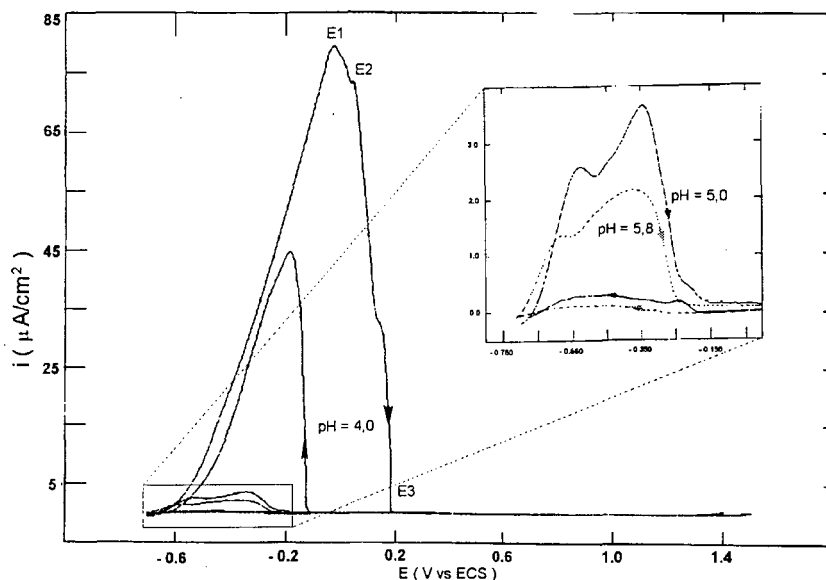


FIGURA 2. Dependência da curva E/i em função do pH da solução aerada $1\text{M NaH}_2\text{PO}_4$ frente ao aço ABNT 1020 em velocidade de varredura 2mV/s à 298 K . Para $\text{pH}=4,0$ são apresentados E1, E2, e E3 que correspondem respectivamente ao potencial ativo-passivo, potencial de susceptibilidade à CSTF e potencial de passivação. ΔE_H = faixa de histerese.

A figura 2 denuncia o transiente de histerese para o sistema aço 1020 / NaH_2PO_4 1 M, além da dependência de pH a qual está comprometida por Pourbaix. As divergências termodinâmica e cinética se evidenciam: por um lado, o processo de histerese torna-se descaracterizado para $\text{pH}'s > 4,0$; por outro lado, mudanças marcantes no perfis E / i são apresentadas. O aumento de uma unidade de pH (redução de dez vezes a concentração de H_3O^+) resulta na diminuição de 97% da dissolução total de

cargas do sistema. Esse resultado evidencia o papel marcante da espécie H_3O^+ e/ou H_2PO_4^- na reação catalítica de dissolução ativa do metal¹⁹.

Sobre outro aspecto, o aumento de pH faz com que ocorra maior competitividade de dois processos de oxidação / passivação, sendo parcialmente mascarados para $\text{pH} = 4,0$ e torna-se explícito para pH's superiores. Katrevich, Floryanovich e Kolotykin²⁰ discutem mudanças no mecanismo de dissolução do ferro em meio fosfato, tendo o $\text{pH}=4,0$ como valor crítico, acima do qual as espécies H_2PO_4^- participariam efetivamente da reação.

Outro sim, observou-se o deslocamento dos potenciais ativo / passivo para potenciais mais negativo (lado esquerdo do voltamograma) com aumento de pH, o que vem de encontro com o domínio das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} dado pela reta tracejada no Diagrama de Pourbaix, figura 1. Apesar dos filmes formados sobre a superfície do eletrodo , em pH's $> 4,0$ serem potencialmente menos nobre do que os formados em $\text{pH}=4,0$, aqueles são mais resistentes ao potencial redutor do eletrodo, tendo em vista, não haver ruptura do filme durante a varredura catódica.

4.2. Estudos Voltamétricos

4.2.1. Voltametria Cíclica em Eletrodo Estacionário

Estudos de Voltametria Cíclica têm sido propostos para elucidação e investigação de possíveis mecanismos. Observou-se um perfil eletroquímico E/i caracterizado para o sistema aquoso deaerado aço 1020 / NaH_2PO_4 1M e $\text{pH} = 4,0$. A figura 3 mostra a dependência da corrente de dissolução em função do processo de ciclização sobre o mesmo eletrodo. Fronteiras de varredura foram definidas: na parte negativa, pela descarga de hidrogênio, acompanhada pela corrente de redução em $-1,3\text{V}$; e no limite superior em $1,5\text{V}$, evolução de oxigênio tem sido presenciado como eletrólise do solvente.

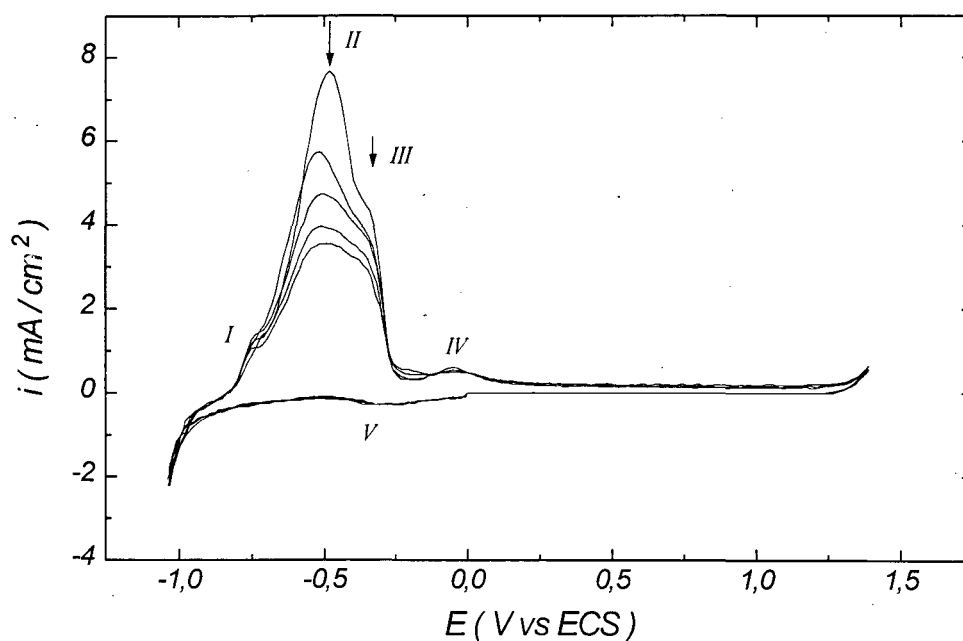


FIGURA 3. Perfil E/i para o sistema aço 1020 / NaH_2PO_4 1 M deaerado e $\text{pH} = 4,0$ com sucessivas ciclizações a 50 mV/s (inicialmente o eletrodo foi eletroreduzido em $-1,25\text{V vs ECS}$).

Dentro desta “janela” de potencial, foi induzido uma perturbação no sistema eletrolítico variando-se a energia potencial do eletrodo com velocidade de 50 mV/s. O sistema responde eletroquimicamente dado pelas saliências I e III nos potenciais de -720 e -354 mV vs ECS respectivamente; e, também as ondas II ($E_{II} = -495$ mV), IV ($E_{IV} = -30$ mV) e V ($E_V = -330$ mV), conforme indicado no voltamograma.

Vários modelos para dissolução do ferro tem sido descritos^{21,22} investigando-se pontos específicos nas curvas potenciodinâmicas elaboradas em estado-estacionário. A onda II possivelmente retrata o processo de dissolução ativa do metal ($Fe^{0/2+}$), antecedida pelo processo de adsorção dada pelo ombro em I. Com o processo contínuo de ciclização, as densidades de corrente da onda II e III reduzem sensivelmente a cada varredura principalmente o pico II em relação ao III, de acordo com as setas. A redução da onda II liga-se ao fato da diminuição da área efetiva do eletrodo, mediante a precipitação de espécies Fe^{2+} , possivelmente na forma de fosfato.

Após dezesseis ciclos de varredura contínua, outros processos anódicos e catódicos tem sido evidenciados como mostra figura 4, com o aumento dos picos IV e V. O potencial de meia onda (potencial redox) nesse evento, $E^{1/2}_{IV} = -180$ mV, aproxima muito do valor dado pelo diagrama de Pourbaix ao processo de oxi-redução: $Fe^{2+/3+}$. Ainda com respeito a esse processo nota-se a irreversibilidade tanto química ($i^a_{IV} \neq i^c_V$), quanto eletroquímica do processo redox envolvido ($|E_V - E_{IV}| > 590$ mV). Inclusive, após sucessivas ciclizações, os potenciais IV e V afastaram-se: o potencial E_{IV} deslocou para regiões mais negativa e o potencial E_V para regiões mais positiva.

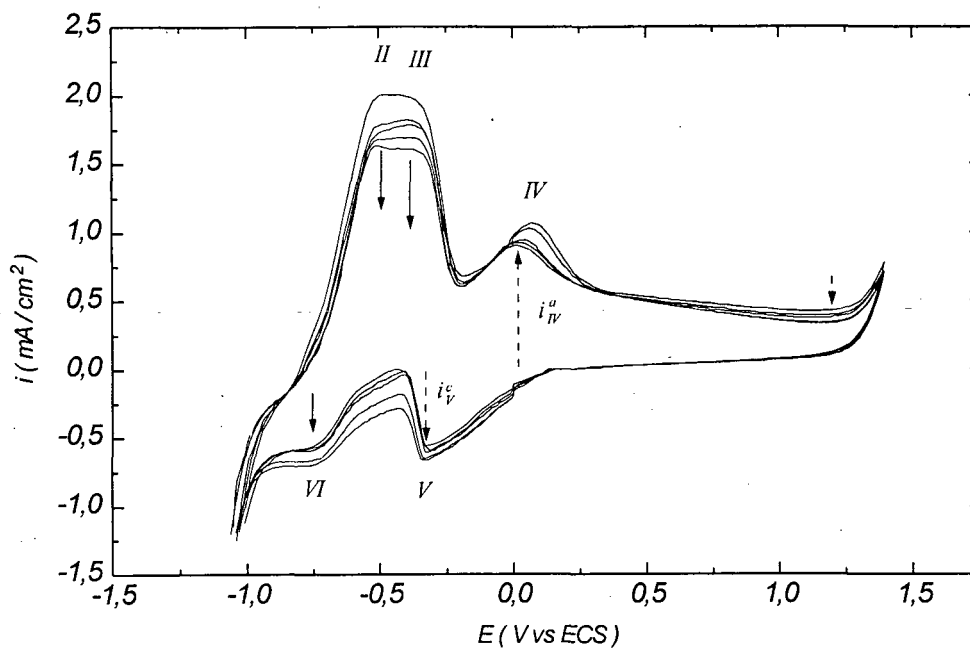


FIGURA 4. Perfil E/i para o sistema aço 1020 / NaH_2PO_4 1 M e $\text{pH}=4,0$ deaerado, após dezesseis ciclos a 50 mV/s (a partir do eletrodo eletroreduzido em -1,25V vs ECS).
 i_{IV}^a = corrente anódica referente a onda IV; i_V^c = corrente catódica referente a onda V;
 $E_{IV/V}^{1/2} = (E_V + E_{IV})/2 =$ potencial de meia onda.

Um ombro destaca-se na região catódica quando mantido o processo contínuo de ciclização, indicado por VI. Possivelmente a irreversibilidade química $\text{Fe}^{0/2+}$ (potencial redox $E_{II/VI}^{1/2} = -617$ mV) liga-se ao fato das espécies Fe^{2+} livres, rapidamente precipitam na forma de fosfato (devido a baixa solubilidade) e o eletrodo durante a varredura reversa não encontra essas espécies disponíveis para suceder a redução. Somente após vários ciclos, onde a diminuição local da concentração de fosfato resulta num excedente de espécies Fe^{2+} livres, e estas então possam suceder ao evento de redução indicado pelo aumento da onda VI.

A região compreendida entre 600 e 1200 mV do voltamograma, presenciou o "envelhecimento" do filme, durante ciclizações repetitivas,

caracterizado pela redução na densidade de corrente efetiva (seta pontilhada), porém não muito significativa.

A dependência do processo de dissolução ativa do metal está intimamente relacionada com os processos IV e V, figura 5:

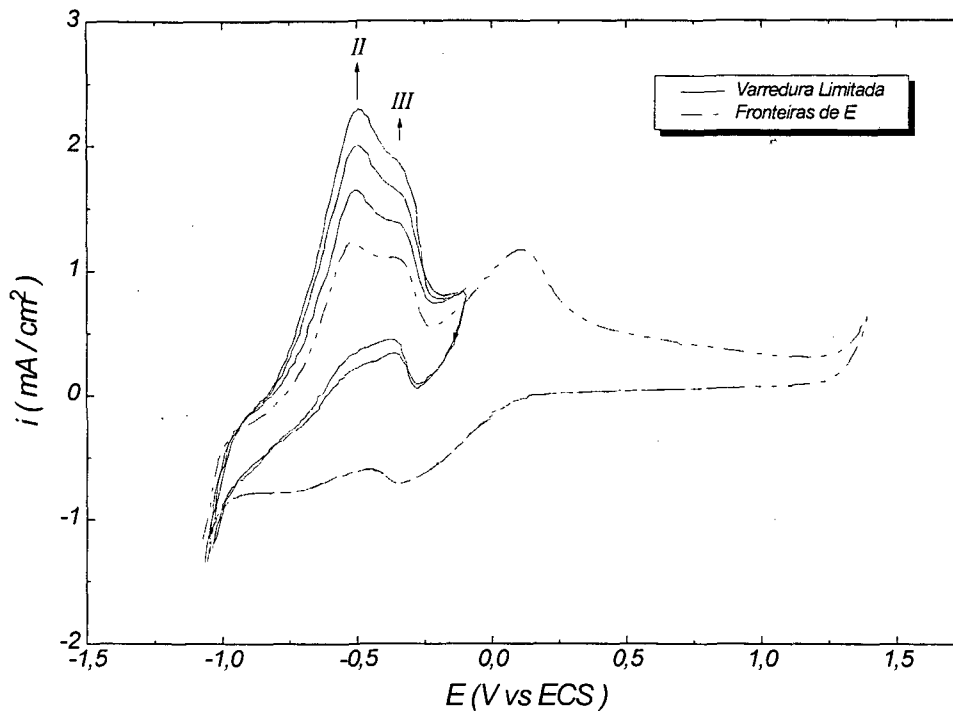


FIGURA 5. Varredura limitada de - 100 mV a - 1,1 V vs ECS após sucederem 32 ciclos contínuo entre -1,1 a 1,4 V para o sistema aço 102Q / NaH_2PO_4 1 M e $\text{pH}=4,0$ com solução deaerada. Nota-se a evolução das ondas II e III.

Ao limitar o potencial superior para regiões menos positiva, dada pelo processo redox $\text{Fe}^{2+/3+}$, notou-se a evolução da corrente do processo de dissolução $\text{Fe}^{0/2+}$ e na varredura catódica, constatou-se correntes anódicas ($i>0$), ao invés de correntes catódicas ($i<0$). Esse evento, caracterizou um regime de instabilidade levando a destruição do filme de Fe^{2+} , expondo novamente a superfície do eletrodo frente a solução eletrolítica. O transiente

de histerese também depende intimamente do evento de oxidação $\text{Fe}^{2+}/3+$.

Questiona-se um paralelismo entre a consolidação de um filme resistente e protetor com a necessidade de elevar o potencial do eletrodo em condição extremamente anódica, de forma que espécies Fe^{3+} transferiria resistência, ou mesmo aderência ao filme precipitado.

4.2.2. Voltametria Cíclica em Eletrodo Rotatório

Melhores resoluções do transiente de histerese podem ser caracterizadas por voltametria cíclica em estado de disco rotatório. A curva E/i com velocidade de varredura 100 mV/s, dada pela figura 6, mostra esse perfil

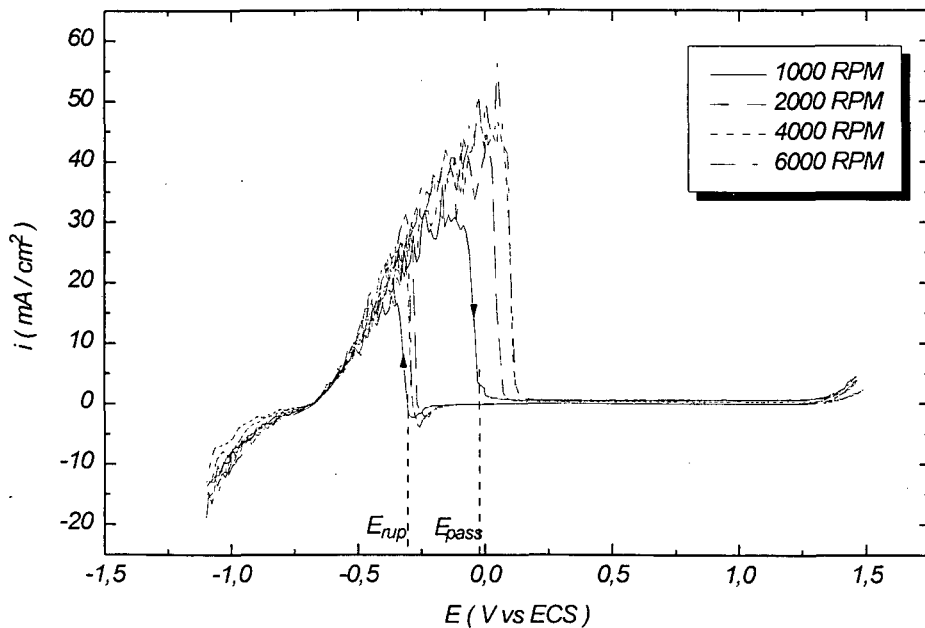


FIGURA 6. Perfil E/i para o sistema aço eletroreduzido / NaH_2PO_4 1 M de aerado e $\text{pH}=4,0$, com varredura de 100 mV/s em condições de eletrodo rotatório de 1000 a 6000 rpm registrados a temperatura 298 K.

em condições de 1000 a 6000 rpm para o sistema aço / fosfato em $\text{pH}=4,0$. Nessas condições espécies eletroativas, na faixa de potencial analisada de -1.1 a 1.4 V vs ECS, são forçosamente injetados pela força centrífuga, devido a rotação do eletrodo, acelerando assim, o processo difusional dessas espécies.

