

Ministério da Educação  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Minas,  
Metalúrgica e dos Materiais-PPGEM

**Absorção de Hidrogênio na Corrosão  
por Fresta de Aço Baixo Carbono**

**Nara Regina Atz**

Trabalho Realizado no Departamento de Metalurgia  
da Escola de Engenharia da UFRGS,  
dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Minas, Metalúrgica e dos Materiais-PPGEM

Porto Alegre

-1997-

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais-PPGEM, como  
Parte dos Requisitos para a

Obtenção do Título de

**Mestre em Engenharia**

**Área de Concentração: Ciência dos Materiais**

**Nara Regina Atz**

1997

ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador : Prof. Dr. Luís Frederico Dick

Banca examinadora:

- 1) Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Iduvirges Lourdes Müller  
Depto. Metalurgia -UFRGS- Porto Alegre
- 2) Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise Azambuja  
Depto. Química -UFRGS- Porto Alegre
- 3) Prof<sup>o</sup>. Dr. Luis Alberto Avaca  
Depto. Química de São Carlos -USP

Coordenador do PPGEM

Prof<sup>o</sup>. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

*A “batalha” pessoal só é entendida depois que já foi ganha.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Frederico P. Dick pela orientação e amizade.

Aos Professores do curso de pós-graduação pela dedicação e colaboração. Aos colegas e amigos do Lab. de Permeação e Fragilização por Hidrogênio pela colaboração, amizade e apoio que foram fundamentais na conclusão deste trabalho.

A Luciano e Rodrigo pelo auxílio no trabalho de microscopia eletrônica e parte experimental, respectivamente.

Aos demais professores, funcionários e colegas do PPGEM.

À Biblioteca da Escola de Engenharia da UFRGS pelas facilidades proporcionadas.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos Regina, Giovanna, Isa, Fátima, Cristina, Clemens, Conny, Hans, Núbia, Carmem, Carla, Pedro, pela força dada e a todos aqueles que de alguma forma convivi no dia-a-dia.

À toda minha família, em especial às minhas irmãs e Zé Carlos, pelo apoio e carinho.

## SUMÁRIO

RELAÇÃO DE FIGURAS .....	VIII
RELAÇÃO DE TABELAS .....	XII
SIMBOLOGIA .....	XIII
RESUMO .....	XV
ABSTRACT .....	XVII
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Corrosão Localizada .....	3
2.1.1 Distribuição do potencial e transporte de massa .....	4
2.1.2 Corrosão localizada e a geometria local .....	5
2.1.3 Corrosão por <i>pit</i> .....	6
2.1.3.1 Mecanismo de corrosão por <i>pit</i> .....	7
2.1.4 Corrosão por fresta .....	9
2.1.4.1 Fatores relacionados à corrosão por fresta .....	10
2.1.4.2 Nucleação e propagação da corrosão por frestas .....	11
2.1.4.3 Queda de potencial e do pH no interior de frestas .....	14
2.1.4.4 Efeito do pH e do meio .....	15
2.1.4.5 Concentração de íons cloreto e hidrogênio na fresta .....	16
2.1.4.6 Reações em frestas para o ferro na presença de cloreto .....	17
2.1.4.7 Óxidos formados na superfície do ferro em frestas .....	18
2.2 Permeação de hidrogênio no ferro .....	19
2.2.1 Técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio .....	20
2.2.2 Difusão do hidrogênio em membranas metálicas .....	21
2.3 Mecanismos de reações do hidrogênio .....	22

2.3.1	Redução eletroquímica do hidrogênio no ferro .....	25
2.4	Absorção de hidrogênio associada à corrosão por fresta .....	26
3	PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS .....	30
3.1	Material .....	30
3.2	Preparação dos corpos de prova para os ensaios .....	30
3.3	Confecção das frestas .....	31
3.4	Soluções e reagentes .....	32
3.4.1	Eletrólitos de medida .....	33
3.4.2	Medida do pH no interior da fresta .....	34
3.4.3	Medida da área da fresta nucleada .....	34
3.5	Permeação de Hidrogênio .....	35
3.5.1	Técnica de eletrodeposição de paládio .....	35
3.5.2	Técnica de permeação de hidrogênio .....	36
3.5.2.1	Densidade de corrente de fundo (ipfundo) .....	38
3.5.2.2	Ensaio de permeação de hidrogênio .....	39
3.5.3	Cálculos da densidade de corrente de permeação .....	40
3.5.4	Cálculo da concentração de hidrogênio .....	40
3.5.5	Seqüência dos ensaios durante o trabalho .....	41
3.6	Ensaio de corrosão .....	43
3.6.1	Ensaio potencioestático com fresta .....	43
3.7	Observações ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) .....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
4.1	Transientes de potencial de corrosão .....	46
4.1.1	Influência da concentração de cloreto .....	47
4.1.2	Influência do pH do eletrólito .....	48
4.1.3	Influência das espessuras das fresta .....	51
4.1.3.1	Potencial de corrosão ( $E_c$ ) <i>versus</i> espessura da fresta e pH .....	53
4.1.3.2	Potencial de corrosão <i>versus</i> concentração de cloreto e espessura da fresta .....	54

4.1.4	Influência da aeração do meio .....	54
4.1.5	Tempo de nucleação das frestas .....	55
4.2	Relação de áreas entre a fresta e a superfície catódica .....	56
4.3	Diminuição do pH no interior das frestas .....	57
4.4	Absorção de hidrogênio na corrosão por fresta .....	60
4.4.1	Influência da variação do pH na densidade de corrente de permeação (ip) .....	60
4.4.2	Influência da espessura da fresta na na densidade de corrente de permeação (ip) .....	61
4.4.2.1	Densidade de corrente de permeação (ip) <i>versus</i> espessura da fresta (d) e o pH .....	62
4.5	Concentração de hidrogênio <i>versus</i> espessura de fresta pH .....	64
4.6	Ensaio de permeação com polarização catódica .....	65
4.7	Morfologia da superfície do aço em diferentes valores de pH .....	66
4.7.1	Morfologia da superfície do aço em pH=12,4 .....	67
4.7.2	Morfologia da superfície do aço em pH=9,5 .....	69
4.7.3	Morfologia da superfície do aço em pH=6,5 .....	70
4.8	Mecanismos atuantes na corrosão por fresta .....	71
4.8.1	Nucleação da corrosão por frestas .....	71
4.8.2	Absorção de hidrogênio na corrosão por fresta .....	73
4.8.2.1	Relação de áreas catódica/anódica e o pH do meio .....	74
4.8.2.2	Deslocamento da reação de hidrogênio .....	76
4.8.2.3	Despassivação parcial das frestas .....	76
4.8.2.4	Diminuição da queda ôhmica (IR) .....	77
5	CONCLUSÕES .....	79
6	SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS .....	81
7	BIBLIOGRAFIA .....	82
8	FIGURAS .....	88



## RELAÇÃO DE FIGURAS

- FIG. 01. Comportamento da corrente e do potencial na superfície de um eletrodo. a) Superfície de um eletrodo passivado em contraste com um eletrodo não passivado [9]. b) Curva soma das reações parciais anódicas e catódicas de um metal. c) Curvas das reações parciais anódicas e catódicas na corrosão localizada e possível queda ôhmica entre a zona anódica e a zona catódica [42] .....88
- FIG. 02. Representação da iniciação da corrosão por fresta no ferro. a) Queda do potencial dentro da fresta. b) Queda do pH e conseqüente aumento da entrada de íons  $\text{Cl}^-$  na fresta. c) Corrosão severa dentro da fresta [20] .....89
- FIG. 03. Corrosão por fresta de um metal. a) Nucleação da fresta. b) Propagação da fresta [21]. c) Modelo de corrosão por fresta e esquema dos processos que ocorrem na mesma [19; 43] .....90
- FIG. 04. Diagramas de equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe- $\text{H}_2\text{O}$  a 25°C. a) Considerando como substâncias sólidas Fe,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . b) Considerando como substâncias sólidas Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [23] .....91
- FIG. 05. a) Dados experimentais Fe- $\text{H}_2\text{O}$  em diferentes meios e estado. b) Diagrama de potencial-pH para o sistema Fe- $\text{H}_2\text{O}$  no qual os dados experimentais foram inseridos (segundo Pourbaix) [6] .....92
- FIG. 06. Modelo da fresta usada nos ensaios. a) posição da fresta sobre a membrana de ferro na célula eletroquímica. b) regiões I, II e III na membrana [44] .....93
- FIG. 07. Densidade de corrente catódica aplicada na eletrodeposição de paládio [40] .....93
- FIG. 08. Desenho da Célula de permeação Eletroquímica [40] .....94

FIG. 09. Comportamento da densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) no lado de extração. a) $i_p$ fundo <i>versus</i> tempo sem eletrólito. b) $i_p$ <i>versus</i> tempo com eletrólito .....	95
FIG. 10. Esquema da produção e difusão do hidrogênio através do corpo de prova na célula de permeação conforme a lei de Fick [32; 40] .....	95
FIG. 11. Transientes de potencial de corrosão para diferentes concentrações de cloreto ( $\text{Ca(OH)}_2/\text{pH}=12,4/d=45 \mu\text{m-FM}$ ). a) $[\text{Cl}^-]=0,01 \text{ M}$ . b) $[\text{Cl}^-]=0,1 \text{ M}$ . c) $[\text{Cl}^-]=0,5 \text{ M}$ . d) $[\text{Cl}^-]=1 \text{ M}$ .....	96
FIG. 12. Transientes de potencial de corrosão para diferentes concentrações de cloreto ( $\text{Ca(OH)}_2/\text{pH}=12,4/d=14 \mu\text{m-FP}$ ). a) $[\text{Cl}^-]=0,05 \text{ M}$ . b) $[\text{Cl}^-]=0,1 \text{ M}$ . c) $[\text{Cl}^-]=0,5 \text{ M}$ .....	97
FIG. 13. Transientes de potencial de corrosão para alterações do valor de pH durante o ensaio ( $\text{Ca(OH)}_2/d=45 \mu\text{m-FM}$ ). a) $[\text{Cl}^-]=0,1 \text{ M}$ ; $\text{pH}=12,4/11,0/9,0$ . b) $[\text{Cl}^-]=0,5 \text{ M}$ ; $\text{pH}=12,4/9,5$ .....	98
FIG. 14. Transientes de potencial de corrosão para diferentes valores de pH ( $\text{Ca(OH)}_2/[\text{Cl}^-]=0,5\text{M}/d=14 \mu\text{m-FP}$ ). a) $\text{pH}=6,5$ . b) $\text{pH}=9,5$ . c) $\text{pH}=12,4$ .....	99
FIG. 15. Transientes de potencial de corrosão para diferentes valores de pH ( $\text{Ca(OH)}_2/[\text{Cl}^-]=0,5\text{M}/d=45 \mu\text{m-FM}$ ). a) $\text{pH}=6,8$ . b) $\text{pH}=12,5$ .....	100
FIG. 16. Transientes de potencial de corrosão para diferentes valores de pH ( $\text{Ca(OH)}_2/[\text{Cl}^-]=0,5\text{M}/d=92 \mu\text{m-FG}$ ). a) $\text{pH}=6,5$ . b) $\text{pH}=9,5$ . c) $\text{pH}=12,4$ (sem permeação de hidrogênio) .....	101
FIG. 17. Transientes de potencial de corrosão em $[\text{Cl}^-]=0,1\text{M}$ ( $\text{Ca(OH)}_2/\text{pH}=12,4/d=216 \mu\text{m-FEG}$ ). a) Fresta com nucleação e permeação de hidrogênio; b) Fresta com nucleação e sem permeação de hidrogênio.....	102
FIG. 18. Influência de parâmetros no $E_c$ . a) Potencial de corrosão <i>versus</i> Espessura da fresta. b) Potencial de corrosão <i>versus</i> pH. c) Potencial de corrosão <i>versus</i> Concentração de cloreto .....	103

- FIG. 19. Curvas do ferro com borbulhando-se ar ao meio a partir de 20h de ensaio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{pH}=12,4/d=45 \mu\text{m-FM}$ ). a) Densidade de corrente de permeação *versus* tempo. b) Potencial de corrosão *versus* tempo ..... 104
- FIG. 20. Curvas: a) Início da nucleação *versus* concentração de cloreto. a<sub>1</sub>)  $d=45\mu\text{m-FM}/\text{pH}=12,4$ . a<sub>2</sub>)  $d=14 \mu\text{m-FP}/\text{pH}=12,4$ . b) tempo para estabilizar o  $E_c$  *versus* concentração de cloreto. b<sub>1</sub>)  $[\text{Cl}^-]=0,01, 0,1, 0,5$  e  $1\text{M}/\text{pH}=12,4/d=45\mu\text{m-FM}$ . b<sub>2</sub>)  $[\text{Cl}^-]=0,05, 0,10$  e  $0,5\text{M}/\text{pH}=12,4/ d=14\mu\text{m-FP}$  ..... 105
- FIG. 21. Curvas do ferro com a relação de áreas catódica/anódica reduzida para 1:1 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2/[\text{Cl}^-]=0,1\text{M}/d=30 \mu\text{m}/\text{FAI}$ ). a) Potencial de corrosão *versus* tempo. b) Densidade de corrente de permeação de hidrogênio *versus* tempo ..... 106
- FIG. 22. Densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) *versus* tempo para alterações do pH durante o ensaio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2/d=45 \mu\text{m-FM}$ ). a)  $[\text{Cl}^-]=0,1 \text{ M}$  e  $\text{pH}=12,4/11,0/9,0$ . b)  $[\text{Cl}^-]=0,5 \text{ M}$  e  $\text{pH}=12,4/9,5$  ..... 107
- FIG. 23. Densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) *versus* tempo para diferentes espessuras de fresta ( $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{pH}=6,5/[\text{Cl}^-]=0,5 \text{ M}$ ). a)  $d=14 \mu\text{m-FP}$ . b)  $d=45 \mu\text{m-FM}$ . c)  $d=92 \mu\text{m-FG}$  ..... 108
- FIG. 24. Influência de parâmetros na densidade de corrente de permeação. a) Espessura da fresta. b) pH ..... 109
- FIG. 25. Propagação da corrosão por fresta no ferro com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em diferentes valores de pH. (a)  $\text{pH}=6,5/d=92\mu\text{m-FG}$ . (b)  $\text{pH}=9,5/d=92\mu\text{m-FG}$ . (c)  $\text{pH}=12,4/d=45\mu\text{m-FM}$  ..... 110
- FIG. 26. Superfície do ferro, exposta durante 100h, em  $\text{pH}=12,4$  ( $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{FM}(d=45\mu\text{m})$ ). a) Região 1 (dentro da fresta); região 2 (muro da fresta); região 3 (fora da fresta) (36x). b) Foto (a) com maior aumento (268x). c) Ampliação da região 3 (561x). d) Ampliação da região 1 (590x) ..... 111

FIG. 27. Superfície do ferro, exposta durante 100h, em pH=9,5, (Ca(OH) <sub>2</sub> /FM(d=45μm). a) Região 1 (dentro da fresta); região 2 (muro da fresta); região 3 (fora da fresta) (78x). b) Ampliação da região 3 (630x). c) Ampliação da região 1 (1262x). d) Ampliação da região 3 (10080x) .....	112
FIG. 28. Superfície do ferro, exposta durante 48h, em pH=6,5, (Ca(OH) <sub>2</sub> FM(d=45μm). a) regiões 1/2/3 não definidas. b) Região 1 (dentro da fresta) (578x). c) Região 3 (fora da fresta) com prováveis depósitos calcáreos (1741x). d) Diferente ângulo da região 3 .....	113
FIG. 29. Concentração de hidrogênio <i>versus</i> espessura de fresta variando o pH e a espessura de fresta .....	114
FIG. 30. Ensaio de permeação com polarização catódica para diferentes valores de pH (Ca(OH) <sub>2</sub> /[Cl <sup>-</sup> ]=0,5M/d=14 μm-FP). a) pH=6,5. b) pH=9,5. c) pH=12,4 .....	115
FIG. 31. Variação do E <sub>c</sub> durante a nucleação da fresta .....	116
FIG. 32. Desprendimento de hidrogênio na fresta .....	117
FIG. 33. Influência de parâmetros no E <sub>c</sub> e na i <sub>p</sub> .....	118
FIG. 34. Influência da diminuição do pH.....	119
FIG. 35. Despassivação parcial da fresta .....	119
FIG. 36. Efeitos da diminuição da queda ôhmica .....	120

## RELAÇÃO DE TABELAS

Tab. 1. Análise química do aço utilizado nos ensaios .....	30
Tab. 2. Espessuras e áreas usadas nos ensaios de permeação .....	32
Tab. 3. Composição dos eletrólitos de medida .....	33
Tab. 4. Parâmetros variados nos ensaios quasi-estacionários com fresta .....	43
Tab. 5. Parâmetros variados nos eletrólitos para observação ao microscópio eletrônico de varredura .....	44
Tab. 6. Variação do potencial de corrosão ( $E_c$ ) para diferentes espessuras de frestas .....	51
Tab. 7. Variação do pH dentro das frestas nos diferentes eletrólitos .....	58
Tab. 8. Potenciais de redução do hidrogênio .....	66

## SIMBOLOGIA

a	área da fresta
ASTM	American Society of Testing Materials
C	concentração volumétrica de hidrogênio
C <sub>o</sub>	concentração volumétrica superficial de hidrogênio
d	espessura da fresta
ddp	diferença de potencial
D	coeficiente de difusão
ε	potencial galvânico
E <sub>c</sub>	potencial de corrosão
ENH	eletrodo normal de hidrogênio
F	constante de Faraday 96487 Coulombs/equiv.
Fig.	figura
FP	fresta pequena
FM	fresta média
FG	fresta grande
FEG	fresta extragrande
FAI	fresta com área imensa
H <sub>ab</sub>	hidrogênio absorvido na superfície
H <sub>ad</sub>	hidrogênio adsorvido à superfície
i	densidade de corrente catódica
I <sub>p</sub>	corrente de permeação
i <sub>p</sub>	densidade de corrente de permeação
i <sub>p</sub> fundo	densidade de corrente de permeação de fundo

L	espessura do corpo de prova
SCE	eletrodo padrão de calomelano
sol.	solução
sat.	saturada
steady-state	estado-estacionário
t	tempo
Tab.	tabela
T	temperatura
in	início da nucleação da corrosão por fresta
PTFE	Poli Tetra Flúor Etileno (Teflon)

## RESUMO

O principal objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade de uma membrana de aço 1010 absorver hidrogênio, quando submetida à corrosão por fresta em meios simulando as condições encontradas entre o aço e o concreto, comumente empregados na construção civil.

Além disso, desenvolveu-se uma técnica para confecção de frestas, com áreas e espessuras específicas.

No desenvolvimento deste trabalho, foi empregada a técnica de eletropermeação de hidrogênio em membranas de ferro, desenvolvida por Devanathan e Stachursky [1]. O fluxo de hidrogênio permeado foi medido no potencial de corrosão e em diferentes potenciais aplicados.

Nos eletrólitos de medida - solução saturada de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) - variou-se o pH da solução e/ou a concentração de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). A variação desses parâmetros teve como objetivo medir o efeito dos mesmos na absorção de hidrogênio em membranas de ferro expostas a frestas com diferentes espessuras.

As superfícies das membranas expostas em eletrólitos variando-se o pH entre 12,4 e 6,5 foram examinadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Verificou-se, nas condições estudadas, que a nucleação da corrosão por fresta ocorreu após um período de aproximadamente 1 h, provocando também absorção de hidrogênio pelo aço. Maiores concentrações de cloreto produzem maiores taxas de absorção de hidrogênio.

A solução contida na fresta sofre isolamento do restante da solução pela formação de um muro de magnetita. Isto explica a pouca influência da espessura da fresta na absorção de hidrogênio (H), para



frestas com corrosão já nucleadas. Em valores mais baixos de pH ocorre a dissolução parcial do muro de magnetita e aumento da taxa de absorção de hidrogênio.

## ABSTRACT

The principal aim of this work was to evaluate the absorption of hydrogen of a steel 1010 membrane, submitted to crevice corrosion in mediums simulating the conditions between steel and reinforced concrete in civil engineering.

Moreover, a technique was developed to produce crevices with specific areas and widths.

During this work, the hydrogen electropermeation technique developed by Devanathan and Stachursky [1] was applied to an iron membrane. The flux of permeated hydrogen was measured at the corrosion potential as well as under potentiostatic polarization.

In the electrolyte which consisted of a saturated calcium hydroxide solution ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), the pH of the solution and/or the chloride concentration ( $\text{Cl}^-$ ) were varied. The change of these parameters had the aim to measure their effect on the hydrogen absorption of the iron membrane exposed to crevices with different widths.

Scanning electron microscopic examinations were performed with the surfaces of membranes, which had been exposed to saturated  $\text{Ca(OH)}_2$  solution, the pH of which varied between 12.4 and 6.5.

Under the conditions studied in this work, the crevice corrosion usually started after ca. 1 hour. The solution inside the crevice was isolated from the bulk solution due to the formation of a magnetite wall. This probably explains the poor influence of the crevice width on the hydrogen absorption. Partial dissolution of this wall and an increase of the hydrogen absorption rate occurred at lower pH-values.

## INTRODUÇÃO

Materiais ferrosos são os principais materiais estruturais empregados na construção civil, plantas químicas e plataformas marítimas.

Aços são geralmente suscetíveis à fragilização por hidrogênio. Neste processo, o hidrogênio é absorvido a partir de reações de corrosão, decapagem ácida, corrosão generalizada e corrosão localizada.

Na construção civil, o aço e o concreto são usados juntos na produção de concreto armado. A união destes dois materiais pode ocasionar o desenvolvimento de um tipo de corrosão localizada, conhecida como corrosão por fresta.

A corrosão por fresta ocorre entre duas superfícies que estejam muito próximas, imersas num mesmo eletrólito, como acontece, por exemplo, no concreto armado. Esta proximidade leva ao desenvolvimento de uma região oclusa localizada [2]. Este tipo de corrosão é a causa de muitos danos envolvendo as estruturas metálicas do concreto armado.

Encontra-se corrosão por fresta no concreto armado quando a composição e porosidade são inadequadas, em coberturas de concreto finas ou com rachaduras [3].

Nos poros do concreto encontra-se uma solução alcalina, a qual pode conter cloreto [3]. Neste caso, essa solução facilita a nucleação e a propagação de uma fresta.

Os ensaios deste trabalho foram realizados numa solução saturada de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ),  $\text{pH}=12,4$ , com diferentes concentrações de cloreto de sódio. Esta solução simula o meio encontrado em poros do concreto.

O ataque às estruturas de ferro se dá quando estas entram em contato com a solução contendo íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). Os íons metálicos anodicamente dissolvidos acumulam-se dentro da fresta e sofrem hidrólise, resultando em íons hidrônio.

Ocorre uma migração de íons cloreto para o interior da fresta, para manter a eletroneutralidade do meio. Há despreendimento de hidrogênio e, conseqüentemente, flutuações do pH local [3; 4].

Desenvolve-se uma região anódica dentro da fresta, com solução pobre em oxigênio, e uma região catódica fora da fresta, rica em oxigênio. Um gradiente de potencial é criado na superfície do metal entre as regiões anódica e catódica.

No presente trabalho, foram feitas medidas de absorção de hidrogênio na corrosão por fresta de aço baixo carbono. Durante os ensaios variaram-se os seguintes parâmetros nos eletrólitos de medida: espessura da fresta, concentração de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e valor do pH.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Corrosão Localizada

Uma das mais destrutivas formas de corrosão de metais e ligas metálicas é a corrosão localizada. Não há um conceito geral pelo qual se possa definir a corrosão localizada, pois ela acontece de diferentes formas e em diferentes metais e meios. Fatores importantes que inter-relacionam as diferentes formas de ataque localizado são os seguintes: a relação de áreas do ânodo e do cátodo, a aeração diferencial, a mudança do pH nos sítios anódicos e catódicos e os produtos da corrosão (filmes) presentes inicialmente na superfície do metal e aqueles formados durante a corrosão [5; 6].

A superfície de um metal exposta a um meio corrosivo pode, em determinadas condições, sofrer ataque em um número de sítios isolados. Se a área total desses sítios for muito menor que a superfície do metal, diz-se então que este sofreu corrosão localizada. Pode acontecer de várias formas: corrosão por *pits*, corrosão por fresta, corrosão intergranular e corrosão sob tensão [5]. Todas essas formas de corrosão localizada apresentam em comum a acidificação local na região anódica. Essa acidificação é causada por hidrólise do cátion do metal ou da liga metálica exposta ao meio corrosivo. A acidificação persiste, porque o intercâmbio entre a célula de corrosão e o meio (seio da solução) é restrito [7]. A taxa de dissolução do metal nesta situação é freqüentemente muito maior do que quando associada com a corrosão uniforme, podendo ocorrer ataque profundo em um curto período de tempo.

As diferentes formas de corrosão localizada dependem principalmente do tipo de metal ou liga, do meio e do tempo durante o qual o material sofre o ataque corrosivo [8].

### 2.1.1 Distribuição do Potencial e Transporte de Massa

O transporte de massa no eletrólito ocorre por três mecanismos: migração, difusão e convecção. Em uma solução eletrolítica, o transporte de massa requer o movimento de espécies iônicas. O transporte de massa é restrito na corrosão localizada, entre a área de corrosão, onde acontece a dissolução do metal, e o seio da solução. Eletroquimicamente, os processos que ocorrem na corrosão localizada por fresta e por *pits* são idênticos, mas a corrosão por fresta envolve caminhos de difusão iônica mais prolongados [2; 9].

Se não houver queda ôhmica, o potencial no interior da fresta ou *pit* será igual ao potencial na região descoberta do metal (Fig. 1b). Este potencial de corrosão será determinado pelas reações anódicas e catódicas, respectivamente, pela dissolução do metal e pela redução de oxigênio ou outro oxidante da solução.

Uma representação mais completa é apresentada na Fig. 1c, onde se mostra que reações catódicas e anódicas ocorrem tanto no interior quanto no exterior da fresta. Devido ao acesso restrito de eletrólito ao interior da fresta, e portanto da corrente, haverá uma queda ôhmica. Assim, os potenciais dentro e fora da fresta serão diferentes, e o potencial medido externamente como potencial de corrosão será um valor situado entre o E no interior e o E no exterior da fresta.

## 2.1.2 Corrosão Localizada e a Geometria Local

Na corrosão localizada, a geometria local dificulta o estudo da mesma. Além disso, outros fatores operam simultaneamente, conforme descrito abaixo:

1) As reações catódicas e anódicas ocorrem em diferentes partes de uma mesma superfície; conseqüentemente, uma distribuição não homogênea de potencial e a ocorrência de queda ôhmica devem ser levadas em consideração.

2) As condições não uniformes do transporte de massa são responsáveis, em muitos casos, pela estabilização da célula galvânica.

A manutenção de diferentes composições do eletrólito permite que as reações catódicas e anódicas ocorram em diferentes lugares com diferentes intensidades.

3) A resposta eletroquímica da interface metal-solução é crucial para o processo de corrosão. Freqüentemente, a corrosão localizada envolve uma superfície passivada (**Fig. 1a**). Os vários fenômenos que podem ocorrer nessa superfície a tornam ativa, despassivada e suscetível à corrosão. Por exemplo, a concentração de íons (halogenetos) e a variação do pH têm grande influência na despassivação da superfície.

4) A concentração de íons e o pH têm grande efeito sobre o potencial. Íons em concentrações não uniformes estabelecem a ddp na célula galvânica e afetam a cinética ou a resposta catalítica da superfície [9].

### 2.1.3 Corrosão por *Pit*

A corrosão por *pit* é um tipo de corrosão localizada, muito mais discutida na literatura do que a corrosão por fresta, mas devido à semelhança entre esses dois tipos de corrosão, é conveniente que seja aqui abordada.

A corrosão por *pit* é extremamente destrutiva para materiais metálicos como, por exemplo, o ferro, aço, ligas de titânio e ligas de alumínio. A corrosão por *pit* é caracterizada pela presença de pequenos pontos de dissolução do metal localizados na superfície do mesmo. *Pits* podem nuclear-se em diferentes pontos da superfície do metal. O meio corrosivo que circunda esses pontos tem livre acesso, enquanto que nas áreas atacadas por corrosão por fresta o acesso da solução é limitado pela geometria do sistema. A geometria dos *pits* depende de muitos fatores, tais como composição do metal, do meio e orientação da superfície, mas usualmente são pequenas cavidades hemisféricas que surgem na superfície do metal [2; 8; 10; 11].

A corrosão por *pit*, como outros processos localizados, pode ser dividida em dois estágios: nucleação e propagação da corrosão por *pits* [12]:

1) Nucleação do *pit* : para a nucleação da corrosão por *pit* ocorrer, devem existir as seguintes condições:

a) O metal deve estar no estado passivo e sofrer ruptura de seu filme de óxido.

b) O potencial do metal deve ser superior a um certo valor crítico, chamado de potencial de *pit*.



c) A solução à qual está exposto o eletrodo deve conter ânions agressivos (como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ) em concentrações maiores do que um valor crítico,  $C_{\text{crit}}$ .

2) Crescimento do *pit* : uma das principais alterações que ocorre é a queda do valor do pH no interior do *pit*. Quando há dissolução do metal, há produção de cátions, como na reação genérica



Esses cátions se deslocam para a solução onde deverão encontrar ânions suficientes para manter a eletroneutralidade do eletrólito. Quando esses ânions corresponderem a um ácido forte será produzida a hidrólise dos íons metálicos,



O pH local diminuirá, resultando na dissolução do metal, ataque da superfície e, como consequência, aumento da corrosão.

### 2.1.3.1 Mecanismo de Corrosão por *Pit*

Segundo Szklarska-Smialowoska [12], a nucleação de um *pit* pode ocorrer tanto na interface óxido-metal quanto na interface óxido-solução quando existem ânions agressivos no seio da solução como, por exemplo, o ânion  $\text{Cl}^-$ . O exato mecanismo pelo qual ânions agressivos destroem localmente o filme de óxido, existente em metais passivados, ainda não é totalmente entendido.

Isto leva à exposição da superfície do metal e, conseqüentemente, a superfície torna-se ativa [12-14].

Esses ânions atacariam, em primeiro estágio, a camada mais externa do metal, isto é, o filme de óxido. Esses dois casos serão abordados a seguir:

a) A interface óxido-metal

A interface óxido-metal pode ser considerada como a região onde se inicia o *pit*, quando ocorrerem as seguintes modificações no filme de óxido:

-imperfeições no filme de óxido causadas, por exemplo, pela presença de poros, fissuras e falhas, através das quais ânions podem permear e reagir com a superfície do metal;

-o acúmulo de vacâncias catiônicas na interface óxido-metal pode causar a ruptura do filme de óxido;

-quebra mecânica do filme de óxido.

b) A interface óxido-solução

A interface óxido-solução pode ser considerada como a região onde se inicia o *pit* quando ocorrer:

-reposição de íons oxigênio no retículo do óxido por ânions cloreto ( $\text{Cl}^-$ );

-formação de complexos entre o ânion cloreto e o cátion metálico;

-formação de núcleos de sais, resultantes da reação entre o cátion metálico e o ânion agressivo levados pelo eletrólito.

## 2.1.4 Corrosão por Fresta

A corrosão por fresta, também denominada de corrosão em células oclusas (*corrosion in occluded cells*), é um dos tipos de corrosão localizada que mais danos causa em ferro, aços, ligas de titânio e alumínio [10].

A primeira explicação para corrosão por fresta, antecipada por Evans [11], foi baseada na aeração diferencial. A corrosão por fresta ocorre entre duas ou mais superfícies que estejam muito próximas. Esta proximidade leva ao desenvolvimento de uma região oclusa localizada, onde pode ocorrer o aumento da dissolução do metal (ver Fig. 2 e 3). A intensidade do ataque é função da largura e comprimento da fresta, ou seja, da área da fresta [2]. A geometria restrita de uma fresta dificulta a troca de solução entre o interior e o seio da solução. Deste modo, mudanças na composição do eletrólito em uma fresta ocorrem muito mais rapidamente que em um *pit* exposto. Conseqüentemente, a corrosão por fresta tende a se iniciar mais rapidamente do que a corrosão por *pit* [2; 8].

Quando temos um só tipo de metal, uma severa corrosão pode iniciar-se em frestas, produzindo fendas entre as lâminas do metal ou em lugares onde sedimentos ou outros materiais estejam fixados. A esses fatores soma-se uma pobre reposição de oxigênio, dentro da fresta. No uso específico de inibidores na proteção de superfícies metálicas, a baixa concentração desses em determinados lugares da superfície facilita o desenvolvimento de frestas sobre a mesma [11].

### 2.1.4.1 Fatores Relacionados à Corrosão por Fresta

Os fatores relacionados com a corrosão por fresta em metais podem derivar de diferentes situações em que estes se encontram. Para Kain et al. [15; 16], em estudo sobre a corrosão por fresta em aços inoxidáveis em água do mar, esses fatores podem ser classificados geralmente como metalúrgicos, ambientais ou geométricos.

Os principais fatores metalúrgicos relacionados à corrosão por fresta podem ser: elementos majoritários, elementos minoritários e impurezas presentes na liga, assim como a concentração destes.