Inicialmente o eletrodo foi eletroreduzido em -1,1V, seguido então pela varredura anódica. Comparando com o mesmo sistema em eletrodo estacionário diferenças significantes são apontadas. A princípio as densidades de corrente em rotação são maiores, chegando a seis vezes para rotações de 6000 rpm, dando indícios que a velocidade de Transferência de elétrons (oxidação metálica) é limitada pelo processo de difusão. O processo de dissolução ativa do metal, durante o evento de rotação, foi acompanhado por oscilação de corrente, e ao entrar no domínio de espécies Fe^{3+} , a corrente sofre queda brusca, estabilizando-a em valores próximos de zero. Esse evento caracteriza o fenômeno de passivação em $E_{pass} = -30$ mV, para velocidade de 1000 rpm.

Durante a varredura reversa, registrou-se pequena onda de redução (corrente catódica), presumivelmente de $Fe^{2+/3+}$ em -0,28 V. Posteriormente a corrente aumenta, tornando-se vertiginosamente anódica ($i > 0$), definido aqui, como potencial de ruptura do filme em $E_{rup} = -0,31$ V, dissolvendo-se por completo o filme até então formado sobre o eletrodo. Separação de 280 mV de histerese, entre o potencial de passivação e o de ruptura do filme foi encontrado.

Contrariamente a condição de eletrodo estacionário, o perfil dessa curva se mantém com varreduras cíclicas repetitivas, mantendo-se a mesma densidade de corrente a cada ciclo. Este fato vêm de encontro com a formação de filmes anódicos pelo processo de dissolução / precipitação / passivação dado pelo sistema aço 1020 em solução aquosa de NaH_2PO_4 1M e pH=4,0.

O aumento da velocidade de rotação do eletrodo, 1000 a 6000 rpm, leva ao deslocamento dos potenciais E_{pass} e E_{rup} para potenciais mais

nobres de -30 a 120 mV e de -310 a -290 mV, respectivamente. No mesmo sentido, também aumenta as densidades de corrente até um valor limite, provavelmente começa a competir a velocidade de dissolução metálica em rotação com a velocidade de precipitação do filme passivante.

Durante a varredura catódica para velocidades menores que 1000 rpm, o processo de ruptura do filme não atinge os níveis de corrente dada pela varredura anódica de dissolução metálica, conseqüentemente o eletrodo não consegue se renovar a cada ciclo, devido a baixa energia cinética rotacional do eletrodo. Kolotykin, que estudou esse sistema, interpreta que a formação de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sobre a superfície do eletrodo, influencia a dissolução do metal.

Os ensaios voltamétricos de dissolução do ferro mostraram que o comportamento do eletrodo é determinado não somente pela transferência de carga incluindo intermediários adsorvidos mas também, pela interdependência dos estágios oxidativos dos produtos de corrosão, levando-nos a luz de elaborar filmes inorgânicos formados anodicamente sobre o eletrodo de forma intencionada a fim de compará-los com filmes espontaneamente gerados do aço frente ao ambiente fosfatizante, sendo que, nessa última proposição, levaria-nos a trilha da Corrosão Sob Tensão Fraturante.

4.3. Crescimento de Filmes

Três procedimentos de formação de filmes sobre aço ABNT 1020 em condições aerada e pH=4,0 de NaH₂PO₄ 1M são descritos abaixo:

(A) primeiro, em condição de competitividade cinética, onde a energia potencial do eletrodo entra dinamicamente pela região de fosfato, em seguida atravessa a região susceptibilidade à CSTF, onde marca o limite do domínio de espécies Fe²⁺ e Fe³⁺, e, finalmente estaciona o potencial do eletrodo na região de passivação, em que predomina especificamente espécies Fe³⁺ (ver *anodização potenciodinâmica* item 4.3.1.);

(B) segundo, consiste em crescimento de filmes no estado-estacionário, aplicando-se sobre o eletrodo de trabalho, potenciais específicos em cada uma das três regiões definidas pela figura 2: E₁: potencial ativo-passivo (corrente máxima de dissolução) ; E₂: potencial de susceptibilidade à CSTF (interpolado aos eventos de dissolução e passivação, especificamente dado pela saliência na curva); e finalmente, E₃: potencial de passivação dado por correntes mínimas (ver *anodização potencioestática* item 4.3.2.);

(C) terceiro e último, consiste na formação de filmes crescidos espontaneamente sobre substratos modificados pelo processo de soldagem, compreendidos pela região da solda (SLD), zona afetada termicamente (ZAT) e no metal base (MB). Ausência de esforços eletroquímicos é condizente com o uso desse inibidor no campo, onde microtrincas foram detectadas em componentes fraturados em serviço¹⁴. De acordo com esse trabalho, trincas oriundas de regiões intergranulares do metal, tem seu início na ZAT com propagação pelo cordão de solda, até ocorrer fratura do material (ver *ausência de polarização* no item 4.3.3.);

4.3.1. Anodização Potenciodinâmica

A. Filmes anódicos formados a diferentes velocidades de varredura em aço ABNT 1020

A metodologia de formação desses filmes está descrita na parte experimental e obedece esquematicamente a figura 7, onde mostra as varreduras potenciodinâmicas para cada amostra em função do tempo.

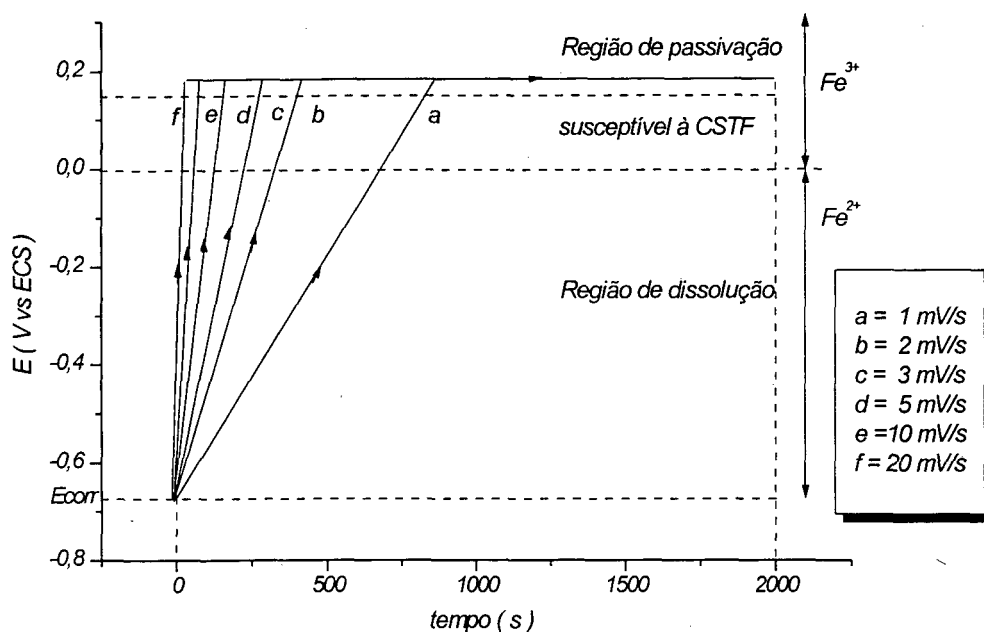


FIGURA 7. Metodologia aplicada para gerar filmes anódicos sobre aço 1020 em solução 1M aerada de NaH_2PO_4 e $pH=4,0$ à 298 K.

Nesse contexto, a energia potencial do eletrodo sai do potencial de equilíbrio, E_{corr} , com velocidades de 1, 2, 3, 5, 8, 10 e 20 mV/s para cada amostra, atravessando dinamicamente por regiões de fosfato, de susceptibilidade à CSTF e finalmente estaciona o potencial do eletrodo na região de passivação em 180 mV vs ECS. Com efeito, filmes crescidos em velocidades mais rápidas sofrem menos efeitos de ambientação ao entrar pela região de fosfato e terminam por competir cineticamente com o processo de precipitação de espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} , visto na sessão anterior.

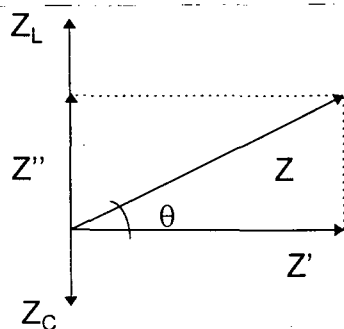
4.3.1.1. Estudos de Impedância Eletroquímica de AC

Descrição da curva de impedância eletroquímica de AC

Nas técnicas potenciodinâmicas, o potencial imposto implica em uma forte perturbação no sistema, deslocando o equilíbrio da reação entre o metal e o a solução eletrolítica cerca de 2,5 V, entre a varredura anódica e a catódica. Contrariamente, a técnica de impedância eletroquímica possibilita que se trabalhe próximo ao equilíbrio com perturbações pequenas²³. Basicamente a espectroscopia de impedância Faradaica²⁴ consiste na excitação senoidal do potencial, amplitudes de 10 mV, com frequências moduladas que se estendem de 100 MHz a 1mHz, onde a corrente é referenciada ao potencial aplicado por um ângulo θ . Se o potencial está adiantado em relação a corrente então o circuito responde indutivamente com $\theta > 0$. Se o potencial estiver atrasado em relação a corrente então o circuito mostra-se capacitivo com $\theta < 0$. Caso o potencial e a corrente estiverem em fase então o circuito mostra-se puramente resistivo com $\theta = 0$, como mostra o diagrama de Argand:

Nota: Impedância é uma grandeza vetorial, mas por simplicidade de grafia, assumiu-se aqui, que a letra "Z" representará vetorialmente a impedância, \vec{Z} .

ESQUEMA 3. Diagrama de Argand



$$\theta = \text{tg}^{-1} (|Z''| / |Z'|)$$

$$\text{onde } |Z''| = |Z_L| - |Z_C|$$

Z_L = impedância da componente indutiva

Z_C = impedância da componente capacitiva

Z' = impedância da componente resistiva

Z'' = soma vetorial de Z_L e Z_C

Z = impedância propriamente dita

A cada excitação uma componente Real, dado por Z' (componente resistiva) e outra componente Imaginária, Z'' (que consiste na soma vetorial da componente capacitiva e indutiva) resultaria num Diagrama tridimensional, como ilustra a figura 8 para o filme formado anodicamente a 5 mV/s.

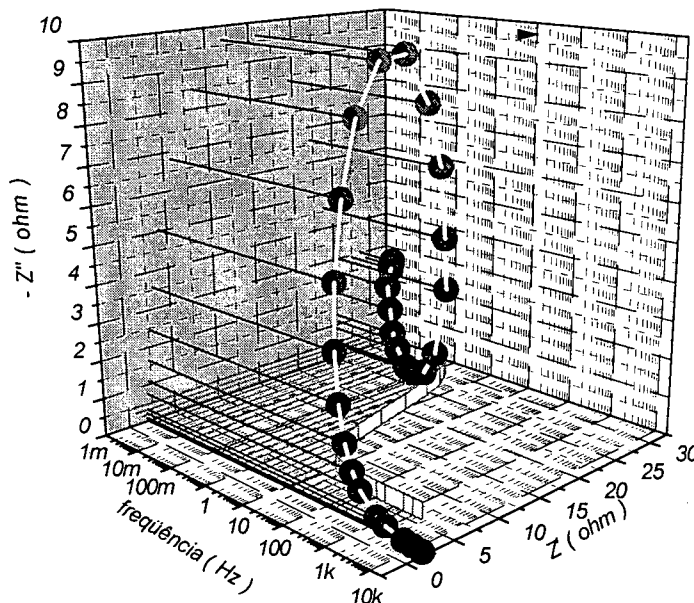


FIGURA 8. Dispersão de impedância em 3D no espectro de 50 MHz a 5 mHz em função das componentes Real e Imaginária. A curva de Bode consiste da projeção no plano da frequência pela componente Real. A curva de Nyquist consiste na projeção do espectro no plano complexo das componentes real e imaginária.

Para compreender e analisar os espectros, muitas vezes utilizam-se projeções, como o traçado de Bode onde a frequência é graficada contra a componente Real. Nesse trabalho, a dispersão de impedância foi analisada segundo a projeção no plano complexo de Nyquist. Com efeito o traçado da componente Real contra componente Imaginária em cada excitação de frequência resulta na figura 9, onde a frequência aumenta da direita para esquerda. Em alta frequência, registrou-se a resistência da solução, R_{Ω} , e na outra extremidade do espectro (baixa frequência), um arco capacitivo tem sido associado a dupla camada elétrica do metal imerso na solução²⁵, onde suas origens físico-químicas transcrevem em resistência de transferência de carga, R_{TC} , e na capacitância de dupla camada, C_{DC} .

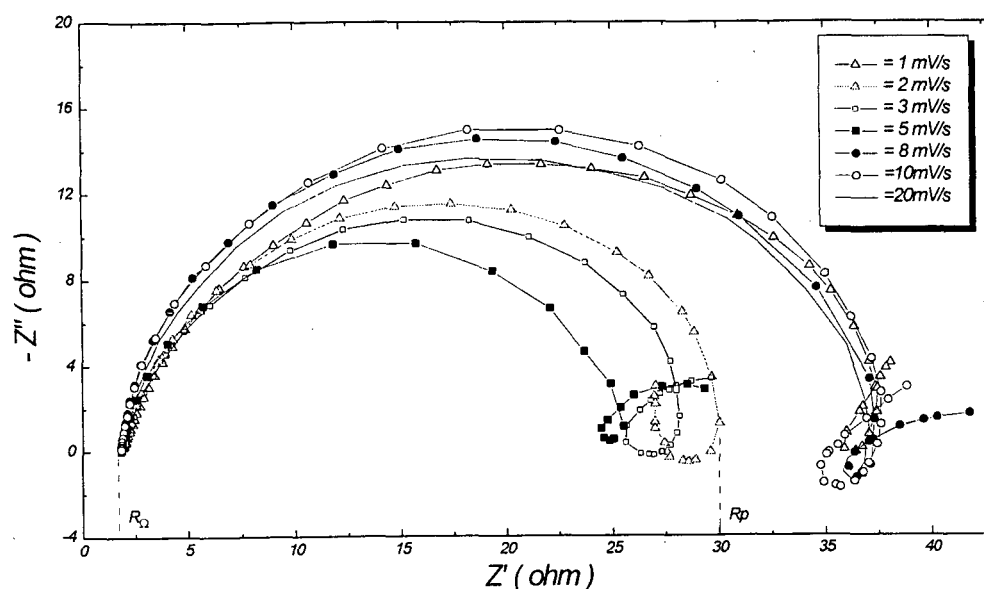


FIGURA 9. Dispersão no plano complexo de Nyquist para filmes anódicos crescidos potenciodynamicamente sobre aço ABNT 1020 em solução 1 M de NaH_2PO_4 e $\text{pH}=4,0$ em diferentes velocidades de varredura.

Essa figura ilustra os espectros de impedância para cada filme anódico formado potenciodynamicamente, imediatamente após estabilizar o E_{corr} em circuito aberto. Constatou-se nas dispersões semi-círculos achatados numa faixa de alta frequência do espectro (50 KHz a 1 Hz), provavelmente devido ao filme crescido na superfície do metal e, também, dependência do mesmo com a velocidade de varredura. Uma situação bastante marcante nos espectros, nota-se a redução do diâmetro dos semi-círculos com aumento da velocidade até um limite de $25 \Omega \cdot \text{cm}^2$, onde então os semi-círculos subseqüentes voltam a terem o mesmo diâmetro do filme crescido a 1mV/s.