Os fatores ambientais relacionados seriam: composição do seio da solução, concentração de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), concentração de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e o pH; temperatura e agitação do seio da solução; transporte de massa dentro e fora da fresta: migração, difusão e convecção; reações eletroquímicas: dissolução do metal, redução de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e desprendimento de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ).

Fatores geométricos: metal/metal, metal/não-metal e metal/substâncias desconhecidas; *gap* e a profundidade da fresta; razão das áreas exterior e interior à fresta e o número de frestas ao qual a superfície está exposta.

Para Kain [15], a importância dos fatores metalúrgicos, geométricos e ambientais pode ser convenientemente identificada tomando-se em consideração as quatro etapas do mecanismo de corrosão por frestas desenvolvido por Fontana [17], as quais são descritas resumidamente abaixo:

Etapa I: esgotamento de oxigênio na solução da fresta;

Etapa II: incremento da acidez e conteúdo de cloreto na solução da fresta;

Etapa III: rompimento permanente da passividade do filme e o ataque rápido do metal pela corrosão;

Etapa IV: propagação da corrosão por fresta.

No desenvolvimento deste trabalho será dada ênfase alguns fatores, etapas e mecanismo que envolvem a corrosão por fresta no ferro.

#### **2.1.4.2 Nucleação e Propagação da corrosão por Fresta**

A corrosão por fresta na superfície de um metal pode ser iniciada quando há condições físicas que causam aeração diferencial entre partes oclusas e não-occlusas da superfície. A parte oclusa na superfície do metal (dentro da fresta), com suprimento de oxigênio limitado, torna-se anódica em relação à superfície passivada do metal (fora da fresta). A dissolução do metal consome o oxigênio disponível em uma taxa bem maior do que a que poderia ser reabastecida por difusão.

Estabelecida essa condição, um gradiente de potencial é criado. Um fluxo de elétrons será gerado entre a área oclusa na superfície do metal pobre em oxigênio e a área não-oclusa rica neste. Há, então, uma eletromigração de cátions e ânions próxima ao cátodo e ao ânodo. Um campo elétrico será criado através das espécies iônicas positivas e negativas no cátodo e no ânodo, respectivamente.

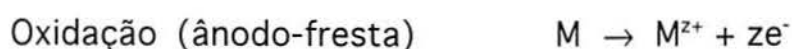
Os esquemas das Fig. 2 e 3 ilustram a maioria dos processos que ocorrem na iniciação e propagação da corrosão por fresta no ferro, tais como: reações catódicas e anódicas, regiões oclusas e não-occlusas,

queda do potencial e pH, trocas iônicas entre o metal e o meio, e localização das espécies que envolvem a corrosão por fresta, como por exemplo,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}$ ;  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$  (Fig. 2), sobre a superfície do ferro [6; 18-21].

Para ilustrar o mecanismo básico da corrosão por fresta, consideram-se duas superfícies de um metal (ferro ou aço) muito próximas, imersa em água do mar, como mostra a Fig. 3a.

A reação global envolve dissolução do metal M para cátion  $\text{M}^{z+}$  e a redução do oxigênio para íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ).

Portanto:

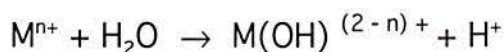


Inicialmente, essas reações ocorrem uniformemente por toda a superfície, incluindo o interior da fresta. Para manter a eletroneutralidade, a corrente de oxidação do metal e a corrente de redução do oxigênio são mantidas.

Cada elétron produzido durante a formação de um íon metálico é imediatamente consumido pela reação de redução do oxigênio. Além disso, um íon hidroxila é produzido para cada íon metálico que vai para a solução. Depois de um pequeno intervalo, esgota-se o oxigênio dentro da fresta devido à convecção restrita e cessa a redução de oxigênio nessa área [21].

Com o esgotamento do oxigênio no interior da fresta, a reação de sua redução cessa neste local, embora a dissolução do metal (M) continue, como mostra a Fig. 3b.

Os cátions produzidos pela dissolução do metal se hidrolisam segundo:



Esta reação produz íons hidrogênio ( $H^+$ ) no interior da fresta e tende a progredir até que o pH atinja um valor determinado pela constante de hidrólise da reação acima. Por outro lado, o surgimento de íons positivos em excesso na fresta é necessariamente balanceado pela migração de ânions para a fresta, como por exemplo, o ânion cloreto ( $Cl^-$ ). A combinação da acidificação e o aumento da concentração de ânions promovem a dissolução ainda mais intensa do metal.

A estabilidade dos complexos de cloreto férrico-ferroso dificulta a passivação da superfície do metal dentro da fresta. Quando o metal está totalmente passivado fora da fresta, a corrosão localizada é ainda mais perigosa, a superfície do metal na fresta não consegue formar filme passivo devido ao meio agressivo local. Então, cria-se uma diferença de potencial eletroquímico entre o cátodo passivado e o ânodo em atividade. Desta maneira, a dissolução do metal pode ser ainda maior do que a de metais que não foram passivados.

A diferença de potencial entre regiões oclusas e não-occlusas faz com que a corrosão por fresta seja mais intensa, causando mais danos ao metal [15; 18-20; 22].

### 2.1.4.3 Queda do Potencial e do pH no Interior de Fresta

Segundo trabalhos desenvolvidos por Pourbaix [20], o ferro em contato direto com água aerada está coberto com um filme protetor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

O potencial nestas condições tem valores mais positivos, em torno de  $+200 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ . Porém, iniciado o processo de corrosão por fresta, o potencial torna-se mais negativo, diminuindo até um valor de cerca de  $-500 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ . O filme protetor passa a ser dissolvido e o ferro torna-se ativo. Surgem correntes do fluxo da aeração diferencial entre a área passiva (externa) e área ativa (dentro da fresta), com a formação de cátion  $\text{Fe}^{++}$  dentro da fresta.

A solução dentro da fresta rica em cátions ( $\text{Fe}^{++}$ ) é eletroneutralizada pela migração de ânions cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) do seio da solução. Isto poderá acarretar um decréscimo do valor do pH dentro da fresta.

Nos estudos de Pourbaix, o decréscimo no valor do pH levaram a valores em torno de 4 a 3, e o potencial atingiu valores em torno de  $-400 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  (**Fig. 2b**).

Parte dos íons  $\text{Fe}^{++}$  foram hidrolisados ou se oxidaram a íons  $\text{Fe}^{+++}$ . Os íons  $\text{Fe}^{+++}$  podem se precipitar em forma de hidróxido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a partir da hidrólise com as condições previstas pelo diagrama de potencial x pH (ver **Fig. 4a**). Na parte interna dos depósitos de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , a corrosão é mais severa, onde o valor do pH também é mais baixo, em torno de 3 (**Fig. 2c**).



#### 2.1.4.4 Efeito do pH e do Meio

Na corrosão por fresta e na corrosão de metais, o pH e a composição do meio são de relevante importância.

Cada metal reage de modo diferente a um meio e a um pH específicos. O processo de proteção ou inibição da corrosão em ferro aumenta em meios básicos (em valores de pH acima de 8). Em valores de pH acima de 8 para o ferro em água, Pourbaix [23] mostra, através de diagramas de equilíbrio potencial *versus* pH ( $E \times \text{pH}$ ), os óxidos formados, o tipo de corrosão, a imunidade e a passividade do ferro para diferentes valores de pH (Fig. 4 e 5).

Shreir [6] apresenta as vantagens e limitações de usarmos diagramas potencial *versus* pH na previsão da corrosão. O autor utilizou como exemplo o diagrama de equilíbrio do ferro em água (Fe-H<sub>2</sub>O; Fig. 4) construído por Pourbaix. Dados experimentais (Fig. 5a) foram inseridos no diagrama teórico e os diagramas experimental e teórico foram comparados (Fig. 4 e 5b).

Para o caso específico do ferro em água, as previsões teóricas do diagrama de Pourbaix estão de acordo com as encontradas experimentalmente.

No entanto, a mesma correlação não poderia ser feita para água do mar ou água natural [6].

Galvele [20], ao estudar a corrosão localizada, constatou que em valores de pH acima de 7 o íon hidroxila (OH<sup>-</sup>) poderá agir como inibidor da corrosão por *pit*. Porém, adicionando-se íons halogenetos a esse meio o efeito inibidor do hidróxido desaparece.

### 2.1.4.5 Concentração de Íons Cloreto e Hidrogênio na Fresta

Lee et al [4] estudaram o enriquecimento de íons hidrogênio e cloreto na corrosão por fresta de aços. Os autores verificaram que o aumento da concentração de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) no seio da solução acelera a taxa de mudança de pH na fresta, pois o valor do pH da solução que se encontra no interior das frestas diminuiu com o aumento da concentração de cloreto do meio em membranas expostas durante 16 horas à corrosão por fresta. Por exemplo, para o aço carbono o valor do pH teve uma queda acentuada de 7 para 2 em relação ao aço inox que foi de 7 para 5, em meios contendo  $5 \times 10^{-2}$  M de cloreto. Mesmo esta concentração de cloreto, no seio da solução, sendo baixa, no interior da fresta a concentração total de íons livres e complexos aumenta, com dissolução contínua do aço. Segundo os autores, a produção de íons hidrogênio e o aumento da concentração de íon cloreto na fresta seriam segundo a reação descrita a seguir:



a concentração do íon hidrogênio aumentaria e o íon cloreto livre ( $\text{Cl}^-$ ) diminuiria na fresta devido à formação do complexo ânion cloreto ( $\text{FeCl}_n(\text{OH})_m^{-(m+N-2)}$ ). Um decréscimo na concentração de íon cloreto poderá ser compensado pela difusão e migração de cloreto decorrente do seio da solução.

Através da análise química da solução extraída do interior da fresta, os autores determinaram a concentração total de íon cloreto na fresta após 24 h de imersão dos aços em meios contendo cloreto.

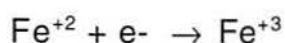
A concentração de cloreto total determinada, íons livres e complexos, foi mais alta para o aço inox em relação ao aço carbono. Como resultado, do aumento de  $H^+$  e da concentração total de íons cloreto na fresta houve uma acelerada destruição do filme de óxido passivo e, portanto, a dissolução do aço.

#### 2.1.4.6 Reações em Frestas para o Ferro na Presença de Cloreto

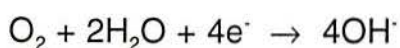
Ao modelo simplificado, apresentado pela **Fig. 3c**, podem-se acrescentar as espécies químicas  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $FeOH^+$ ,  $Cl^-$ ,  $O_2$ ,  $H^+$  e  $OH^-$ . A este modelo ainda pode ser acrescentada a espécie  $FeCl^+$ , no caso de estarem presentes ânions cloreto no seio da solução. No caso de ocorrer corrosão por fresta em uma membrana de ferro, essas espécies seriam responsáveis pelas prováveis reações eletroquímicas e químicas descritas a seguir [2; 18-21]:

##### A) Reações eletroquímicas

##### 1) oxidação do ferro.

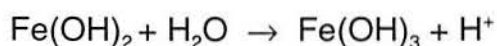
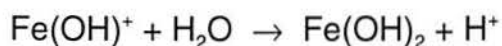
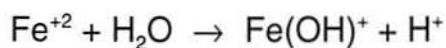


##### 2) redução do oxigênio

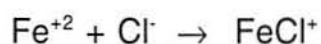


## B) Reações químicas

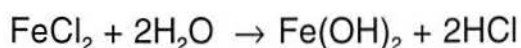
### 1) hidrólise do ferro



2) equilíbrio das reações químicas entre o íon metálico e o ânion cloreto ( $\text{Cl}^-$ )



### 3) reação de hidrólise do cloreto ferroso



## 2.1.4.7 Óxidos Formados na Superfície do Ferro em Frestas

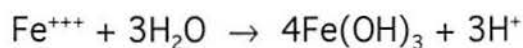
Os óxidos formados na superfície do ferro, sujeito à corrosão por fresta, são os produtos da corrosão do metal com o meio.

A solução encontrada no interior de frestas ativas é, de um modo geral, concentrada em um sal metálico (ou sal básico), quando há íons halogenetos presentes no meio, e um óxido metálico (ou hidróxido) formado pela hidrólise dos íons férrico-ferrosos ( $\text{Fe}^{++}$  e  $\text{Fe}^{+++}$ ).

Esses íons possivelmente formam compostos férrico-ferrosos, os quais ao entrarem em contato com o oxigênio do ar ( $O_2$ ), tornam-se de cor alaranjada.

Encontra-se como produto secundário da corrosão a formação de hidróxido de ferro II ( $Fe(OH)_2$  ou  $FeO.H_2O$ ). O hidróxido é relativamente solúvel e altamente instável. Pode-se formar um precipitado sólido ( $FeO(OH)$  ou  $Fe_2O_3.H_2O$ ), que em contato com o  $O_2$  do ar adquire cor marrom-alaranjada. Esta mudança de cor caracteriza o composto com o nome de “ferrugem”.

Quando os produtos da hidrólise dos íons metálicos,  $Fe^{++}$  e  $Fe^{+++}$ , entram em contato com o oxigênio pode formar-se um óxido de ferro insolúvel como, por exemplo,  $Fe_3O_4$ . Este óxido possui coloração preta e é conhecido como magnetita. Os produtos da corrosão acumulam-se na superfície do ferro e na fresta até o equilíbrio ser restabelecido, como representado pelas reações abaixo [11; 20]:



## 2.2 Permeação de Hidrogênio no Ferro

Permeação de hidrogênio através de metais e os efeitos causados por este nas propriedades dos metais têm sido objetos de muitas investigações. O grande interesse da pesquisa nesse campo é atribuído aos efeitos prejudiciais do hidrogênio na dutibilidade de materiais estruturais como aços. [24].

Materiais ferrosos são suscetíveis à degradação pelo hidrogênio. Minimiza-se este problema através da seleção do material, do *design* da peça, do uso de inibidores, modificando-se a superfície e controlando-se a microestrutura do material. O hidrogênio atômico (H) é capaz de se difundir através do ferro com velocidade semelhante à do  $\text{Cl}^-$  na água. Danos causados por hidrogênio em metais envolvem a forma atômica (H). O hidrogênio na forma molecular ( $\text{H}_2$ ) não é capaz de se difundir através de metais.

Em meios aquosos, o H entra no ferro sempre a partir de reações eletroquímicas. Estas reações podem ocorrer em processos tais como: decapagem ácida, eletrodeposição, desengraxe eletroquímico e cromatização, ou então como reações envolvidas na corrosão do metal. A redução de íons hidrônio ( $\text{H}^+$ ) envolve a produção de átomos de hidrogênio (H) e subsequente formação de hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ) [21; 25].

### **2.2.1 Técnica Eletroquímica de Permeação de Hidrogênio**

Utiliza-se a técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio para a obtenção de dados aprimorados de solubilidade de hidrogênio em ferro e aços [24]. O princípio deste método se deve à teoria da difusão.

Essa teoria requer que a cobertura de uma membrana com hidrogênio atômico adsorvido ( $\text{H}_{\text{ad}}$ ) em um lado seja mantida a um certo nível fixo, enquanto no lado oposto a esta seja sempre zero. Essas condições são facilmente satisfeitas por polarização catódica de um lado da membrana e polarização anódica do lado oposto por uso de circuitos potenciostáticos.

A sensibilidade desse método permite-nos estudar a permeação mais detalhadamente, o que não é possível por outros métodos, especialmente com metais suscetíveis à fragilização por hidrogênio. Além do que métodos eletroquímicos para a investigação dos sistemas metal-hidrogênio são superiores a outras técnicas como, por exemplo, gás volumétrico, devido ao seu procedimento simples e à sua flexibilidade a variações de condições experimentais [1; 26].

A técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio utilizada neste trabalho, nas medidas de permeação, está descrita detalhadamente no capítulo 3, item 3.5.2.

### **2.2.2 Difusão do Hidrogênio em Membranas Metálicas**

A difusão do hidrogênio no ferro ocorre intersticialmente e pode ser descrita pela dependência do coeficiente de difusão com a temperatura e com a concentração do próprio hidrogênio.

As teorias existentes de fragilização por hidrogênio envolvem a difusão de hidrogênio para os vazios ou outras regiões de concentração de tensões. Reações paralelas de hidrogênio em ferro e aços são um problema e muitas das anomalias observadas a baixas temperaturas nos valores da difusividade nesses materiais têm sido atribuídas à presença de armadilhas. Por definição, uma armadilha é um sítio onde os átomos de hidrogênio se fixam preferencialmente [27].

Para McNabb & Foster [28], as diferenças encontradas nos coeficientes de difusão de hidrogênio num mesmo sistema não são somente função da temperatura. A presença de ditas “armadilhas” também é responsável por estas diferenças.

Exemplos de armadilhas são imperfeições existentes na rede cristalina, tais como: contornos de grão, discordâncias, microvazios e elementos formadores de hidreto [29-31]. A presença de armadilhas influi significativamente no coeficiente de difusão do hidrogênio a temperaturas menores que 200 °C em metais como o ferro. Com o aumento da temperatura, a energia de interação das armadilhas com o hidrogênio na rede cristalina tende a ser desprezível, desaparecendo o efeito das mesmas [28].

Quanto à sua energia de interação, as armadilhas podem ser classificadas como armadilhas reversíveis e irreversíveis. Nas armadilhas reversíveis o hidrogênio tem curto tempo de residência junto ao defeito cristalino e uma baixa energia de interação. Já nas armadilhas irreversíveis, a energia de interação é alta e a taxa de liberação de hidrogênio pelo defeito é quase imperceptível [29; 32].

Exemplos de armadilhas reversíveis em ferro- $\alpha$  a temperatura ambiente são átomos de titânio, contornos de grão de baixo ângulo, ou discordâncias; e exemplos de armadilhas irreversíveis no mesmo sistema são os contornos de grão de alto ângulo ou partículas de titânio-carbonitrato [33].

### **2.3 Mecanismos de Reações do Hidrogênio**

As reações de hidrogênio e os mecanismos que envolvem sua cinética em uma superfície metálica são descritos basicamente através de dois mecanismos: o de Volmer-Tafel e o de Volmer-Heyrovsky, considerados experimentalmente estáveis [34].



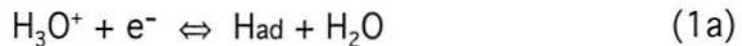
Ao polarizarem-se catodicamente eletrodos metálicos, como o ferro, átomos de hidrogênio são adsorvidos na superfície do mesmo.

Isto se deve à redução eletroquímica de íons de hidrogênio ou por moléculas de água. Esses íons (hidrônio) podem ser absorvidos pelo metal [34; 35]. As reações eletroquímicas de Volmer e de Heyrovsky para meios ácidos ou básicos são mostradas a seguir:

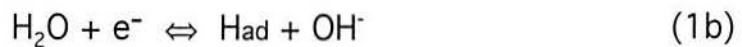
#### Reação eletroquímica de Volmer



Meio ácido



Meio básico



Esta reação é de pura transferência de carga. O íon hidrônio solvatado é descarregado por um elétron para o metal na forma de hidrogênio atômico. O hidrogênio atômico (H) adsorve-se na superfície do metal ( $\text{H}_{\text{ad}}$ ).

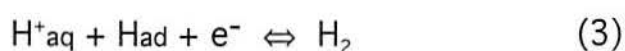
Os átomos de hidrogênio adsorvidos ( $\text{H}_{\text{ad}}$ ), produzidos pela reação de Volmer, podem posteriormente se combinar para formar moléculas de  $\text{H}_2$  pela reação de recombinação ou dessorção química (reação de Tafel) e pela reação de dessorção eletroquímica de Heyrovsky, como mostrado a seguir:

### Reação química de Tafel

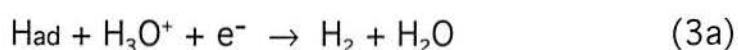


A reação 2 é puramente química. As reações 1 e 2 formam o mecanismo de Volmer-Tafel.

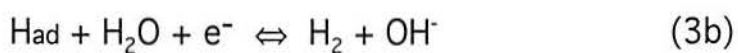
### Reação eletroquímica de Heyrovsky



Meio ácido



Meio básico



A reação 3 e 1 são conhecidas como o mecanismo de Volmer-Heyrovsky.

Na direção da corrente catódica, a reação de Heyrovsky (3) consiste na descarga de um íon de hidrogênio solvatado ou hidratado com um átomo de hidrogênio (Had), que já está adsorvido na superfície do metal. O hidrogênio molecular é então formado e dissorvido.

Tanto a reação de Heyrovsky quanto a de Volmer são de transferência de carga. Elas são geradoras de reações eletroquímicas.

Por último, podemos ter a absorção do hidrogênio na superfície do metal e, como consequência, a difusão do mesmo no interior do metal conforme reação abaixo:



Em soluções alcalinas, devido às baixas concentrações de íon hidrogênio, ocorrem preferencialmente as reações (1b) e (3b).

A ação diferenciada da atividade do hidrogênio depende da densidade de corrente catódica efetiva, na faixa alcalina ou ácida. Essa diferença se deve à densidade de corrente de troca da reação de recombinação eletroquímica com os íons de hidrogênio ou a água.

### 2.3.1 Redução Eletroquímica do Hidrogênio no Ferro

Ao investigarem a redução eletroquímica de hidrogênio ou moléculas de água em eletrodos de ferro, Dafft *et al.* [35] usaram a técnica de eletropermeação de hidrogênio, a qual está descrita no item 3.5.2 deste trabalho.

Os autores investigaram a ação de promotores de hidrogenação na variação da densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ), na atividade do hidrogênio e na densidade de corrente. As substâncias chamadas promotores ( $\text{SeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ ) pertencem aos grupos VA e VIA da tabela periódica. Essas substâncias podem gerar ou inibir a produção de hidrogênio, interferindo na cinética da reação.

Em meios ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M), sem adição de promotores, foi observado que a reação de recombinação química de Tafel prevalece em altas densidades de correntes catódicas. Já em meios básicos ou levemente neutros, sem adição de promotores, prevalece a recombinação eletroquímica de Heyrovsky para baixas densidades de correntes catódicas. Os estudos de Dafft [35] possibilitaram a distinção entre o mecanismo de Volmer-Tafel e o de Volmer-Heyrovsky para diferentes situações.

Usando promotores de hidrogenação, descobriu-se a ação destes em relação à inibição ou à promoção da entrada de hidrogênio em membranas de ferro, ou seja, das reações de recombinação (2) e/ou da reação de Volmer (1a) e (1b). Constatou-se também que as reações de recombinação eletroquímica e química podem ocorrer simultaneamente. Às vezes a reação de recombinação (2) predomina, dependendo da composição da solução de carregamento e da densidade de corrente catódica ou do sobrepotencial. Frequentemente, o uso de promotores de hidrogênio inibe mais fortemente as reações de recombinação de hidrogênio do que as reações de Volmer.

Outra forma de interferirmos na cinética da reação de hidrogênio é o uso de inibidores. A degradação do ferro pelo hidrogênio, em meios com sulfeto, por exemplo, pode ser prevenida utilizando-se sais de zinco, os quais removem o sulfeto do meio, protegendo o metal [25].

## **2.4 Absorção de Hidrogênio Associada à Corrosão Localizada**

A absorção de hidrogênio no ferro associada à corrosão por fresta é um problema relevante, mas há poucos trabalhos desenvolvidos nesta área.

Materiais ferrosos são suscetíveis à fragilização por hidrogênio. Através da corrosão localizada, é possível que o hidrogênio seja absorvido por esses materiais.

Hamzah & Robinson [36] simularam a corrosão por *pit* em membranas de aço carbono-manganês em diferentes meios. Mediram a quantidade de hidrogênio absorvida nestas membranas através da

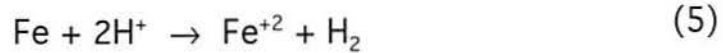
determinação de transientes de corrente de extração com a técnica de permeação de hidrogênio.

Na execução do trabalho usaram-se meios contendo íons cloreto ( $\text{NaCl}$ , água do mar artificial e  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) em soluções neutras aeradas e não-aeradas. Simulou-se a solução encontrada em um *pit* através da solução de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Tanto os meios aerados como os não-aerados apresentaram um aumento na absorção de hidrogênio com a diminuição do potencial. As concentrações de hidrogênio (atômico) na superfície da membrana ( $C_o$ ) provocadas por meios aerados eram menores, quando comparadas com os eletrólitos não-aerados. Em água do mar, fluxos significativamente altos foram encontrados para as soluções não-aeradas, com diminuição do potencial em relação à solução de  $\text{NaCl}$ .

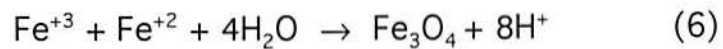
Por outro lado, nos meios que simulavam a solução de um *pit*,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ao se aplicar um potencial de proteção catódica ( $-850 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ), houve diminuição do fluxo de hidrogênio, comparando-se com os resultados feitos no potencial de corrosão. Após três dias de teste, as membranas expostas ao potencial de corrosão apresentaram sinais visíveis de corrosão e formação de um filme de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Os valores da concentração de hidrogênio na superfície ( $C_o$ ) resultantes do *pit* simulado (com ou sem potenciais aplicados) diminuíram com o tempo de exposição das membranas. Segundo Hamzah & Robinson, isto se deve ao progressivo crescimento de um filme de magnetita sobre a membrana.

Portanto, os baixos níveis de hidrogênio detectados estariam relacionados ao filme de magnetita formado na superfície do metal.

Os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) contaminantes remanescentes da solução de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ficam na solução. Esses íons reduzem-se produzindo mais magnetita, como mostra a reação abaixo:



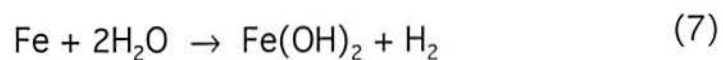
e



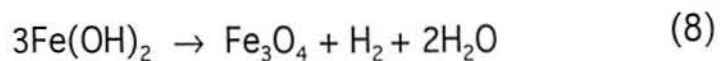
Os íons hidrogênios gerados (reação 6) deslocam-se para a solução compensando aqueles que foram consumidos na corrosão do metal (reação 5). Isto explica, segundo os autores [36], a estabilidade do pH, em torno de 5, observada durante todo o teste de permeação no eletrólito que simulava a corrosão por *pit*.

Jelinek & Neufeld [37] encontraram diminuição na taxa de corrosão, em elevadas temperaturas, em água desarejada. As baixas taxas encontradas devem-se, segundo os autores, à formação de um filme de magnetita.

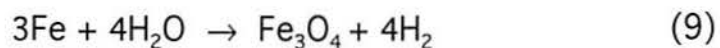
A formação de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é encontrada como produto final de corrosão de aços e do ferro puro. A magnetita tem uma ação parcialmente protetora da superfície do ferro [36]. A formação do filme de magnetita acontece em dois estágios, como descrito nas reações abaixo:



e



e podem ser combinadas como:



O hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) decompõe-se na forma de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), como mostra a equação 8. O mecanismo exato desta reação à temperatura ambiente é incerto e não é totalmente claro se toda a magnetita formada sobre o aço forma-se através do mecanismo descrito pelas reações 7 e 8.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Material

O material selecionado para realização dos ensaios de permeação foi o aço AISI 1010, caracterizado como aço baixo carbono, com composição nominal podendo variar de 0,08 a 0,13 % de carbono em peso [38].

Optou-se por um aço de baixa concentração de outros elementos além do ferro, para poder empregar-se coeficientes de difusão medidos em ferro puro [28]. O material foi adquirido em chapas de 0,09x100x200 cm, que foram cortadas em tiras menores, medindo aproximadamente 0,09x2x200 cm. A composição química do aço usado nos ensaios é a seguinte:

TABELA 1. Análise química do aço utilizado nos ensaios (%peso).

%C	%S	%Mn	%Cu	%P	%Fe
0,10	0,028	0,32	0,019	<0,001	rest.

#### 3.2 Preparação dos Corpos de Prova para os Ensaio

Os corpos de prova ou membranas foram preparados a partir das tiras que mediram, após serem cortados os excessos (laterais), aproximadamente 0,9x20x45 mm.

Após o corte, os corpos de prova foram tratados termicamente, a vácuo ( $3 \times 10^{-5}$  bar), durante uma hora, a 600° C, com a finalidade de



homogeneizar a composição, diminuir a presença de defeitos e aliviar tensões do material.

Realizado o tratamento térmico, as amostras foram lixadas até lixa de granulometria # 1000. Após este tratamento, a espessura final das amostras variaram entre 0,5 a 0,8 mm.

Os corpos de prova, após serem lixados, foram lavados com água destilada-deionizada e com acetona, secados com ar quente e imediatamente colocados em dessecador com sílica gel, para evitar o contato com a umidade do ar e possível alteração da superfície.

Foram feitas as conexões elétricas nos corpos de prova e, após, foi eletrodepositada uma fina camada de paládio num dos lados do corpo de prova (lado de extração), com o objetivo de permitir somente a oxidação dos átomos de hidrogênio na superfície do metal (item 3.5.1). Foram então delimitadas as superfícies de extração e produção de hidrogênio com adesivo epoxi. As áreas dos corpos de prova, após executados os passos acima, variaram de 2 a 3 cm<sup>2</sup> de cada lado da membrana.

### **3.3 Confeção das Frestas**

As frestas foram confeccionadas com pequenas lâminas de vidro de 20x24 mm. A espessura da fresta desejada foi obtida mergulhando-se o vidro em ácido fluorídrico (HF) concentrado, com as áreas que não entrariam em contato com o ácido devidamente isoladas com laca cetônica. A espessura da fresta foi controlada pelo tempo de imersão. Após esse procedimento, lava-se abundantemente com água as frestas para extrair-se o excesso de ácido fluorídrico. Após esse processo, as

áreas das frestas foram obtidas com o auxílio de um cortador para vidro.

Por último, as frestas foram coladas a um ímã recoberto com epoxi, conforme esquema da Fig. 6-a. Cinco frestas com diferentes espessuras foram empregadas, denominadas aqui de fresta pequena (FP), fresta média (FM), fresta grande (FG), fresta extragrande (FEG) e fresta de área imensa (FAI), as quais mediram as seguintes áreas e espessuras:

TABELA 2. Espessuras e áreas usadas nos ensaios.

frestas	áreas(a)	espessuras (d)
FP	0,43 cm <sup>2</sup>	14 μm
FM	0,49 cm <sup>2</sup>	45 μm
FG	0,47 cm <sup>2</sup>	92 μm
FEG	0,86 cm <sup>2</sup>	216 μm
FAI	1,04 cm <sup>2</sup>	30 μm

Após serem confeccionadas, assim como antes de cada experimento, as frestas de vidro foram imersas em uma solução de Extran alcalino 20%, durante 24h, até o desengraxe ser completo.

### 3.4 Soluções e Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com reagentes Merck P.A, exceto as seguintes soluções: soluções de eletrodeposição de paládio: 0,1M Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (marca Johnson Matthey) 100 g/l NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 10 g/l NaNO<sub>2</sub>, com valor de pH mantido entre 8 e 10 por adição ou evaporação de

amônia [39]; soluções saturadas de hidróxido de cálcio 1,85 g/l (marca Reagent). Usou-se para todas as soluções água destilada-deionizada.

As soluções saturadas de hidróxido de cálcio, com adição ou não de cloreto de sódio, foram filtradas antes dos ensaios de permeação, eliminando-se o excesso de hidróxido de cálcio não-dissolvido.

### 3.4.1 Eletrólitos de Medida

Os eletrólitos de medida foram preparados misturando-se cloreto de sódio (NaCl) com diferentes concentrações e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).

O pH das soluções foi ajustado com ácido clorídrico, HCl 1:1, com o auxílio de um “pH-metro” (marca DIGIMED). Os eletrólitos de medida foram os seguintes:

TABELA 3. Composição dos eletrólitos de medida.

eletrólito	[Cl <sup>-</sup> ]	pH
$\text{Ca(OH)}_2$ sat.	1 M	12,4
$\text{Ca(OH)}_2$ sat.	0,5 M	6,5/9,5/12,4
$\text{Ca(OH)}_2$ sat.	0,1 M	12,4
$\text{Ca(OH)}_2$ sat.	0,05 M	12,4
$\text{Ca(OH)}_2$ sat.	0,01 M	12,4

Utilizou-se cloreto de sódio (NaCl) nos eletrólitos de medida em que foi variado o parâmetro cloreto. Portanto, quando se citar a

concentração de cloreto adicionada, necessariamente se refere à concentração de cloreto de sódio adicionada.

### **3.4.2 Medida do pH no Interior da Fresta**

Com o objetivo de determinar a queda do valor do pH dentro das frestas, foi utilizado papel indicador universal (Merck). Devido à pouca quantidade de eletrólito restante dentro das frestas, usou-se uma área de aproximadamente  $1\text{mm}^2$  de papel indicador.

Para executar-se a medida do valor do pH no interior da fresta, procedeu-se da seguinte maneira:

1) Primeiramente, esvaziou-se totalmente a célula de permeação, ou seja, o lado de produção e de extração da célula. Logo após, retirou-se o corpo de prova (membrana de aço) sobre o qual a fresta se encontrava.

2) O corpo de prova deve ser retirado cuidadosamente para evitar-se que a fresta seja contaminada com o meio (eletrólito de medida). Com este passo evita-se a alteração do pH dentro da fresta.

3) Por último, retira-se a fresta aderida no corpo de prova e com o auxílio de uma pinça metálica coloca-se o papel indicador de pH ( $1\text{mm}^2$ ) na cavidade da fresta (dentro da fresta). Após este procedimento, compara-se a cor do papel de pH extraído da fresta com a cor do papel indicador de pH padrão Merck.

### **3.4.3 Medida da Área da Fresta Nucleada**

Executaram-se as medidas das áreas da frestas, onde houve nucleação da corrosão por fresta, sobre os corpos de prova, após o valor do pH no interior da mesma ter sido medido. O corpo de prova foi

retirado da célula de permeação e secado com ar quente. Após esse procedimento, foi colocada uma tira de fita adesiva (tipo durex) sobre a área atacada (nucleada) do corpo de prova. Essa fita adesiva tinha a função de copiar a área atacada do corpo de prova.

Após esse procedimento colou-se a fita adesiva, com a cópia da superfície, sobre papel milimetrado com tamanho apropriado e calculou-se a área atacada transferida para o papel milimetrado.

### **3.5 Permeação de Hidrogênio**

#### **3.5.1 Técnica de Eletrodeposição de Paládio**

Para que a corrente no lado de extração de hidrogênio seja integralmente devida à reação de oxidação de hidrogênio (H), é necessário que outras reações possíveis sejam bloqueadas, como por exemplo, a redução de oxigênio ( $O_2$ ) e oxidação do ferro (Fe). Esses objetivos podem ser atingidos depositando-se sobre a superfície de extração de hidrogênio uma fina camada de paládio.

O paládio, por ser um material inerte e altamente permeável ao hidrogênio, não afeta praticamente em nada a taxa total de transporte de hidrogênio [39].

Por outro lado, através do borbulhamento de nitrogênio ( $N_2$ ), evita-se que a corrente de permeação seja diminuída por uma possível reação de redução de  $O_2$ .

A técnica utilizada neste trabalho para eletrodeposição de paládio foi a descrita por Driver [39], com algumas modificações. Nos corpos de prova preparados (item 3.2) foi eletrodepositada uma fina camada de paládio; para tanto, foi necessário seguir os passos descritos abaixo:

1º) Isolou-se a superfície, na qual não seria eletrodepositada a camada de paládio, utilizando-se laca cetônica.

2º) Depois, a superfície que seria paladinizada recebeu um rápido lixamento com lixa # 1000, eliminando-se qualquer tipo de óxido espesso, gordura ou substâncias não desejadas que se tenham aderido à superfície.

3º) Fez-se o desengraxe eletrolítico com solução 5% de Extran, aplicando-se uma densidade de corrente de  $i = -50 \text{ mA/cm}^2$  durante 2 min. Verificou-se, visualmente, se o desengraxe foi perfeito, através da molhabilidade da superfície pela água.

4º) Depositou-se eletroliticamente a fina camada de paládio segundo o ciclo representado na Fig. 7, aplicando-se as densidades de corrente catódicas necessárias.

5º) Depois de eletrodepositada a camada de paládio, a superfície foi lavada com água destilada-deionizada, secada com ar quente e realizou-se um exame visual, certificando-se do sucesso da eletrodeposição.

6º) Por último, armazenaram-se as membranas em um dessecador, tendo-se o cuidado de não tocar a superfície de forma alguma, evitando-se deposição de gordura e danos à mesma.

Após executada essa sequência obtém-se, segundo Driver [39], um filme livre de porosidades, com aproximadamente  $0,6 \mu\text{m}$  de espessura, o qual não afeta a cinética de difusão do hidrogênio no lado de extração.

### 3.5.2 Técnica de Permeação de Hidrogênio

As medidas de permeação de hidrogênio foram executadas utilizando-se a técnica desenvolvida por Devanathan e Stachursky [1]. O método da eletropermeação de hidrogênio é uma técnica eletroquímica bastante sensível para estudar a difusão de hidrogênio em metais. Nesta

técnica, uma fina membrana age como um eletrodo bipolar numa célula de dois compartimentos. Uma fração do hidrogênio produzido no lado catodicamente polarizado (lado de produção) é absorvido e se difunde através da membrana, sendo oxidado quando atinge o lado polarizado anodicamente (lado de extração) [39].

Para os ensaios de permeação foi utilizada uma dupla célula eletrolítica de vidro Fig. 8. A célula eletrolítica consiste, basicamente, no seguinte: em uma das células (lado de produção) onde há produção de hidrogênio, coloca-se o eletrólito a ser estudado. Na outra célula (lado de extração), onde há a extração do hidrogênio, coloca-se uma solução hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M). O valor alto de pH desta solução deve garantir a repassivação do ferro exposto em eventuais furos na camada de paládio, assim como manter a corrente de redeposição de H ( $H^+ + e \leftrightarrow Had$ ) em valores insignificantes para o potencial de extração aplicado.

A junção desta dupla célula eletrolítica é feita através de duas peças de teflon e vedação "o-ring", apertadas por quatro parafusos exteriores. A membrana metálica é presa entre essas duas peças de teflon e duas peças de borracha vulcanizada. O corpo de prova deve ser isolado das duas peças de borracha com fita teflon. Este procedimento evita o aparecimento de frestas em lugares indesejados do corpo de prova. O teflon tem a característica de ser um material hidrofóbico, portanto, funciona como uma barreira à entrada de solução em áreas do corpo de prova não desejadas [32; 40]. Feito isso, conecta-se o lado de extração da célula e preenche-se o mesmo com a solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M).

Conforme dito anteriormente, para a obtenção de valores precisos de permeação, deve-se manter o lado de extração livre de oxigênio. Isto é obtido através do borbulhamento de nitrogênio ( $N_2$ )

durante a etapa inicial de extração e também durante todo o experimento de permeação. Nessa etapa inicial do experimento, deixa-se o lado de produção de hidrogênio sem eletrólito. Primeiro, extrai-se todo o hidrogênio (H) residual que tenha sido absorvido pela membrana durante o tratamento térmico e paladinização.

### 3.5.2.1 Densidade de Corrente de Fundo (ipfundo)

A determinação da densidade de corrente de permeação de fundo (ipfundo) é feita conectando-se somente o lado de extração da célula e o corpo de prova recoberto com paládio. É aplicado ao corpo de prova um potencial de +250 mV<sub>ENH</sub> em relação ao potencial do hidrogênio. O corpo de prova é submetido a uma polarização potencioestática anódica. São ligados ao potencioestato, o corpo de prova (eletrodo de trabalho), o eletrodo de referência de sulfato de mercúrio e o contra-eletrodo de platina. O potencioestato (marca Bank Electrononik-modelo LB 94 AR) utilizado para polarizar o lado de extração possui uma resolução de até 10 nA. O hidrogênio da membrana foi extraído normalmente durante 18 horas (ver Fig. 9a) ou até a corrente de permeação de hidrogênio atingir o seu valor mínimo, registrado como corrente de fundo. A extração do hidrogênio termina quando as densidades de corrente forem inferiores a 0,1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  [40].

Nos ensaios de permeação foram determinadas densidades de correntes de fundo em torno de até 0,05  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Com esta etapa, certifica-se que a camada de paládio está perfeita. Ao final desta etapa, as membranas de aço estavam prontas para os ensaios de permeação.



### 3.5.2.2 Ensaio de Permeação de Hidrogênio

Antes de executarem-se as medidas de permeação de hidrogênio, procedeu-se conforme descrito no item acima (3.5.2.1).

Então, após atingir-se a corrente de fundo esperada, coloca-se o outro lado da célula eletrolítica (lado de produção) e preenche-se o mesmo com o eletrólito de medida desejado. Porém, antes dessa etapa o corpo de prova recebe um rápido lixamento da superfície com lixa # 1000. Esse procedimento serve para remover os óxidos da superfície que se aderem durante as etapas intermediárias, assim como para garantir um desengraxe perfeito. Feito isto, coloca-se a fresta no centro do corpo de prova.

Com o lado de produção de hidrogênio da célula montado, ligam-se o corpo de prova (eletrodo de trabalho) e o eletrodo de calomelano (eletrodo de referência) a um voltímetro de alta impedância (marca Metrohm-Digital-pH-Meter-E 632). O potencial aplicado no lado de extração de hidrogênio é de +250 mV em relação ao Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH).

Realizaram-se os ensaios de permeação em um tempo mínimo de 24 horas, à temperatura ambiente, até a corrente de permeação atingir o estado estacionário, conforme representado na **Fig. 9b**. Estes ensaios foram feitos sem polarizar o lado de produção hidrogênio, portanto foram realizados no potencial de corrosão. As medidas obtidas nos ensaios de permeação de hidrogênio informaram a capacidade de geração de hidrogênio em cada eletrólito de medida.

Nas medidas de permeação de hidrogênio variou-se a concentração de cloretos através de soluções 0,01 M, 0,05 M, 0,5 M e 1 M de NaCl, pH=12,4, para cada espessura de fresta selecionada.

Variou-se também o pH dos eletrólitos de medida, espessura da fresta, fixando-se a concentração de cloreto em 0,5 M de NaCl. Registraram-se nestes ensaios, simultaneamente, o potencial de corrosão ( $E_c$ ), no lado de produção de hidrogênio, e a corrente de permeação ( $I_p$ ), no lado de extração de hidrogênio, em relação ao tempo. Na célula eletroquímica de permeação é possível executar-se essas duas medidas ao mesmo tempo.

Os dados foram registrados através de um registrador gráfico de dois canais (X-T) marca Linseis.

### 3.5.3 Cálculos da Densidade de Corrente de Permeação

As medidas de corrente de permeação e do potencial de corrosão foram registradas, durante os ensaios, em papel através de um registrador gráfico.

A densidade de corrente de permeação foi calculada em relação à área de produção de H, isto é, a área da fresta, e não em relação à área total da membrana.

### 3.5.4 Cálculo da Concentração de Hidrogênio

O cálculo da concentração de hidrogênio foi feito supondo-se que a difusão do hidrogênio é passo mais lento na permeação de hidrogênio. Isto significa que a reação de absorção de hidrogênio ( $H_{ad} \rightarrow H_{ab}$ ) está em equilíbrio e que o valor da concentração de  $H_{ab}$ , no lado de entrada  $C_0$ , não é afetado pela extração de H. Logo, segundo a 1ª lei de Fick, quando é alcançado o estado estacionário temos:

$$I_p/ZF = J = -D \cdot dc/dx = D \cdot C_0/L$$

$$C_o = (i_p \cdot L) / D \cdot F$$

onde:

J fluxo de hidrogênio

$C_o$  concentração em mólis/cm<sup>3</sup>

$i_p$  densidade de corrente de permeação em A/cm<sup>2</sup>

L espessura da amostra em cm

D constante de difusão do hidrogênio  $6,25 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/seg [32]

Z número de elétrons

F constante de Faraday, 96487 Coulombs/equiv.

A Fig. 10 representa esquematicamente os processos que ocorrem na dupla célula eletroquímica, durante os ensaios de permeação de hidrogênio executados na parte experimental [32; 40].

### 3.5.5 Seqüência dos Ensaio durante o Trabalho

A parte experimental envolveu, principalmente, medidas de potencial de corrosão e de permeação de hidrogênio *versus* tempo de exposição. Estas grandezas foram medidas para os seguintes tipos de ensaio:

1. Variação dos parâmetros concentração de cloreto (Cl<sup>-</sup>) entre 0,01 M e 1 M, e espessura da fresta entre 14  $\mu$ m e 216  $\mu$ m no seguinte eletrólito de medida: solução saturada hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), aerada naturalmente com pH=12,4.

2. Variação do valor do pH durante o mesmo ensaio de permeação, portanto com a fresta já nucleada entre o pH 12,4 e 9,0, através da adição de HCl, com uma concentração inicial de cloreto de  $[Cl^-]=0,1$  e  $0,5$  M.

3. Variação do parâmetro valor do pH, em eletrólito com  $[Cl^-]=0,5M$  e solução saturada hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ), através da adição de HCl.

4. Variação do parâmetro intensidade de aeração do meio pelo borbulhamento forçado de oxigênio ( $O_2$ ), através de uma bomba de aquário, para fresta já nucleada, após 20 horas de pré-exposição.

5. Ensaio de permeação com potenciais (E) aplicados no lado de produção ( $E \neq E_c$ ), negativos em relação ao potencial de corrosão, usando-se como eletrólitos de medida solução saturada de hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ), com concentração de cloreto  $0,5$  M, espessura de fresta de  $14 \mu m$  e valores de pH variando de  $6,5$ , a  $12,4$ .

### **Observações:**

1) A cada novo experimento, os eletrólitos de medida e todas as soluções foram substituídos. Este procedimento evita o crescimento de fungos, principalmente na ponte salina de  $K_2SO_4$ , assim como contaminações dos eletrodos de referência e dos eletrólitos de medida durante os ensaios.

2) No término dos ensaios de permeação a dupla célula eletrolítica de vidro ficou, primeiramente, imersa em uma solução a 1% de extran e depois em uma solução a 10% de ácido nítrico. Este procedimento é necessário para desengraxe total e remoção de depósitos de  $Ca(OH)_2$  e produtos de corrosão.

3) Todo o material foi enxaguado com água deionizada-destilada e secado à temperatura ambiente.

## 3.6 Ensaios de Corrosão

### 3.6.1 Ensaios Potenciostáticos com Fresta

Nos ensaios potenciostáticos com fresta, mediu-se a densidade de corrente de permeação *versus* potencial aplicado (E). Os ensaios foram executados a partir dos seguintes potenciais de corrosão e eletrólitos de medida:

TABELA 4. Parâmetros variados nos ensaios quasi-estacionários com fresta.

Eletrólito	(d) fresta	$E_{NHE}$	pH do meio
$Ca(OH)_2 + 0,5 \text{ M NaCl}$	$14 \mu\text{m}$	-306 mV	12,4
$Ca(OH)_2 + 0,5 \text{ M NaCl}$	$14 \mu\text{m}$	-445 mV	9,5
$Ca(OH)_2 + 0,5 \text{ M NaCl}$	$14 \mu\text{m}$	-433 mV	6,5

Variaram-se os potenciais no sentido negativo de 50 em 50 mV, sendo essa variação de potencial aplicada somente depois que a corrosão por fresta já havia sido nucleada, ou seja, depois de 20 horas de pré-exposição. O potencial (E) foi variado até  $-1050 \text{ mV}_{ENH}$ . O intervalo de tempo até se aplicar o salto seguinte de potencial dependeu da corrente de permeação ter atingido o estado estacionário. Esses ensaios foram executados em solução saturada de hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ) aerada naturalmente, com concentração de cloreto 0,5 M. O

parâmetro variado foi o valor do pH (12,4, 9,5 e 6,5) e a fresta usada foi a de espessura 14  $\mu\text{m}$  (FP).

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 °C) com aeração natural. Os equipamentos usados nos ensaios foram: potenciostato marca Bank-Elektronik-modelo LB 94 AR e modelo LB 95 M, registrador X-T de dois canais (marca Linseis) e dupla célula eletrolítica de vidro.

### 3.7 Observações ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Observaram-se, com o uso de microscópio eletrônico de varredura (MEV), as superfícies das membranas de aço expostas a três diferentes eletrólitos de medida, descritos na tabela a seguir:

TABELA 5. Parâmetros variados nos eletrólitos para observação ao MEV.

Eletrólito	pH meio	(d)fresta	Tempo exposição
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,5\text{M NaCl}$	12,4	45 $\mu\text{m}$	100 h
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,5\text{M NaCl}$	9,5	45 $\mu\text{m}$	100 h
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,5\text{M NaCl}$	6,5	45 $\mu\text{m}$	48 h

As membranas de aço, para observação ao MEV, foram preparadas conforme descrito no item 3.2 e as frestas foram colocadas no centro do corpo de prova, como nos ensaios de permeação.

Após concluída a exposição, os corpos de prova foram secados e recobertos com uma camada de ouro finíssima (20 nm) através da

técnica de Sputtering (marca BALZERS -SCD- 040) e observadas ao microscópio eletrônico de varredura (marca PHILLIPS - XL 20)

## 4 RESULTADOS e DISCUSSÃO

### 4.1 Transientes de Potencial de Corrosão

A variação do potencial de corrosão com o tempo de exposição (aqui denominada de transiente de potencial) informa principalmente sobre a nucleação da corrosão por fresta.

Os transientes de potencial de corrosão ( $E_c$ ) foram medidos em solução saturada de hidróxido de cálcio aerada naturalmente. Os parâmetros variados foram: espessura da fresta ( $d$ ), concentração de cloreto ( $Cl^-$ ) e o pH, como já descrito no capítulo 3. A relação entre as áreas, da fresta e catódica, na maioria dos ensaios foi de 1:3. Por isso, será mencionada somente quando a relação for diferente.

De uma forma geral, após uma elevação inicial do potencial de corrosão na direção da reação de redução de  $O_2$ , observa-se uma queda do potencial de corrosão, seguida de estabilidade do mesmo, caracterizando a nucleação da corrosão por fresta.

Nos itens 4.1.1 a 4.1.5, serão apresentados os resultados e a análise da influência de diferentes parâmetros envolvidos no processo de nucleação da corrosão por fresta para transientes de potencial de corrosão e para o potencial de corrosão no estado estacionário  $E_c(15h)$ . Nos itens 4.1.3.1 e 4.1.3.2, será analisada a influência destes mesmos parâmetros para um período de até 25 horas (tempo total de ensaio).



### 4.1.1 Influência da Concentração de Cloreto

A Fig. 11 apresenta o gráfico do potencial de corrosão *versus* tempo para concentrações crescentes de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). As concentrações usadas foram de 0,01 M, 0,1 M, 0,5 M e 1 M (Fig.11a a 11d).

Inicialmente, o potencial de corrosão ( $E_c$ ) desloca-se para valores mais positivos, atingindo valores máximos, cerca de  $-800 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ , para  $[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ M}$  (Fig. 11a), até  $-150 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ , para  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$  (Fig. 11d).

Após atingir seu valor máximo, o  $E_c$  decai. A queda é mais rápida para concentrações mais altas de cloreto. Esta queda de potencial caracteriza a nucleação da corrosão por fresta [20], o que será tratado com maior detalhe no item 4.8.

O potencial de corrosão atingiu o estado estacionário depois de 15 horas. O  $E_c(15\text{h})$  foi de  $-140$ ,  $-290$ ,  $-340$  e  $-360 \text{ mV}_{\text{ENH}}$ , na ordem crescente de concentração de cloreto (Fig. 11a a 11d). O Potencial de corrosão torna-se mais negativo com o aumento da concentração de cloreto. Pourbaix [20] constatou que a superfície do ferro, antes de ser submetida à corrosão por fresta, está passivada e coberta com um filme protetor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita), sendo o potencial de corrosão  $+200 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ . Este diminui a  $-500 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  (dentro da fresta) ao colocar-se uma fresta artificial sobre a membrana (Fig. 2a). Adicionando-se íons  $\text{Cl}^-$  ao meio, o potencial de corrosão varia entre  $-400$  e  $-500 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  e o pH entre 3 e 4 (ver Fig. 2b a 2c), caracterizando a nucleação da corrosão por fresta.

Em estudos anteriores [41], encontrou-se também queda do potencial de corrosão com o tempo ( $E_c$  vs  $t$ ) para o ferro submetido à corrosão por fresta. Foi usada como meio solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em  $\text{pH}=12,6$  para diferentes concentrações de cloreto.

Della Mea [40] mediu um  $E_c = -390 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  para  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$  em frestas em contato direto com a superfície do ferro, sem controle da espessura da fresta. No presente trabalho, também foi encontrado um  $E_c = -360 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  na  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ , mas em fresta com espessura  $d = 45 \mu\text{m}$  (Fig. 11d).

Comparando-se os resultados de Della Mea com os deste trabalho, observa-se que a similaridade dos potenciais de corrosão está relacionada com a concentração de cloreto, e a espessura da fresta ( $d = 45 \mu\text{m}$ ) usada não interfere no valor do potencial de corrosão.

O  $E_c(15\text{h})$  para baixas concentrações de cloreto,  $[\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ M}$  e  $[\text{Cl}^-] = 0,05 \text{ M}$  (Fig. 11a e 12a), é mais positivo em relação ao aumento das concentrações de cloreto,  $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ M}$  e  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$  (Fig. 11d e 12c). O potencial de corrosão torna-se mais negativo na ordem crescente de concentração de cloreto.

#### 4.1.2 Influência do pH do Eletrólito

Na Fig. 13 observam-se as curvas do potencial de corrosão *versus* tempo de exposição em solução saturada de hidróxido de cálcio aerada naturalmente, e fresta com espessura média ( $d = 45 \mu\text{m}$ ).

Nestes experimentos preliminares, o valor do pH do meio foi alterado pela adição de HCl no mesmo eletrólito de medida, ou seja, durante o mesmo experimento, portanto com a corrosão por fresta já nucleada. Para ser efetuada a alteração do valor do pH, foi necessário retirar o eletrólito da célula de permeação no lado de produção de hidrogênio e corrigir o valor do pH, como descrito no item 3.4.1. Feito isto, retornou-se o mesmo, agora com valor de pH alterado, para a célula de permeação.

Este tipo de experimento foi realizado para concentrações de  $\text{Cl}^-$  0,1 M e 0,5 M (Fig. 13a e 13b). Observa-se que o potencial de corrosão torna-se mais negativo quanto menor for o pH do eletrólito e maior a concentração de cloreto. Tanto na curva (a) quanto na (b) da Fig. 13 há um rápido aumento e queda do potencial. Isto acontece num curto intervalo de tempo, quando o eletrólito é submetido à primeira mudança de pH, 11,0 e 9,5 (Fig. 13a e 13b, respectivamente). O aumento do potencial de corrosão foi de  $+50 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  ao diminuir-se o pH no mesmo eletrólito.

A curta repassivação do eletrodo é possível, pois, nas trocas de eletrólito, ao diminuir-se o valor do pH do meio, a fresta ficou sem contato com o eletrólito. Devido a isto, seria facilitada a repassivação da mesma. O aumento causado no potencial de corrosão é consequência do novo suprimento de oxigênio na fresta e no meio. Um comportamento similar acontece nas primeiras horas de ensaio para a concentração de cloreto 0,5 M de NaCl e  $\text{pH}=12,4$ , demonstrado pela Fig. 13b. O aumento do potencial de corrosão foi de  $+125 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ .

Paralelamente aos experimentos descritos acima com modificação do pH durante o ensaio, a influência da acidez do meio também foi estudada para frestas ainda não nucleadas. As frestas foram expostas em eletrólitos recém-preparados com diferentes valores de pH. O resultado destes experimentos é ilustrado nas Fig. 14, 15 e 16 para frestas com espessuras de 14, 45 e 92  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Manteve-se a concentração de  $\text{Cl}^-$  em um valor intermediário de 0,5 M, variando-se o valor do pH entre 6,5 e 12,4.

Os eletrólitos referentes aos ensaios apresentados nas Fig. 15a e 15b possuem a mesma concentração de  $\text{Cl}^-$  e a mesma espessura de fresta, mas diferentes valores de pH (6,8 e 12,4). Comparando-se as

curvas, nota-se que em pH=6,8 não houve tentativa de repassivação da fresta. A nucleação da corrosão por fresta foi facilitada pelo baixo pH do eletrólito.

Comparando-se as Fig. 14 a 16, nota-se que o potencial de corrosão depois de 15 horas de ensaio,  $E_c(15h)$ , é mais negativo para eletrólitos nos quais o pH é menor, isto é, pH 6,5 e 6,8.

O valor do potencial de corrosão medido foi de -410, -400 e -425  $mV_{NHE}$  (Fig. 14a a 16a, respectivamente). Nos eletrólitos com valor de pH maior (12,4) o potencial tornou-se mais positivo, estabilizando-se em -310, -340 e +5  $mV_{NHE}$  para frestas com espessura de 14, 45 e 92  $\mu m$  (Fig. 14c, 15b e 16c, respectivamente).

Diminuir o valor do pH do meio de 12,4 para 6,5, afeta o valor do potencial de corrosão. Já em soluções com pH=9,5 o potencial de corrosão estabiliza-se em torno de -400  $mV_{NHE}$ , assim como em soluções com pH=6,5. O experimento referente à Fig. 16c apresenta um comportamento diferenciado. Para este experimento o potencial de corrosão se estabilizou em um valor muito positivo, o que evidencia a não nucleação da corrosão por fresta. Isto também é evidenciado pelo fato de não ter havido absorção de hidrogênio no experimento como será tratado mais detalhadamente no item 4.4.2.1.

Desde o início do ensaio, o potencial de corrosão subiu, tornando-se positivo, e a corrosão por fresta não nucleou. Houve somente passivação do eletrodo. Portanto, as diferentes espessuras de frestas associadas à variação do pH do meio não causam efeito significativo no potencial de corrosão.

### 4.1.3 Influência da Espessura da Fresta

Nas Fig. 11b, 12b, 14c, 15b, 16c e 17a, observam-se as curvas do potencial de corrosão *versus* tempo, para um período de até 15 horas, tempo que se verificou ser suficiente para o estabelecimento de valores estáveis do potencial de corrosão.

Em média, os ensaios foram realizados num período de tempo de 24 horas mas, em situações nas quais não houve nucleação da corrosão por fresta, as exposições foram mais longas, ultrapassando 30 horas de ensaio. O eletrólito usado nestes ensaios foi uma solução saturada de hidróxido de cálcio, aerada naturalmente, com valor de pH=12,4 e com diferentes espessuras de fresta ( $d=14$ ; 45; 92 e 216  $\mu\text{m}$ ). A concentração de cloreto variou entre 0,1 M e 0,5 M de NaCl. Os parâmetros potencial de corrosão determinado, para um tempo de 15 horas, concentração de cloreto e espessura de fresta estão relacionados na tabela abaixo:

**Tabela 6.** Variação do potencial de corrosão ( $E_c$ ) para diferentes espessura de frestas.

Figuras	[Cl <sup>-</sup> ]	d (fresta)	$E_{c_{\text{NHE}}}$ (15h)
12b	0,1 M	14 $\mu\text{m}$	-275 mV
11b	0,1 M	45 $\mu\text{m}$	-325 mV
17a e 17b*	0,1 M	216 $\mu\text{m}$	-350 e -75 mV
12c	0,5 M	14 $\mu\text{m}$	-315 mV
11c	0,5 M	45 $\mu\text{m}$	-330 mV
14c	0,5 M	14 $\mu\text{m}$	-310 mV
15b	0,5 M	45 $\mu\text{m}$	-340 mV
16c*	0,5 M	92 $\mu\text{m}$	-5 mV

\* **Fig. 16c e 17b:** Ensaios nos quais não houve nucleação da corrosão por fresta e não foi detectada absorção de hidrogênio

O potencial de corrosão torna-se mais negativo ao aumentar-se as espessuras da fresta de  $d=14\ \mu\text{m}$  para  $45\ \mu\text{m}$  e  $216\ \mu\text{m}$ , para uma concentração de cloreto de  $0,1\ \text{M}$  de  $\text{NaCl}$  e  $\text{pH}=12,4$ , no eletrólito de medida. Houve pequena variação do potencial para as frestas com espessura  $d=45\ \mu\text{m}$  e  $216\ \mu\text{m}$ . Nos ensaios com frestas de espessura  $d=14\ \mu\text{m}$  e  $45\ \mu\text{m}$  e  $[\text{Cl}^-]=0,5\ \text{M}$  e em  $\text{pH}=12,4$  o potencial de corrosão,  $E_c(15\text{h})$ , não apresentou variação significativa na ordem crescente de espessuras.

As **Fig. 16c\*** e **17b\*** mostram um  $E_c(15\text{h})$  mais positivo em relação às frestas de menores espessuras,  $d=14$  e  $45\ \mu\text{m}$ . Nestes ensaios não houve permeação de hidrogênio e, aparentemente, houve uma tentativa de nucleação da corrosão por fresta somente para fresta com espessura  $d=216\ \mu\text{m}$  (**Fig. 17b\***), pois houve uma subida do potencial de corrosão seguida de queda, na primeira hora de ensaio.

Este comportamento não foi verificado no ensaio mostrado pela **Fig. 16c\***, no qual o potencial de corrosão subiu do começo até o final do ensaio estabilizando-se em  $-5\ \text{mV}$ , ou seja, mais positivo comparando-se com os outros potenciais determinados.

A variação das espessuras de fresta não influenciam significativamente no potencial de corrosão quando há permeação de hidrogênio.

#### 4.1.3.1 Potencial de Corrosão ( $E_c$ ) *versus* Espessura da Fresta e pH

Os potenciais de corrosão *versus* pH e espessura da fresta são representados pelas **Fig. 18a** e **18b**. Verifica-se que o potencial de corrosão torna-se mais positivo com o aumento da espessura da fresta e do valor do pH. O eletrólito de medida usado para este ensaio foi uma solução saturada de hidróxido de cálcio aerada naturalmente, com concentração de cloreto de 0,5 M. Os parâmetros variados foram o valor do pH, de 12,4 para 6,5, e a espessura de fresta, de 14  $\mu\text{m}$  para 92  $\mu\text{m}$ .

Ao examinar-se a **Fig. 18a** e **18b**, verifica-se que para pH=6,5 o potencial de corrosão ( $E_c$ ) é praticamente o mesmo ( $-430 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ ) para todas as espessuras de fresta (14, 45 e 92  $\mu\text{m}$ ).

Para o eletrólito onde o valor do pH=9,5, o potencial de corrosão é um pouco mais negativo, em torno de  $-450 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  para fresta com espessura média (FM). Já em pH=12,4 (mais básico) há um incremento no potencial de corrosão em torno de  $+100 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  para frestas com espessuras pequena (FP) e média (FM) e em torno de  $+380 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  para frestas com espessura grande (FG), em relação aos potenciais de corrosão encontrados para o pH=9,5. Portanto, o maior incremento de potencial encontrado foi para fresta com espessura grande,  $d=92 \mu\text{m}$  (FG) **Fig. 18b**. Esse incremento no potencial de corrosão está, provavelmente, associado à não-nucleação da corrosão por fresta, pois o potencial de corrosão foi positivo ( $E_c=+5 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ ) durante todo o experimento, o que pode ser verificado na **Fig. 16c**.

Portanto, a nucleação da corrosão por fresta é dificultada com o aumento de pH do meio e com o aumento da espessura da fresta.

#### 4.1.3.2 Potencial de Corrosão *versus* Concentração de Cloretos e da Espessura de Fresta

A **Fig. 18c** mostra que o potencial de corrosão torna-se mais negativo com o aumento da concentração de cloreto nas frestas pequena (FP) e média (FM). Em fresta média (FM) e  $\text{pH}=12,4$ , o potencial de corrosão cai de  $-200 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  para  $-370 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ , ao aumentar-se a concentração de cloreto de  $0,1 \text{ M}$  para  $1 \text{ M}$ . O potencial de corrosão é mais negativo nas concentrações de  $0,05 \text{ M}$  e  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{Cl}^-$  em fresta pequena (FP) do que em fresta média (FM). Para fresta grande (FG), o potencial de corrosão é mais positivo para a concentração de cloreto  $0,5 \text{ M}$  em relação às espessuras pequena e média.

#### 4.1.4 Influência da Aeração do Meio

A **Fig. 19b** apresenta o transiente potencial de corrosão para 80 horas de ensaio em solução saturada de hidróxido de cálcio, aerada naturalmente, em espessura de fresta  $d=45 \mu\text{m}$  e concentração de cloreto  $0,5 \text{ M}$ .

Após 20 horas de ensaio, iniciou-se o borbulhamento de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) ao meio pela injeção de ar através de uma pequena bomba de aquário.

O potencial de corrosão, após atingir o estado estacionário, foi de  $-290 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ , tendo o mesmo uma queda em torno de  $-100 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  após 70 horas de ensaio, o que pode estar ligado ao crescimento de óxidos e hidróxidos passivantes de ferro na superfície, alterando a queda ôhmica entre o interior e o exterior da fresta após uma exposição muito longa. Nota-se que o potencial de corrosão não foi modificado com o



borbulhamento forçado de oxigênio. A densidade de corrente de permeação, no entanto, que era de  $0,16 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  logo antes do início do borbulhamento, sofreu um pequeno incremento elevando-se ao valor de  $0,19 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , estabilizando-se até o final do ensaio (Fig. 19a).

Pode-se supor que a influência do borbulhamento forçado no processo de absorção de hidrogênio é complexa. Com a injeção de ar aumenta o fluxo de  $\text{O}_2$  para a superfície, pois aumenta a agitação do meio. Logo, há um incremento na corrente limite de redução de oxigênio. Isto levaria a um aumento da corrente anódica e do deslocamento do potencial, dentro da fresta, para valores mais positivos e, conseqüentemente, a diminuição da densidade de corrente de permeação de hidrogênio (ip). Por outro lado, um aumento na taxa de dissolução do ferro teria como conseqüência uma diminuição do pH no interior da fresta e aumento da densidade de corrente de permeação. Os resultados aqui verificados apóiam esta última hipótese.

#### 4.1.5 Tempo de Nucleação das Frestas

O início da nucleação de uma fresta está relacionado com os parâmetros variados durante os ensaios. Esses parâmetros foram: concentração de íons  $\text{Cl}^-$ , valor do pH do eletrólito e espessura da fresta.