Muitos componentes eletrônicos capacitivos e indutivos inerentes do filme variam, contudo, a resistência de polarização do filme, R_p , mostrou-se um comportamento notório. Essa resistência, R_p caracteriza-se pela máxima corrente que flui pelo eletrodo, tendo seu valor de impedância mínimo devido a soma vetorial dada por $|Z|^2 = |Z'|^2 + |Z''|^2$, sendo $|Z_L| = |Z_C|$, o que torna o vetor Z'' nulo, então $|Z| = |Z'|$. Esse ponto pode ser extraído diretamente do gráfico de Nyquist, onde a curva encontra pela segunda vez o eixo da abcissa, conhecido também no gráfico de Bode como frequência de ressonância. A

dispersão de R_p do filme em função da velocidade de varredura pode ser melhor visualizada na figura 10. Com aumento da velocidade de varredura de 1 a 5 mV/s observou-se uma queda exponencial nos valores resistivos de R_p inicialmente $38 \Omega \cdot \text{cm}^2$, tendendo a $25 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Velocidades entre 5 e 8 mV/s mostram valores de R_p irreprodutíveis porém recaem na faixa de 23 a $37 \Omega \cdot \text{cm}^2$, provavelmente devido a reestruturação dos filmes durante o processo de precipitação. Em velocidade mais elevada, observou-se uma descontinuidade na curva e os valores de R_p tendem a $37 \Omega \cdot \text{cm}^2$, independentemente da velocidade de varredura. Ressalva que esses valores obtidos foram próximos ao do filme formado a 1 mV/s. Além do que, aproximam muito do de um filme formado apenas em condição potencioestática de 180 mV no mesmo intervalo de tempo.

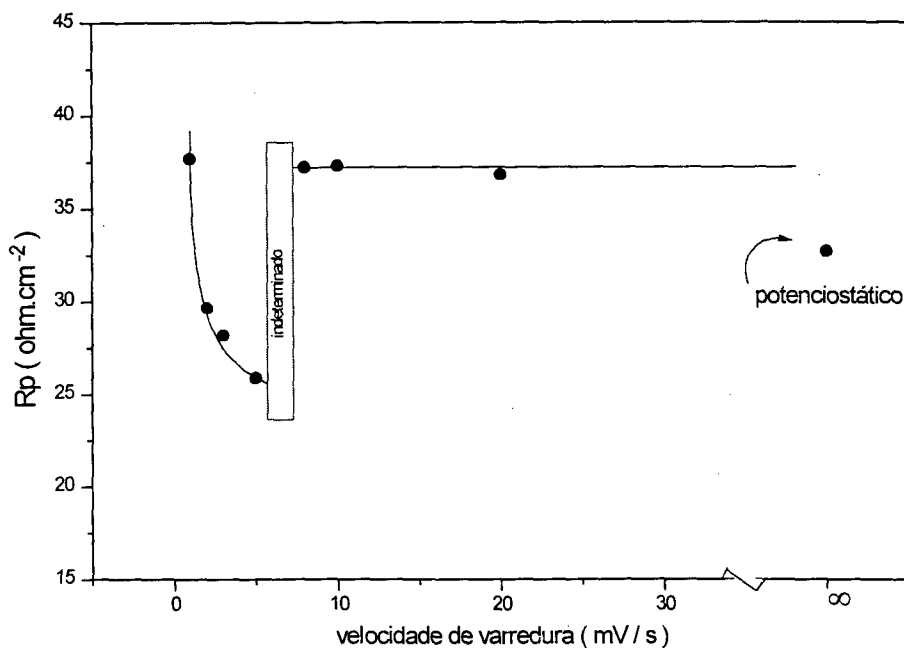


FIGURA 10. Dispersão da resistência de polarização, R_p , em função dos filmes crescidos anodicamente em diferentes velocidades de varredura para o sistema aço / fosfato dado pela figura 9.

4.3.1.2. *Microscopia de Varredura Eletrônica (SEM)*

Suporte visual através de microscopia de varredura eletrônica, SEM, ilustra esses filmes formados anodicamente. A superfície do eletrodo anodizado mostrou-se, morfologicamente enovelada conforme a ilustração (I) com ampliações 2487 vezes. As imagens seguintes, ilustrações (II), (III) e (IV), mostram pequenas diferenciações na granulometria dos depósitos sobre a superfície desses eletrodos, os quais foram anodizados potenciodinamicamente a 1, 5, e 10 mV/s respectivamente.



ILUSTRAÇÃO I. SEM sobre a superfície anodizada a 1mV/s em solução NaH_2PO_4 1M e pH=4,0. Ampliação de 2487x mostra depósitos na forma de novelos.

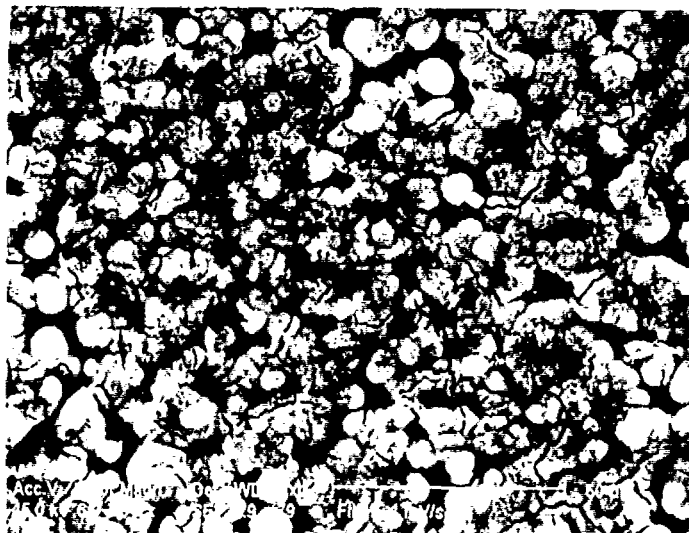


ILUSTRAÇÃO II. Idem a ilustração anterior (ampliação de 617x)

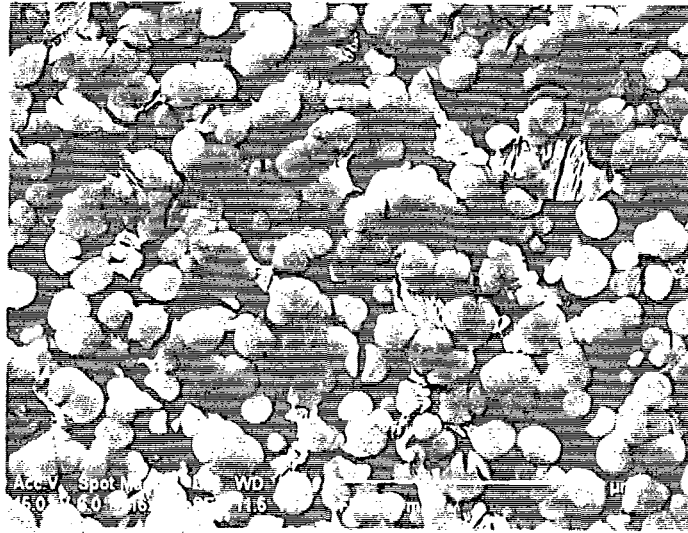


ILUSTRAÇÃO III. SEM sobre a superfície anodizada potenciodynamicamente a 5mV/s em solução NaH_2PO_4 1M e pH=4,0 sob ampliação de 616x.

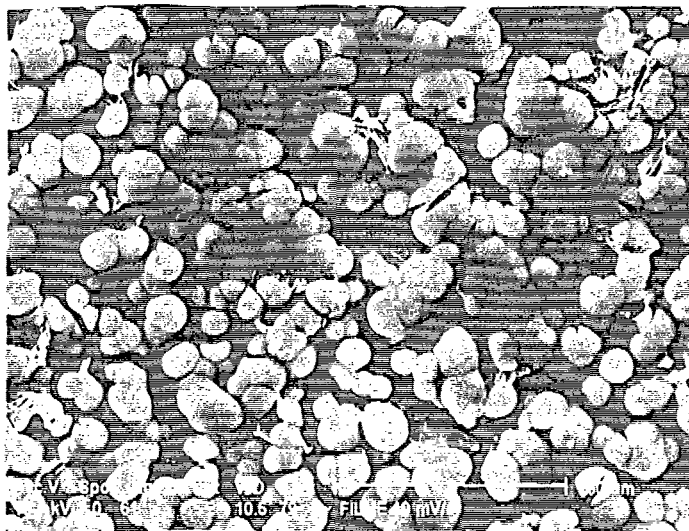


ILUSTRAÇÃO IV. SEM sobre a superfície anodizada potenciodynamicamente a 10 mV/s em solução NaH_2PO_4 1M e pH=4,0 sob ampliação de 614x.

O aumento de velocidade de 1 a 5 mV/s produziu novos de dimensões maiores, vindo de encontro com a diminuição nos valores de R_p , provavelmente devido ao menor empacotamento. Porém nenhuma diferença significativa na superfície externa do filme de 5 para 10 mV/s (ilustração III e IV, respectivamente), possa relacionar com a descontinuidade de R_p , dada pelo espectro de impedância. Entretanto, a possibilidade de se formar filmes sobrepostos de fosfato e óxido, visto pelas fronteiras de estabilidade dada pelo Diagrama de Pourbaix e também, combinada com as velocidades de precipitação de espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} para esses compostos, discutido nos estudos voltamétricos, podem co-existir subcamadas internas, de forma que estas, passando por mudanças intrínsecas, justificariam tais valores de R_p .

Além do que, a forma achatada do semi-círculo resultante em alta frequência, dado pelo espectro de impedância da figura 9, possa deconvoluir em dois semi-círculos regulares²⁶, cada qual, contribui eletronicamente com um circuito RC. Sendo que cada circuito deste, correlaciona com uma camada passivante. Uma faixa comum de frequência seria responsável por atuar simultaneamente ambos os circuitos, devido constantes de tempo muito próximas, conforme discussão mais adiante neste capítulo.

4.3.1.3. *Modelagem do Duplo Filme Capacitivo*

Evidências do duplo filme capacitivo no tocante as características apresentadas, levou-nos a extrapolar e modelar um circuito equivalente tendo como inspiração o circuito de Randles²⁷. Com efeito, o circuito apresenta componentes resistivas e capacitivas, RC, em paralelo, para cada um dos filmes; e estes conectados em série entre si. Um "arco" indutivo em frequências medianas tem sido apontado nos espectros entre 37 mHz a 1 Hz e associado principalmente às espécies adsorvidas²⁸ no eletrodo, assim como sugere Altoé e Pimenta em função da "relaxação" do filme. Nas regiões em que o eletrólito mantém contato físico com eletrodo, a Dupla Camada Elétrica se evidencia, contribuindo assim, com o circuito RC. Propriedades físico-químicas para R e C, associam-se a resistência de Transferência de Carga, R_{TC} , e a capacitância de Dupla Camada, C_{DC} , respectivamente. Analogia da estrutura dos filmes com o circuito eletrônico está mostrado esquematicamente na figura 11.

A Constante Elementar de Fase, CEF foi usada ao invés de um "capacitor ideal" para ajustar os desvios observados como as inclinações capacitivas e ângulos de fase menores do que -1 e -90^0 , respectivamente. A impedância, Z_{CEF} para um CEF é definido como:

$$Z_{CEF} = Q (i\omega)^{-n}$$

onde $0 < n < 1$ e $i = (-1)^{0.5}$, enquanto Q é uma constante independente de frequência, considerada como recíproco do valor da capacitância somente para $n \sim 1$. A dispersão experimental em decorrência da simulação, dada pelo circuito equivalente proposto, mostra desvios menores que 2% para os filmes formados de 1 a 20 mV/s. A figura 12a. ilustra a dispersão de Nyquist para o filme formado a 5 mV/s, sobreposta a simulação obtida em cada frequência; e a figura 12b. mostra os desvios reais e imaginários associados ao circuito equivalente proposto para essas frequências.

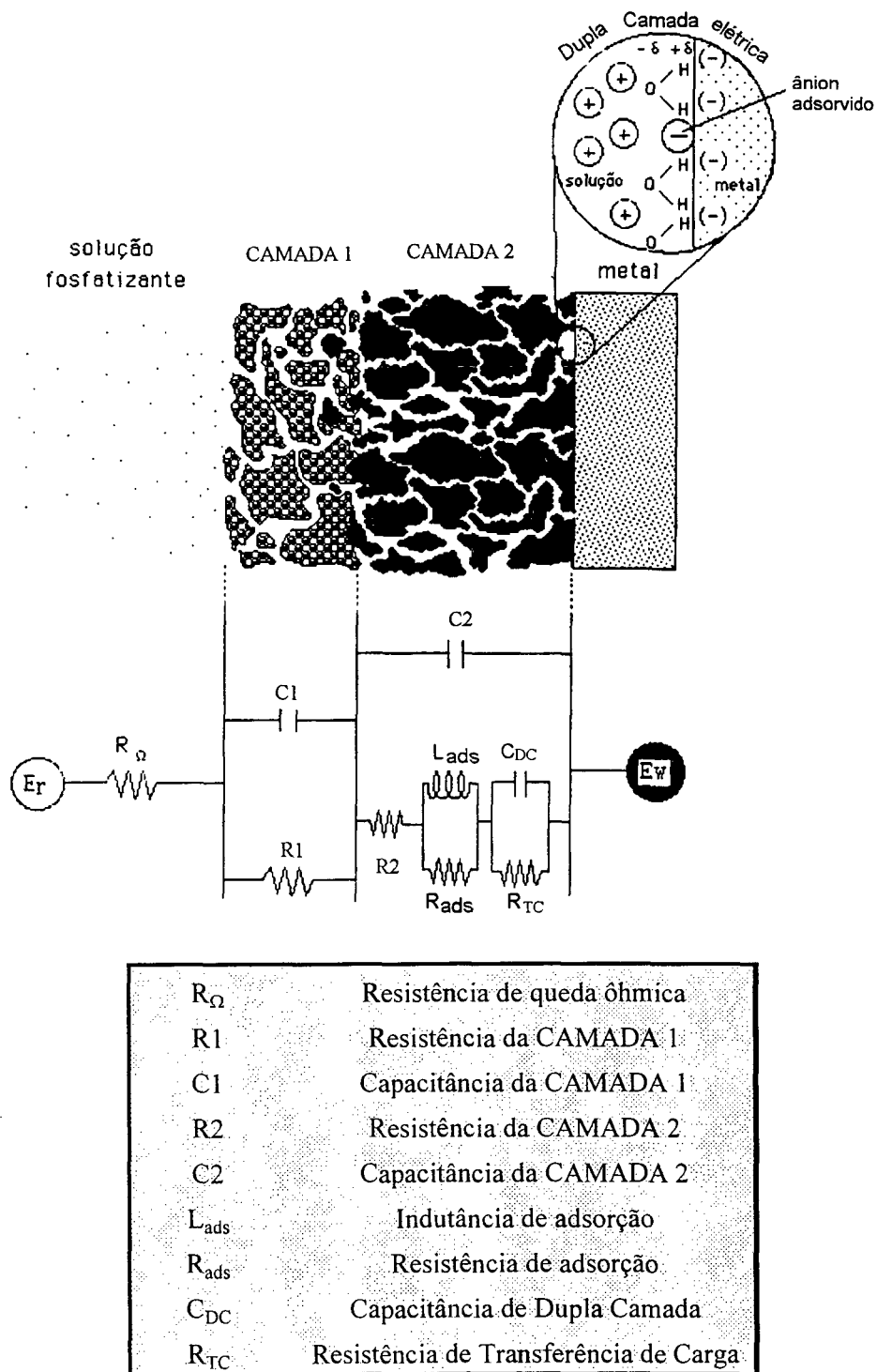


FIGURA 11. Representação esquemática do Duplo Filme Capacitivo proposto sob analogia do circuito equivalente e seus componentes físico-químicos correlacionados experimentalmente.

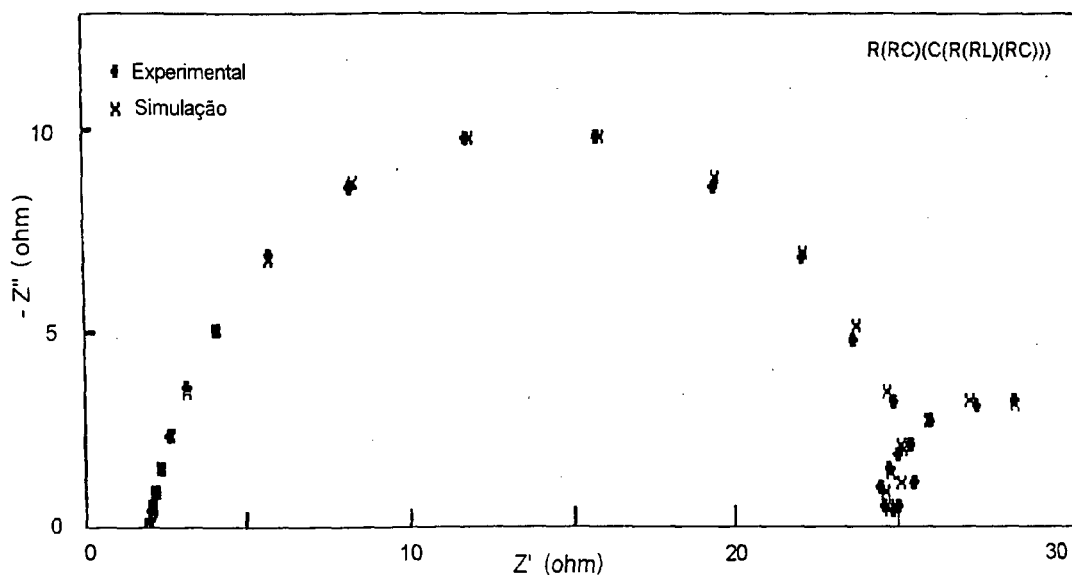


FIGURA 12a. Dispersão de Nyquist para anodização potenciodinâmica a 5mV/s (experimental), sobreposta com a simulação dada pelo circuito $R(RC)(C(R(RL)(RC)))$ nas frequências analisadas.