As linhas tracejadas nas Fig. 11a a 11d estão indicando o tempo em que dá-se o início da nucleação (in). Verifica-se, ao examinar-se as curvas representadas na Fig. 11, que o tempo para nuclear a corrosão por fresta é menor quanto maior a concentração de cloreto. Ao comparar-se a concentração de cloreto com a espessura de fresta, verifica-se que, para menor espessura de fresta (FP) e maior concentração de cloreto (0,5 M), o tempo para o início da corrosão por

fresta é menor (Fig. 20a<sub>1</sub> e 20a<sub>2</sub>). Os potenciais de corrosão estabilizam-se em um menor intervalo de tempo para concentrações de cloreto maiores (0,5 e 1 M) para as frestas com espessura média (45  $\mu\text{m}$ ) e pequena (14  $\mu\text{m}$ ) (Fig. 20b<sub>1</sub> e 20b<sub>2</sub>, respectivamente).

## 4.2 Relação de Áreas entre a Fresta e a Superfície Catódica

Como já foi descrito no item 4.1, a relação entre as áreas da fresta (anódica) e a da superfície catódica usada nos ensaios foi de 1:3. Mesmo mantendo-se a relação de áreas 1:3 na maioria dos experimentos, investigou-se também o efeito de uma área de fresta maior. A relação de áreas fresta/catódica investigada foi de 1:1. As Fig. 21a e 21b mostram as curvas do potencial de corrosão ( $E_c$ ) e da densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) nesta relação.

O eletrólito de medida usado no ensaio foi uma solução saturada de  $\text{Ca(OH)}_2$ , com valor de  $\text{pH}=12,4$  e concentração de cloreto 0,1 M de  $\text{NaCl}$ . A densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ), nas primeiras duas horas de ensaio, teve um aumento quase insignificante de 0,09 para 0,10  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Fig. 21b). Depois desse tempo, a densidade de corrente de permeação caiu e subiu, estabilizando-se após cerca de 35 horas de ensaio.

O mesmo acontece com o potencial de corrosão, mostrando que houve várias tentativas de repassivação e nucleação da corrosão por fresta (Fig. 21a). Este comportamento é demonstrado pelo aumento e queda do potencial.

O potencial de corrosão estabilizou-se após 40 horas de ensaio em  $-250 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ . Não houve aumento da permeação de hidrogênio ao variar-se as áreas fresta/catódica de 1:3 para 1:1; portanto, o aumento da área da fresta em relação à superfície catódica não causa aumento na densidade de corrente de permeação de hidrogênio. O aumento da área fresta/área catódica acarretará, numa menor densidade de corrente anódica, menor produção de  $\text{Fe}^{2+}$  e menor acidificação no interior da fresta. Portanto, não haverá nucleação da corrosão por fresta e, conseqüentemente, como indicam os resultados, não haverá absorção de hidrogênio no aço.

### 4.3 Diminuição do pH no Interior das Frestas

Um dos fatores que aumenta a corrosão do ferro devido à corrosão por fresta é a diminuição do valor do pH dentro da mesma. Para que isso ocorra, é necessária a presença de íons, por exemplo  $\text{Cl}^-$ , no meio [21]. Há situações em que o valor do pH pode variar de 8, no seio da solução, para 3, no interior da fresta [20], ou de 7 para 2, dependendo da concentração de cloreto presente no seio da solução [4].

Como descrito no item 3.4.2, utilizou-se papel indicador universal (Merck) para determinar a queda do valor do pH dentro da fresta. A **tab. 7**, a seguir, mostra o valor do pH dentro da fresta, após o ensaio para as diferentes espessuras de fresta e as áreas atacadas do metal, onde houve a corrosão por fresta, para os respectivos valores de pH.

TABELA 7. Variação do pH dentro das frestas nos diferentes eletrólitos.

	pH(meio)	Cl <sup>-</sup> (M)	pH(fresta)	a <sub>fresta</sub> (cm <sup>2</sup> )	a <sub>fresta nucleada</sub> (cm <sup>2</sup> )
	6,5	0,5	≈5	0,43	≈1,3
(A)	9,5	0,5	≈5,5	0,43	≈1,2
d=14 μm	12,4	0,1	≈5	0,43	≈0,48
	12,4	0,5	≈6	0,43	≈0,56
	6,8	0,5	≈5	0,49	≈1,3
	9,5	0,5	≈5	0,49	≈1,2
(B)	12,4	0,5	≈6	0,49	*mn/reg.
d=45 μm	12,4	0,01	≈12	0,49	*mn/reg.
	12,4	0,1	≈6	0,49	≈0,52
	12,4	1	≈6	0,49	≈0,50
	6,5	0,5	5	0,47	≈1,5
(C)	9,5	0,5	≈5	0,47	≈1,1
d=92 μm	12,4	0,5	≈12	0,47	**fnucl.

\*mn/reg.: medida não registrada; \*\*fnucl.: fresta não-nucleada

Na espessura de fresta d=14 μm (A), observa-se que ao aumentar-se o valor do pH do meio de 6,5 a 12,4 o mesmo diminui, variando seu valor entre 5 a 6, no interior da fresta. Para fresta com

espessura  $d=45 \mu\text{m}$  (B), o valor do pH diminuiu até aproximadamente 5 em concentração de cloreto 0,5 M de NaCl nos valores de pH=6,8, 9,5 e 12,4. Já nas concentrações de 0,01 M, 0,1 M e 1 M de cloreto, a queda do pH dentro da fresta é na ordem crescente de concentração de  $\text{Cl}^-$  e situa-se entre 5 e 6.

O valor do pH dentro da fresta em relação ao do meio não variou significativamente na concentração 0,01 M de  $\text{Cl}^-$ , pois o mesmo situou-se em torno do pH 12. Isto indica que não houve a nucleação da corrosão por fresta, ou então que a nucleação da mesma ocorreu em uma pequena parte da área da fresta.

Para fresta com espessura  $d=92 \mu\text{m}$  (C), **Tab. 7**, o valor do pH no interior da fresta situou-se em aproximadamente 5 na ordem decrescente de pH do meio. Sendo que em pH=12,4 o valor do pH da fresta permaneceu inalterado, pois não houve nucleação da corrosão por fresta. As áreas das frestas nucleadas ( $a_{fn}(\text{cm}^2)$ ) foram maiores quanto menores os valores do pH do meio. Isto foi verificado através de exame visual dos corpos de prova, depois de cada ensaio específico e medindo-se a área nucleada como está descrito em A, B e C na **Tab. 7**. Isto está de acordo com uma nucleação da corrosão por fresta mais rápida para baixos valores de pH, o que pode ser verificado nas **Fig. 15a** e **15b**.

A ocorrência de valores baixos de pH dentro da fresta já era esperada, pois já foi constatado, em outros trabalhos, que a presença de íons cloreto, no eletrólito, faz com que o valor do pH no interior de frestas ou *pits* diminua [4; 14; 18-20]. Porém, examinando-se a **Tab. 7**, verifica-se que, para os ensaios em eletrólitos com diferentes valores de pH, a concentração de cloreto de 0,5 M de NaCl foi a que apresentou maior nucleação da corrosão por fresta, pois uma área maior do corpo de

prova foi atacada. A área atacada era três vezes maior que a área da fresta para as diferentes espessuras de fresta.

É importante salientar que o método usado neste trabalho para medir o valor do pH dentro das frestas não foi preciso, mas suficiente para detectar as quedas nos valores do pH dentro das mesmas.

#### **4.4 Absorção de Hidrogênio na Corrosão por Fresta**

A absorção de hidrogênio foi medida usando-se a técnica de permeação de hidrogênio, como descrito no item 3.5.2.

Mediu-se simultaneamente o potencial de corrosão ( $E_c$ ) no lado de produção do hidrogênio e a densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) no lado de extração. Os parâmetros variados durante os ensaios foram: concentração de cloreto ( $Cl^-$ ), espessuras das frestas ( $d$ ) e o valor do pH. Como eletrólito de medida, usou-se solução saturada de hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ ) aerada naturalmente.

##### **4.4.1 Influência da Variação do pH na Densidade de Corrente de Permeação ( $i_p$ )**

A influência do pH foi medida variando-se o mesmo durante o ensaio, ou seja, no mesmo eletrólito. Procedeu-se como está descrito no item 4.1.2. O eletrólito usado foi solução saturada de  $Ca(OH)_2$  aerada naturalmente, espessura de fresta  $d=45 \mu m$  e concentrações de 0,1 e 0,5 M de cloreto (Fig. 22a e 22b, respectivamente).

A Fig. 22a mostra a curva da densidade de corrente de permeação *versus* tempo. A concentração de cloreto empregada neste ensaio foi de 0,1 M e o valor do pH=12,4, tendo este sido alterado, 30 horas depois de iniciado o ensaio, para 11,0, e após mais 5 horas de ensaio, diminuído para 9,0. Essa mudança no valor do pH acarretou um aumento da densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) de 0,18, 0,22 e 0,28  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  para os valores de pH=12,4, 11,0 e 9,0, respectivamente. O tempo total de ensaio empregado foi de 50 horas. Já na Fig. 22b nota-se que a densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) aumentou de 0,18 para 0,45  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  ao diminuir-se o valor do pH de 12,4 (60 horas depois) para 9,5. O tempo total de ensaio empregado foi de 100 horas. A absorção de hidrogênio aumenta ao diminuir-se o valor do pH do meio durante o mesmo ensaio para a mesma espessura de fresta (Fig. 22a e 22b).

Ao comparar-se as curvas a e b da Fig. 22, verifica-se que a densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) aumenta quando a concentração de cloreto é aumentada de 0,1 M para 0,5 M, em valores de pH próximos (9,0 e 9,5).

Constata-se que a diminuição do pH influencia significativamente a absorção de hidrogênio, pois a cada mudança de pH há um salto na corrente e, após estabilização, a mesma atinge o estado estacionário (Fig. 22a e 22b).

#### 4.4.2 Influência da Espessura da Fresta na Densidade de Corrente de Permeação ( $i_p$ )

A influência da variação da espessura da fresta na densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) foi medida em frestas com espessuras de  $d=14, 45$  e  $92 \mu\text{m}$  (Fig. 23a a 23c, respectivamente). O eletrólito de

medida usado foi uma solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aerada naturalmente, em concentração de cloreto 0,5 M de NaCl e  $\text{pH}=6,5$  (parâmetros fixados).

Os valores encontrados para a densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) foram 0,23, 0,70 e 0,36  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  em  $d=14$ , 45 e 92  $\mu\text{m}$  (Fig. 23a a 23c), respectivamente. Comparando-se as curvas da Fig. 23, verifica-se um aumento significativo na densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) para o ensaio com espessura de fresta  $d=45 \mu\text{m}$  (Fig. 23b) em relação às outras espessuras de fresta  $d=14$  e 92  $\mu\text{m}$  (Fig. 23a e 23c, respectivamente). Contudo, não há uma relação direta entre o aumento da espessura da fresta e o aumento da densidade de corrente de permeação de hidrogênio. Porém, nos ensaios em que se usou fresta com espessura média ( $d=45 \mu\text{m}$ ) houve um aumento progressivo da  $i_p$  de 0,18 para 0,45 e 0,70  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , em relação à diminuição dos valores de  $\text{pH}=12,4$ , 9,5 e 6,8 (Fig. 22b e 23b, respectivamente).

Durante as medidas, houve saltos na densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) e estabilização da mesma, atingindo o estado estacionário. Verifica-se, ainda, que a densidade de corrente de permeação atingiu o estado estacionário mais rapidamente (35, 15 e 9h) na ordem crescente de espessura de fresta ( $d= 14$ , 45 e 92  $\mu\text{m}$ ; Fig. 23a a 23c, respectivamente).

#### **4.4.2.1 Densidade de Corrente de Permeação ( $i_p$ ) versus Espessura da Fresta ( $d$ ) e pH**

A influência da variação da espessura da fresta e do pH na densidade de corrente de permeação é mostrada nas Fig. 24a e 24b. O eletrólito usado foi solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aerada naturalmente e  $[\text{Cl}^-]=0,5$  M. Observando-se a Fig. 24a ( $i_p$  x  $d$ ), verifica-se que a



densidade de corrente de permeação é maior para fresta com espessura média  $d=45\ \mu\text{m}$ . A densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ), como já constatado anteriormente (item 4.4.2) e agora evidenciado pela Fig. 24b, aumenta com a diminuição do pH do meio. Examinando-se a curva b ( $i_p$  vs pH), nota-se que a densidade de corrente de permeação em  $\text{pH}=12,4$  foi de 0,05, 0,1 e 0,18  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  em relação às espessuras FG, FP e FM, respectivamente.

No  $\text{pH}=9,5$  a densidade de corrente de permeação variou de 0,2, 0,28 e 0,4  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  para frestas com espessuras FG, FP e FM, respectivamente. Finalmente no  $\text{pH}=6,5$ , menor pH usado, a densidade de corrente de permeação foi de 0,2, 0,4 e 0,68  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  para fresta com espessuras FG, FP e FM, respectivamente. A fresta com espessura  $d=45\ \mu\text{m}$  (FM) favorece, portanto, a permeação do hidrogênio na membrana de aço usada.

A presença de óxido de ferro "ferrugem" em torno das frestas pode ser relevante para explicar o aumento da corrente de permeação ao baixar o pH do meio, pois nos valores de pH 9,5 e 6,5 (Fig. 25a e 25b) vê-se que a corrosão da superfície do aço ocupa uma área maior da superfície. Provavelmente, houve uma maior propagação da corrosão por fresta nestes valores de pH. Já no eletrólito com  $\text{pH}=12,4$  (Fig. 25c, 26a e 26b), há uma evidente formação de um muro que separa a região de dentro da fresta da superfície do metal (lado de fora da fresta).

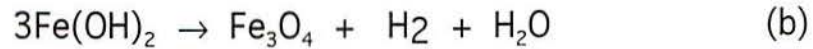
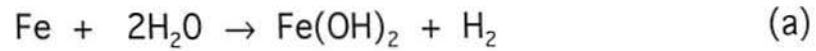
A formação deste muro, provavelmente, de magnetita é prejudicada com a diminuição do pH do meio (Fig. 26a a 28a), pois a diminuição do pH do meio aumenta a solubilidade dos compostos de ferro. Como efeito aumentará a corrosão, a propagação da fresta e a permeação de hidrogênio no ferro. Essa formação sobre a superfície do aço será discutida detalhadamente no item 4.7.1.

## 4.5 Concentração de Hidrogênio *versus* Espessura de Fresta e pH

As concentrações de hidrogênio em ppm determinadas são mostradas na Fig. 29. Apesar de os níveis encontrados para concentração de hidrogênio terem sido muito baixos, o maior valor encontrado ( $C_H=0,005$  ppm) foi para fresta com espessura média ( $d=45$   $\mu\text{m}$ ) e valor de  $\text{pH}=6,5$ . Já era esperado que a diminuição do valor do pH do eletrólito causasse aumento na concentração de hidrogênio determinada. Contudo, as taxas de hidrogênio determinadas, na ordem decrescente de valores de pH, quando as membranas de aço foram submetidas à corrosão por fresta, foram muito baixas. Observa-se que o erro estimado para o valor de  $C_H$ , calculado diretamente a partir do erro em  $i_p$  (ver item 3.5.2.1) é de 0,0007 ppm.

Segundo Hamzah & Robinson [36], as baixas concentrações de hidrogênio encontradas em experimentos que simularam a corrosão por *pit* são atribuídas à formação parcialmente protetora de um filme de magnetita na superfície do ferro (ver item anterior).

Jelinek & Neufeld [37] também atribuem a formação de um filme de magnetita como responsável pelas baixas taxas de corrosão encontradas em aços. Os mesmos autores [37] ressaltam que os produtos da corrosão por fresta (óxidos de ferro), formados entre a fresta e a superfície passivada do metal, podem ser responsáveis pelas taxas de produção de hidrogênio gasoso ( $\text{H}_2$ ) determinadas. O  $\text{H}_2$  produzido ficaria adsorvido, segundo os autores citados, nos óxidos formados pela corrosão. A possível reação de formação do óxido (magnetita) teria, segundo esses autores, dois estágios:



podem ser combinadas como:



A cinética da reação de decomposição do  $\text{Fe(OH)}_2$  (b) na temperatura ambiente ainda não é totalmente conhecida. Não está claro se toda a formação de magnetita dá-se somente pelo caminho mostrado pelas reações (a) (b) e (c) [36].

## 4.6 Ensaio de Permeação com Polarização Catódica

As Fig. 30a a 30c mostram a concentração de hidrogênio *versus* potencial aplicado. Os potenciais foram variados no sentido negativo em saltos de 50mV, a partir dos potenciais de corrosão, portanto, depois que a corrosão por fresta já havia sido nucleada. Cada variação de potencial foi feita após a corrente de permeação atingir o estado estacionário. O parâmetro variado foi o valor do pH do eletrólito, de 6,5 para 12,4, mantendo-se a espessura da fresta em  $14\mu\text{m-FP}$  e a concentração de cloreto em 0,5 M de NaCl

Os potenciais de redução do hidrogênio ( $\text{EH}^+/\text{H}_2$ ) calculados e os potenciais de corrosão ( $E_c$ ) medidos, para os diferentes valores de pH, estão descritos na Tab. 8 a seguir:

**Tabela 8.** Potenciais de redução do hidrogênio

Fig.	pH	$E_{H^+/H_2, NHE}$	$E_{c, NHE}$
Fig. 30a	6,5	-383,5 mV <sub>NHE</sub>	-433 mV <sub>NHE</sub> (20h)
Fig. 30b	9,5	-560,5 mV <sub>NHE</sub>	-445 mV <sub>NHE</sub> (24h)
Fig. 30c	12,4	-731,6 mV <sub>NHE</sub>	-306 mV <sub>NHE</sub> (20h)

Para calcular os potenciais de redução do hidrogênio, usou-se a seguinte equação:

$$E_{H^+/H_2} = -59\text{mV} \cdot \text{pH}$$

Nos potenciais mais negativos, a atividade da reação de hidrogênio foi maior, aumentando, conseqüentemente, a geração do mesmo na superfície metálica (Fig. 30a a 30c). As concentrações (ppm) de hidrogênio determinadas foram baixas para todos os valores de pH. Em pH 9,5 e 12,4 a concentração de hidrogênio aumentou (Fig. 30b e 30c, respectivamente), logo após ser atingido o potencial da reação de redução de hidrogênio (Tab. 8). Na Fig. 30b observa-se que quanto maior o potencial (catódico) aplicado, maior a absorção de hidrogênio pela membrana de aço quando sujeita a corrosão por fresta em pH=9,5.

#### 4.7 Morfologia da Superfície do Aço em Diferentes Valores de pH

Os produtos da corrosão formados durante os ensaios de permeação formaram freqüentemente precipitados. Esses produtos, prováveis hidróxidos e sais de ferro, ao precipitar tornaram a solução

(eletrólito usado) alaranjada. Quando se aderem à superfície na forma de óxidos, ocupam uma ampla área da mesma.

Ocoreu um evidente aumento da área atacada sob a fresta nos corpos de prova quando se diminuiu os valores do pH nos eletrólitos de medida (Fig. 25a a 25c). Após os ensaios de permeação, ao se retirar a fresta da superfície do aço, na qual houve nucleação da corrosão por fresta, encontram-se três regiões com cores distintas. A superfície, dentro da fresta, apresentava cor cinza, a qual tornou-se esverdeada em contato com o  $O_2$  do ar e, posteriormente, com o passar do tempo, alaranjada.

Entre o interior da fresta e a superfície passivada havia um óxido preto depositado (Fig. 25c) e na superfície passivada do aço (fora da fresta) havia cristais brancos depositados (Fig. 25c). Estas três regiões serão descritas a seguir para os diferentes valores de pH (12,4 a 6,5).

#### 4.7.1 Morfologia da Superfície do Aço em pH=12,4

As Fig. 25c e 26a a 26d mostram a morfologia da superfície do aço exposta durante 100 horas em solução saturada de hidróxido de cálcio aerada naturalmente, com concentração de cloreto 0,5 M de NaCl para fresta com espessura média,  $d=45 \mu\text{m}$ , e pH=12,4. Ao examinar-se a superfície do aço nas Fig. 26a e 26b, podem-se distinguir as três regiões citadas anteriormente:

Região 1: A região 1 localiza-se no interior da fresta (Fig. 26a). Esta região caracteriza-se pela formação de um óxido de coloração verde, o qual é resultante das reações de hidrólise do ferro. Estes, ao

entrarem em contato com o  $O_2$  do ar, tornam-se alaranjados. Os produtos da corrosão do ferro são compostos férrico-ferrosos (hidróxidos ou sais básicos). A formação desses compostos precipitados sólidos ( $FeO(OH)$  ou  $FeO_4O_3.H_2O$ ) é comumente conhecido como "ferrugem" [11], [20]. O óxido de ferro II é pouco protetor e com o tempo desprende-se facilmente da superfície na forma de escamas (Fig. 26d). O aparecimento da cor laranja se deve a oxidação de  $Fe^{2+}$  à  $Fe^{3+}$  pela ação do  $O_2$ .

Região 2: A região 2, muro da fresta, está localizada entre a fresta (região 1) e a superfície passivada do aço (região 3), Fig. 26a e 26b. A região 2 caracteriza-se pelo depósito sobre a superfície de um óxido preto-esverdeado. Esse óxido é provavelmente magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e se deposita sobre a superfície do aço como um muro separando a região 1 da região 3. A magnetita é um dos produtos da corrosão por fresta ou *pit* em ferro. Possui um efeito protetor sobre a superfície do metal, o qual diminui a taxa de corrosão e a absorção de hidrogênio do aço [36-37].

O muro também pode ter um efeito bloqueador do acesso do eletrólito ao interior da fresta. Isto dificultaria ainda mais as trocas de eletrólito com o interior da fresta e o meio (seio da solução). Conseqüentemente, como o acesso do eletrólito é facilitado em pH mais baixo, há um aumento da concentração de íons cloreto ( $Cl^-$ ) dentro da fresta, tornando o pH da mesma ainda mais agressivo.

Região-3: A região 3 localiza-se fora da fresta, entre o muro de magnetita (região 2) e a superfície do ferro passivada (Fig. 26a e 26b). Nesta região se encontra a deposição de precipitados, provavelmente calcáreos. Em alguns lugares da superfície, houve crescimento destes espalhando-se pela mesma (Fig. 26c).

Della Mea [40] também obteve precipitados calcáreos, depositados na superfície do ferro, em seus experimentos. O meio usado por ele foi também solução saturada de hidróxido de cálcio em meios desarejados, no qual aplicou um potencial catódico de  $-1000 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ . A morfologia dos precipitados formados, encontrada pelo autor, corresponde a cristais poliédricos com crescimento na forma de rosetas. A formação desses depósitos calcários na superfície do ferro deve-se à assimilação de  $\text{CO}_2$  atmosférico pelo eletrólito. A diminuição da aeração natural do meio causaria um deslocamento no equilíbrio da reação de carbonato-bicarbonato. Conseqüentemente, haveria a precipitação de carbonato e deposição do mesmo sobre a superfície [36].

#### 4.7.2 Morfologia da Superfície do Aço em pH=9,5

As Fig. 27a a 27d mostram a influência do pH (9,5) sobre a superfície do ferro exposta durante 100 horas em solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aerada naturalmente, com concentração de cloreto 0,5 M de NaCl e fresta com espessura média ( $d=45 \mu\text{m}$ ). Nota-se também a formação de três regiões distintas como a descrita no item anterior, mas com morfologia diferenciada (Fig. 27a).

Na região 1, dentro da frestra (Fig. 27c), observa-se a deposição de um óxido com idêntica morfologia da região 1 (pH=12,4; ver Fig. 26d). Já as regiões 2 e 3 (Fig. 26 e 27) têm morfologia diferente. O muro que separa o interior da fresta e a superfície passivada (região 2) da Fig. 27a não está tão distinto como na Fig. 26a. Houve ataque da superfície não só dentro da fresta mas em torno dela também.

Este ataque ocasionou um acúmulo de precipitados nesta área (ver Fig. 25b). E ao examinar-se a região 3 (Fig. 27a), observa-se que

há deposição de algum óxido ou hidróxido de ferro, com o formato de cubos, ao lado do muro (Fig. 27b). Também na região 3 há a deposição de cristais brancos sobre os cubos e a superfície do aço passivada (Fig. 27b). Estes cristais, provavelmente de cálcio, têm formato similar a pequenas lâminas retangulares. Os cristais se depositam uns sobre os outros, cobrindo a superfície passivada do aço, ou seja, onde não há a nucleação da corrosão por fresta (Fig. 27d).

#### 4.7.3 Morfologia da Superfície do Aço em pH=6,5

Na Fig. 28 verifica-se a influência do pH (6,5) sobre a superfície do ferro exposta durante 48 horas em solução saturada de hidróxido de cálcio aerada naturalmente, em concentração de cloreto 0,5 M de NaCl e fresta com espessura média ( $d=45\mu\text{m}$ ). A membrana de aço foi exposta somente 48 horas ao meio devido ao grande ataque da superfície ocasionado por este meio. O meio (eletrólito) tornou-se totalmente alaranjado, isto se deve a formação de precipitados de hidróxido de ferro.

As regiões 1, 2 e 3 não estão distintas como nas Fig. 26 e 27. Houve um ataque severo não só dentro da fresta, mas também em grande parte da superfície do aço em torno da fresta (Fig. 25a e 28a).

Comparando-se a morfologia da superfície das Fig. 26a e 27a com a da Fig. 28a, não se encontra similaridade. A diminuição do valor do pH do meio para pH=6,5 modificou totalmente a morfologia da superfície. Na provável região 1 (interior da fresta) nota-se que a superfície está bastante atacada (Fig. 28a e 28b) sendo a mesma distinta da encontrada nos valores de pH 9,5 e 12,4.



Na região (3), superfície passivada, encontram-se pequenas aglomerações de depósitos esbranquiçados com aspecto gelatinoso (Fig. 28c). Também aqui a morfologia da superfície é diferente da encontrada em pH=9,5 e 12,4 para a mesma região (Fig. 26c e 27d).

## 4.8 Mecanismos atuantes na Corrosão por Fresta

A nucleação da corrosão por fresta, sobre a superfície passivada de um metal, depende de diferentes fatores como: consumo de oxigênio ( $O_2$ ) dentro da fresta, diminuição do valor do pH dentro da fresta, presença de íons agressivos no meio e a geometria da fresta. A geometria da fresta restringe o acesso do eletrólito ao interior da mesma. É gerada uma corrente iônica entre a área oclusa (dentro da fresta), pobre em oxigênio, e a área não-oclusa (fora da fresta), rica em oxigênio.

Estabelecida essa condição, um gradiente de potencial é criado entre as duas áreas [6; 18-21]. A situação apontada acima será descrita a seguir, através de modelos teóricos. Esses modelos foram desenvolvidos a partir de dados experimentais aqui apresentados e de fatos conhecidos da literatura.

### 4.8.1 Nucleação da Corrosão por Fresta

Estão representadas na Fig. 31, através de curvas esquemáticas, as variações do potencial de corrosão durante a nucleação da corrosão por fresta. A Fig. 31a apresenta o primeiro estágio do processo. Inicialmente, ao ser exposta a superfície do aço à solução, o potencial de corrosão se encontra em  $E_{c1}$ . Este potencial é determinado pela

dissolução do ferro em uma superfície ainda não passiva e pela redução de oxigênio em toda a superfície.

Com a crescente formação de oxi-hidróxidos de ferro e compostos contendo cálcio devido à composição do meio e resultante da passivação progressiva da superfície, a reação de dissolução de ferro ( $i \times E$ ) vai apresentando menores correntes e o potencial se desloca para valores crescentemente positivos (ver **Fig. 11a**,  $t=15$ ). Em  $E_c=E_{c2}$ , a superfície está totalmente passivada e a posição do potencial de corrosão e o processo de dissolução de ferro não são mais controlados por difusão de  $O_2$ . Não deve mais haver, portanto, influência de agitação em  $E_c$ , como é apontado pelos resultados da **Fig. 19b**.

Neste estágio, ainda não há região catódica e região anódica, sendo o potencial o mesmo em toda a superfície do metal. No valor máximo de potencial ( $E_{c2}$ ), o potencial de corrosão deveria ser sempre menor do que  $E_{OH/O_2}=+497$  mV ( $E_{OH/O_2}=1229 - 59 \text{ mV} \cdot \text{pH}$ ;  $\text{pH}=12,4$ ), porém este valor foi excedido para o experimento mostrado na **Fig. 11a**, onde houve passivação prolongada antes da nucleação da corrosão por fresta. Isto indica que para superfícies passivas não há equilíbrio para a reação de redução de oxigênio ( $O_2$ ).

A **Fig. 31b** representa as reações que ocorrem na nucleação da corrosão por fresta. O potencial de corrosão que estava em  $E_{c2}$  (mais positivo) desloca-se para  $E_{c3}$ , tornando-se mais negativo. A queda ôhmica (IR) dentro da fresta impossibilita a localização exata do potencial de corrosão. O potencial de corrosão ( $E_{c3}$ ) é, na verdade, uma faixa de potencial entre o valor que ocorre no interior da fresta e fora desta. Portanto, o potencial de corrosão não tem um único valor em toda a superfície, pois ao nuclear a corrosão por fresta, se estabelece uma superfície anódica e catódica. As **Fig. 11a a 11d** apresentam a

comprovação experimental do modelo teórico aqui exposto da variação do potencial de corrosão na nucleação da corrosão por fresta. A concentração de cloreto do meio é importante para a despassivação da superfície no interior da fresta, tanto para romper o óxido presente como para permitir uma maior acidez no interior da mesma. Logo, para menores concentrações de cloreto, o processo de nucleação da corrosão por fresta levará mais tempo para ocorrer, isto é, a passagem de  $E_{c1}$  para  $E_{c3}$  se dará em tempos maiores e o valor de  $E_{c2}$  será mais positivo, pois a superfície se passiva continuamente (**Fig. 11**).

#### 4.8.2 A absorção de Hidrogênio na Corrosão por Fresta

Na **Fig. 32** são apresentadas voltamogramas estacionários teóricos, onde será analisada a absorção de hidrogênio na corrosão por fresta. Haverá absorção de hidrogênio (H) se o potencial no interior da fresta for inferior a  $E_{H^+/H_2}$ .

Isto se verificará com maior intensidade se o pH no interior da fresta for diminuído, aumentando-se o valor de  $E_{H^+/H_2}$ , ou se o potencial no interior da fresta se deslocar para valores mais negativos pela diminuição da corrente catódica e, portanto, da corrente anódica.

A **Fig. 32a** apresenta a situação na qual ocorre absorção de hidrogênio. O potencial de corrosão dentro da fresta é suficientemente negativo para ocasionar desprendimento de  $H_2$ . Conseqüentemente, a densidade de corrente de permeação deverá ser maior que zero ( $i_p > 0$ ). O potencial de corrosão ( $E_{c1}$ ) medido tem um valor que se situa entre o potencial do interior da fresta (zona anódica) e o potencial fora da fresta (zona catódica). A diferença entre esses dois valores é a queda ôhmica (ver **Fig. 32a**). É razoável supor-se que a maior parcela de IR se

ôhmica (ver Fig. 32a). É razoável supor-se que a maior parcela de IR se verifica no interior da fresta, pois o caminho para a corrente é mais estreito. Portanto, o potencial de corrosão ( $E_c$ ) medido externamente tem um valor próximo ao do potencial verificado na superfície externa (área catódica).

Na Fig. 32b estão representadas as reações que ocorrem numa fresta quando não há desprendimento de  $H_2$  dentro da fresta. O potencial no interior da fresta não é suficiente para gerar  $H_2$ ; logo, não haverá absorção de hidrogênio atômico (H) e, conseqüentemente, a densidade de corrente de permeação será zero ( $i_p=0$ ).

#### 4.8.2.1 Relação entre Áreas Catódica/Anódica e o pH do Meio

Está representada pelos modelos das Fig. 33a e 33b a influência de diferentes parâmetros no potencial de corrosão ( $E_c$ ) e na densidade de corrente de permeação de hidrogênio ( $i_p$ ). Os parâmetros envolvidos foram: a relação de áreas da fresta e catódica e a diminuição do valor do pH do meio em ensaios onde é nucleada a corrosão por fresta e, como conseqüência, há permeação de hidrogênio no aço.

Na Fig. 33a verificam-se as mudanças que ocorrem no potencial de corrosão dentro da fresta (ativa) ao aumentar-se a área catódica, mantendo-se a área anódica (fresta) constante.

Para poder representar esta comparação em um mesmo gráfico é necessário utilizar as variáveis corrente  $I \times E$  ao contrário de  $i$  (densidade de corrente) vs  $E$ , pois as áreas não são constantes.

A **Fig. 33a** mostra através do modelo esquemático a curva soma da corrente ( $i_s$ ) dentro da fresta mostrando o Fe oxidando-se a  $Fe^{+2}$  e o hidrogênio se reduzindo a  $H_2$ . Por simplicidade, arbitrou-se uma queda ôhmica nula, i. e., o potencial de corrosão é o mesmo potencial atuando dentro e fora da fresta.

Para a situação inicial,  $E_c = E_{c1}$ , atribuiu-se uma relação de áreas do tipo área catódica e área anódica igual a 1:1. Nesta situação, o potencial de corrosão  $E_{c1}$ , é mais negativo do que  $E_{H^+/H_2}$ , ocasionando o desprendimento de  $H_2$ . Logo, a densidade de corrente de permeação de hidrogênio será maior do que zero ( $i_p > 0$ ).

Em uma segunda situação  $E_c = E_{c2}$ , a área catódica foi duplicada, mantendo-se a área anódica (fresta) constante. O potencial de corrosão ( $E_{c2}$ ) seria menos negativo que o potencial de corrosão  $E_{c1}$ , como consequência do aumento do potencial, o desprendimento de  $H_2$  e a densidade de corrente de permeação de hidrogênio seriam menores que no potencial de corrosão  $E_{c1}$ . Em  $E_c = E_{c3}$  a área catódica foi novamente aumentada, sendo agora três vezes maior que a área anódica (fresta). O potencial de corrosão ( $E_{c3}$ ) se tornaria ainda mais positivo, não há mais desprendimento de  $H_2$  e a permeação de hidrogênio ( $H$ ) é aproximadamente zero ( $i_p \approx 0$ ). A reação de hidrogênio não interfere mais no potencial de corrosão. O potencial de corrosão seria o resultado da oxidação do ferro (dentro da fresta) e da redução do oxigênio na superfície passivada (fora da fresta).

A **Fig. 33b** mostra as curvas somas da corrente ( $i_s$ ) para áreas catódicas maiores que as áreas anódicas (fresta) como em  $E_c = E_{c3}$  (**Fig. 33a**). Contudo, para esta situação, se o valor do pH do meio diminuir de, por exemplo, 4,5 para 3, o valor do pH dentro da fresta diminuirá ainda mais e haverá, conseqüentemente, um deslocamento na reação de

hidrogênio. O potencial de corrosão se tornará mais positivo ( $E_c$  aumenta), ocorrerá a deposição de hidrogênio ( $i_{H_2}$  aumenta) e a corrente do ferro aumentará ( $i_{Fe}$  aumenta).

#### 4.8.2.2 Deslocamento da Reação de Hidrogênio

Ao diminuir-se o pH do meio, provavelmente ocorrerá um abaixamento do pH do eletrólito no interior da fresta. Com isto haverá mudança do potencial de equilíbrio de redução de hidrogênio e, conseqüentemente, do valor do potencial de corrosão.

O modelo teórico (Fig. 34) representa as mudanças que acontecem no potencial de corrosão ao diminuir-se o valor do pH do meio. Tem-se o deslocamento da curva soma da corrente ( $i_s$ ), e o potencial de corrosão ( $E_c$ ) torna-se mais positivo com o deslocamento da mesma.

Com isto, as correntes de redução de hidrogênio ( $i_H$ ) e de oxidação do ferro ( $i_{Fe}$ ) aumentam, havendo então uma maior absorção de hidrogênio.

#### 4.8.2.3 Despassivação Parcial das Frestas

A Fig. 35 mostra, esquematicamente, a curva soma ( $i_s$ ) da corrente catódica. A diminuição do valor do pH do meio também pode causar uma despassivação parcial da superfície do eletrodo.

A curva soma se deslocaria e o potencial de corrosão diminuiria de  $E_{c1}$  para  $E_{c2}$ , tornando-se mais negativo e, conseqüentemente, a densidade de corrente de permeação poderia aumentar.

A despassivação parcial da fresta, portanto, aumentaria a entrada de hidrogênio na membrana de aço e a densidade corrente de permeação de hidrogênio seria maior do que zero ( $i_p > 0$ ).

#### 4.8.2.4 Diminuição da Queda Ôhmica (IR)

A **Fig. 36b** representa, através de curvas esquemáticas, os efeitos da diminuição do valor do pH do meio sobre a queda ôhmica.

A queda ôhmica entre a região anódica e catódica diminui quando a concentração de cloreto é maior e/ou quando a fresta é mais aberta, seja por ser mais espessa, seja pela diminuição do pH e destruição do muro isolador de magnetita, citado anteriormente. Para representar esse efeito, supõe-se que o valor do pH do meio foi diminuído de 12 para 6. Como conseqüência da diminuição do pH, ocorrerá redução da queda ôhmica de  $IR_1$  para  $IR_2$  (**Fig. 36b**) entre a superfície catódica (fora da fresta) e a anódica (dentro da fresta).

Se a reação catódica (redução de  $O_2$ ) apresentar a corrente limite de difusão, então o aumento de IR não terá efeito sobre o valor do potencial ( $E$ ) no interior da fresta, tão pouco sobre a redução de hidrogênio e, portanto, sobre a densidade de corrente de permeação de hidrogênio ( $i_p$ ). Neste caso um aumento de IR apenas deslocará o valor do potencial ( $E$ ) fora da fresta para valores mais positivos (**Fig. 36b**).

Caso a reação catódica não seja controlada por difusão, então um aumento na queda ôhmica, de  $IR_1$  para  $IR_2$ , poderá levar a um

deslocamento do potencial (E) dentro da fresta para valores mais negativos, possibilitando a redução de hidrogênio e a absorção de H (Fig. 36a).



## 5 CONCLUSÕES

1) Os resultados obtidos neste trabalho indicam que, em meios que simulam o concreto ( $\text{Ca(OH)}_2$  sat., pH 12,4), a corrosão por fresta pode ocorrer para concentrações de cloreto iguais ou maiores que 0,01 M e espessuras de fresta iguais ou menores que 200  $\mu\text{m}$ . Para estas condições a corrosão nucleia em no máximo 1 h. Para condições menos agressivas do que estas, a nucleação é lenta e intermitente, havendo tendência à repassivação.

2) Ocorre a absorção de hidrogênio na corrosão por fresta do aço, diferentemente do que foi observado anteriormente na corrosão por *pit*. Esta absorção é pouco intensa ( $\approx 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) para o pH normalmente encontrado no concreto (pH 12,4) porém, apresenta valores até quatro vezes superiores, quando o pH é diminuído para 6,5. Isto indica, que no processo de acidificação do concreto (carbonatação), havendo contaminação com cloreto, deve ser esperada a fragilização por hidrogênio da sua estrutura metálica.

3) A maior corrente de permeação medida corresponde a uma concentração de H de até 0,005 ppm.

4) Segundo a metodologia aqui empregada, para medir o pH no interior da fresta, o valor do pH determinado se situou geralmente entre 5 e 6 desde que haja nucleação da corrosão por fresta. Este valor medido independe da variação de outros fatores (pH externo, concentração de cloreto e espessura de fresta). As áreas das frestas com nucleação da corrosão, foram maiores quanto menores os valores do pH do meio.

5) Maiores concentrações de cloreto provocam uma maior absorção de hidrogênio, provavelmente por possibilitarem uma acidificação mais intensa do eletrólito no interior da fresta.

6) Quando há nucleação da corrosão por fresta, a sua espessura tem pouca influência na taxa de absorção de hidrogênio. Isto se deve à formação de uma muro de magnetita na borda fresta, que isola a solução do seu interior da solução do meio externo. Portanto, as trocas entre os constituintes do eletrólito da fresta e sua composição tornam-se independentes do valor da espessura da fresta sendo, possivelmente, determinados por defeitos no muro de magnetita. Por isso, a variação das espessuras de fresta não influenciam significativamente no potencial de corrosão ( $E_c$ ). Não há uma relação direta entre o aumento da espessura da fresta e a densidade de corrente de permeação de hidrogênio ( $i_p$ ).

7) A nucleação da corrosão por fresta foi mais rápida quanto menor o pH do eletrólito.

8) Ao baixar-se o valor do pH do meio (durante o mesmo ensaio) houve tentativa de repassivação da superfície dentro da fresta, pois o potencial de corrosão subiu em +50 mV  $_{ENH}$ .

9) Nota-se que o potencial de corrosão não foi modificado com o borbulhamento forçado de  $O_2$ . Logo, a corrente catódica não é controlada por difusão.

10) A morfologia da superfície da membrana é afetada dentro e fora da fresta pela diminuição do valor do pH do eletrólito.

## 6 SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

1) Monitorar a variação do valor do pH dentro da fresta utilizando-se microeletrodos ou outra técnica mais apropriada, para meios com diferentes valores de pH.

2) Estudar a composição química dos óxidos formados na corrosão por fresta do aço, empregando-se a técnica de Raio-X.

3) Estudar a influência de elementos de liga na absorção do hidrogênio pelo aço associada à corrosão por fresta.

4) Verificar se há formação de hidrogênio gasoso ( $H_2$ ) quando há a nucleação da corrosão por fresta.

5) Medir a profundidade do ataque causado à superfície do aço nas diferentes espessuras de fresta, utilizando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV).

6) Estudar a corrosão por fresta em outros materiais como, por exemplo, Alumínio.

## 7 BIBLIOGRAFIA

- 1- DEVANATHAN M. A. V.; STACHURSKI, Z. The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. Proc. R. Soc. London, 270A, p. 90-102, 1962.
- 2- SHARLAND, S. M.; JACKSON, C. P.; DIVER, A. J. A Finite-Element Model of the Propagation of Corrosion Crevices and Pits. Corrosion Science, v. 29, n. 9, p. 1149-66, 1989.
- 3- MONTICELLI, C. *et al.* Corrosion Inhibition of Steel in Alkaline Chloride Solutions. Corrosion Science, v. 35, n. 5-8, p. 1483-89, 1993.
- 4- LEE, Y. H. *et al.* The Enrichment of Hydrogen and Chloride Ions in the Crevice Corrosion of Steels. Corrosion Science, v. 21, n. 5, p. 391-97, 1981.
- 5- POURBAIX, M. Analysis of Current Problems Caused by Localized Corrosion. Study of their Industrial Impact and Proposals for Action. COMM. EUR. COMMUNITIES REP. p. 151, 1987.
- 6- SHREIR, L. L. Corrosion Metal-Environment Reactions. London, Newnes-Butterworths, v. 1, p. 1:143-47, 1976.
- 7- BROWN, B. F. Concept of the Occluded Corrosion Cell. Corrosion NACE, v. 26, n. 8, p. 249, Aug. 1970.
- 8- SHARLAND, S. M. A Review of the Theoretical Modelling of Crevice and Pitting Corrosion. Corrosion Science, v. 27, n. 3, p. 289-323, Mar. 1987.

- 9- NEWMAN J. Mass Transport and Potencial Distribution in the Geometries Localized Corrosion. Localized corrosion NACE, p. 45-60, 1974.
- 10- ROSENFELD, I. L. Localized Corrosion. Staehle, B. F. Brown, J. Kruger y A. Agrawal, NACE, p. 373, 1974.
- 11- EVANS, U. R. The Corrosion and Oxidation of Metal. Edward Arnold Publishers, Ltd., London, p. 91, 187, 207, 1960.
- 12- SZKLARSKA-SMIALOWOSKA, Z. Inhibition of Localized Corrosion. In: 7th EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS, 1990, Italy Proceedings: Univ. of Ferrara Italy, 7SEIC., p. 979-982, Sep. 1990.
- 13- JANIK-CZACHOR, M.; SZUMMER A.; SZKLARSKA-SMIALOWOSKA, Z. Corrosion Science, v. 15, p. 775, 1975.
- 14- GALVELE, J. R. Transporte Process and the Mechanism of Pitting of Metals. Journal of Electrochemical Society, v. 123, n. 4, p. 464-474, 1976.
- 15- KAIN, R. M. Crevice Corrosion Behavior of Stainless Steel in Seawater and Related Environments. Corrosion, V. 40, n. 6, p. 313-21, June 1984.
- 16- LEE, T. S.; KAIN, R.M.; OLDFIELD, J.W. The Effect of Environmental Variables on Crevice Corrosion of Stainless Steels in Seawater. Materials Performance, V. 23, p. 9-15, July 1984.
- 17- FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. Corrosion Engineering. McGraw-Hill Book Company, New York, p.41, 1967. (citado por Kain - ref. 41)

- 18- SHARLAND, S M.; TASKER, P. W. A Mathematical Model of Crevice and Pitting Corrosion-I. The Physical Model. *Corrosion Science*, v. 28, n. 6, p. 603-621, Mar. 1988.
- 19- SHARLAND, S. M. A Mathematical Model of the Initiation of Crevice Corrosion in Metal. *Corrosion Science*, v. 33, n. 2, p. 185-86, 1992.
- 20- POURBAIX, M. The Electrochemical Basis for Localized Corrosion. *Localized corrosion*, NACE, p. 12-31, 1974.
- 21- FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. *Corrosion engineering*, NewYork, McgrawHill Book Company, p. 39-44, 1980.
- 22- JOHNSON, D. A *et al* Studies of Localized Corrosion Using an Occluded Cell Aparatus. In: 7th EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS, Italy, Proceedings: Univ. of Ferrara Italy, 7SEIC., p. 1038-39, Sep. 1990.
23. POURBAIX, M. *Atlas D"Équilibres Électrochimiques*. Paris, Gauthier-Villars ; Cie, 1980, p. 307-13, 1980.
- 24- ALLEN-BOOTH, D. M.; HEWITT, J. A Mathematical Model Describing the Effects of Micro Voids upon the Diffusion of Hydrogen in Iron and Sttel. *Acta Metall.*, 22, p. 171-5, 1974.
- 25- JUANG, C. C.; WU, J. K. The Effect f Chemical Additives on the Kinetics of the Absorption of Hydrogen in Steel. *Corrosion Science*, v. 36, n. 10. , p. 1727-33, 1994.
- 26- BOES, N.; ZÜCHNER, H. Electrochemical Methods for Studying Diffusion, Permeation and Solubility of Hydrogen in Metals. *j. Less Common Metals*, 49, p. 223-40, 1976.

- 27- GOVINDAN, T.K.; NANIS L. Concentração Dependence of Hydrogen Diffusion in ARMCO Iron. *Acta Metall.*, 21, p. 663-72, 1973.
- 28- MCNABB, A.; FOSTER, P. K. A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels. *Trans. AIME*, 227, p. 618-627, 1963.
- 29- PRESSOUYRE, G. M.; BERNSTEIN, I. M. A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping. *Metall. Trans. AIME*, 911, p. 1571-80, 1980.
- 30- CHOO, W. Y.; LEE, J. Y.; CHO, C. G. Hydrogen Solubility in Pure Iron and Effects of Alloying Elements on the Solubility in the Temperature range 20 to 500°C. *Journal of materials science*, v. 16, p. 1285-91, 1981.
- 31- IINO, M. A More Generalized Analysis of Hydrogen Trapping. *Acta Metall.* v. 30, p. 367-75, 1982.
- 32- DICK, L. F. P. Estudos Eletroquímicos de Permeação e Determinação de Concentrações Críticas de Hidrogênio em um Aço de Alta Dureza. Tese de mestrado U.F.R.G.S., 1986.
- 33- PRESSOUYRE, G. M. Trap Theory of Hydrogen Embrittlement. *Acta Metall.*, 28, p. 895-44, 1980.
- 34- VETTER, K. J. *Electrochemical Kinetics*. Academic Press, London, p. 516-17, 1967.
- 35- DAFFT, E. G.; BOHNENKAMP, K.; ENGELL, H. J. Investigations of the Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Absorption by Iron Electrodes during Cathodic Polarization. *Corrosion Science*, v. 19, p. 591-612, 1979.

- 36- HAMZAH, R.; ROBINSON, M. Hydrogen Absorption Resulting from the Simulated Pitting Corrosion of Carbon-Manganese Steels. *Corrosion Science*, v. 27, n. 9, p. 971-79, 1987.
- 37- JELINEK, J.; NEUFELD, P. Kinetics of Hydrogen Formation from Mild Steel in Water under Anaerobic Conditions. *Corrosion*, v. 38, n. 2, p. 98-103, 1982.
- 38- Steel Products Manual. American Iron and Steel institute, Aug. 1977-Revised April 1981.
- 39- DRIVER, R. Electrodeposition of Palladium on Iron and Steels for Electrochemical Hydrogen Permeation Studies. *J. Electrochemical Society*, v. 128, n. 11, p. 2367-69, 1981.
- 40- DELLA MEA L. Estudo da Absorção de Hidrogênio em Meios que Modelam a Corrosão do Ferro no Concreto. Tese de mestrado, U.F.R.G.S., 1994.
- 41- DELLA MEA, L.; MÜLLER, L. I.; DICK L. F. P. Electrochemical Determination of Hydrogen Concentrations in Steels Used for Reinforcement of Concrete. in: "44th Meeting of the International Society of Electrochemistry-Abstracts", p. 324, Berlin, 5-10 set. 1993.
- 42- KAESCHE, H. Die Korrosion der metalle. Berlin, Springer, 1979.
- 43- SATO, N. The Stability of Localised Corrosion. *Corrosion Science*, v. 27, n. 12, p. 1947-67, 1995.



- 44- ATZ, N. R.; DICK, L. F. P. Corrosion Morphology and Hydrogen Absorption at Simulated Crevices on Iron in  $\text{Ca(OH)}_2$ . 5<sup>th</sup> Brazilian conference on Microscopy of Materials, MICROMAT, vol. 5, suplement B, p. 130-131, Rio de Janeiro, oct. 1996.

## 8 FIGURAS

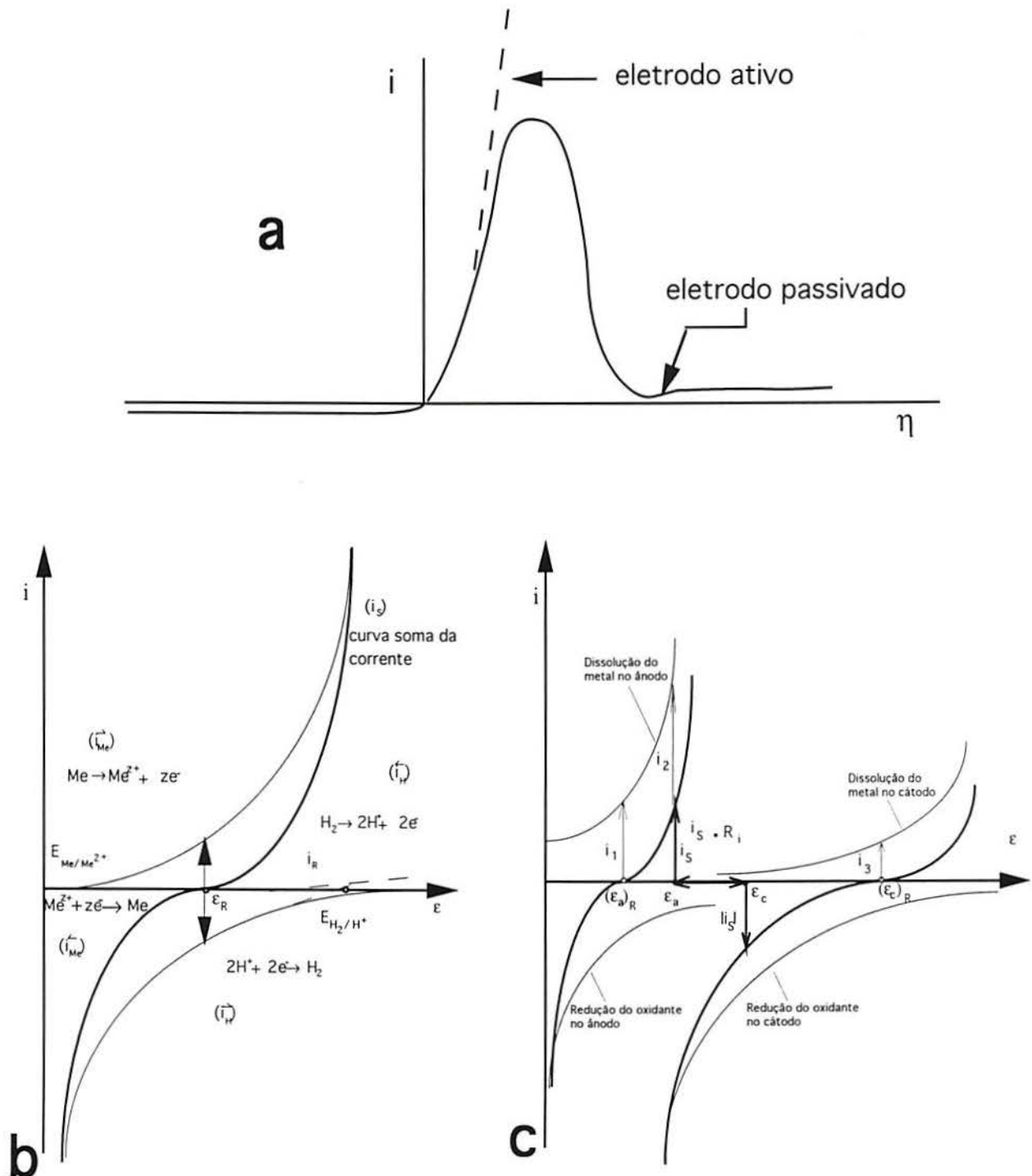


FIG. 01. Comportamento da corrente e do potencial na superfície de um eletrodo. a) Superfície de um eletrodo passivado em contraste com um eletrodo não passivado [9]. b) Curva soma das reações parciais anódica e catódica de um metal. c) Curvas das reações parciais anódicas e catódicas na corrosão localizada e possível queda ôhmica entre a zona anódica e a zona catódica [42].

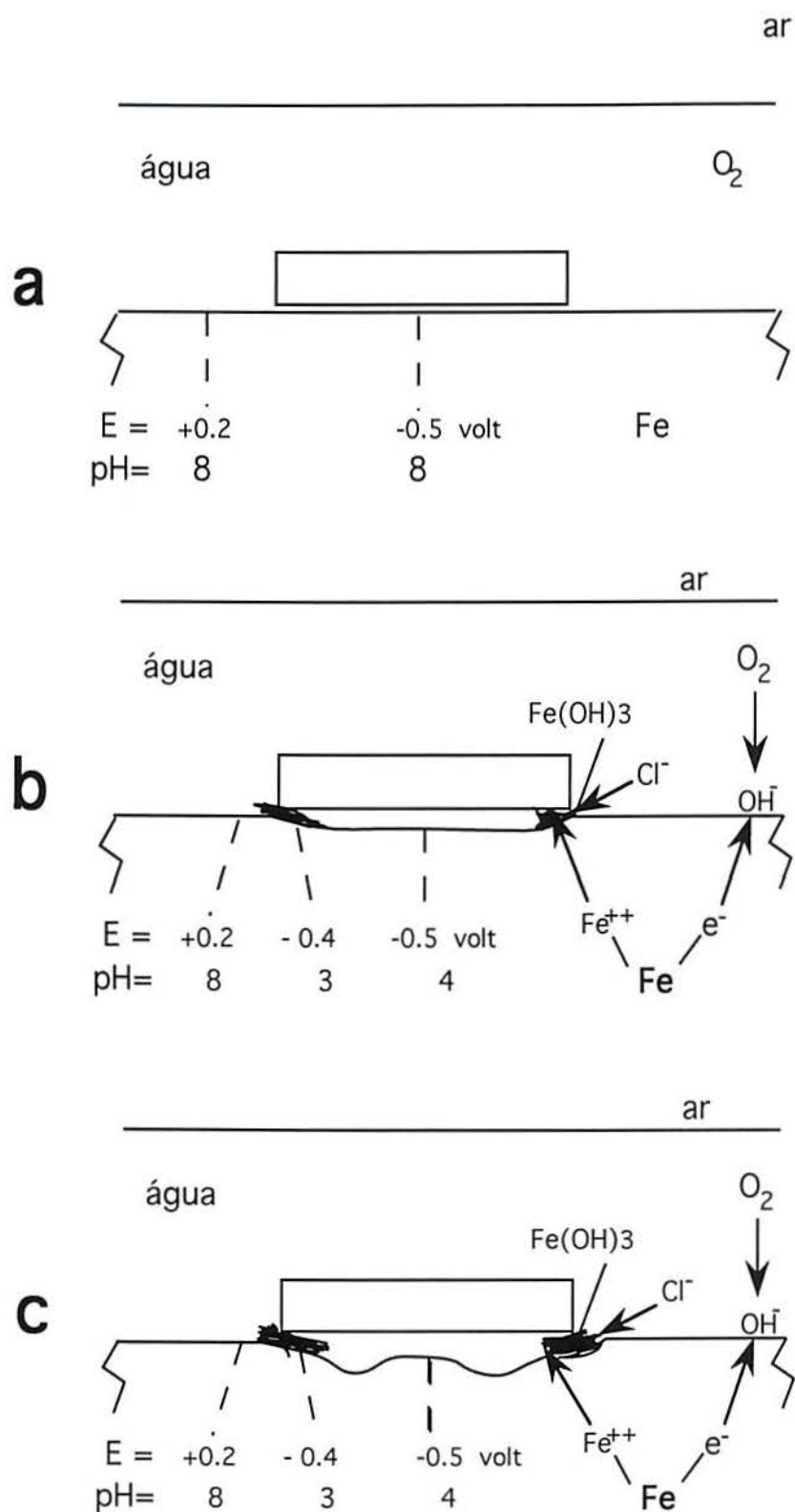


FIG. 02. Representação da iniciação da corrosão por fresta no ferro. a) Queda do potencial dentro da fresta. b) Queda do pH e conseqüente aumento da entrada de íons  $Cl^-$  na fresta. c) Corrosão severa dentro da fresta [20].

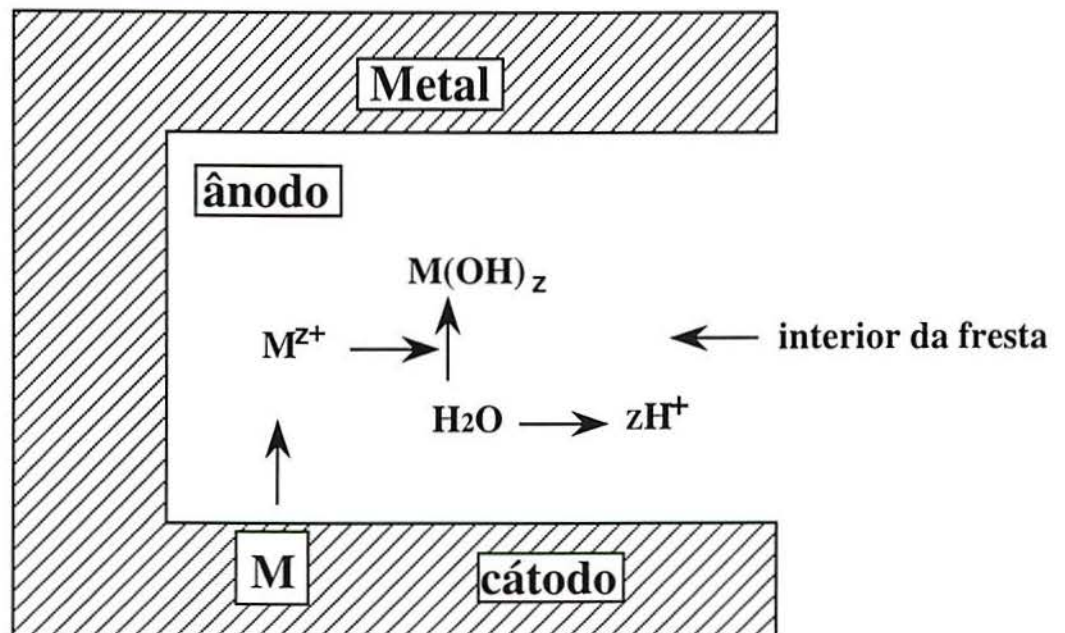
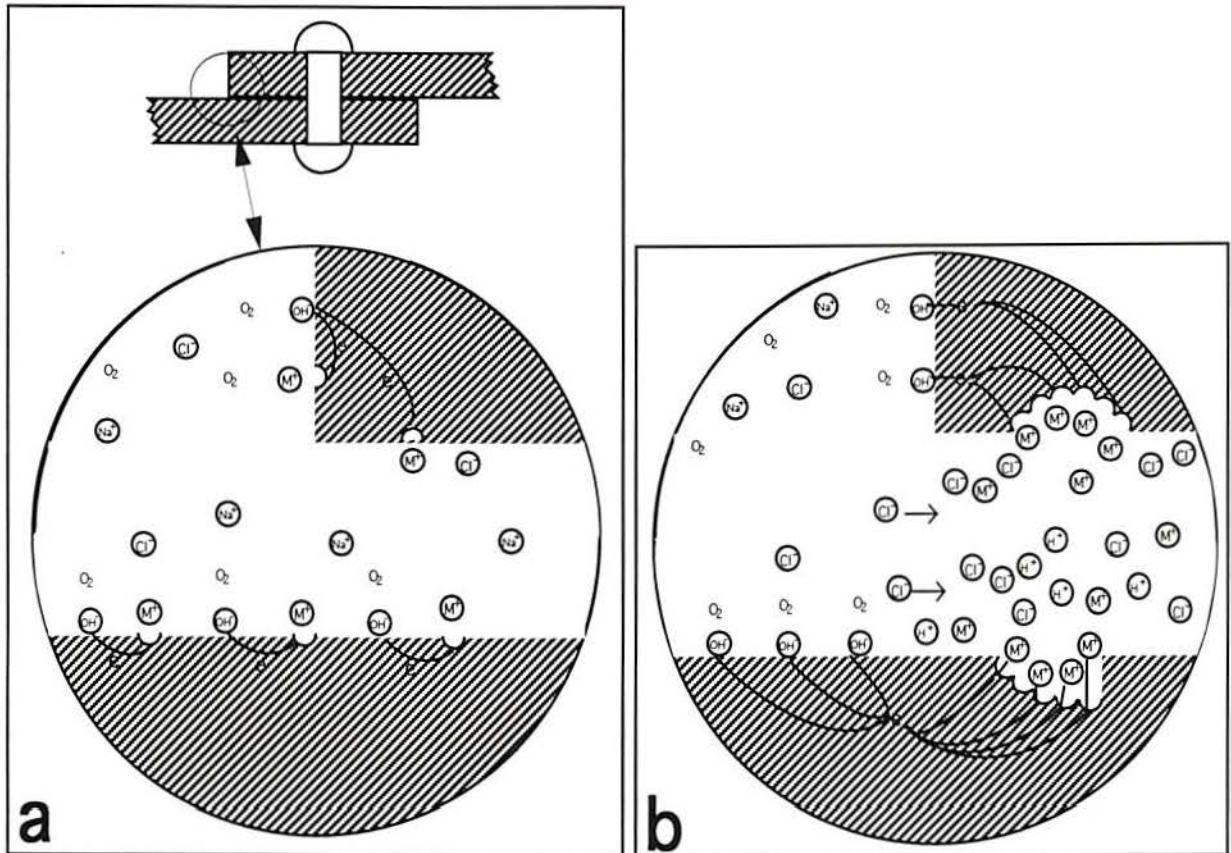


FIG. 03. Corrosão por fresta de um metal. a) Nucleação da fresta. b) Propagação da fresta [21]. c) Modelo de corrosão por fresta e dissolução anódica do metal produzindo hidróxido metálico e ion hidrogênio. [19],[43].

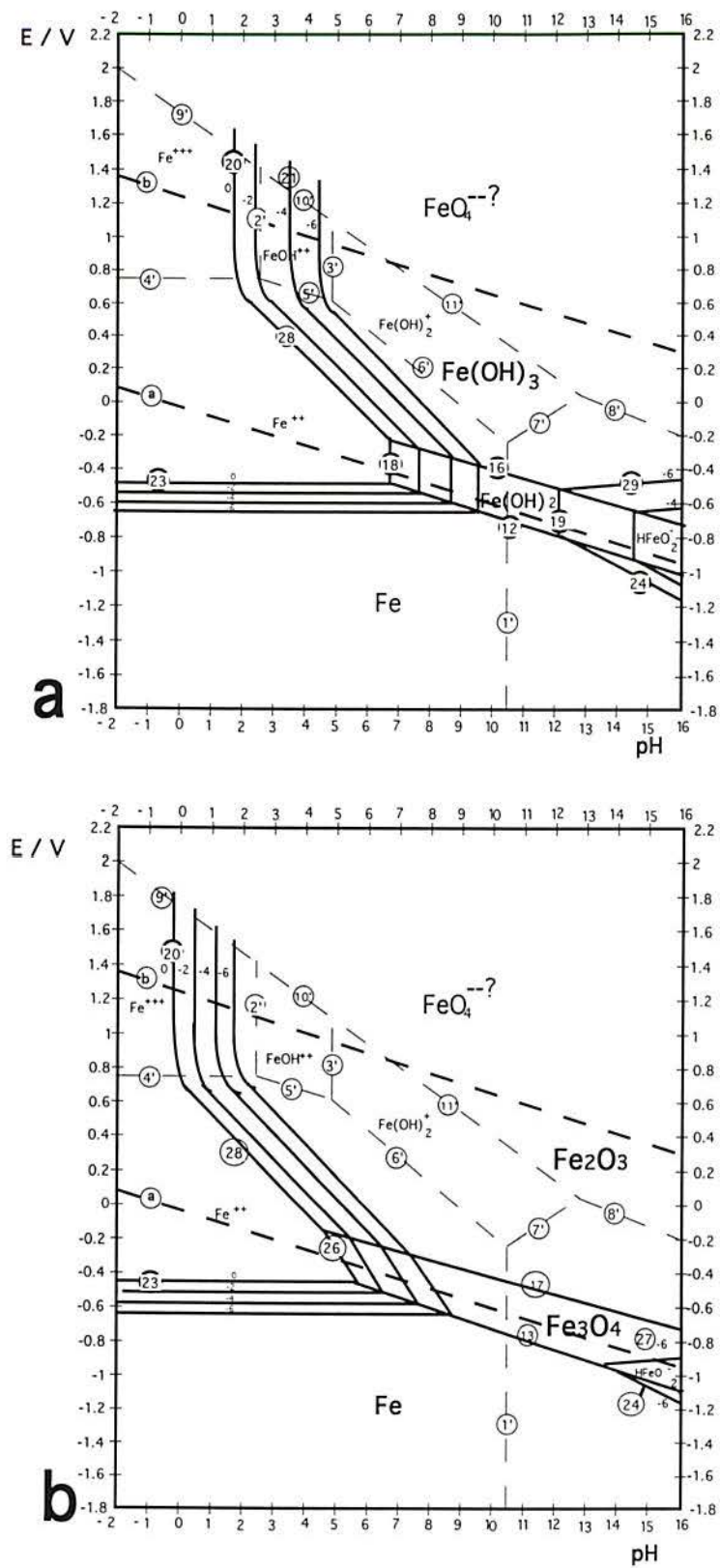


FIG. 04. Diagramas de equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25°C. a) Considerando como substâncias sólidas o Fe, Fe(OH)<sub>2</sub> e Fe(OH)<sub>3</sub>. b) Considerando como substâncias sólidas o Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23].