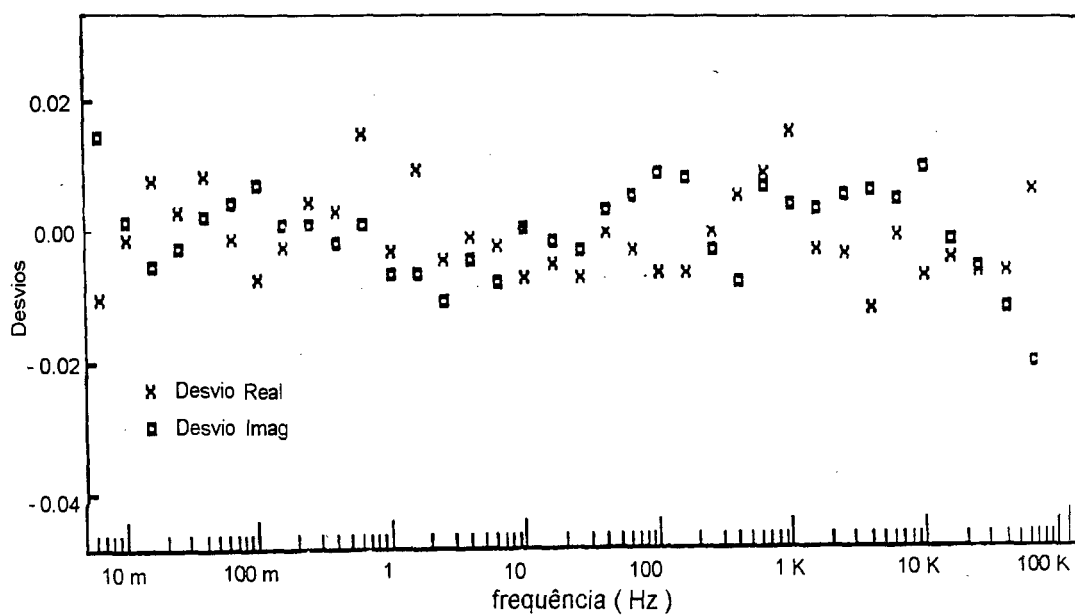
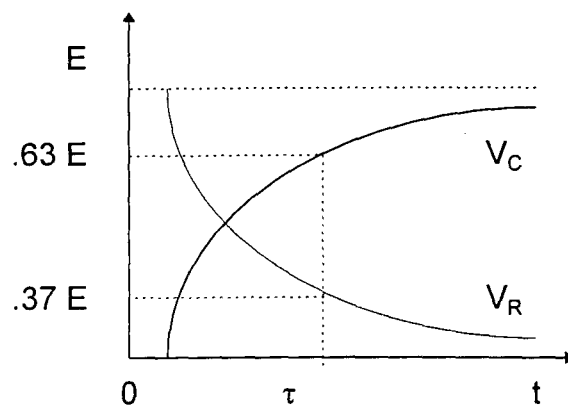


FIGURA 12b. Desvios Reais e Imaginários associados a cada frequência do espectro experimental comparado com o modelo dado pela figura 11, a partir da simulação realizada em computador.

Durante o carregamento dado a um circuito eletrônico, a corrente varia em função do tempo. Na medida que o capacitor carrega, torna-se maior a repulsão elétrica à entrada de novas cargas, e o potencial do capacitor obedece a equação abaixo:

$$V_C = E (1 - e^{-t/RC})$$

ESQUEMA 4. Carga e Descarga num circuito RC em função do tempo.



Se,

$$t = 0 \quad \therefore V_C = 0$$

$$t \rightarrow \infty \quad \therefore V_C = E$$

Substituindo,

$$t = \tau = RC \quad \therefore V_C = 63\% E$$

sendo τ definido como constante de tempo de um capacitor, ou seja, o tempo necessário para carregar um capacitor a 63% de sua tensão final (Consideram-se um capacitor carregado após ter decorrido um tempo na ordem de 5τ , nesse caso $V_C = 99.3\%$ de E).

Constantes de tempo próximas de dois ou mais capacitores levam a situações nos espectros de impedância onde ocorre a fusão dos semi-círculos em um único semi-círculo achatado como denuncia a figura 13.

A deconvolução da dispersão experimental evidencia dois filmes, contribuindo cada um, com o circuitos R(RC), dado pelo arco 1 e arco 2 com intersecção de frequência entre 1 KHz a 0.1 Hz. Analogamente, sistemas indutivos comportam-se da mesma maneira, tendo a constante de tempo de um indutor definida como:

$$\tau = L/R,$$

a qual termina por competir com o arco 1 em frequência de 25 a 0.1 Hz e com o arco 2 em frequência de 25 a 0.2 Hz.

A deconvolução do espectro em sub-circuitos elementares possui idéia central em dividir o circuito total em circuitos básicos, R(RC) e hipotéticos (construídos a partir de células DAMMY), onde cada um desses atuassem em frequências específicas, contribuindo assim com os arcos A , B, C, e D, dados pela figura 13. Como por exemplo o arco A, onde a contribuição do capacitor C2 em frequência suficientemente alta carrega e descarrega tão rapidamente que não oporia resistência a passagem de corrente através dele, ou seja C2 estaria em curto-circuito, resultando num circuito $R_{\Omega}(R1C1)$.

Por outro lado, em frequências medianas o capacitor C1 demora a se carregar, devido τ muito grande, em decorrência disso, a corrente efetiva que flui no circuito nessas frequências, atravessa preferencialmente o resistor R1. Raciocínio semelhante levaria situação em que nessas frequências medianas, o indutor L_{ads} estivesse aberto e o capacitor C_{DC} em curto. Dessa forma, as frequências que se estendem de 1 KHz a 0.2 Hz contribui para o arco B, de acordo com o circuito R(R'C2) , onde $R=R_{\Omega}+R1$ e $R'=R2+R_{ads}$.

Modulações em baixa frequência do espectro, C1 e C2 opõem resistência a passagem de corrente através deles, supondo que no limite, esses componentes mantivessem o circuito interrompido (aberto). Assim o arco C corresponderia ao circuito $R(R_{ads}L_{ads})$ e o arco D ao circuito $R(R_{TC}C_{DC})$, definido em frequências de 25Hz a 14mHz e 1Hz a 8mHz, respectivamente, tendo como $R = R_{\Omega} + R1 + R2$.

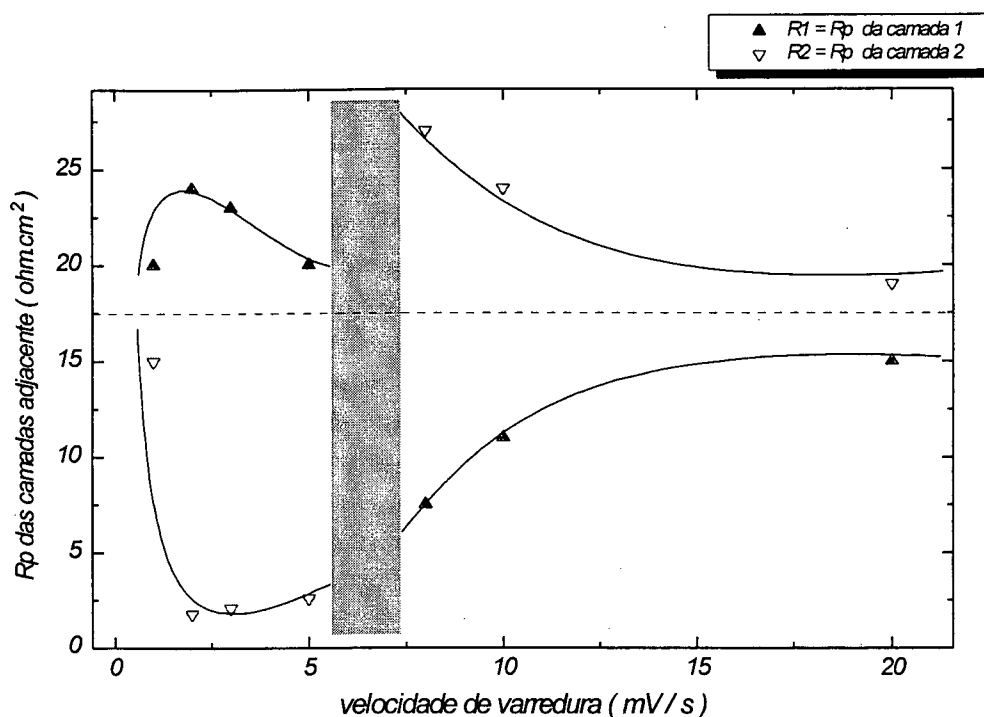


FIGURA 14. Resistência de Polarização das camadas adjacentes 1 e 2, decodificada pelo circuito da figura 11, em função da velocidade de varredura. Note que $R1 = R_p$ da camada 1 e $R2 = R_p$ da camada 2 e R_p visto na figura 10, corresponde aproximadamente a $R1 + R2$.

A figura 14 decodifica R_p (total) em $R1$ e $R2$ em função da velocidade de varredura. Os valores de resistência de polarização $R1$ e $R2$ guardam uma relação de simetria quando traçados contra a velocidade de varredura, dada por uma linha imaginária em $17,5 \Omega$. Quando a resistência da camada 1 aumenta, a camada 2 diminui, e vice-versa. Este resultado obedece a idéia: Para que a duração de cada experimento seja constante (2×10^3 s), quanto mais veloz o potencial do eletrodo atravessar pela região de

PO_4^{3-} , menor R_p responsável por esta camada, em consequência da menor espessura, e por outro lado, mais tempo o eletrodo manter-se-á estacionado na formação de espécies Fe^{3+} , de acordo com a figura 7, assim contribuindo com R_p maiores para a outra camada formada por essas espécies, que provavelmente estejam na forma de óxido. Mudança de potencial mais lenta (baixa varredura) obedece a mesma idéia, só que, de forma inversa.

De forma geral, em baixa varredura ($< 5 \text{ mV/s}$), maiores valores de R_p foram encontrados para camada 1, a qual encontra-se em contato com o eletrólito. Já em varreduras superiores ($> 8 \text{ mV/s}$), os maiores valores de R_p foram dados a camada 2, adjacente a superfície metálica. Também foi presenciado nas varreduras que compreendem 1 a 5 mV/s , um valor máximo para R_1 e outro valor mínimo para R_2 , quando o filme é formado a 2 mV/s . Essa varredura marca uma transição cinética de competição do processo de precipitação de espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} , sendo que a formação de Fe^{3+} depende da dissolução de Fe^{2+} .

Na faixa de varredura que estende de 5 a 8 mV/s , as curvas traçadas a partir de R_1 e R_2 mostram uma descontinuidade, dada pela figura 10, e acabam definindo uma tendência nas velocidades seguintes. Para varreduras maiores que 8 mV/s , a medida que R_1 aumenta, R_2 diminui tendendo para valores próximos ao filme formado inicialmente, mais uma vez evidenciado a dependência cinética da mudança do potencial, dada pelas varreduras anódicas, com os processos de dissolução / precipitação / passivação.

4.3.2. Anodização Potenciostática

B. Condição estacionária de anodização em regiões específicas de dissolução / CSTF / passivação

A possibilidade de formação de filmes óxidos e fosfatos nos processos de CSTF levou-nos a gerar filmes crescidos anodicamente sobre aço 1020 em solução NaH_2PO_4 e $\text{pH}=4,0$ sob condição potenciostática de polarização. O potencial foi mantido constante para cada amostra, em potenciais definidos como: $E_1 = -30$ mV, $E_2 = 44$ mV, e $E_3 = 180$ mV vs ECS, correspondendo, respectivamente a transição ativo-passivo no ponto máximo de corrente de dissolução anódica; potencial susceptível à CSTF; e potencial de estabilização dado ao processo de passivação (corrente anódica mínima) como indicado pela figura 2.

Descrição das curvas de polarização potenciostática

As curvas potenciostáticas foram obtidas através do monitoramento de formação dos filmes, em cada potencial imobilizado nas situações descritas acima. A figura 15 mostra o perfil i/t em cada potencial. As densidades de correntes iniciais são fortemente dependentes do potencial aplicado. No potencial mais nobre, maior a densidade de corrente inicial. Ao passo que, a passivação primária ocorre em menos tempo para esse potencial. A corrente de $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ reduz para valores de $25 \mu\text{A} / \text{cm}^2$. Nota-se, também, que a cinética de formação dos filmes, passa por um ponto em comum, sugerido, como um tempo limitante e necessário para a formação de um complexo aniônico adsorvido na superfície do eletrodo²⁹, como discutido anteriormente. Uma segunda passivação assintótica foi observada a partir de 600 s, onde a corrente aproxima de valores de algumas unidades de $\mu\text{A} / \text{cm}^2$. Como ostenta Meisel³⁰, a segunda passivação serve de subsídio para reforçar o modelo do duplo filme capacitivo sobre o eletrodo.

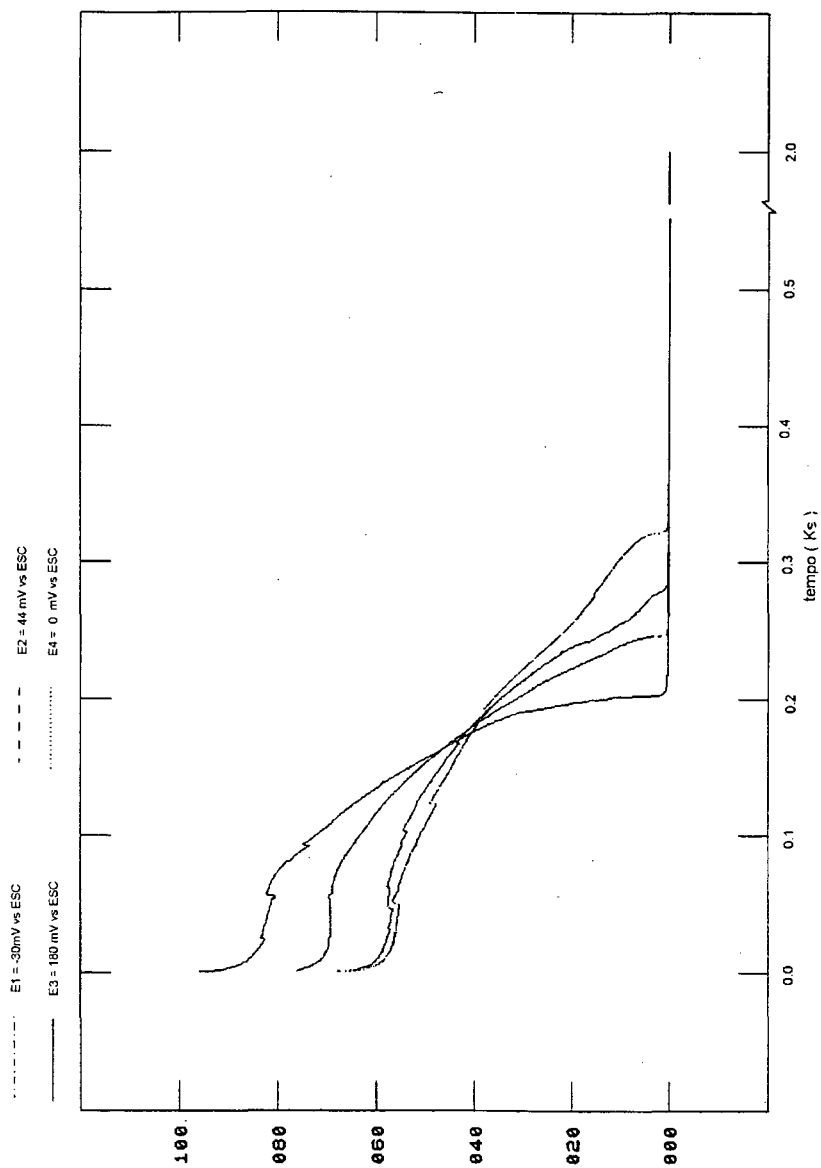


FIGURA 15. *Curvas potencioestáticas obtidas na formação de filmes anódicos ao monitorar a corrente em função do tempo nos potenciais E1, E2 e E3. Sistema envolvido aço ABNT 1020/solução fosfatizante 1M e pH=4,0.*

4.3.2.1. Estudo de Impedância Eletroquímica de AC

As dispersões de Nyquist para anodização potencioestática, também foram caracterizadas do tipo achatada num semi-círculo quase-perfeito em frequências elevadas; seguida pela reatância indutiva (valores de ângulos de fase maiores de zero) em frequências medianas; e em baixas frequências um círculo capacitivo não completo associado ao circuito da dupla camada elétrica. Em termos gerais, o aumento de R_p com o potencial não foi observado e sim, os valores de R_p , crescem de $E_3 < E_1 < E_2$, sugerindo que filmes de naturezas diferentes estão sendo depositados nos diferentes potenciais citados acima. O processo de passivação foi acompanhado com R_p menor que o processo de dissolução, onde Kolotyrkin e Floryanovich têm sugerido que uma monocamada de $FeHPO_4$ pode-se formar em potenciais abaixo da passivação de óxido, promovendo considerável efeito de inibição. O potencial de susceptibilidade à CSTF, em 44 mV, foi associado com o maior valor de R_p .