**a**

Experimento	Número da amostra	Solução	pH	$E_H$ (V)	Estado do metal	Gás
a	1	H <sub>2</sub> O destilada	8.1	-0.486	●	-
	2	NaCl 1g/l	6.9	-0.445	●	-
	3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1g/l	2.3	-0.351	●	H <sub>2</sub>
	4	NaHSO <sub>4</sub> 1g/l	6.4	-0.372	●	-
	5	NaOH 1g/l	11.2	+0.026	○	-
	6	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 1g/l	8.5	+0.235	○	-
	7	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + NaCl 1g/l	8.6	-0.200	○	-
	8	KMnO <sub>4</sub> 0.2g/l	6.7	-0.460	●	-
	9	KMnO <sub>4</sub> 1g/l	7.1	+0.900	○	-
	10	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.3g/l	5.7	-0.200	●	-
	11	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3.0g/l	3.4	+0.720	○	O <sub>2</sub>
	12	água da cidade de Bruxelas	7.0	-0.450	●	-
b	13	NaOH 40g/l desgaseificado	13.7	-0.810	●	H <sub>2</sub>
c	14	água da cidade-cobre-ferro	7.5	-0.445	●	-
	15	água da cidade-zinco-ferro	7.5	-0.690	○	H <sub>2</sub>
	16	água da cidade-magnésio-ferro	7.5	-0.910	○	H <sub>2</sub>
	17	água da cidade-platina-ferro	7.5	-0.444	●	-
c'	14'	água da cidade-cobre-ferro	7.8	-0.385	●	-
	15'	água da cidade-zinco-ferro	7.7	-0.690	○	H <sub>2</sub>
	16'	água da cidade-magnésio-ferro	8.7	-0.495	○	H <sub>2</sub>
	17'	água da cidade-platina-ferro	-	-	●	-
d	18	NaHCO <sub>3</sub> 0.1M pólo -	8.4	-0.860	○	H <sub>2</sub>
	19	NaHCO <sub>3</sub> 0.1M pólo +	8.4	-0.350	●	-
	20	NaHCO <sub>3</sub> 0.1M pólo -	8.4	-0.885	○	H <sub>2</sub>
	21	NaHCO <sub>3</sub> 0.1M pólo -	8.4	+1.380	○	O <sub>2</sub>
e	22	NaHCO <sub>3</sub> 0.1M pólo -	8.4	-0.500	●	-
	23	NaHCO <sub>3</sub> 0.1M pólo +	8.4	+1.550	○	O <sub>2</sub>
	24	NaHCO <sub>3</sub> 0.1M pólo -	8.4	-1.000	○	H <sub>2</sub>
	25	NaHCO <sub>3</sub> 0.1M pólo +	8.4	+1.550	○	O <sub>2</sub>

● Corrosão Generalizada    ○ Corrosão Localizada    ○ Ausência de Corrosão

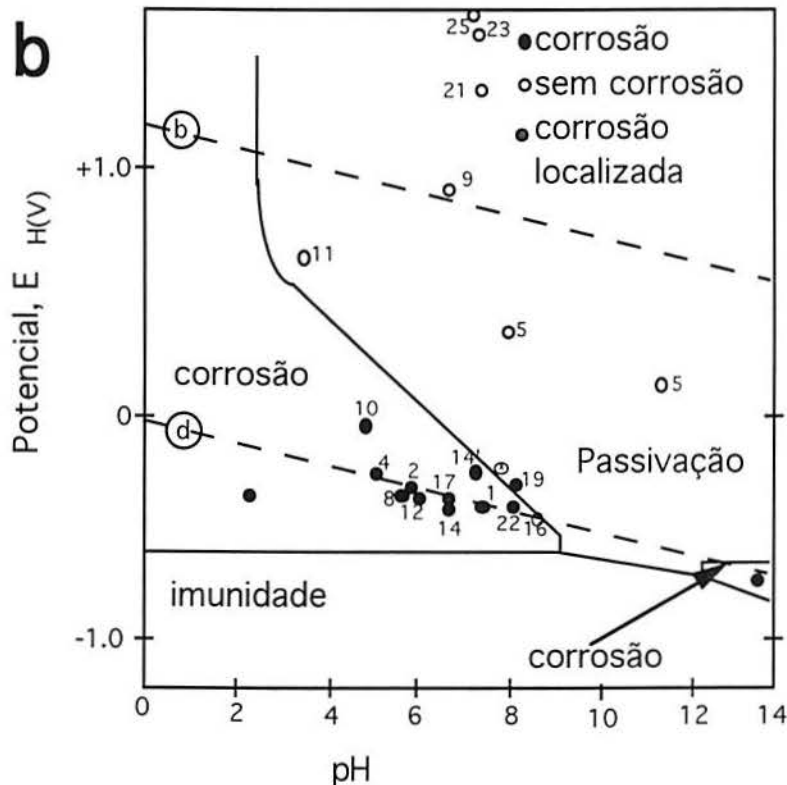


FIG. 05. a) Dados experimentais Fe-H<sub>2</sub>O em diferentes meios e estado. b) Diagrama de potencial-pH para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O no qual os dados experimentais foram inseridos (segundo Pourbaix) [ 6 ].

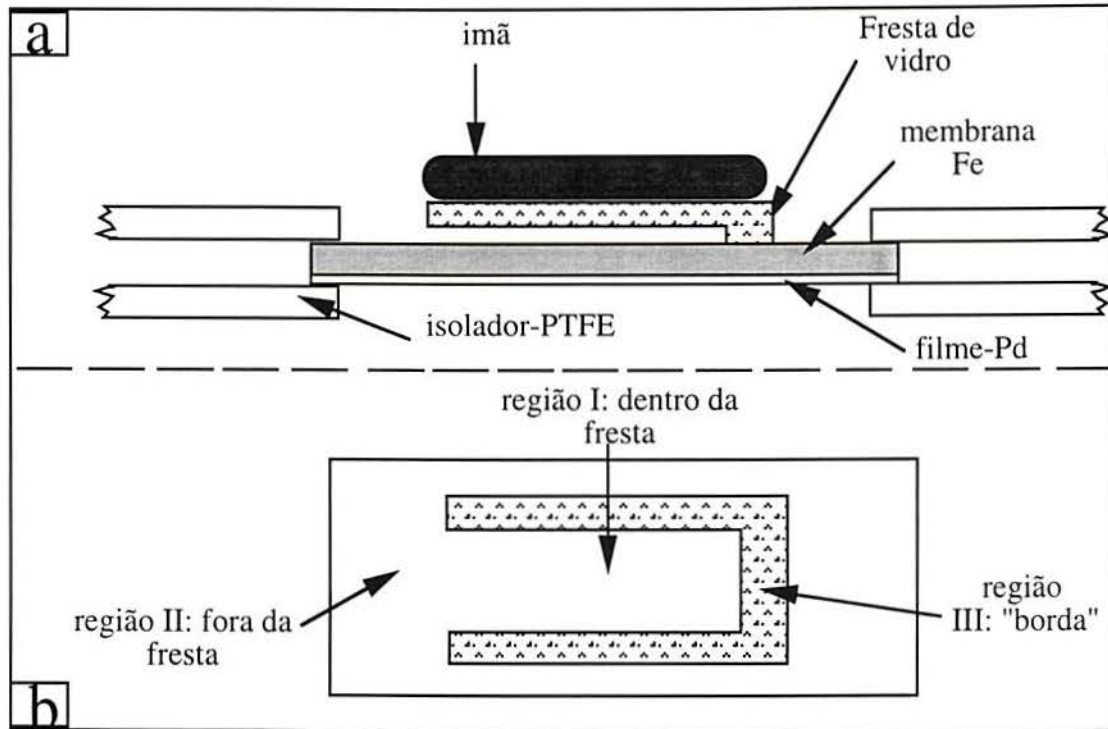


FIG. 06. Modelo da fresta usada nos ensaios. a) posição da fresta sobre a membrana de ferro na célula eletroquímica. b) regiões I, II e III na membrana [44].

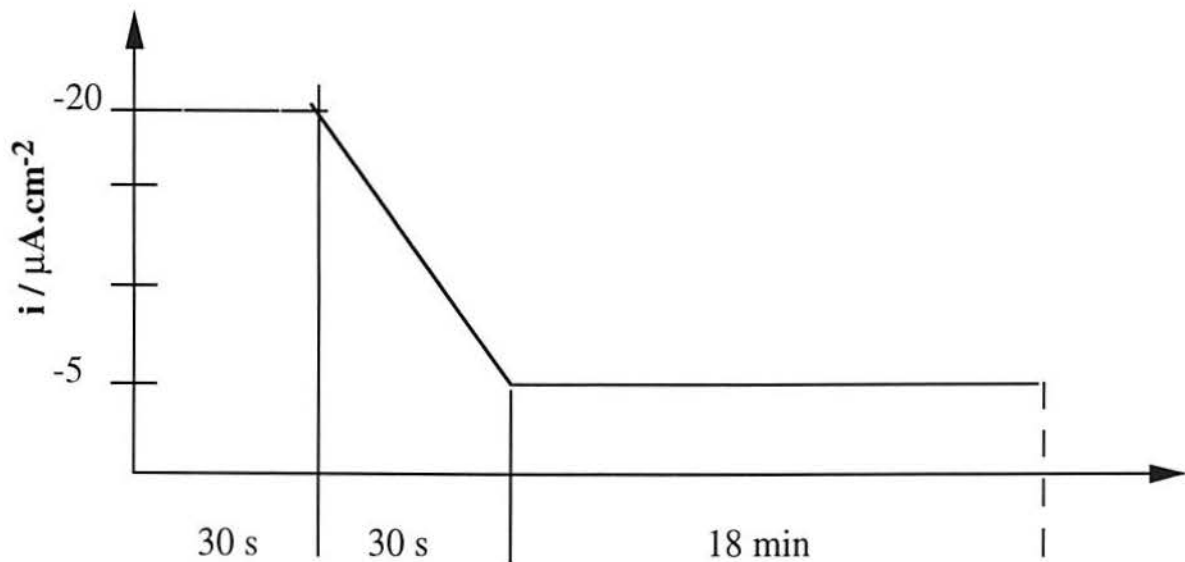


FIG. 07. Densidade de corrente catódica aplicada na eletrodeposição de paládio [40].

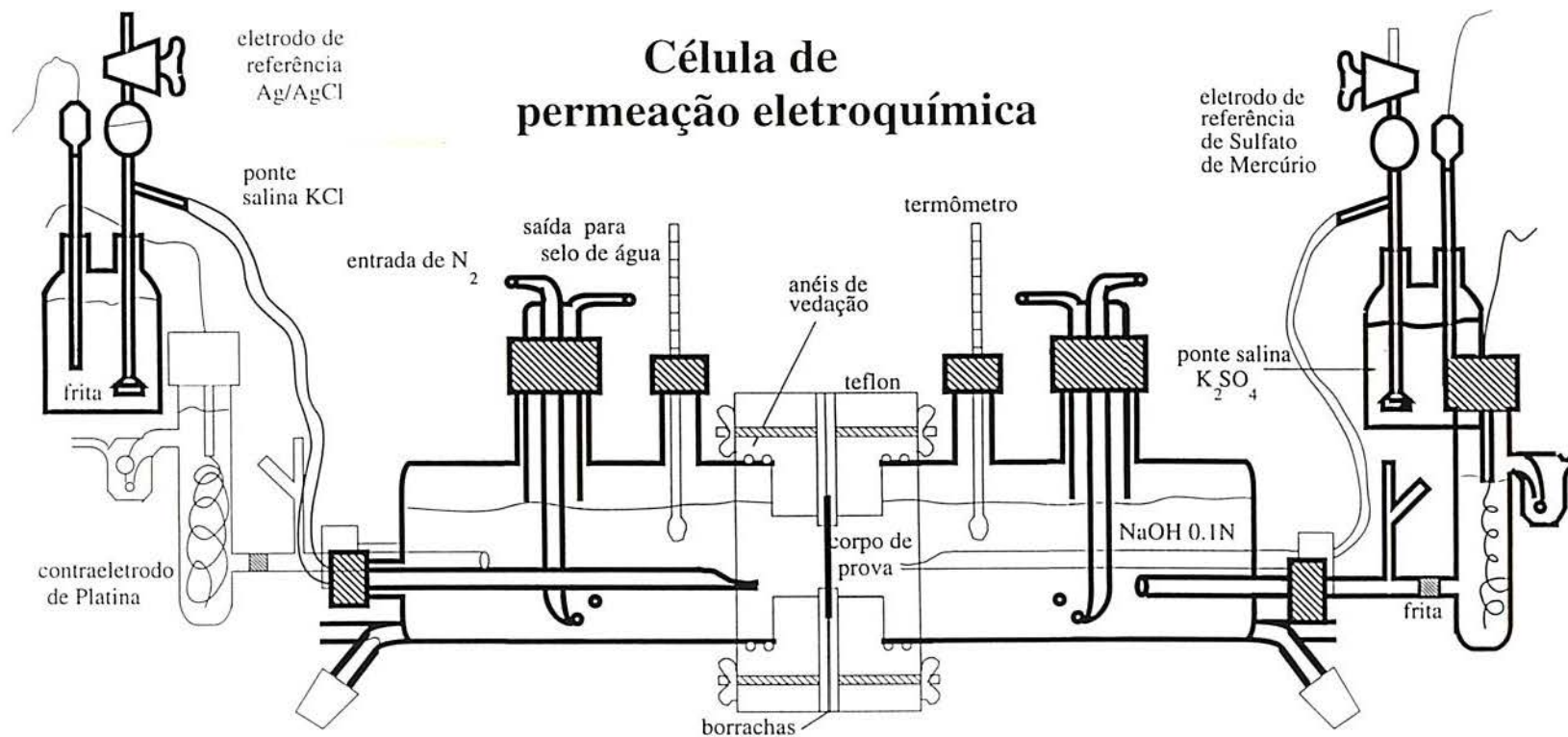


FIG. 08. Desenho da célula de permeação eletroquímica [40]



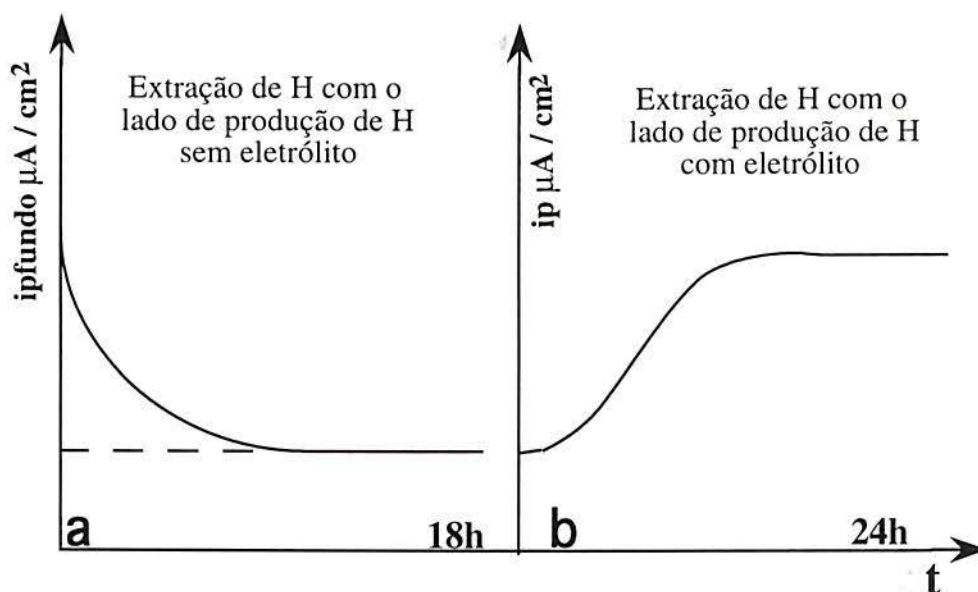


FIG. 09. Comportamento da densidade de corrente permeação ( $i_p$ ) no lado de extração. a)  $i_{p\text{fundo}}$  versus tempo sem eletrólito no lado de produção de hidrogênio. b)  $i_p$  versus tempo com eletrólito de medida no lado de produção de hidrogênio.

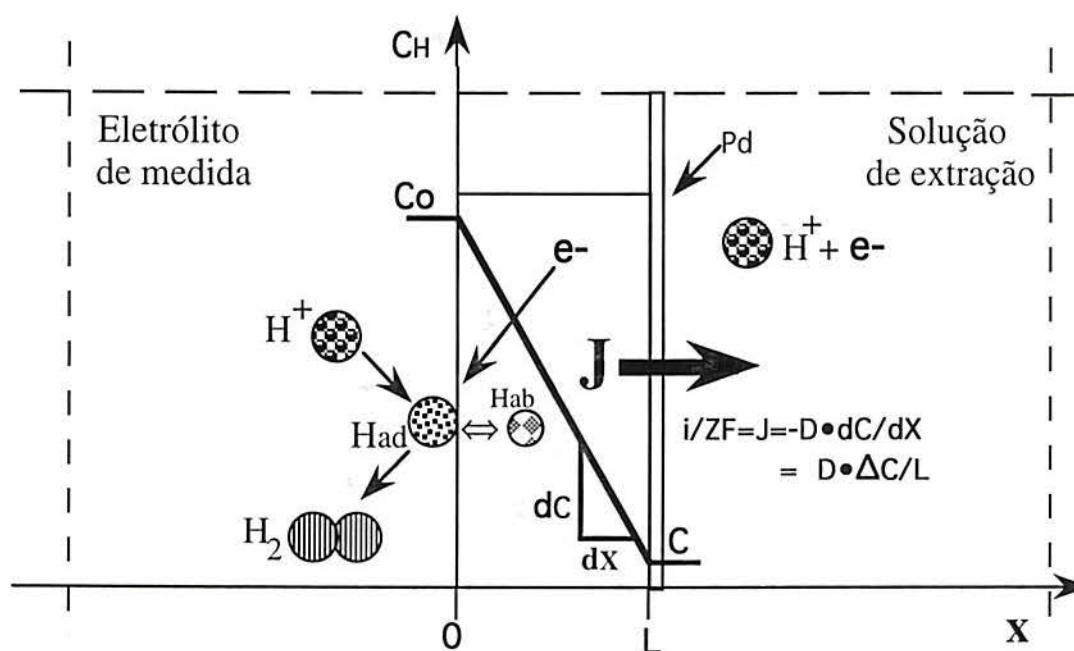


FIG. 10. Esquema da produção e difusão do hidrogênio através do corpo de prova na célula de permeação conforme a lei de Fick [32 e 40].

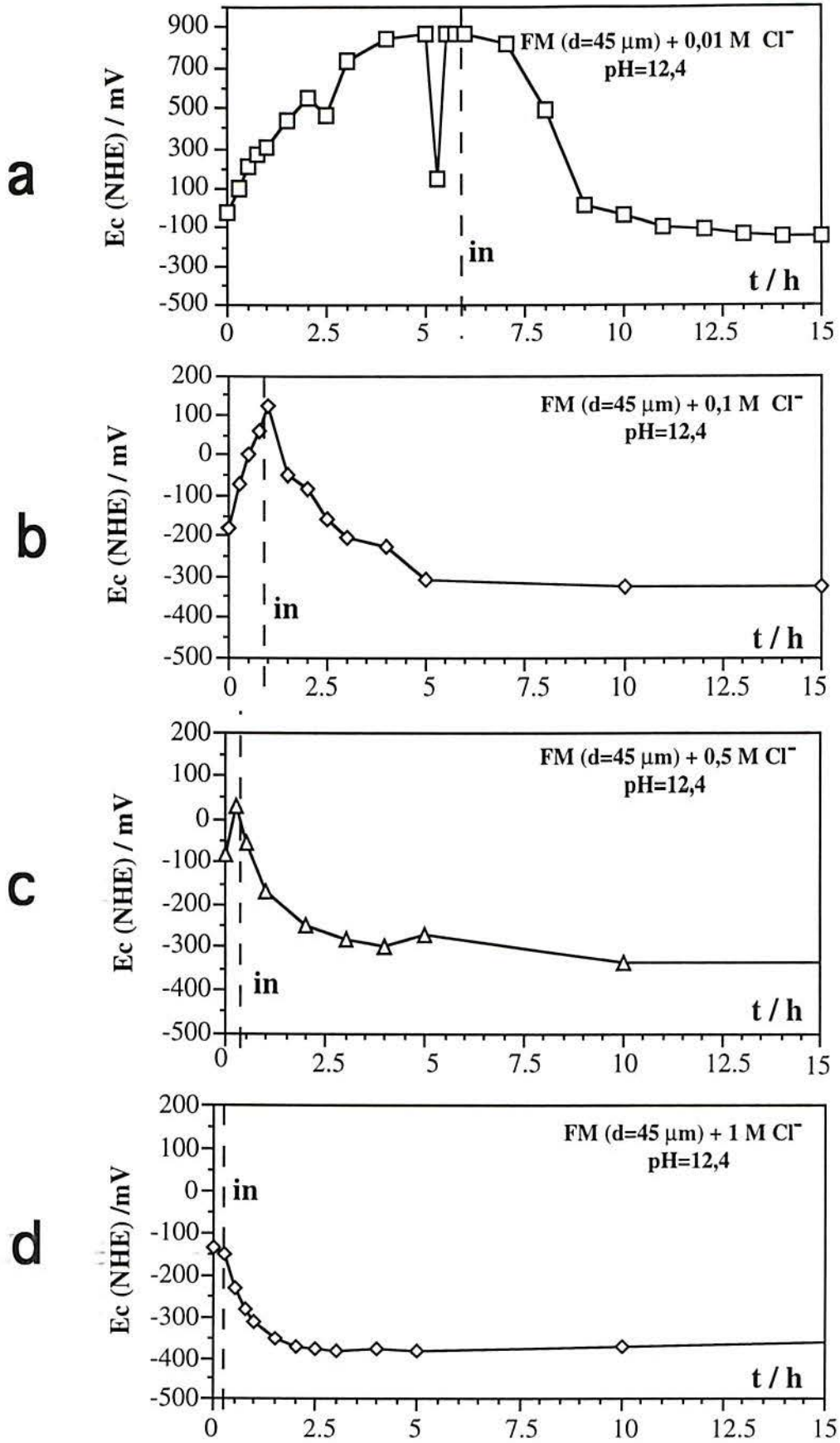


FIG. 11. Transientes de potencial de corrosão para diferentes concentrações de cloreto ( $\text{Ca(OH)}_2/\text{pH}=12,4/d=45 \mu\text{m-FM}$ ). a)  $[\text{Cl}^-]=0,01\text{M}$ . b)  $[\text{Cl}^-]=0,1\text{M}$ . c)  $[\text{Cl}^-]=0,5\text{M}$ . d)  $[\text{Cl}^-]=1\text{M}$ .

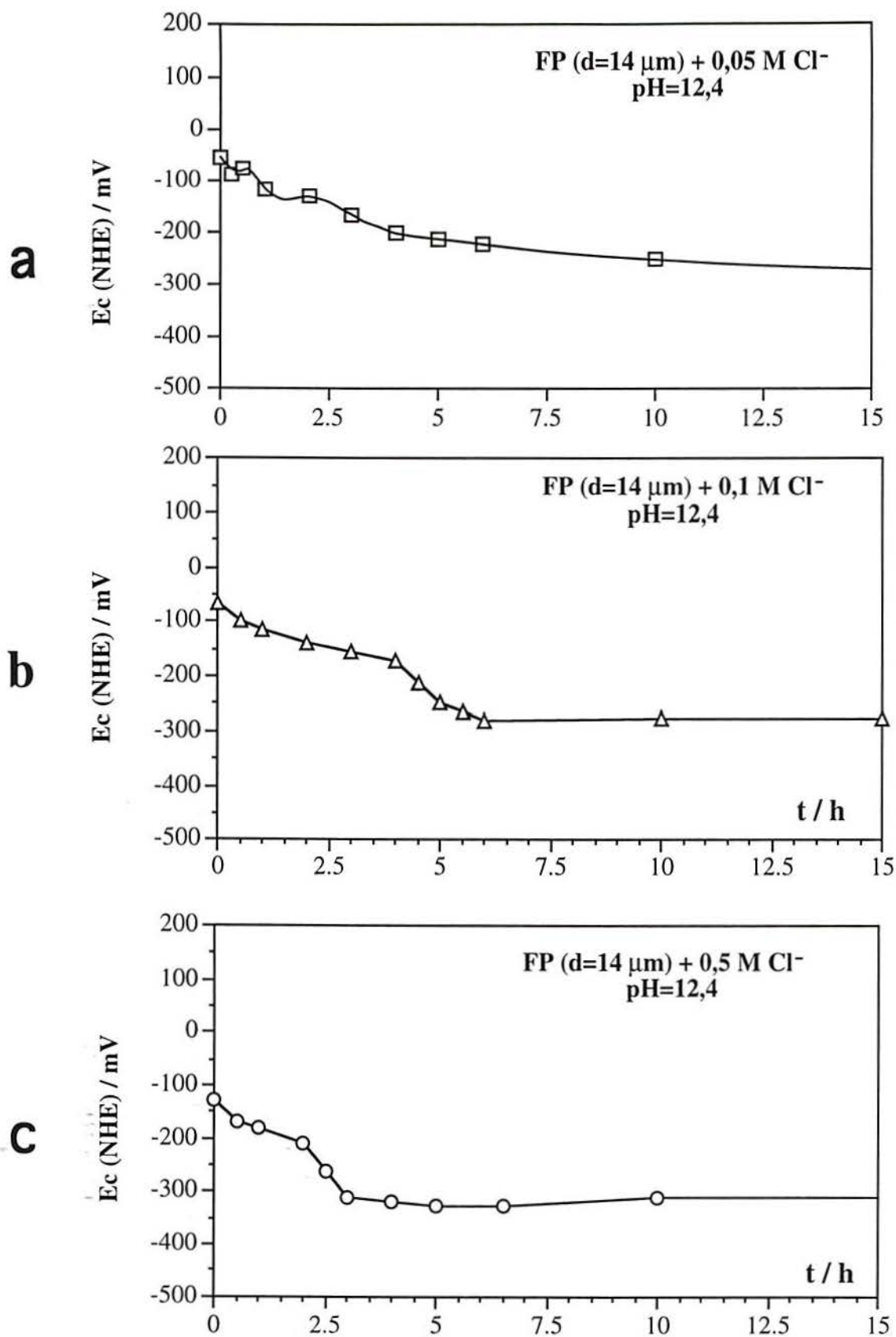


Fig. 12. Transientes de potencial de corrosão para diferentes concentrações de cloreto ( $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{pH}=12,4/d=14\mu\text{m}\text{-FP}$ ). a)  $[\text{Cl}^-]=0,05\text{M}$ . b)  $[\text{Cl}^-]=0,1\text{M}$ . c)  $[\text{Cl}^-]=0,5\text{M}$ .

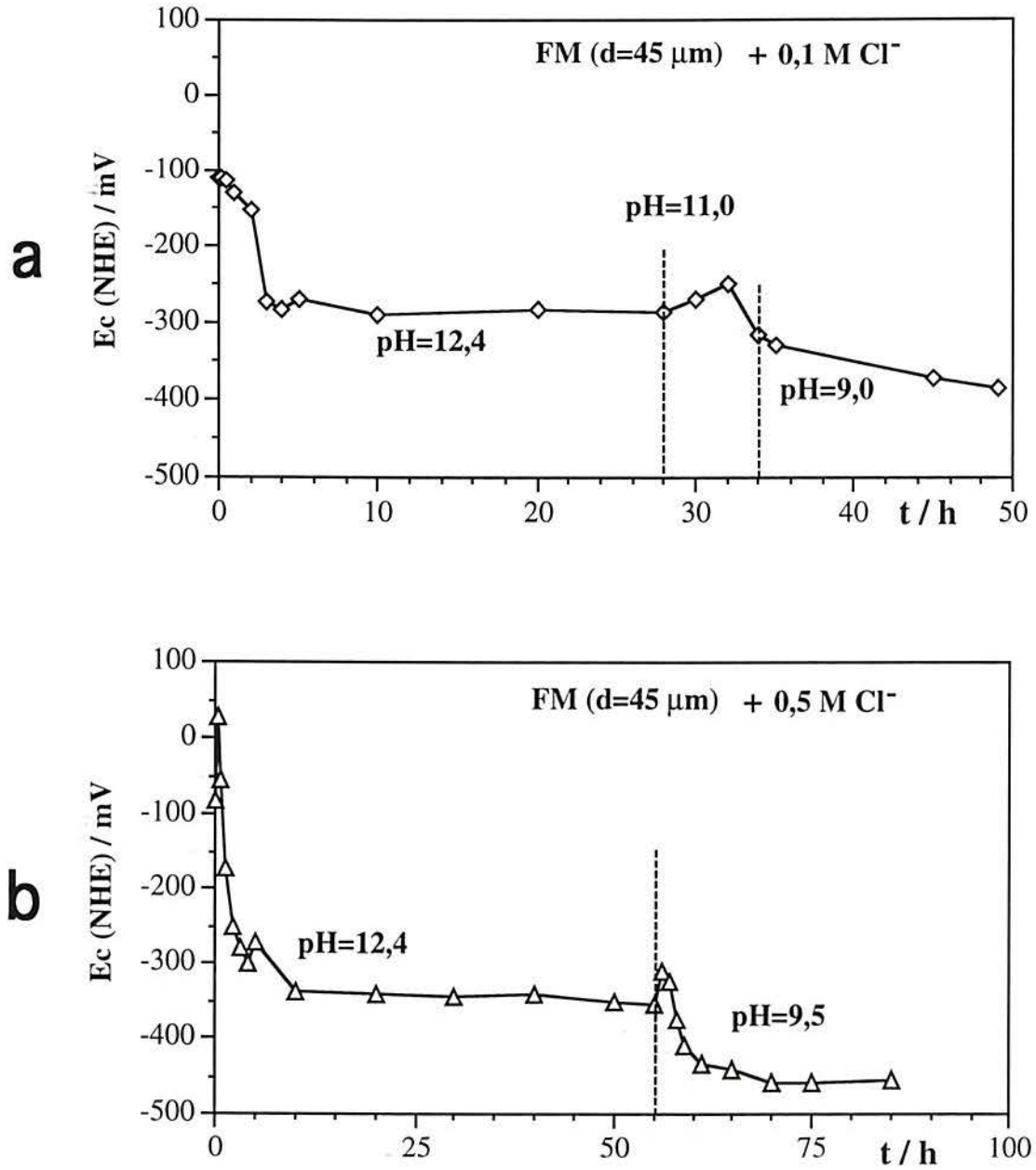


FIG. 13. Transientes de potencial de corrosão para alterações do valor de pH durante o ensaio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2/d=45\mu\text{m}$ -FM). a)  $[\text{Cl}^-]=0,1\text{M}$ ; pH=12,4/11,0/9,0. b)  $[\text{Cl}^-]=0,5\text{M}$ ; pH=12,4/9,5.