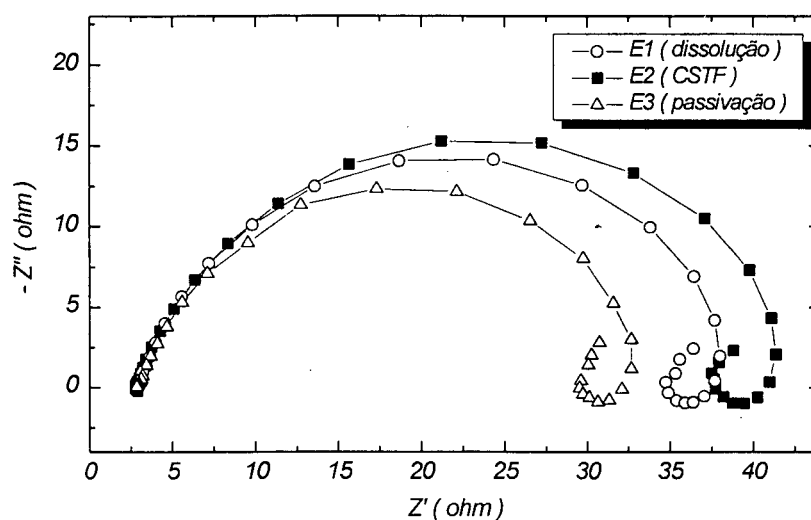


FIGURA 16. Dispersão no plano complexo de Nyquist para filmes anódicos crescidos potencioestaticamente, $E_1 = -30$ mV, $E_2 = 44$ mV, $E_3 = 180$ mV vs ECS, sobre aço ABNT 1020 em solução 1M de NaH_2PO_4 e $pH=4,0$. Perturbação senoidal com amplitude de 10 mV foi aplicada em circuito aberto.

4.3.1.2. Microscopia de Varredura Eletrônica (SEM)

Exploração micrográfica de varredura eletrônica aponta diferenças marcantes a nível de superfície nesses filmes, como as ilustrações (V), (VI) e (VII):



ILUSTRAÇÃO V. Filme crescido anodicamente em E_1 (-30 mV vs ECS), durante $2,0 \times 10^3$ s. Ampliação de 1187x.

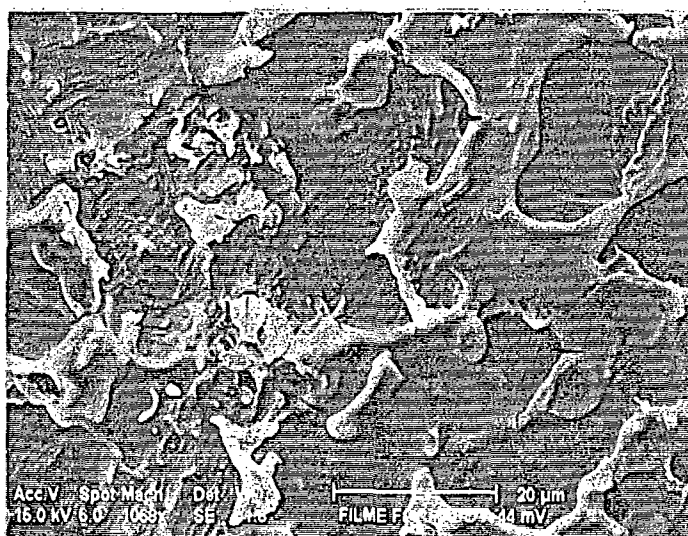


ILUSTRAÇÃO VI. Filme crescido anodicamente em E_2 (44 mV vs ECS), durante $2,0 \times 10^3$ s. Ampliação de 1068x.

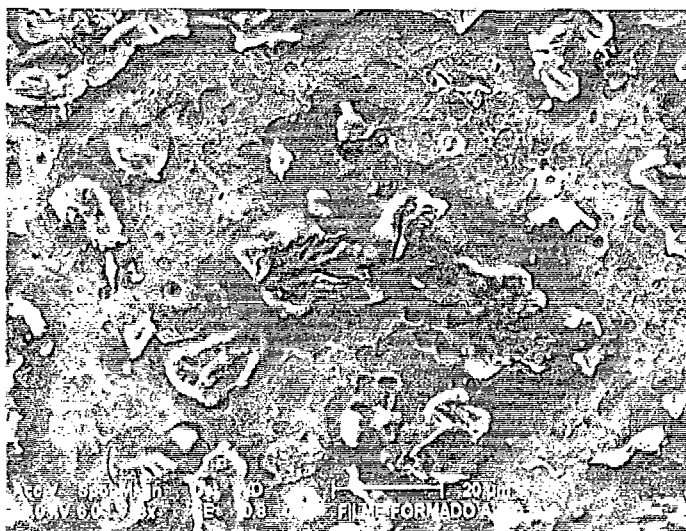


ILUSTRAÇÃO VII. Filme crescido anodicamente em E_3 (180 mV vs ECS), durante $2,0 \times 10^3$ s. Ampliação de 718x.

A condição potencioestática em E_1 mostrou-se na mesma morfologia enovelada que nas condições potenciodinâmicas, porém, com melhor formação. No tocante à polarização em E_3 , caracterizado pela rápida formação do filme dada pela curva i / t , observou-se uma superfície porosa na presença de trincas, o que justifica o baixo valor de R_p no espectro de impedância.

Resultados de micro-análise elementar, revelaram praticamente a composição do substrato, quando foi mantida a micro-sonda direcionada no orifício do poro, conforme a figura 17a. Nesse caso, suspeita-se da penetração do feixe eletrônico através do filme. Já não acontecendo o mesmo nas rachaduras do filme, onde um alto teor de fósforo foi encontrado, figura 17b. Possivelmente devido a adsorção deste preferencialmente nas rachaduras, regiões que assinalam alto potencial químico.

No potencial E_2 , houve uma rápida dissolução dos novelos para um estado amórfico, contribuindo para o entupimento dos poros, onde os valores de R_p são mais significativos, assim assistido pelo espectro de impedância nessa região.

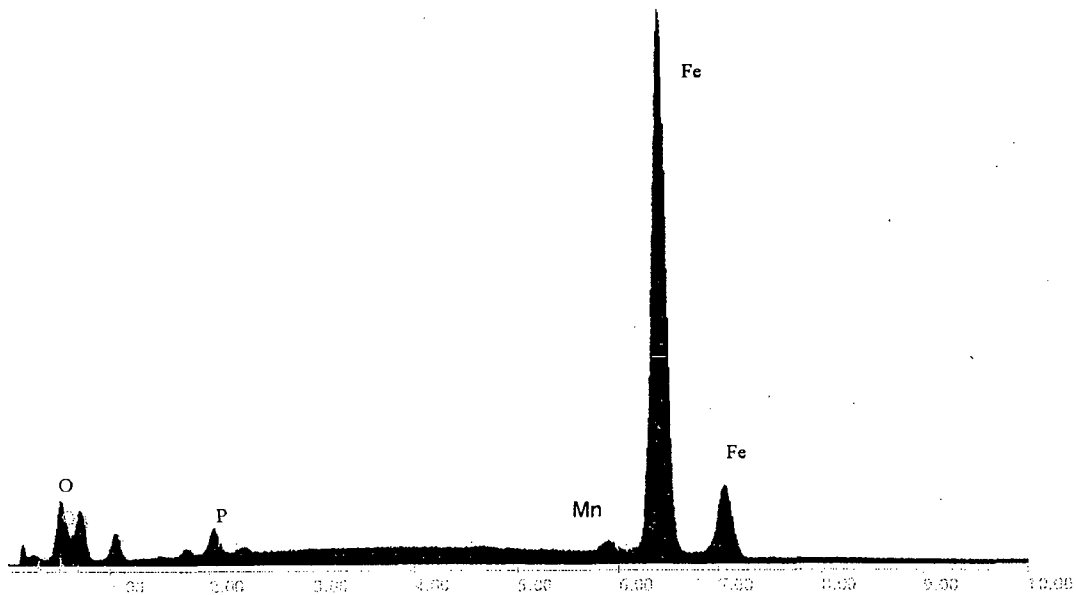


FIGURA 17a. Análise Elemental de Difratometria através de micro-sonda para Fe-O-P com feixe eletrônico estacionado no poro do filme.

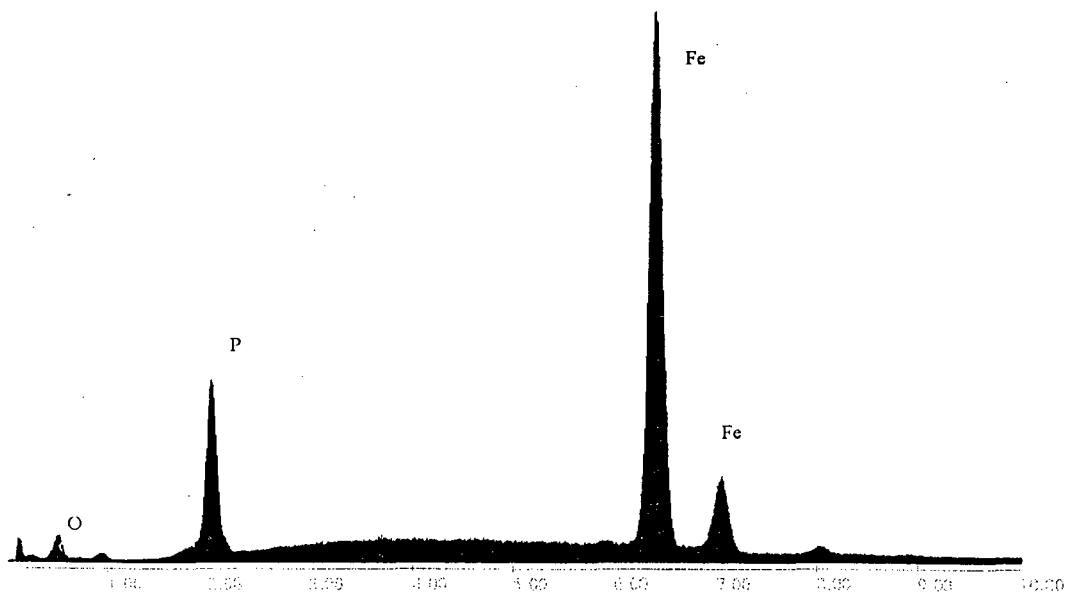


FIGURA 17b. Análise Elemental de Difratometria através de micro-sonda para Fe-O-P com feixe eletrônico estacionado na rachadura do filme.

4.3.2.3. Modelagem do Duplo Filme Capacitivo

Utilizando-se a modelagem de um duplo filme capacitivo, visto anteriormente, e assumindo o mesmo circuito equivalente com filmes "não ideais" com n tendendo a um capacitor, os componentes eletrônicos foram decodificados à dispersão experimental. Desvios real e imaginário associados ao modelo foram menores que 3%. A figura 18 decodifica os valores dos componentes eletrônicos resisitivos, relacionados ao duplo filme anódico nos potenciais aplicado E1, E2 e E3.

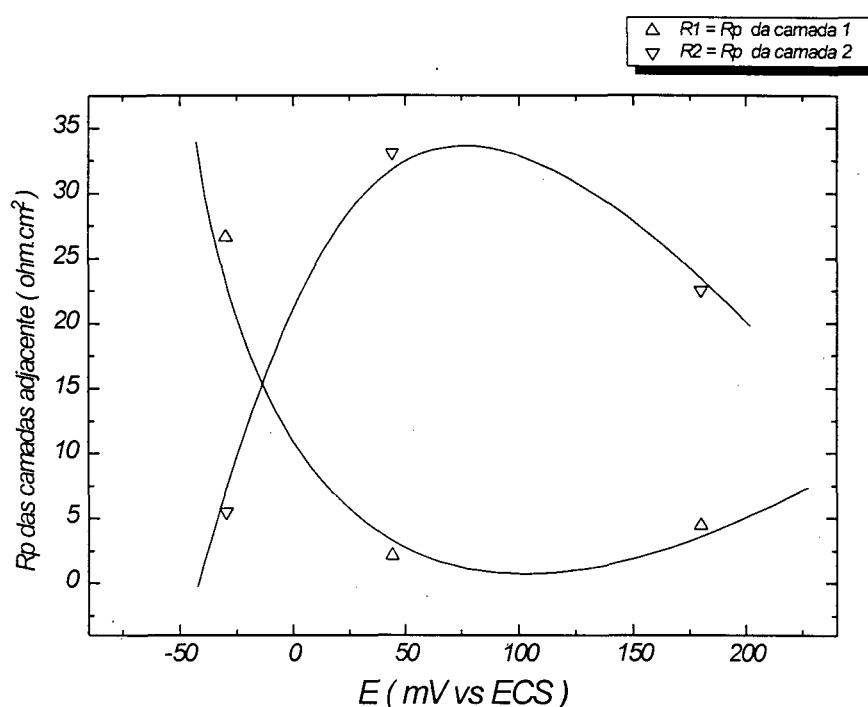
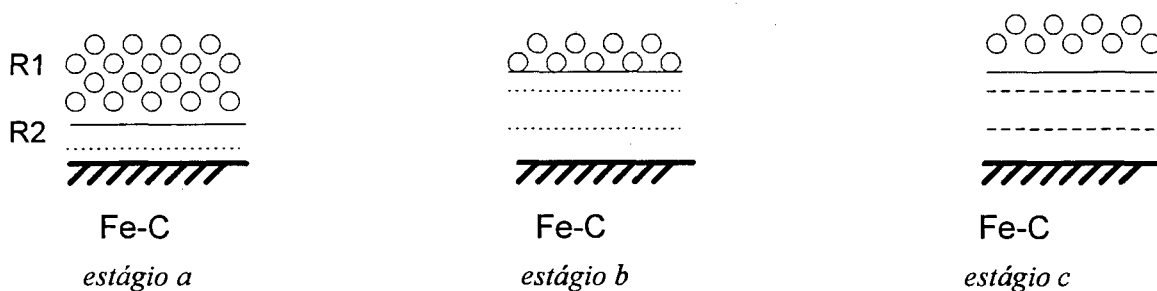


FIGURA 18. Componentes reativa dos filmes adjacentes, R1 e R2, dado pela figura 11, em função do potencial de anodização.

De acordo com o gráfico acima, a curva R1 mostra uma queda na medida que atravessa a região de dissolução e entra no evento de passivação, obtendo valor mínimo no potencial de susceptibilidade à CSTF. Espécies de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ foram encontradas por Meisel trabalhando com técnica em situ de espectro-eletoquímica durante o evento de dissolução metálica em ambiente fosfatizante.

Na região de passivação, onde predomina espécies de Fe^{3+} , pressumivelmente na forma de óxido, foram encontrados maiores valores de R_p para a camada 2 (adjacente a liga metálica), principalmente na região associada à CSTF. Acredita-se que o filme de fosfato diminua de espessura, na medida que cresce a camada de óxido com os potenciais mais positivos, como o esquema abaixo sugere:

ESQUEMA 5. Representação esquemática das camadas sobre o substrato Fe-C no evento de (a) dissolução ativa; (b) CSTF; (c) passivação do eletrodo.



A camada de óxido de ferro pode-se formar sob a camada de fosfato, depositado durante o procedimento de dissolução ativa (estágio a). A camada de fosfato rapidamente se dissolve, estágio b, como documentado na figura 2, dada pela saliência na curva em E_2 , acabando por proteger o filme de óxido, como visto pela micrografia dada pela ilustração VI. Embora a camada de óxido seja responsável pelo fenômeno de passivação, a polarização em 180 mV possui R_p menor que a polarização em 44 mV devido a porosidade dada pelo filme (estágio c).

4.3.3. Ausência de Polarização

C. Investigação dos Filmes Anódicos em Função do Processo de Soldagem.

Nessa sessão, filmes crescidos sobre aço na condição de soldado de topo (eletrodo revestido E 7018), são analisados em regiões especificamente isoladas. Esses isolamentos estão compreendidos em três regiões distintas:

- Cordão de solda de deposição, SLD ;

- Metal Base, MB , em região laminada;

- Zona Afetada Termicamente, ZAT, que devido ao calor de soldagem modificou as vizinhanças cristalográficas do metal de junção produzindo assim, diferenciações na micro-estrutura local.

Filmes crescidos em condição de circuito aberto em solução fosfatizante 1M de NaH_2PO_4 e $\text{pH}=4,0$ foram monitorados pelo potencial de corrosão em função do tempo, descritos como seguem :

O potencial de corrosão, E_{corr} , foi menos nobre para a região da solda ($E_{\text{SLD}} = -725\text{mV}$ vs ECS) quando comparado ao MB e à ZAT ($E_{\text{MB}} = E_{\text{ZAT}} = -680\text{ mV}$ vs ECS). Flutuação acentuada de E_{corr} foi presenciada na região da ZAT, com oscilações que chegam a 50 mV de amplitude.

4.3.3.1. *Microscopia de Varredura Eletrônica (SEM)*

Exploração micrográfica por varredura eletrônica define regiões distintas na textura do filme crescido sobre o substrato, de acordo com a ilustração (VIII) .

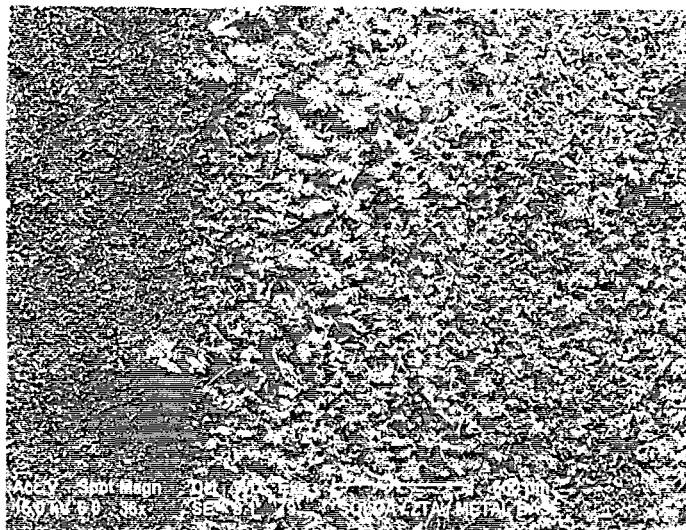


ILUSTRAÇÃO VIII. Filme crescido sobre aço ABNT 1020 na condição de soldado frente a solução fosfatizante 1M e pH=4,0 sob ampliação de 36x. Da esquerda para a direita: Cordão de Solda / ZAT / Metal Base.



ILUSTRAÇÃO IX. Produto de corrosão sobre a região da solda (ampliação de 582x), formado em condições de ataque eletrolítico de NaH_2PO_4 1M e pH=4,0 em circuito aberto.

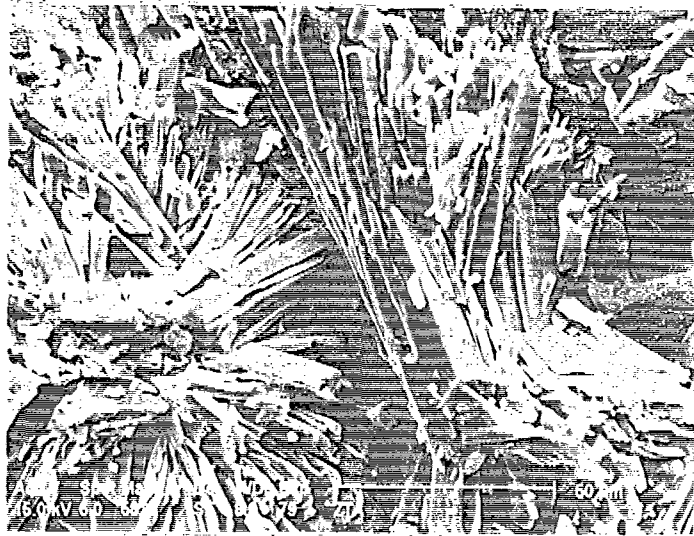


ILUSTRAÇÃO X. Produto de corrosão sobre a ZAT (ampliação de 582x), formado em condições de ataque eletrolítico de NaH_2PO_4 1M e $\text{pH}=4,0$ em circuito aberto.

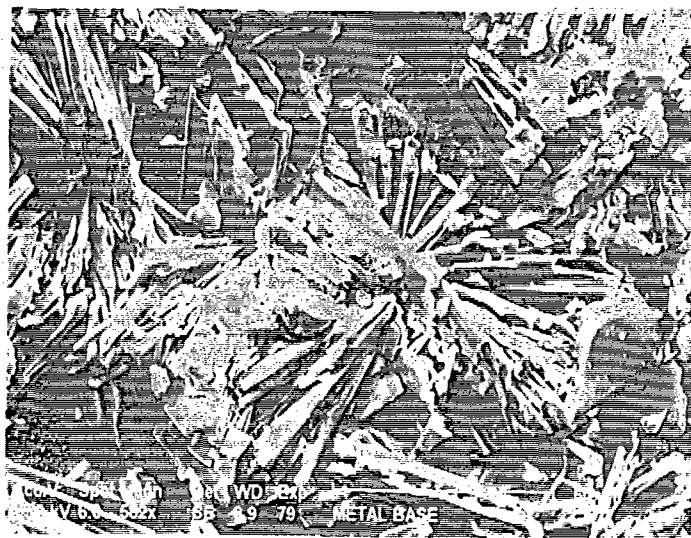


ILUSTRAÇÃO XI. Produto de corrosão sobre o metal base (ampliação de 582x), formado em condições de ataque eletrolítico de NaH_2PO_4 1M e $\text{pH}=4,0$ em circuito aberto.

Sob o filme da esquerda para a direita, encontram-se a região da solda, a ZAT (extendida por alguns milímetros)¹⁴, seguida pelo Metal Base. Essa seqüência reflete a distribuição do filme sobre o substrato.

A superfície externa para cada uma dessas regiões, com ampliações de 582x, projeta intimamente sua morfologia dada pelo produto de corrosão, como indicado pelas ilustrações seguintes: (IX), (X) e (XI). Os grãos cristalinos sobre a região da solda apresentam-se desorientados e em menor granulometria, ao passo que entrando na região da ZAT, nota-se diferenciação na morfologia desse filme. O filme que cresce sobre o substrato parece refletir dimensões e orientações microcristalinas do mesmo ao longo da ZAT.

Devido ao processo de soldagem, o material na vizinhança da solda, além de atingir uma temperatura mais elevada, também leva maior tempo para esfriar-se, dando condições para que grãos do retículo cristalino do metal possam crescer e segregar maior quantidade de impurezas em contorno de grão. Na medida que atravessa a ZAT, indo em direção ao MB, os grãos do retículo cristalino do substrato vão diminuindo de tamanho até chegar na laminação do próprio aço. Nesse sentido, o filme crescido sobre esse substrato, obedeceu a mesma distribuição: a partir de grãos com dimensões de 100 μm sobre a ZAT, reduzindo gradativamente ao limiar da região do metal não afetado termicamente³¹, onde os grãos atingem 50 μm em média.

Condições iniciais do substrato também levam variações na resistência do filme, R_p , além do tamanho do grão, defeito na rede, orientação do cristal, rugosidade da superfície, impureza do filme, enfim, variações nessas propriedades podem inclusive contribuir para a descontinuidade do próprio filme.

Investigação na região da ZAT (~ 1 a 2 mm da linha de fusão) constatou-se rupturas no filme adjacente, como caracterizado na ilustração (XII) sob ampliação de 2300x. O duplo filme capacitivo, bem estruturado, conforme documentado anteriormente se evidencia após 48 horas de crescimento em circuito aberto, E_{corr} , em solução fosfatizante 1 M e pH=4,0 como mostra a ilustração (XIII) em corte transversal ao cordão de solda. As

duas camadas apresentam relevo variado ao longo do substrato desde a solda até o metal base. Especificamente na região fundida, as camadas tornam-se mais delgadas que nas outras regiões do substrato.



ILUSTRAÇÃO XII. Ruptura do filme crescido em E_{corr} sobre a ZAT, frente a solução NaH_2PO_4 1M e $\text{pH}=4,0$ sob ampliação de 2300x .

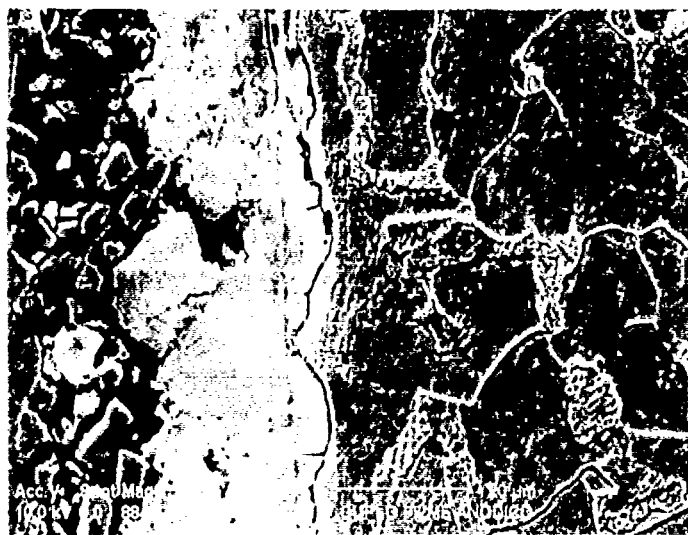


ILUSTRAÇÃO XIII. Duplo Filme Capacitivo evidenciado após 48hs em E_{corr} frente a solução NaH_2PO_4 1M e $\text{pH}=4,0$. Corte transversal ao cordão de solda sob ampliação de 884x.

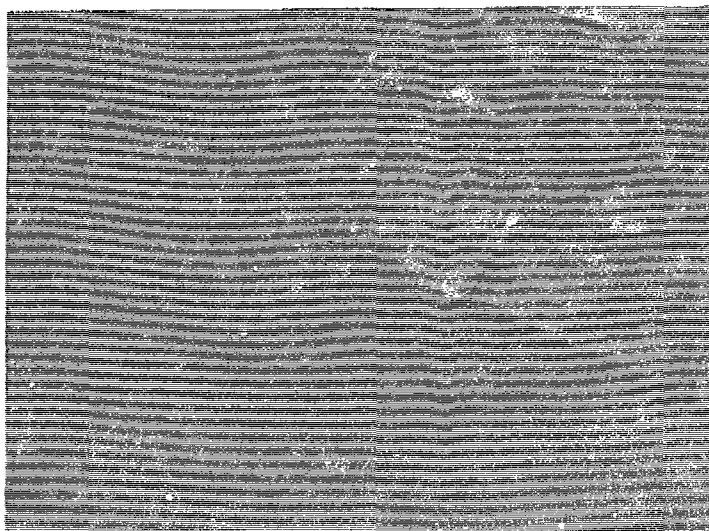


ILUSTRAÇÃO XIV. Superfície do eletrodo após remoção dos filmes em ultrassom e banho de ácido oxálico sob ampliação de 640x.

Após a remoção do filme sob ultrassom³² em banho de ácido oxálico, a superfície do eletrodo foi inspecionada metalograficamente e detectou-se “gretas” como caracterizado pela ilustração (XIV).

4.3.3.2. Espectroscopia Mössbauer e Raio-X

Produto de corrosão de ligas ferrosas tem sido analisado através de Espectroscopia Mössbauer^{33,34}, onde a micro-simetria cúbica do ferro é revelada. Sob a luz das radiações gama, desvendaram-se intimidades peculiares das camadas composta por ferro. O bombardeamento foi incidido em amostragem do produto de corrosão dado pelo aço e solução em estudo.

Os espectros Mössbauer, registrados a temperatura ambiente, foram obtidos de acordo com a amostra da ilustração (XIII), a partir de uma primeira raspagem (camada mais externa) obteve o filme adjacente a solução eletrolítica e da segunda raspagem (camada mais interna), obteve o filme adjacente ao substrato, onde estão representados respectivamente pelas figuras 19a e 19b.

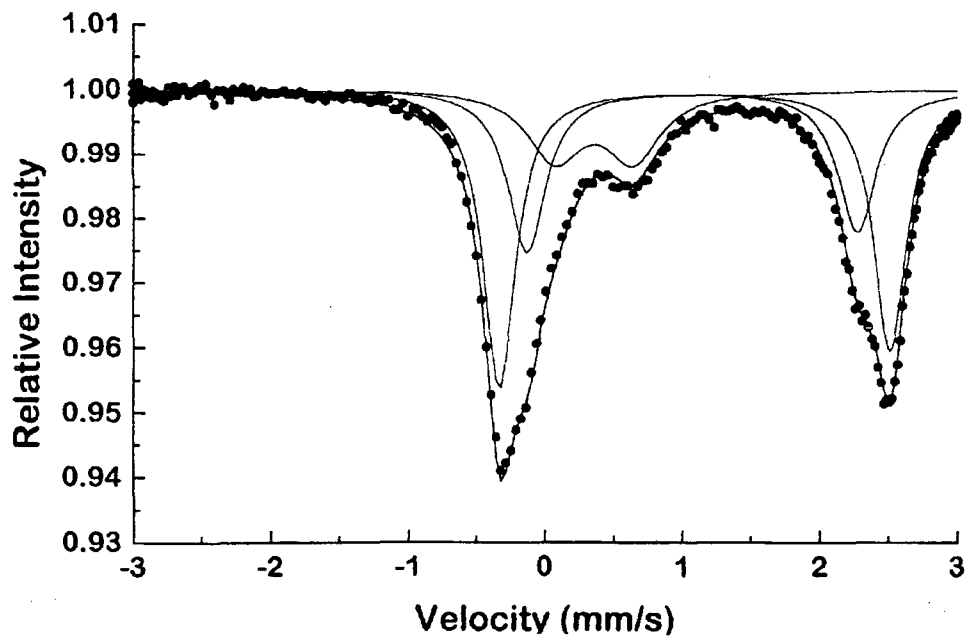


FIGURA 19a. Espectro Mössbauer da camada externa obtida por raspagem do filme formado após 48 hs em ambiente fosfatizante 1 M e $\text{pH}=4,0$ a 298K.

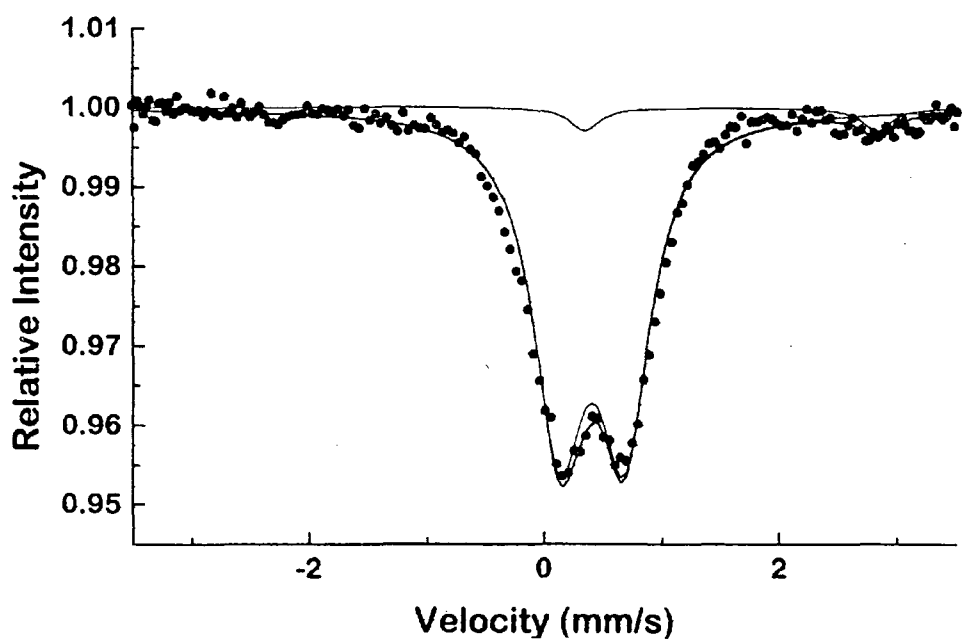


FIGURA 19b. Espectro Mössbauer da camada interna obtida por raspagem do filme formado após 48 hs em ambiente fosfatizante 1 M e $\text{pH}=4,0$ a 298K.

O efeito Mössbauer revela na figura 19a, a presença de dois tipos de Fe^{2+} (na razão 2:1) e um Fe^{3+} em menor proporção. As espécies Fe^{2+} , alto spin, encontram-se em ambientes diferentes com deslocamentos isométricos de 1,094 e 1,076 mm/s, típicos do mineral vivianita. Largura de linha fina ($W=0.32$) sugere a coordenação do ferro. Desdobramento quadrupolar baixo de 0.589 mm/s foi referenciado à espécie Fe^{3+} e aparenta ser o mesmo filme remanescente da segunda raspagem caracterizado pela figura 19b. Observou-se também baixo deslocamento isométrico em 0.363 mm/s. Largura de linha a meia altura de 0.42 mm/s foi dada a maior flexibilidade no ambiente em que o ferro III se coordena nesse filme.

A suspeita de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ sobre o eletrodo foi confirmada com o difratograma, dado pela figura 20a, após 48 hs em E_{corr} frente a solução fosfatizante 1M e $\text{pH}=4,0$. Difração de raio-x, utilizando anodo de Cu ($\alpha_1=1.54060\text{\AA}$ e $\alpha_2=1.54439\text{\AA}$), e $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ revelou linhas de difração bastante próximas das raias do mineral vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Intensidade relativa de 100% dada pela figura 20b, está associada com $d_{\text{filme}}=6.7336\text{\AA}$, onde “d” obedece a equação de Bragg, sendo que a raia fundamental da vivianita está catalogada em 6.7300\AA (apêndice A). Outras raias do espectro mostram correlação satisfatória com esse mineral, como as linhas de difração em 3.2071\AA (47%), 2.9899\AA (37%), 2.9570\AA (13%), 2.7315\AA (38%), 2.7058\AA (26%), 4.9106\AA (3%), correspondendo respectivamente as raias da vivianita em 3.2100\AA (16%), 2.9850\AA (10%), 2.9600\AA (8%), 2.7280\AA (9%), 2.7060\AA (9%), 4.9000\AA (12%).

Apesar da pequena varredura de 0 a 50° para 2θ , as raias remanescentes do espectro apresentam correlação satisfatória com as raias da magnetita (apêndice B), embora não conclusiva, como a raia fundamental em $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=2.5320\text{\AA}$ ($d_{\text{filme}}=2.5308\text{\AA}$). Outras linhas de difração da magnetita são comparadas com as do filme, como é mostrado a seguir: $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=2.9670\text{\AA}$ ($d_{\text{filme}}=2.9570\text{\AA}$), $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=2.0993\text{\AA}$ ($d_{\text{filme}}=2.0808\text{\AA}$), $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=2.4243\text{\AA}$ ($d_{\text{filme}}=2.4201\text{\AA}$).