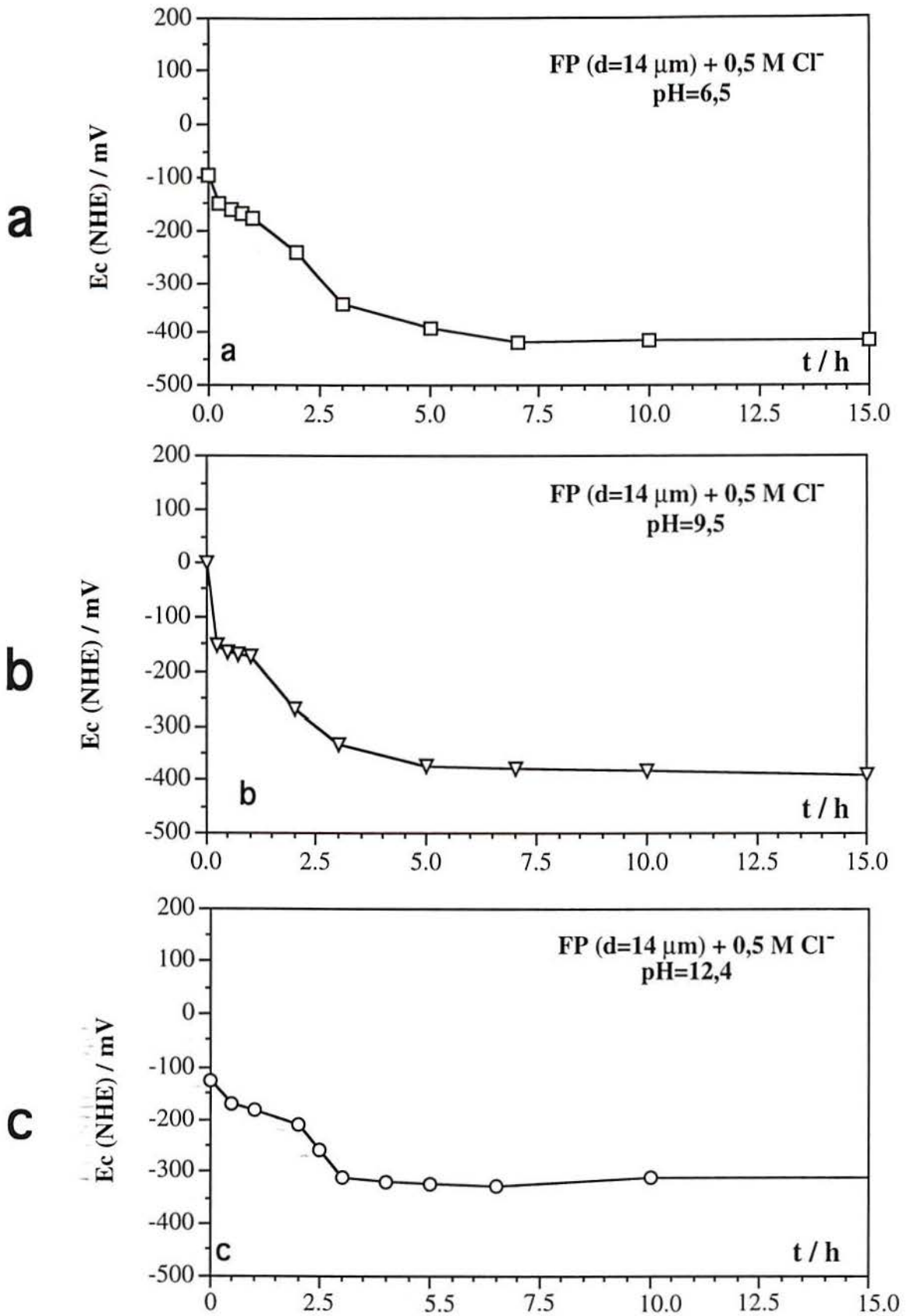


FIG. 14. Transientes de potencial de corrosão para diferentes valores de pH ( $\text{Ca}(\text{OH})_2/[\text{Cl}^-]=0,5\text{M}/d=14\mu\text{m}-\text{FP}$ ). a) pH=6,5. b) pH=9,5. c) pH=12,4.

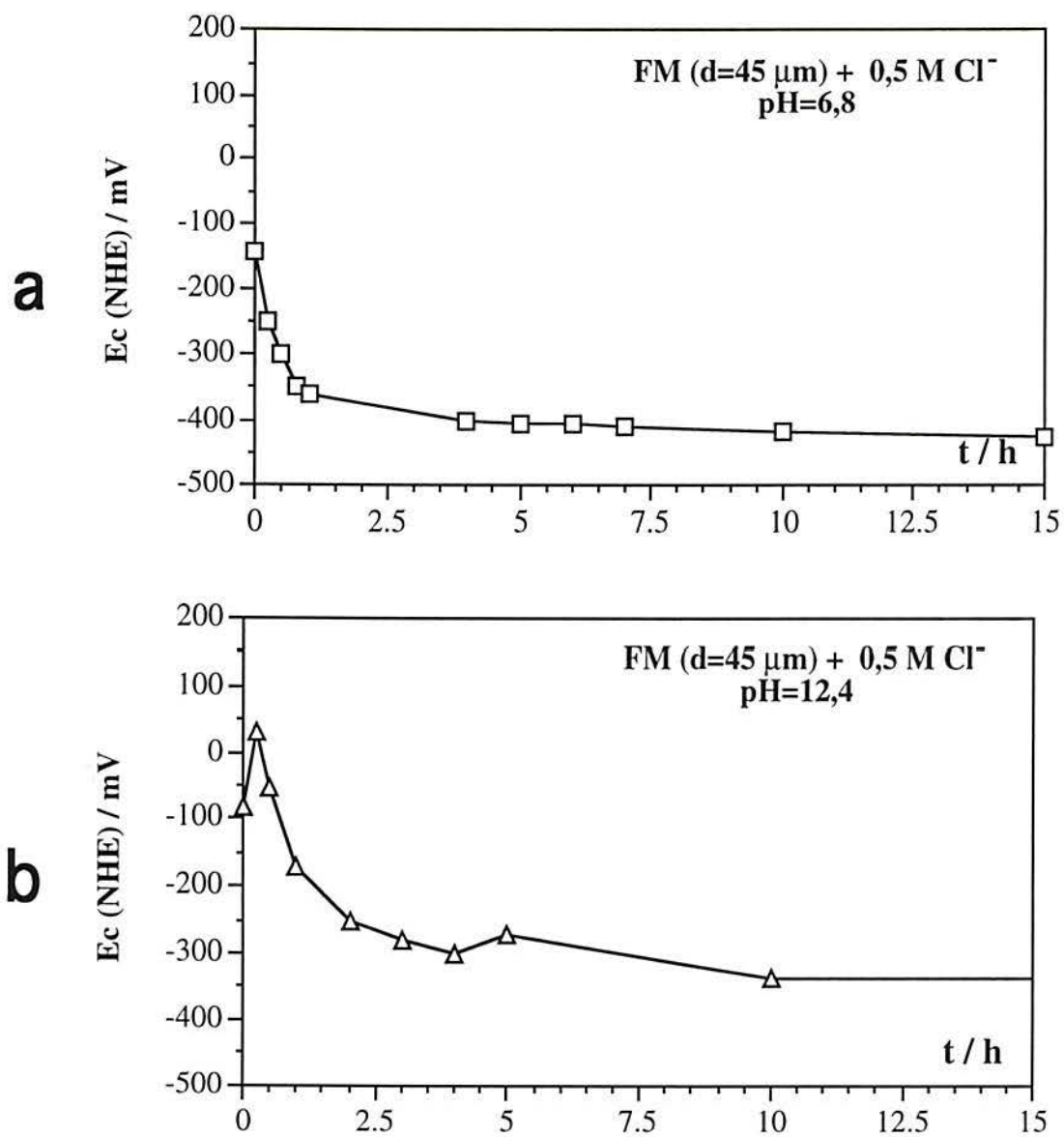


FIG. 15. Transientes de potencial de corrosão para diferentes valores de pH ( $\text{Ca}(\text{OH})_2/[\text{Cl}^-]=0,5\text{M}/d=45\mu\text{m}\text{-FM}$ ). a) pH=6,8. b) pH=12,5.

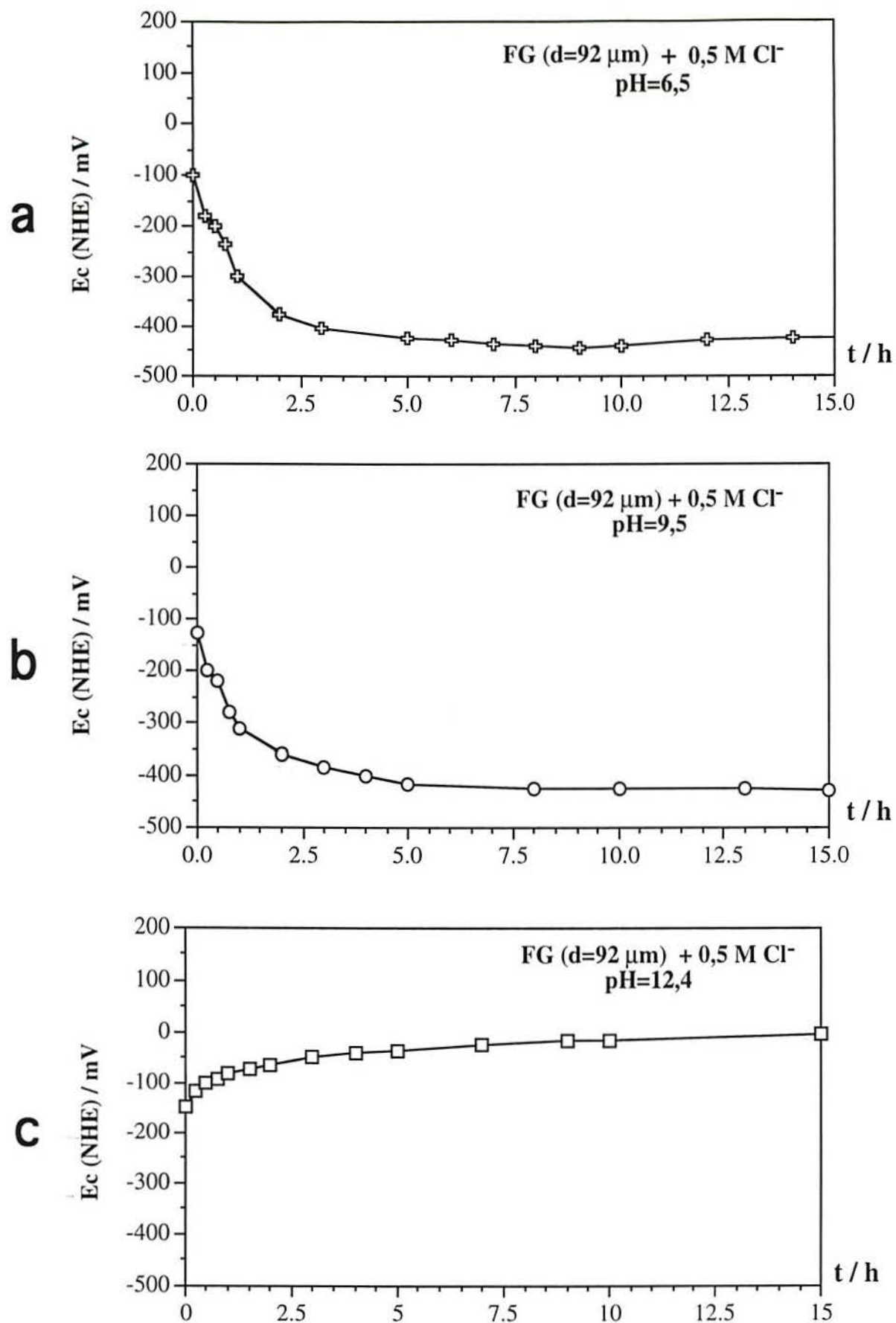


FIG. 16. Transientes de potencial de corrosão para diferentes valores de pH ( $\text{Ca}(\text{OH})_2/[\text{Cl}^-]=0,5\text{M}/d=92\mu\text{m}$ -FG). a) pH=6,5. b) pH=9,5. c) pH=12,4 (sem permeação de hidrogênio).

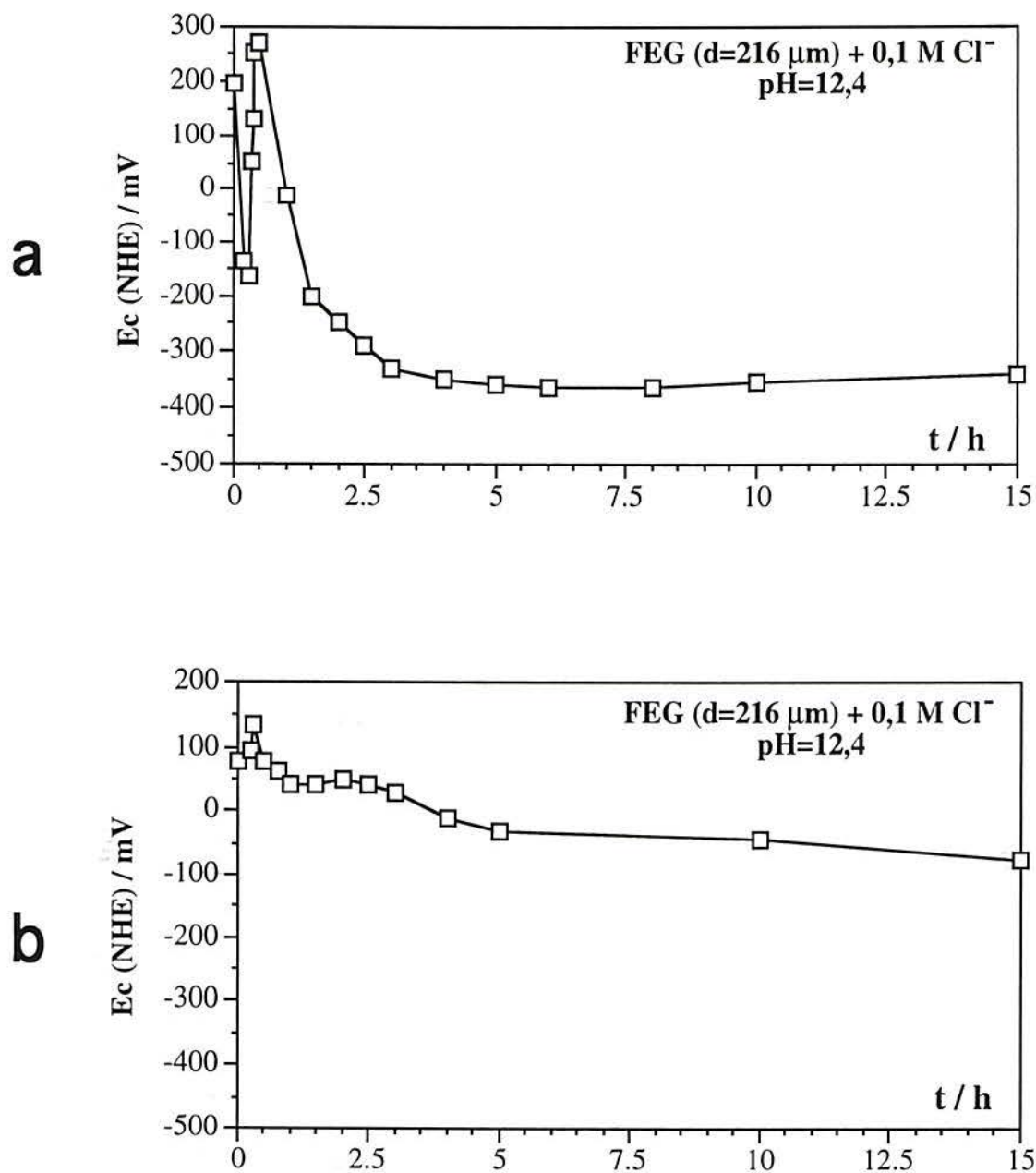


FIG. 17. Transientes de potencial de corrosão em  $[\text{Cl}^-]=0,1\text{M}$  ( $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{pH}=12,4/d=216\mu\text{m}$ -FEG). a) Fresta com nucleação e permeação de hidrogênio; b) Fresta com nucleação e sem permeação de hidrogênio.



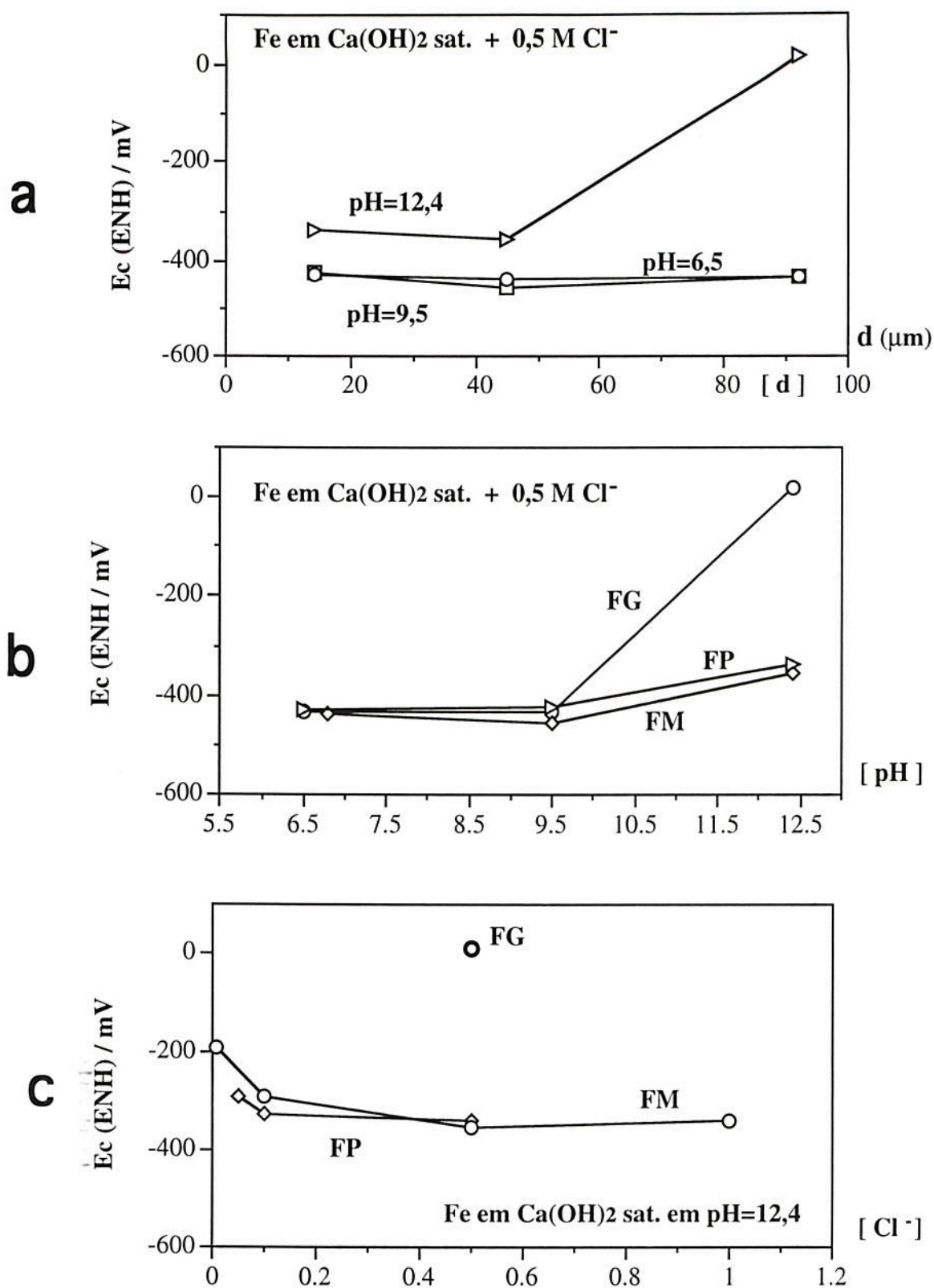


FIG. 18. Influência de parâmetros no potencial de corrosão. a) Potencial de corrosão *versus* Espessura da fresta (d). b) Potencial de corrosão *versus* pH. c) Potencial de corrosão *versus* Concentração de cloreto.

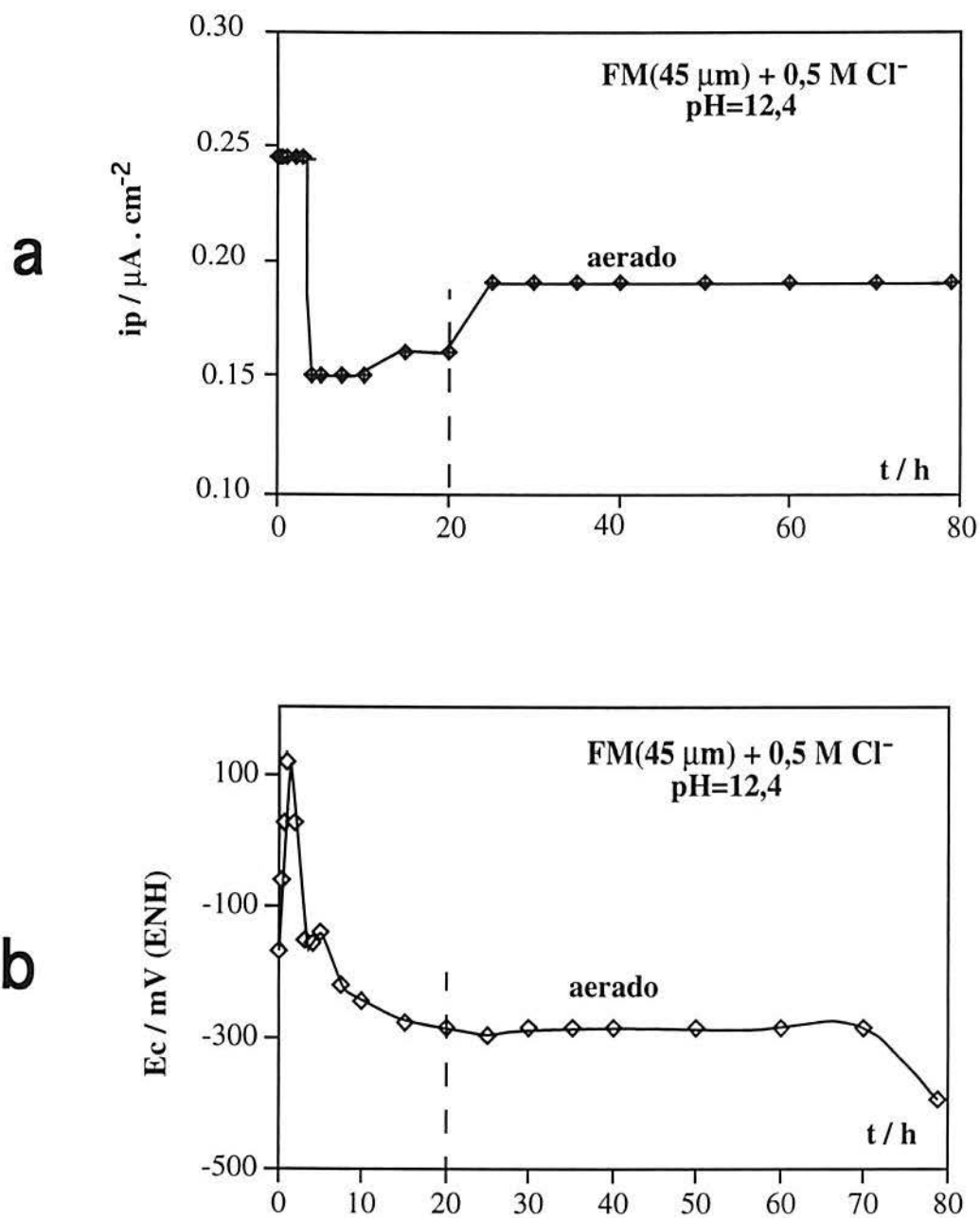


FIG. 19. Curvas do ferro borbulhando-se ar ao meio a partir de 20h de ensaio ( $\text{Ca(OH)}_2/\text{pH}=12,4/d=45\mu\text{m-FM}$ ). a) Densidade de corrente de permeação *versus* o tempo. b) Potencial de corrosão *versus* tempo.

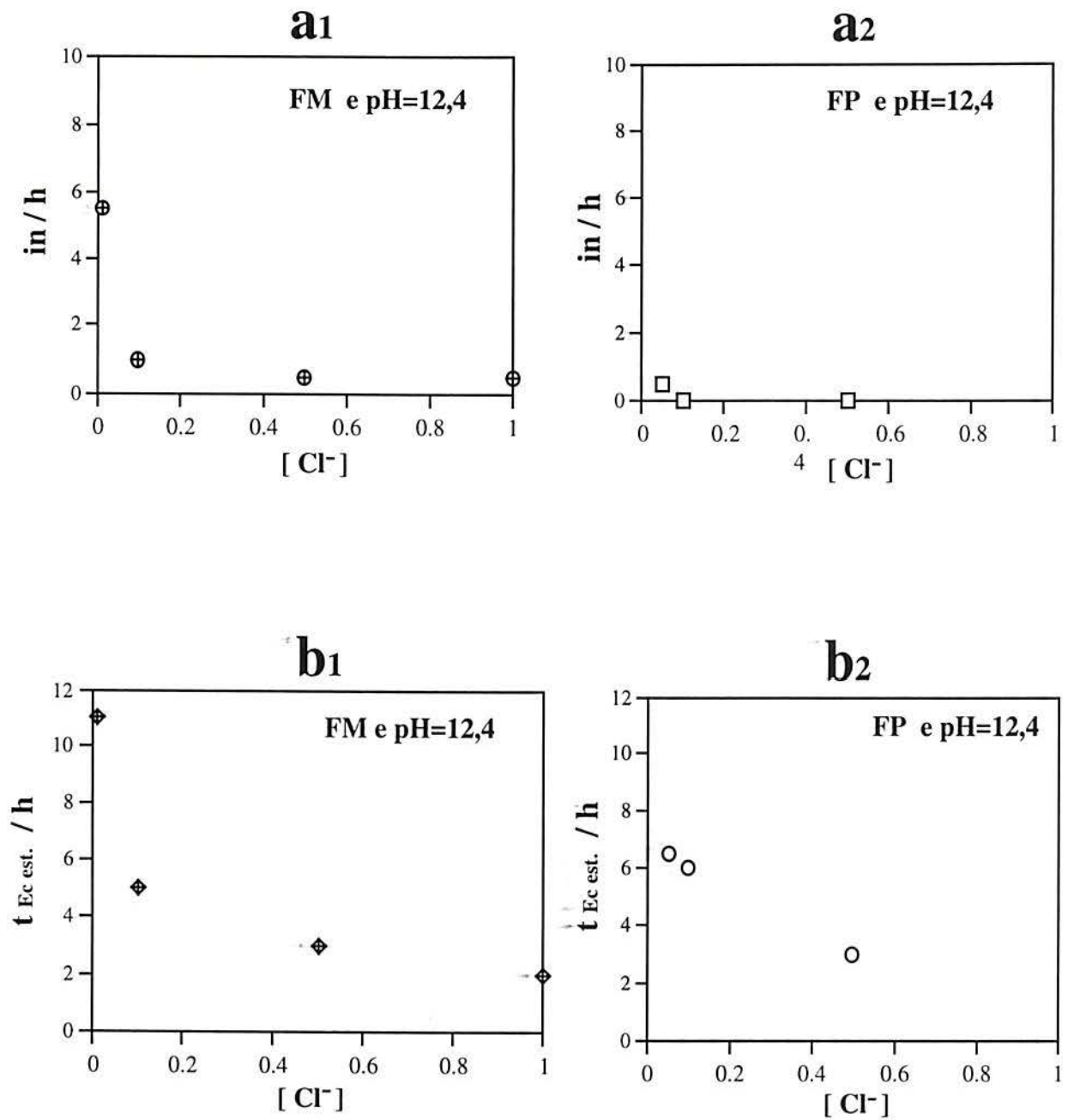


FIG. 20. Curvas: a) Início da nucleação *versus* concentração de cloreto. a1)  $d=45\mu\text{m}$ -FM/pH=12,4. a2)  $d=14\mu\text{m}$ -FP/pH=12,4. b) Tempo p/ estabilizar o Ec *versus* concentração de cloreto. b1)  $[Cl^-]=0,01/0,1/0,5/1\text{M}$ -pH=12,4/ $d=45\mu\text{m}$ -FM. b2)  $[Cl^-]=0,05/0,1/0,5\text{M}$ -pH=12,4/ $d=14\mu\text{m}$ -FP.

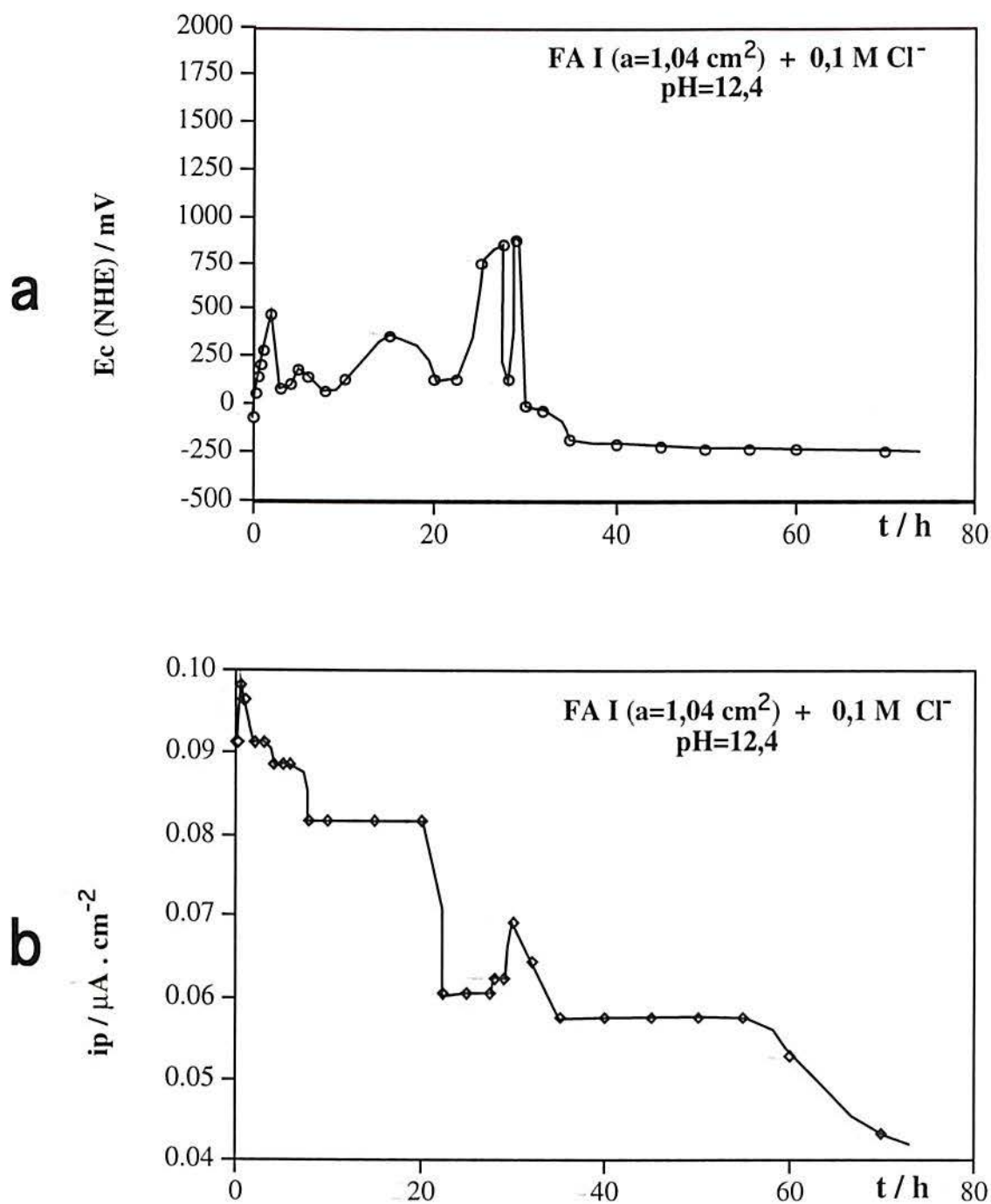


FIG. 21. Curvas do ferro com a relação de áreas catódica/anódica reduzida para 1:1 ( $\text{Ca(OH)}_2/[\text{Cl}^-]=0,1\text{M}/d=30\mu\text{m}/\text{FAI}$ ). a) Potencial de corrosão *versus* o tempo. b) Densidade de corrente de permeação de hidrogênio *versus* o tempo.