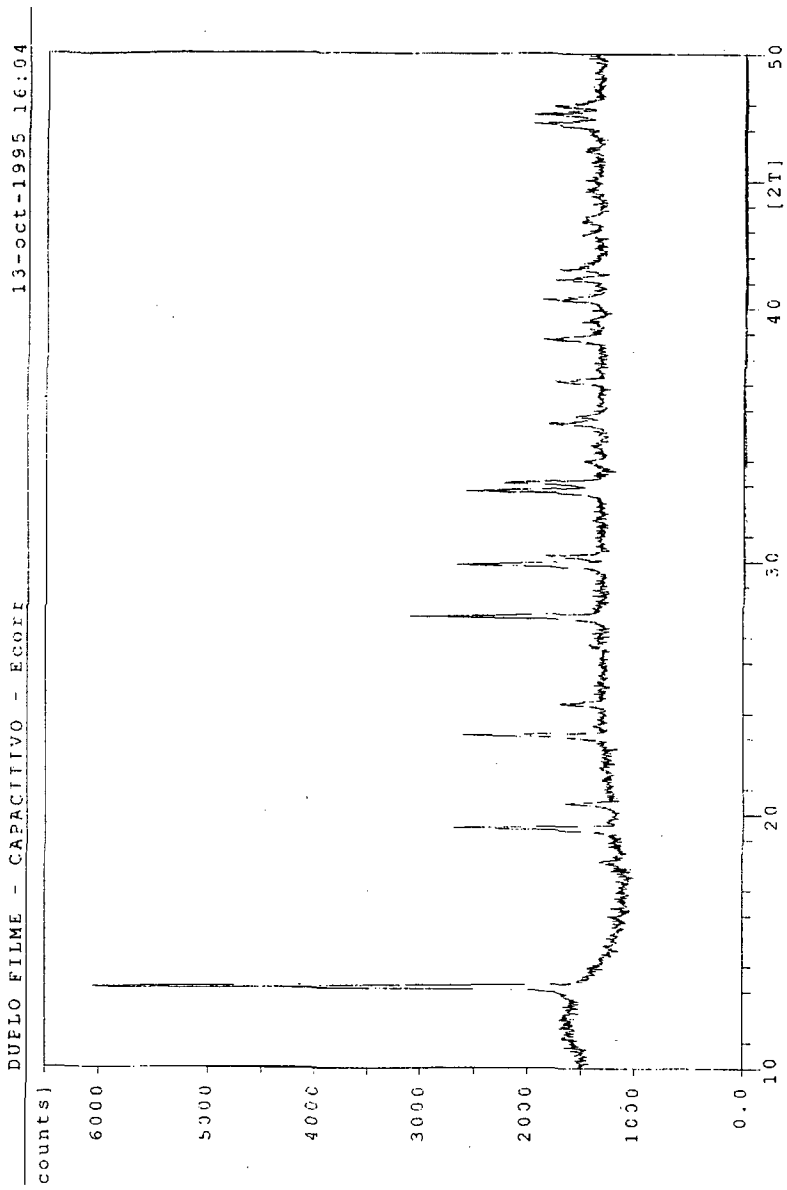


FIGURA 20. Difratoograma de raios-X para amostra de aço ABNT 1020 frente ao ambiente aquoso de fosfato monobásico de sódio em pH=4,0 na condição de circuito aberto durante 48hs.

Angle 2θ [°]	d - value $\alpha 1$ [Å]	d - value $\alpha 2$ [Å]	T.width 2θ [°]	Height [counts]	Backgr. [counts]	Rel. int. [%]	Signifie
13.170	6.71712	6.73365	0.080	3364	936	100.0	7.43
18.050	4.91058	4.92266	0.480	86	734	2.6	1.54
19.440	4.56248	4.57371	0.080	1282	745	38.1	3.69
20.420	4.34568	4.35637	0.080	416	751	12.4	1.34
23.125	3.84311	3.85256	0.060	1190	767	35.4	1.81
24.355	3.65173	3.66072	0.060	416	773	12.4	2.66
26.710	3.33487	3.34307	0.060	219	790	6.5	0.90
27.795	3.20710	3.21499	0.060	1568	795	46.6	1.89
29.860	2.98985	2.99720	0.080	1246	807	37.0	3.72
30.200	2.95695	2.96423	0.120	437	807	13.0	3.10
32.760	2.73150	2.73822	0.080	1267	824	37.7	3.77
33.080	2.70580	2.71246	0.080	882	829	26.2	2.75
33.955	2.63805	2.64454	0.120	188	835	5.6	1.13
35.440	2.53084	2.53706	0.060	475	841	14.1	0.78
35.740	2.51028	2.51645	0.060	246	841	7.3	1.40
37.120	2.42006	2.42602	0.080	416	853	12.4	1.28
38.795	2.31934	2.32505	0.080	515	864	15.3	1.39
40.335	2.23427	2.23977	0.060	529	870	15.7	0.81
41.115	2.19367	2.19906	0.060	462	876	13.7	0.80
41.535	2.17245	2.17779	0.060	400	882	11.9	2.82
42.870	2.10784	2.11302	0.080	174	888	5.2	1.68
43.455	2.08081	2.08593	0.320	88	894	2.6	1.25
47.255	1.92196	1.92669	0.060	416	906	12.4	1.87
47.615	1.90827	1.91296	0.060	600	906	17.8	0.87
47.940	1.89608	1.90075	0.080	408	906	12.1	0.99

Figura 20b. Linhas de Difração utilizando anódo de Cu, $\alpha 1$ e $\alpha 2$ em comprimentos de onda de 1.54060 e 1.54439 Å, respectivamente. Ângulos inicial e final definido: $10^\circ < 2\theta < 50^\circ$, e os valores de "d" máximo: 8.83820 Å; e mínimo 1.54439 Å, referentes ao espectro da figura 20a.

4.3.3.3. Impedância Eletroquímica de AC

A análise de impedância eletroquímica foi acompanhada para as regiões definidas como SLD, ZAT e MB para a faixa de frequência de 40 Mhz a 5 mHz. Reatância capacitivas e indutivas foram encontradas na parte alta e mediana do espectro como mostra a figura 21.

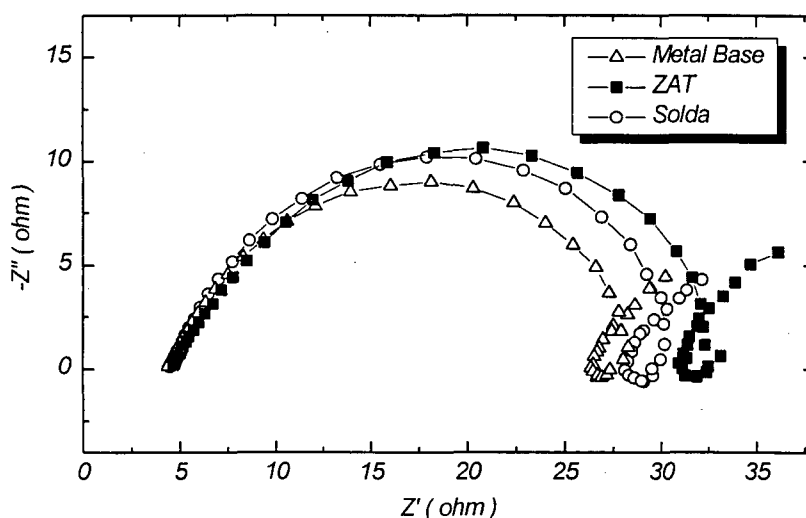


FIGURA 21. Dispersão no plano complexo de Nyquist para filmes crescidos em solução 1M de NaH_2PO_4 no potencial de corrosão, E_{corr} , durante $2,0 \times 10^3$ s, selecionando regiões específicas do aço ABNT 1020 em condição de soldado: Metal Base (MB), Zona Afetada Termicamente (ZAT) e região de Solda (SLD).

Nas situações analisadas, o diâmetro dos semi-círculos variam com cada região, mostrando R_p crescente para as regiões selecionadas: MB, SLD e ZAT. Simulação do duplo filme, a partir do circuito equivalente proposto com base nos dados espectroscópicos de impedância, decodifica cada dispersão em componentes eletrônicos, os quais são interpretados segundo suas origens físico-químicas. A figura 22, mostra os valores de R_p e os

componentes resistivos da camada 1 e 2 em função da região do substrato. Na resistência R_1 , presumivelmente resistência de polarização devido a camada de fosfato, o menor valor foi encontrado para a região da solda, possivelmente devido a morfologia desse filme. Ao passo que nessa mesma região da solda foi obtido o maior valor de resistência oriunda da camada de óxido compatível com a espessura do filme nessa região.

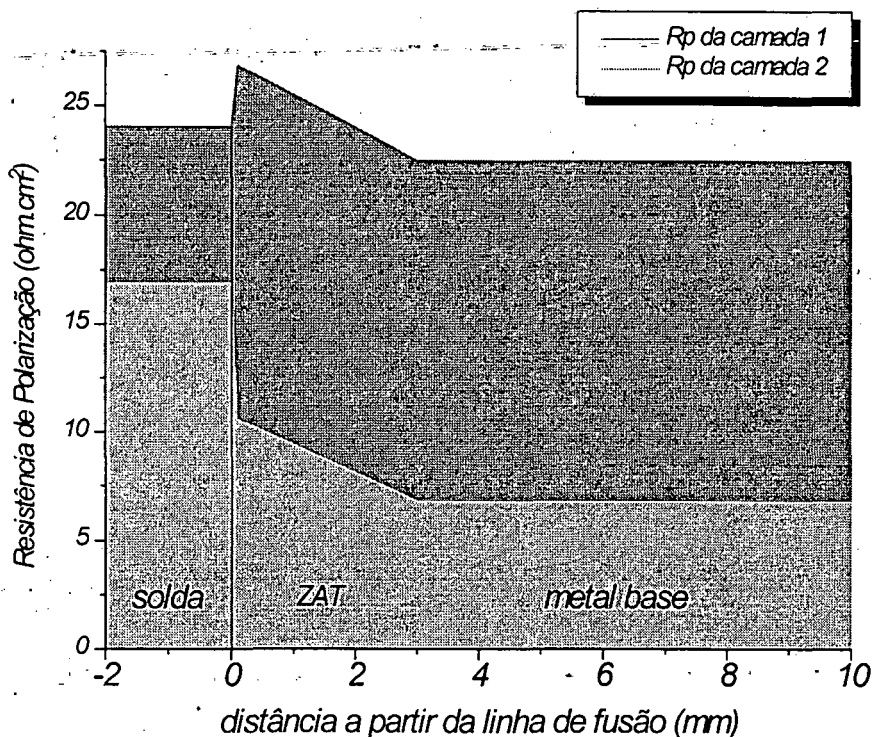
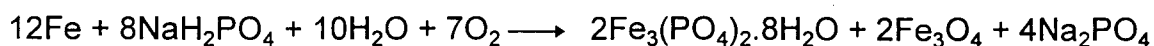


FIGURA 22. Resistência de Polarização total e parcial para as camadas adjacentes 1 e 2 crescidas sobre a região da Solda / ZAT / Metal Base em solução 1 M de fosfato pH=4,0 a 298K.

Ao atravessar a região da solda deslocando-se para o metal base, a resistência de polarização da camada 2, dada por R_2 , diminui de valor juntamente com a espessura dessa camada, a partir da região de solda para a região do metal. Essa variação de espessura poderia correlacionar na mesma ordem a taxa de corrosão a qual se relaciona inversamente com a resistência de Transferência de Cargas, R_{TC} , sendo menor para a região da solda e maior para o metal base.

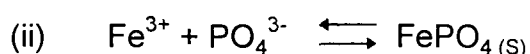
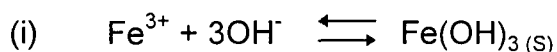
4.4. *Discussão das Camadas*

As reações envolvendo ligas de ferro-carbono em ambiente fosfatizante livres de esforços eletroquímicos obedecem a equação abaixo:



Essa reação termodinamicamente favorável, apresentou o produto da corrosão distribuído em camadas como mostra a ilustração (XIII), onde os filmes de fosfato e óxido crescem separadamente. A forte afinidade do oxigênio com o íon metálico, durante a oxidação anódica, tem como conseqüência a rápida formação de filmes de óxidos amórficos ou de granulometria fina adjacente ao substrato, como documentado pela camada 2. Espécies de Fe^{2+} hidratadas que atravessam pela camada porosa, rapidamente precipitam sobre o filme de óxido, formando o composto de vivianita (óxido-fosfato), dado pela camada 1.

Descrevendo o sistema em termos quantitativos dado pelos produtos de solubilidade, também levariam condições de precipitação de Fe^{3+} sob a forma de óxido e/ou de fosfato, como demonstrado pelas reações a seguir:



Em conseqüência, compostos sólidos de baixa solubilidade que se formam pelas reações acima, competem por um mesmo íon-comum de ferro. Tri-hidróxido de ferro da equação (i), tem levado à formação de óxido de

ferro por eliminação de H_2O , termodinamicamente favorável. A partir das equações de equilíbrio, os produtos de solubilidade são definidos como:

$$(iii) \quad K_{ps}(\text{hidróxo}) = [Fe^{3+}].[OH^-]^3 = 10^{-38}$$

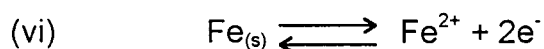
$$(iv) \quad K_{ps}(\text{fosfato}) = [Fe^{3+}].[PO_4^{3-}] = 10^{-22}$$

Isolando o íon de ferro nas equações (iii) e (iv), e comparando-os, de forma que quantidades mínimas de Fe^{3+} fossem suficientes para precipitar preferencialmente o óxido, então :

$$(v) \quad \frac{K_{ps}(\text{hidróxo})}{[OH^-]^3} < \frac{K_{ps}(\text{fosfato})}{[PO_4^{3-}]}$$

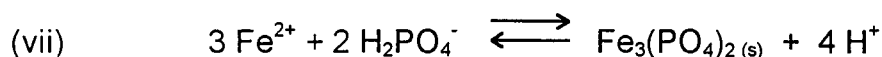
Sabe-se que $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ e que o pH da solução tem influência direta nas concentrações de PO_4^{3-} (Apêndice C) como assistido pela dissociação do ácido fosfatizante (poliprótico), o qual comporta-se virtualmente como uma mistura de ácidos com forças substancialmente diferentes.

A substituição na sentença (v) por valores numéricos dada pela solução em $pH=4,0$ não satisfaz a desigualdade, o que induziria a precipitação preferencial de fosfato do que a de óxido. Portanto, o pH local na vizinhança do eletrodo provavelmente não seja o mesmo pH no seio da solução, e por conseguinte, o pH local deve ser maior para satisfazer a distribuição das camadas. Por outro lado, baseando-se nos estudos voltamétricos, onde a carga responsável para eletrolisar a equação abaixo até o potencial E_1 é dada pela integral sob a curva potenciodinâmica registrada em estado-estacionário:



Sabe-se que 96.500 C são suficientes para oxidar 0.5 mol de Fe^{2+} em decorrência da equação (vi); e que a quantidade de carga que atravessou o eletrodo, corresponde a 21 mC, então, a presença de $1,1 \times 10^{-7}$

íons-mol de Fe^{2+} terão sido formados. Supondo a solução em equilíbrio com os sais presentes sobre o eletrodo, poderíamos calcular aproximadamente o pH local de formação da vivianita pela reação abaixo (reação sem ocorrer transferência de elétrons):

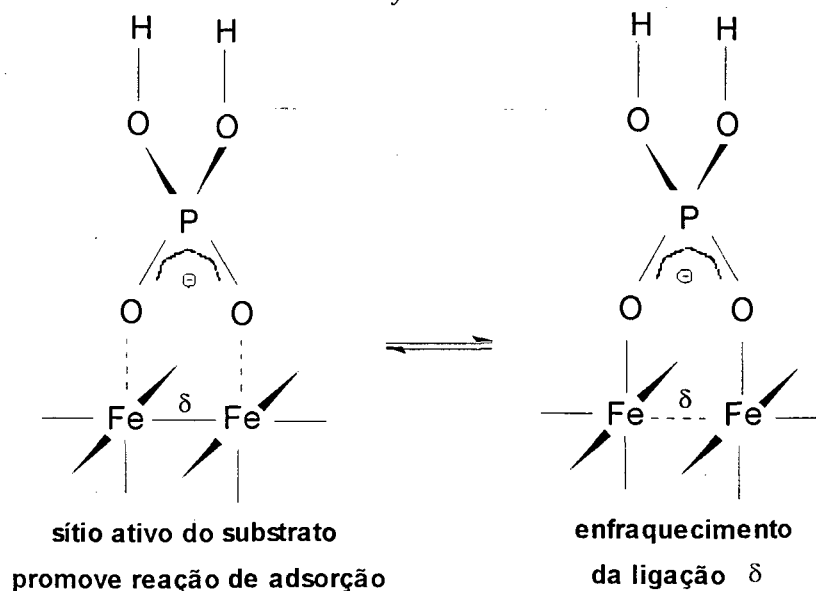


onde a constante de equilíbrio é definida por:

$$(viii) \quad K = [\text{H}^+]^4 / [\text{Fe}^{2+}]^3 \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2$$

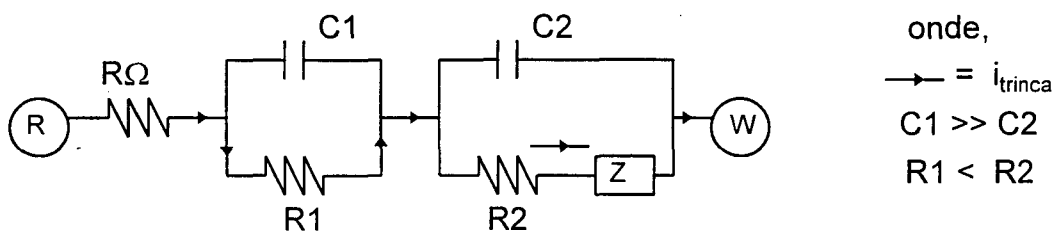
isolando $[\text{H}^+]$ da equação (viii) e substituindo por valores numéricos, onde $K = 10^{-7,8}$ e $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,98 \text{ M}$ (Apêndice C), então o pH local antes da precipitação da vivianita, equivale a 7,2. Esse resultado é compatível com a sentença (v) e torna-se possível a precipitação preferencialmente do óxido de ferro adjacente ao eletrodo, definido no texto como camada 2. Adsorção de FeHPO_4 na superfície do eletrodo, indiciado nos voltamogramas da figura 3, dado pelo ombro em " I " e também pelo efeito indutivo observado nos espectros de

Esquema 6. Reação de coordenação de moléculas H_2PO_4^- em substrato de ferro



impedância, poderiam formar uma mono-camada dessas espécies sobre o eletrodo, as quais contribuiriam na mudança do pH local. Espécies do tipo $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ adsorvidas pela estrutura metálica, promoveriam a oxidação do ferro a partir da rede metálica. Essas espécies seriam precursoras na formação de $\text{FeHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e/ou prosseguiriam enfraquecendo as ligações metálicas, o que possivelmente iniciaria a formação de fissuras no eletrodo.

Nos processos de CSTF, sabe-se que as trincas propagam se preferencialmente pela ZAT e que potenciais de susceptibilidade induzem a propagação de trincas, então os dados experimentais obtidos nessas condições, possuem características próprias quando comparadas com filmes em outras regiões. Com efeito, semelhanças foram apontadas nos valores dos componentes eletrônicos para as camadas 1 e 2, assistidos na ZAT e no filme formado em E2. Valores altos foram associados ao capacitor C1 e à resistência R2 quando comparado com os respectivos componentes em regiões não susceptíveis. Conseqüentemente rupturas na camada passivante de óxido, levariam densidades altíssimas de corrente nessas regiões, iniciando o processo de corrosão localizada, promovendo a CSTF.



Com efeito, poderíamos modelar os filmes passivantes, crescendo-os anodicamente com características desejadas. Como por exemplo, uma situação oposta da encontrada nas regiões susceptíveis as trincas, a qual o capacitor $C1 \ll C2$ e resistor $R1 > R2$. Não obstante, o filme crescido potenciodinamicamente a 5 mV/s possui características que satisfazem os requisitos acima. Esse filme possui ainda, alto valor para resistência de transferência de carga, R_{TC} , o que contribui com baixa taxa de corrosão.

Capítulo 5.

CONCLUSÃO

O sistema estudado possui grande complexidade na interface metal / solução. Em parte, devido ao número de equilíbrios formados pelo sal e suas combinações com o próprio metal, além do fenômeno de corrosão propriamente dito, dado pela afinidade do oxigênio pelo ferro. Ainda assim muitas conclusões podem ser resgatadas desse sistema, como segue abaixo:

- Atividades eletroquímicas do metal frente a solução fosfatizante foram denunciadas por técnicas de voltametria cíclica em regiões específicas de potenciais como caracterizadas pelas ilustrações v, vi, vii. Para que esses potenciais se correlacionem com o diagrama de Pourbaix, como regiões de fosfato, susceptibilidade à CSTF e óxido, deve-se ter em conta o pH local, o qual difere sensivelmente do pH da solução;

- Mudanças no mecanismo de dissolução do metal está intimamente relacionado com o pH no seio da solução, onde $\text{pH}=4$ delimita essa fronteira. O ferro frente ao meio eletrolítico estudado também possui dois caminhos distintos de dissolução em função das duas ondas de oxidação observadas para pHs 5.0 e 5.8: um, pela reação direta com o eletrodo; e outro, pelos ânions do eletrólito adsorvidos no substrato. Outro indício desses possíveis complexos intermediários adsorvidos na superfície do eletrodo foi associado às componentes indutivas registradas nos espectros de impedância eletroquímica;

- O filme formado sobre o eletrodo foi caracterizado tipo dissolução / precipitação / passivação pelas técnicas de voltametria hidrodinâmica. Duas espécies distintas foram formadas devido a competição cinética, durante a mudança de energia do eletrodo. Essas espécies foram precipitadas forçosamente sobre o eletrodo e mostraram-se compatível com a modelagem do duplo filme capacitivo;

- Maior proteção do filme pode ser adquirida anodizando o eletrodo em regiões extremamente positivas (600 a 1200 mV vs ECS), onde uma blindagem extra é conseguida por produtos de corrosão em estágios oxidativos mais elevados;

- Rupturas observadas no filme sobre a ZAT reforça o mecanismo de quebra e reconstituição do filme protetor. Porém a quebra do filme possivelmente não ocorra pela tração mecânica, pois os corpos-de-prova ensaiados apresentavam-se livres da mesma. Conseqüentemente não houve fratura do material, apenas foi constatado micro-fissuras dispostas aleatoriamente sobre o metal;

- O duplo filme capacitivo, constatado micrograficamente nos filmes crescidos em potencial de corrosão e também na possibilidade de formar-se em condições anódicas dado pelo semi-círculo achatado nos espectros de impedância, revelou-nos propriedades intrínsecas das camadas adjacentes. Assim, os componenes eletrônicos do circuito foram encontrados e suas origem físico-químicas associadas através de suporte visual de fácil compreensão e posteriormente um paralelismo com CSTF foi obtida.

- O filme externo apresentou-se relativa condutibilidade, ao passo que o interno foi responsável pela alta resistência de passivação, resultando numa queda de potencial que atravessa esta camada. Sendo essa responsável pelo evento de anodização, tornou-se ponderante os valores de R_p . Apesar disso, a influência no crescimento dos filmes foi sentida até a

camada mais externa, onde notou-se um gradiente nos tamanhos de grãos, os quais refletem proporcionalmente a micro-estrutura do metal após o processo de soldagem. Outro sim, nas regiões de susceptibilidade à CSTF foram associadas características próprias dos componentes eletrônicos nas camadas adjacentes com altíssimo valor capacitivo para a camada 1 (fosfato) e alto valor resistivo para a camada 2.

EPÍLOGO

APÊNDICES

A- Linhas de Difração : Fosfato de ferro hidratado

Referência padrão: 30-0662

Nome: Vivianita

Formula: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Radiação: Cu K α 1

Comprimento de onda: 1.54060 Å

valor - d	ângulo	Int. Relativa
7.9300	11.149	13
6.7300	13.145	100
4.9000	18.089	12
4.5580	19.459	5
4.3410	20.442	2
4.0810	21.760	12
3.8490	23.089	7
3.7680	23.593	1
3.3610	26.499	1
3.3430	26.644	2
3.2100	27.769	16
2.9850	29.910	10
2.9600	30.168	8
2.7700	32.292	4
2.7280	32.803	9
2.7060	33.077	9
2.6370	33.969	6
2.5930	34.563	4
2.5300	35.452	8
2.5140	35.685	3
2.4480	36.681	1
2.4210	37.105	6
2.3210	38.766	7
2.2960	39.205	1
2.2790	39.510	1
2.2330	40.359	5
2.1940	41.108	5
2.1730	41.524	2
2.1080	42.867	1
2.0750	43.583	4
2.0390	44.393	1
2.0120	45.021	2
1.9640	46.184	2
1.9360	46.892	2
1.8860	48.213	2
1.8160	50.197	2
1.7930	50.886	1
1.7860	51.100	3
1.7720	51.533	2
1.6809	54.551	6
1.6599	55.299	2
1.5974	57.661	3
1.5834	58.220	4
1.5404	60.009	1

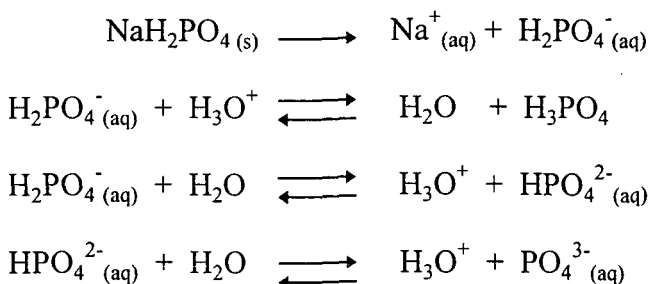
B- Linhas de Difração : Óxido de ferro

Referência padrão: 19-0629
 Nome: Magnetita
 Formula: Fe₃O₄
 Radiação: Cu K α 1
 Comprimento de onda: 1.54060 Å

valor - d	ângulo	Int. Relativa
4.8520	18.270	8
2.9670	30.095	30
2.5320	35.423	100
2.4243	37.053	8
2.0993	43.053	20
1.7146	53.392	10
1.6158	56.944	30
1.4845	62.516	40
1.4192	65.745	2
1.3277	70.926	4
1.2807	73.950	10
1.2659	74.962	4
1.2119	78.931	2
1.1221	86.704	4
1.0930	89.620	12
1.0496	94.428	6
0.9896	102.228	2
0.9695	105.222	6
0.9632	106.209	4
0.9388	110.273	4
0.8952	118.741	2
0.8802	122.124	6
0.8569	128.038	8
0.8233	138.659	4
0.8117	143.244	6
0.8080	144.857	4

C- Dissociação do sal NaH_2PO_4 e as possíveis ionizações da espécie H_2PO_4^- em água

A partir da dissolução de 1 (um) molar do sal em água, tem-se:



As constantes de equilíbrios são definidas como:

$$\frac{1}{K_1} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{6,9 \cdot 10^{-3}}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

onde K_1 , K_2 e K_3 são constantes de ionização do ácido H_3PO_4 . Equações dos balanços de cargas e de massas podem ser descritos como:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 1 \text{ M}$$

Isolando as concentrações $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ e $[\text{HPO}_4^{2-}]$ dos equilíbrios e substituindo na equação acima, teremos a concentração das espécies de PO_4^{3-} como função da acidez do meio, dado por:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_1[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}_3\text{O}^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

ou ainda,

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{K_1[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_1[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_1K_2[\text{H}_3\text{O}^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Corrosion, ASM HANDBOOK, 13
2. Electrochemistry, E.C.Potter, CHP - London, (1961) 231;
3. Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory, R. A. Marcus, Am. Rev. Phys.Chem., 15 (1964) 155-196;
4. Application of Impedance Measurements to Study Performance of Painted Metals in Agressive Solutions, G. W. Walter, Progress in Electrochemistry, studies in physical and theoretical chemistry 15, Elsevier Scientific Publishing Company (1981) 259-273;
5. Reproducibility of Electrical Impedance Data for a Metal/Paint System, J. C. Galván, S. Feliu, M. Morcillo, Progress in Organic Coatings, 17 (1989) 135-142;
6. An Interpretation of Electrical Impedance Diagrams for Painted Galvanized Steel, S. Feliu, J.C. Galván, M. Morcillo, Progress in Organic Coating, 17;
7. Use of Coordinated Phosphate Treatment to Prevent Caustic Corrosion in Hight Pressure Boilers, H.A. Klein, Combustion Engineering Inc., (1962) 42-52;
8. The Stress Corrosion Cracking of Heavily Sensitized Type 316 Stainless Steel in Water in the Temperature Range 5-100°C, J. Congleton, G. Sui, Corrosion Science, 33 (1992) 1691-1717;
9. The Influence of Dynamic Mechanical Parameters on Stress Corrosion Cracking of Steel-A Review, G. Herbsleb, W. Schwenk, National Association of Corrosion Engineers, 41 (1985) 431-437;
10. A Theory of Secondary Alloying Effects on Corrosion and Stress-Corrosion Cracking, R. C. Newman, Corrosion Science, () 1653-1657;
11. Stress Corrosion Cracking of C-Mn Steel in Phosphate Solutions, R. N. Parkins, N. J. H. Holroyd, R. R. Fessier, National Association of Corrosion Engineers, 34 (1978) 253-262;
- 12a. Stress Corrosion Cracking of ARMCO Iron in Phosphate Solutions, J. Flis, Corrosion Science, 19 (1979) 151-164;
- 12b. Effect of Heat Treatment and Carbon on Stress Corrosion Cracking of Iron and Mild Stell in Sodium Phosphate Solution, J. Flis, National Association of Corrosion Engineers, 40 (1984) 232-239;

12c. The Passivation of Iron-Carbon Alloys in Acidic Phosphate Solution and its Relation to Stress Corrosion Cracking, J. Flis, Corrosion Science, (1985) 317-330;

12d. Impedance and Electrochemical Noise Measurements on Iron and Iron-Carbon Alloys in Hot Caustic Soda, J. Flis, J. L. Dawson, J. Gill, G. C. Wood, Corrosion Science, 32 (1991) 877-892;

13a. Stress Corrosion Cracking of C-Mn Steel in Phosphate Solutions, R. N. Parkins, N. J. H. Holroyd, R. R. Fessler, NACE, 34 (1978) 253-262;

13b. Proc. Conf. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, R. N. Parkins, NACE, (1975);

14. Análise da Susceptibilidade a Corrosão Sob Tensão por Fosfato de Juntas Soldadas em Tubos API 5l Gr B, C. E. I. Baixo, C.V. Franco, J. A. Corrêa, A. Buschinelli, 19º Seminário de Inspeção de Equipamentos, IBP, (1992) 206-215;

15. Corrosão, Vicente Gentil, Editora Afiliada, 3º edição;

16. The Nature of the Passive Film on Iron, B. D. Cahan, Chia-Tien Chen, J. Electrochem. Soc: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, (1982) 474;

17. Schultze, J.W., em "Passivity of Metals", R. P. Frankenthal e J. Kruger, editores, The Electrochemical Society, Princeton, NJ (1978);

18. Semiconductor Mechanism of the Processes During Electrochemical Oxidation of PbO to PbO₂, D. Pavlov, Progress in Electrochemistry, 15, (1981), 167-185;

19. Anodic Iron Oxide Films and their Effect on the Hydrogen Permeation Through Steel, P. Bruzzoni, R. Garavaglia, Corrosion Science, 33 (1992) 1797-1807;

20. Kinetic Parameters of the Active Dissolution of Iron in Phosphate Solution, A.N. Katrech, G.M. Florianovich, Ya.M. Kolotykin, Z.Metal, 10-4 (1974) 369-373;

21. Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance, M. Keddah, O. R. Mattos, H. Takenouti, J. Electrochem. Soc: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 128 (1981) 257-266;

22. Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance, M. Keddah, O. R. Mattos, H. Takenouti, J. Electrochem. Soc: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 128 (1981) 266-274;

23. Determinação da Taxa de Corrosão através de Medidas de Impedância Faradaica, J. Maurílio da Silva, Laboratório Central de eletrotécnica e Eletrônica, (1987);
24. Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction, K. Hlandky, L.M. Callow, J. L. Dawson, Br. Corros. J., 15 (1980) 20-25;
25. Recording and Analysis of AC Impedance Studies, F. Mansfeld, M. W. Kendig, S. Tsai, National Association of Corrosion Engineers, 38 (1982) 570-580;
26. Applicability of Electrochemical Impedance Technique in Metallic Sheets Quality Control for Food Industry, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos, T. M. C. Nogueira, W. Rosas, Ebrats 87, (1987) 285-300;
- 27 a. Kinetics of Rapid Electrode Reactions, J. E. Randles, Discussions Faraday Soc., 1 (1947) 11-19;
- 27 b. Kinetics of Rapid Electrode Reactions, J. E. Randles, K. W. Somerton, Transactions Faraday Soc., 48 (1952) 937-950;
28. Estudo Cinético de Inibidores de Corrosão em Meio de CO₂, P. Altoé, G. Pimenta, O. R. Mattos, C.F. Moulin, S.L. Diaz, XI SIBEE, (1994) 739-741;
29. Adsorção Eletroquímica, I. G. Gutz, E. A. Neves, Anais da Associação Brasileira de Química, 30 (1979) 33-44;
30. Corrosion Processes and their Inhibition as Studied by Mössbauer Conversion and other Electron Spectroscopies, W. Meisel, Hiperfine Interaction, 45 (1989) 73-90;
31. Epitaxia-Growth Phenomenon, K. L. Chopra, Thin Film Phenomena, (1969) 224;
- 32a. Ultrasonic Testing by the Resonance Method, ASTM E 113-67, (1974) ;
- 32b. Preparing, Cleaning, and evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM G1, (1979) 781-786;
33. Spectroscopic Observations on The Nature of Passivity, J. O'M. Bockris, Corrosion Science, 29 (1989) 291-312;
34. Mössbauer Studies of First-Stage Corrosion Products on Iron Powder and Corrosion Products on Highly Corroded Nails, Y. Maeda, Y. Matsuo, S. Sugihara, N. Momoshima, Y. Takashima, Corrosion Science, 33 (1992) 1557-1567;