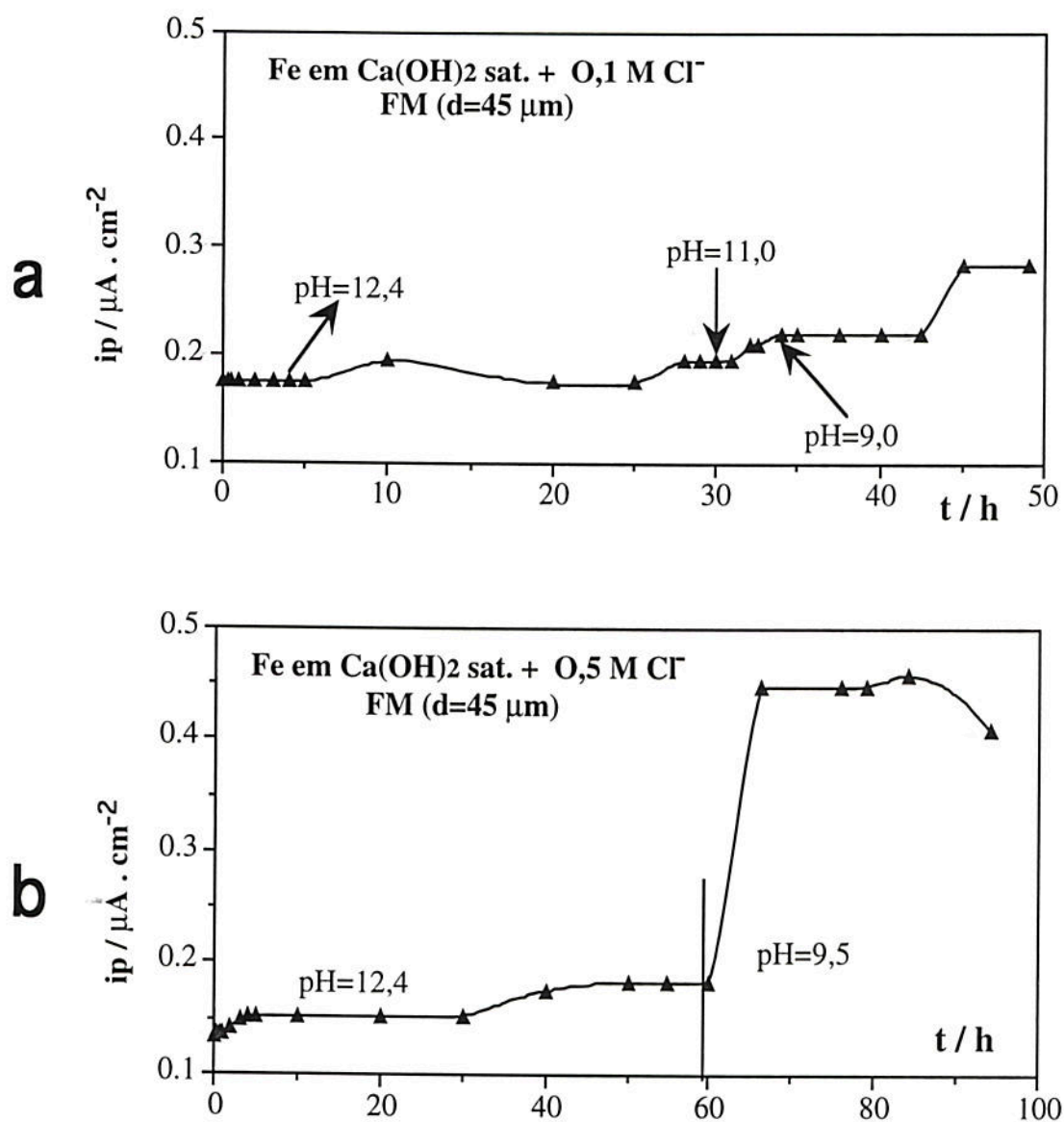


FIG. 22. Densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) versus o tempo para alterações do pH durante o ensaio ( $\text{Ca(OH)}_2/d=45\mu\text{m-FM}$ ). a)  $[\text{Cl}^-]=0,1\text{M}$  e pH=12,4/11,0/9,0. b)  $[\text{Cl}^-]=0,5\text{M}$  e pH=12,4/9,5.

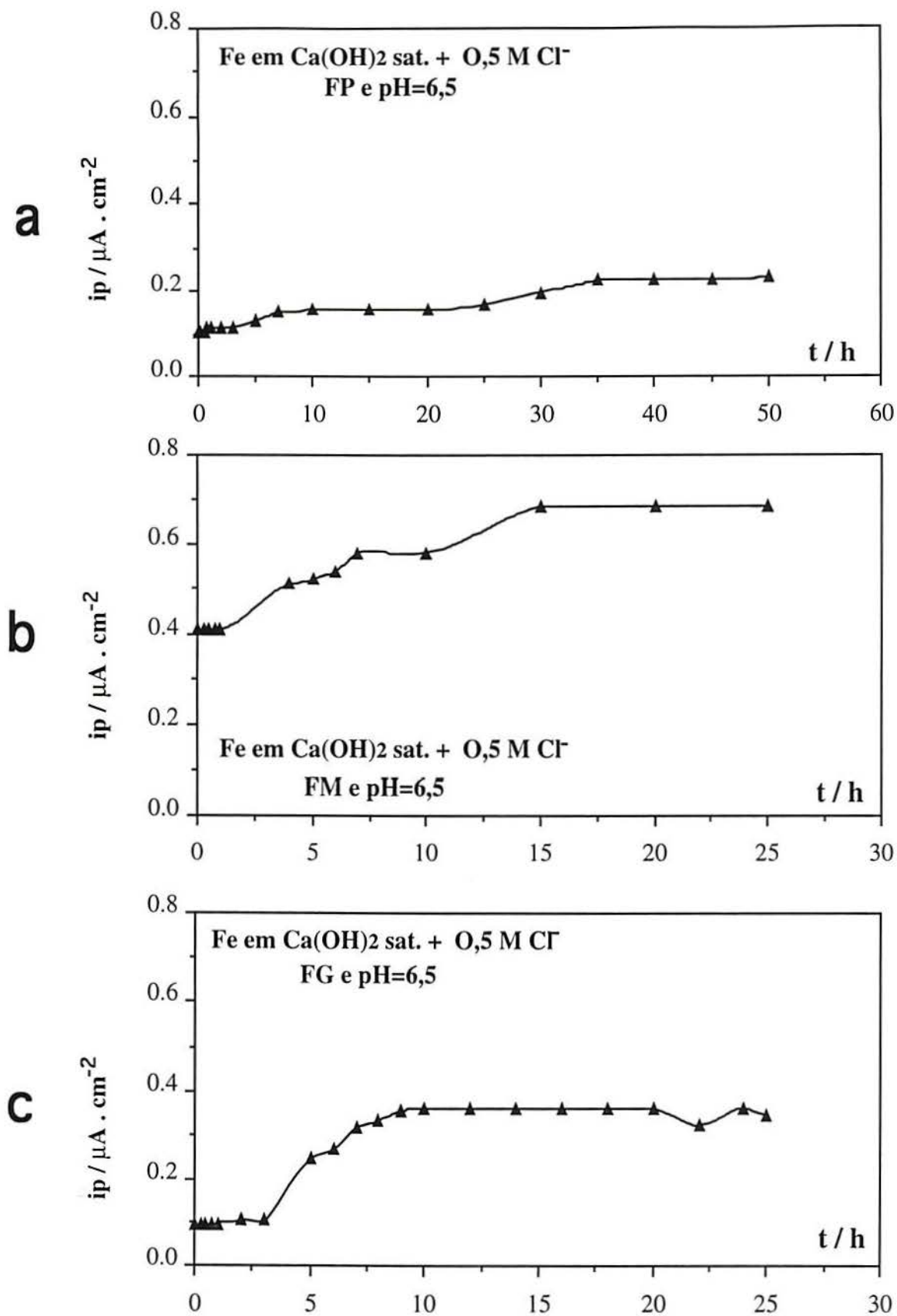


FIG. 23. Densidade de corrente de permeação ( $i_p$ ) versus o tempo para diferentes espessuras de fresta (Ca(OH)<sub>2</sub>/pH=6,5/[Cl<sup>-</sup>]=0,5M). a)  $d=14\mu m$ -FP. b)  $d=45\mu m$ -FM. c)  $d=92\mu m$ -FG.

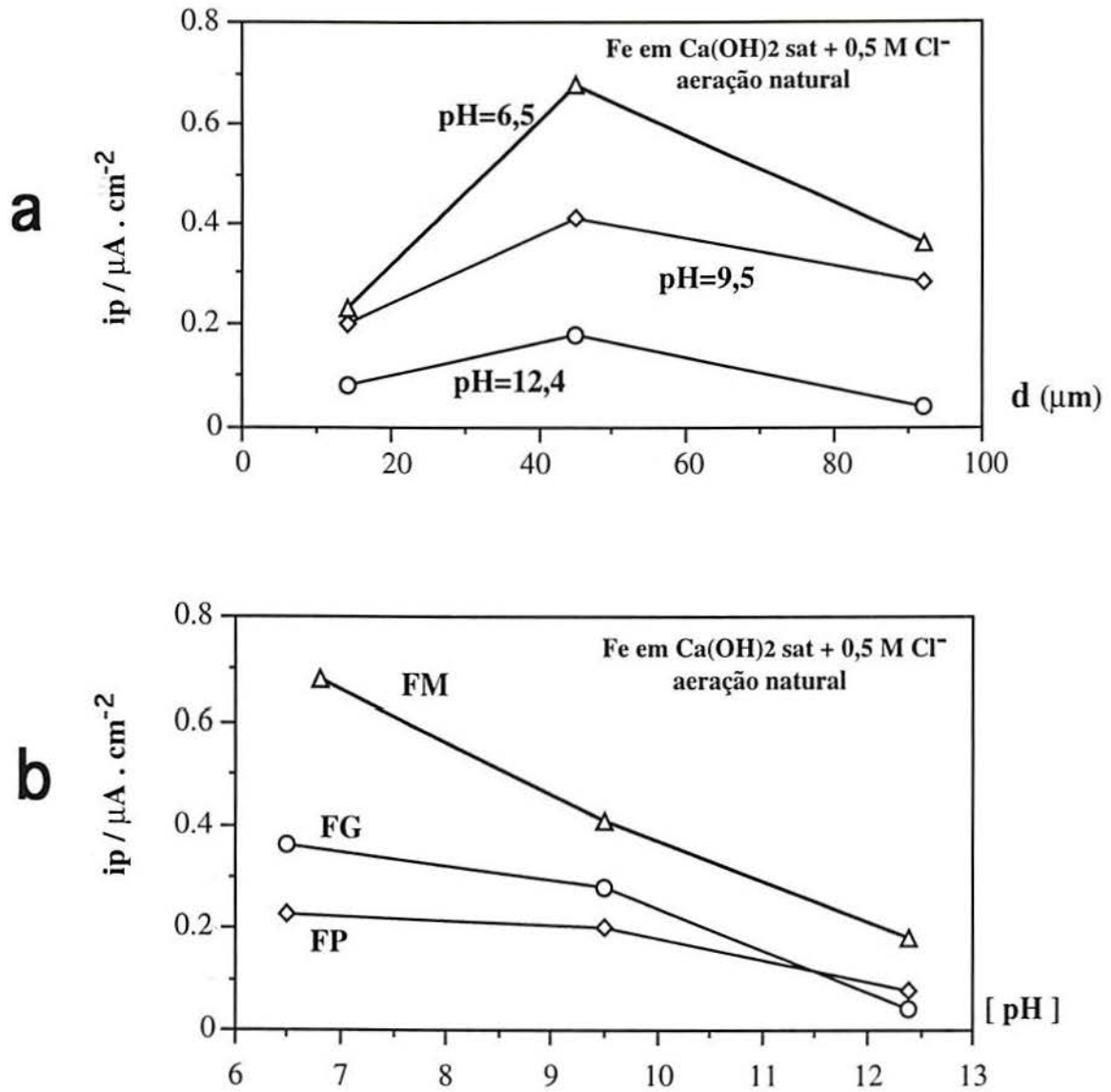


FIG. 24. Influência de parâmetros na densidade de corrente de permeação. a) Espessura da fresta. b) pH.

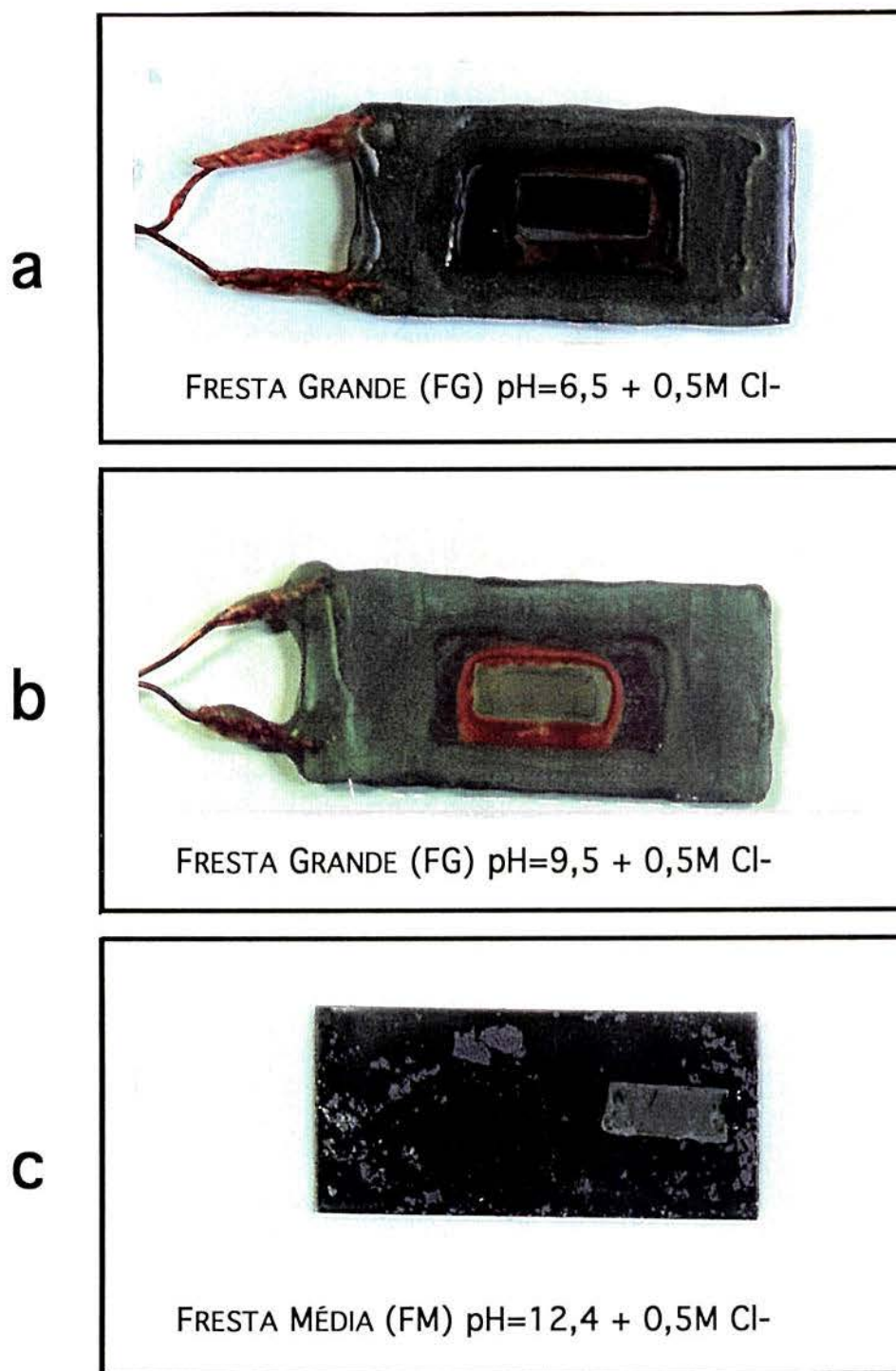


FIG. 25. Propagação da corrosão por fresta no ferro com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em diferentes valores de pH. a) pH=6,5/d=92 $\mu\text{m}$ -FG. b) pH=9,5 e d=92 $\mu\text{m}$ -FG. c) pH=12,4 e d=45 $\mu\text{m}$ -FM.







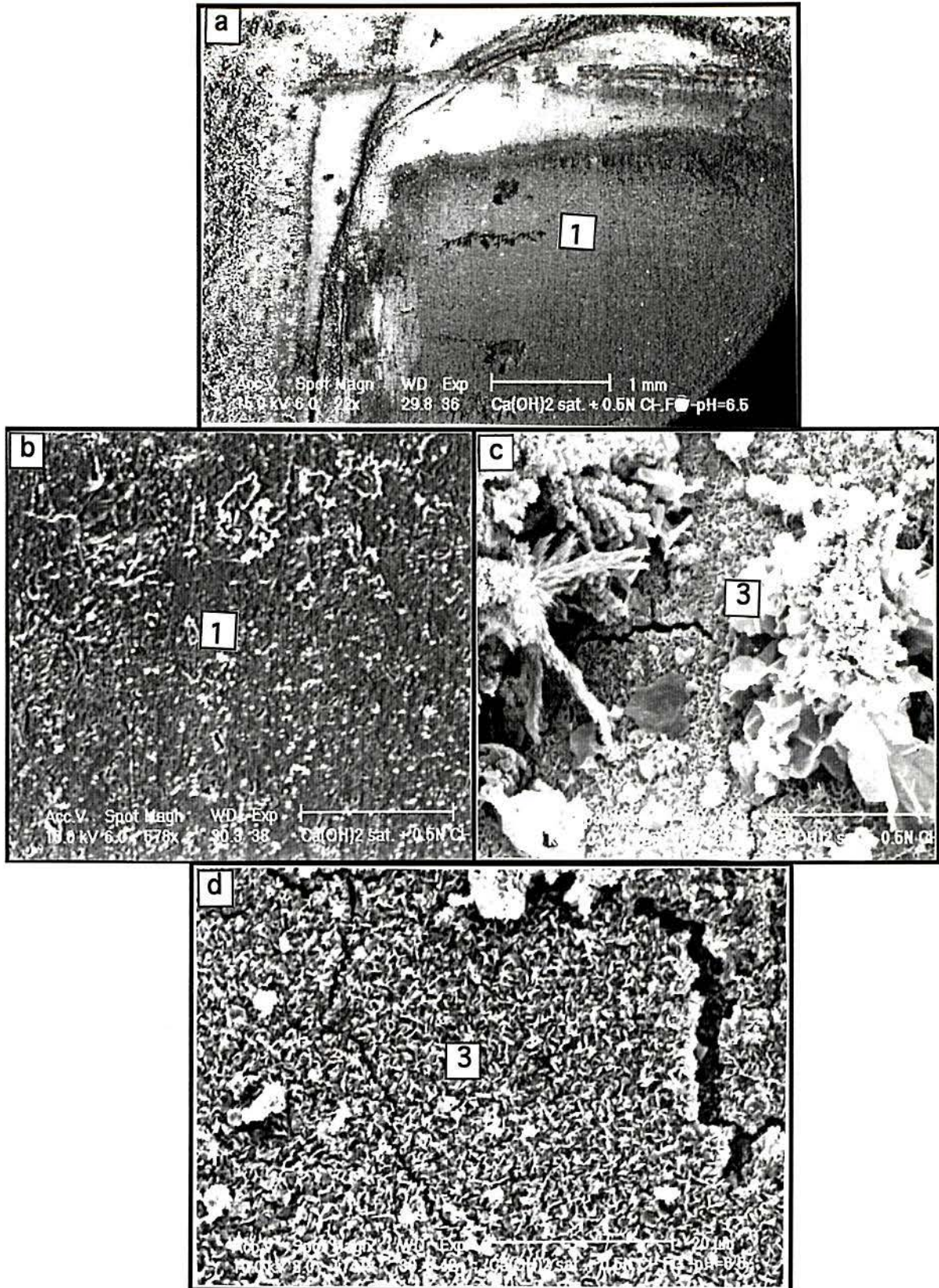


FIG. 28. Superfície do ferro, exposta durante 48h, em  $\text{pH}=6,5$ , ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  FM( $d=45\mu\text{m}$ )). a) regiões 1/2/3 não definidas. b) Região 1 (dentro da fresta) (aumento de 578x). c) Região 3 (fora da fresta) com prováveis depósitos calcáreos (aumento de 1741x). d) Diferente ângulo da região 3.

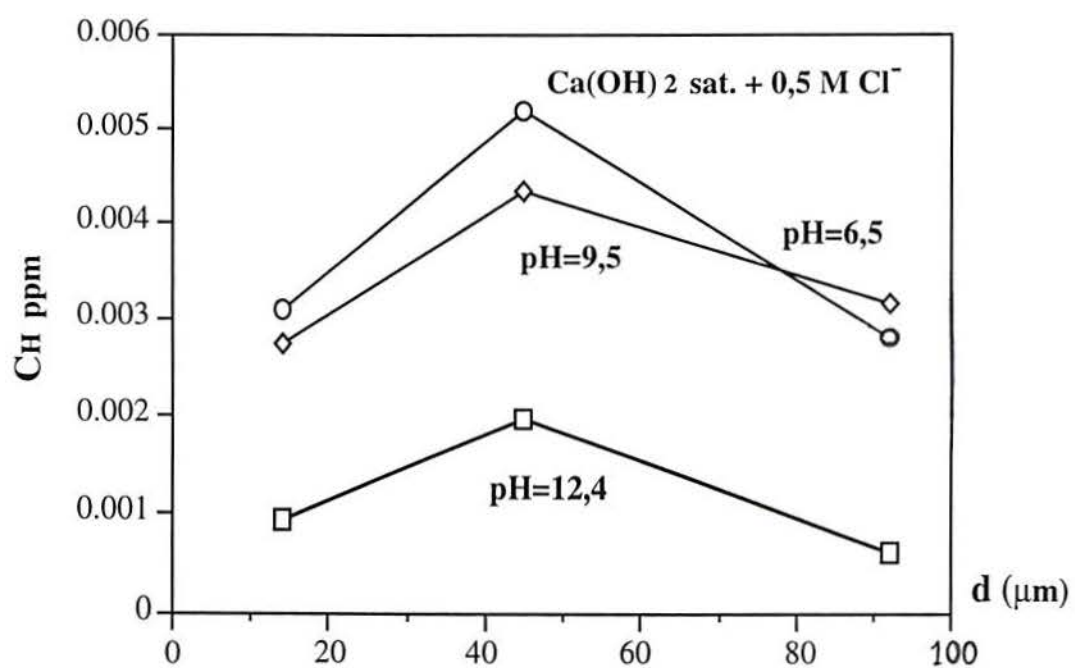
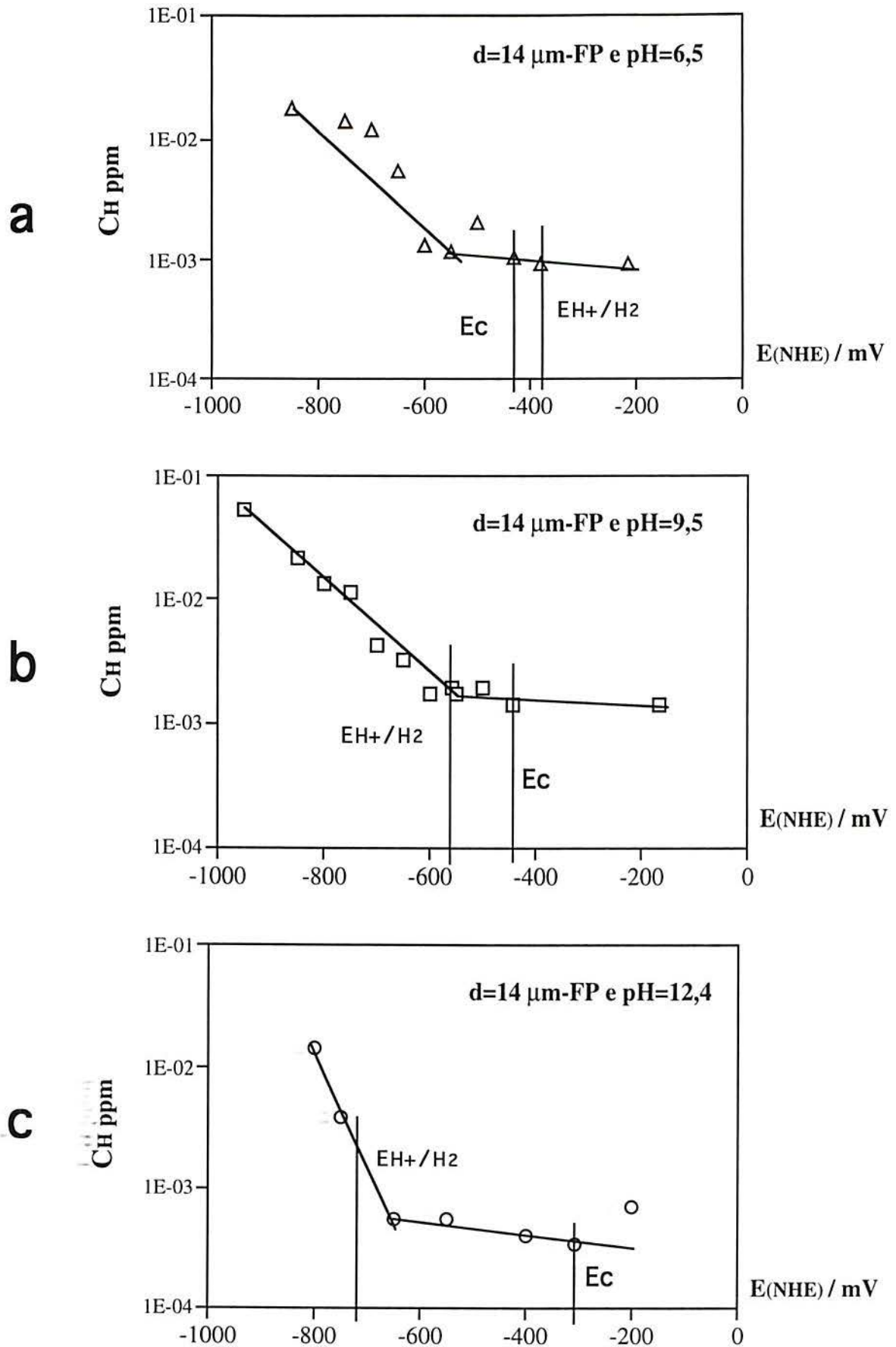
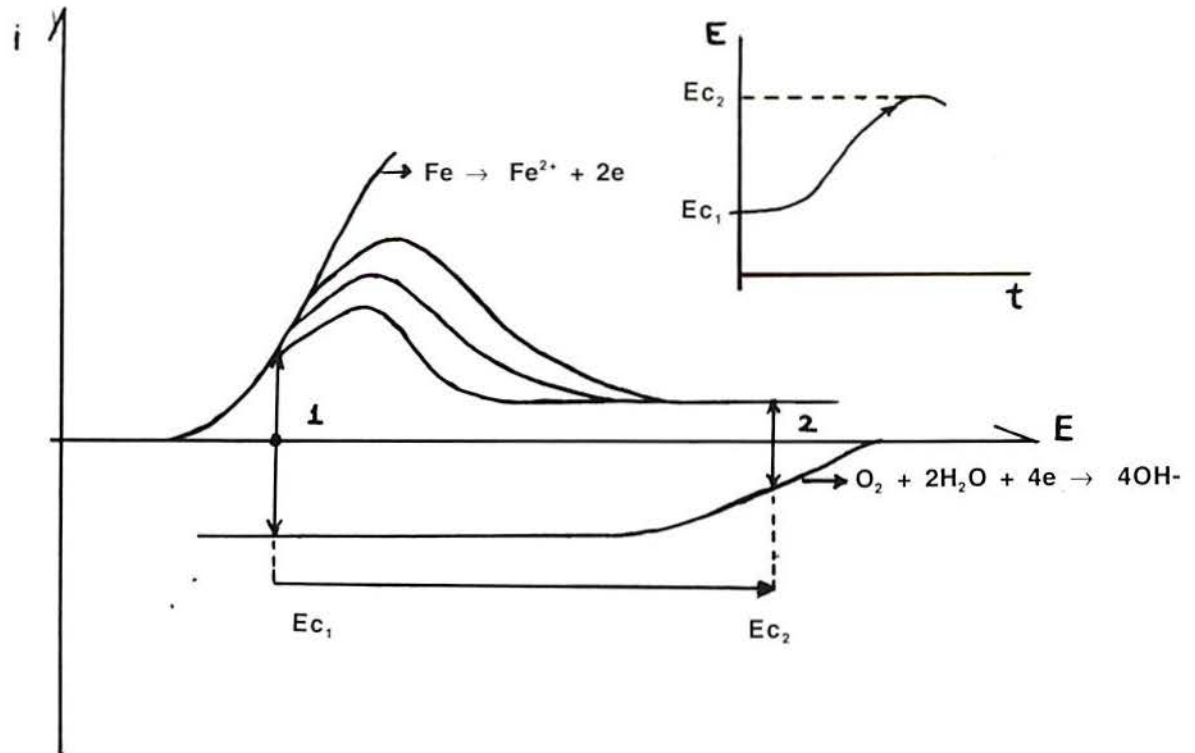


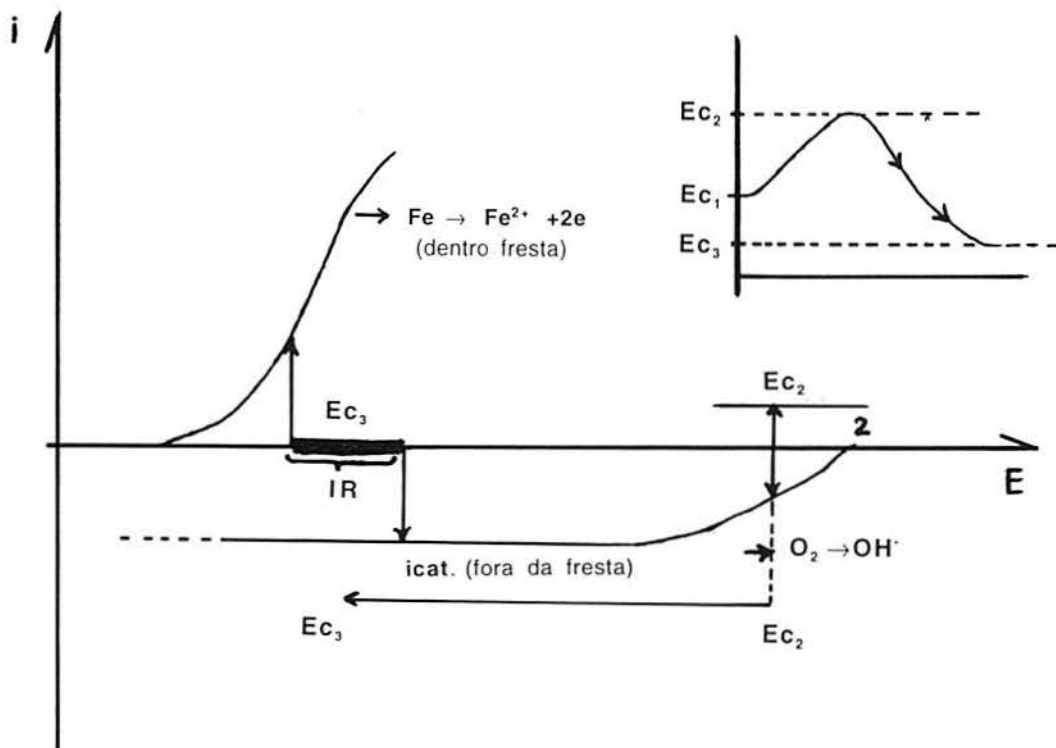
FIG. 29. Concentração de hidrogênio *versus* o espessura de fresta variando o pH e a espessura de fresta.





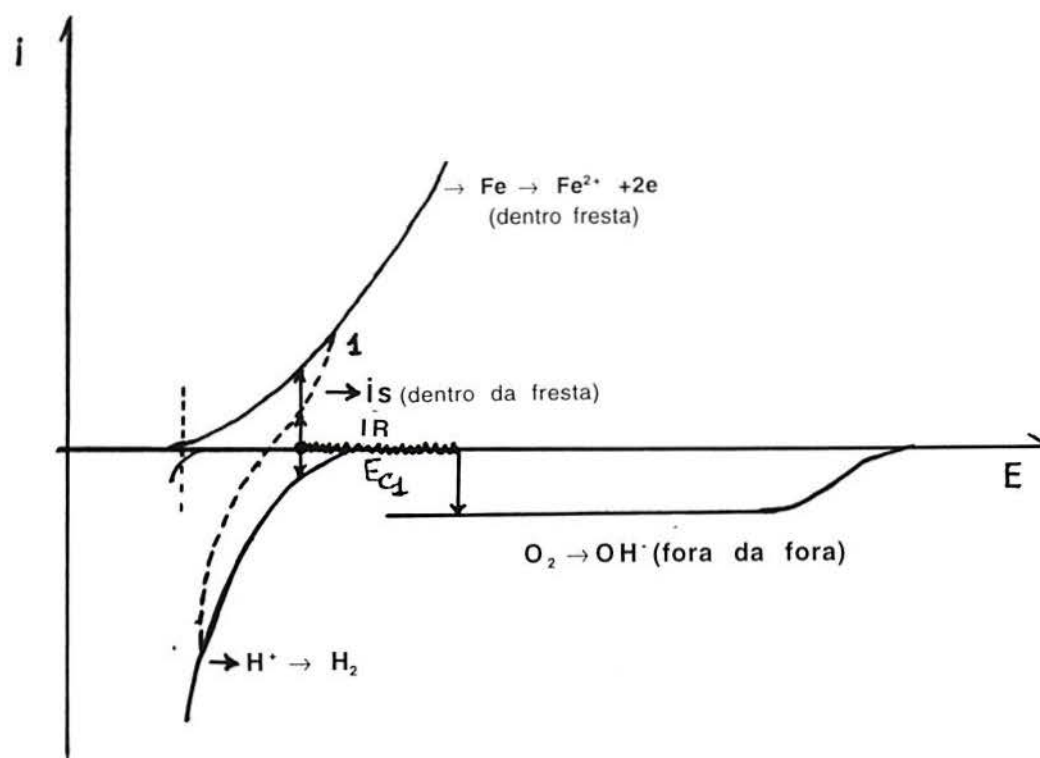
a) Passivação da Superfície Catódica (Fora da Fresta) antes da nucleação da fresta.

Ativação da Fresta, após consumo de O2

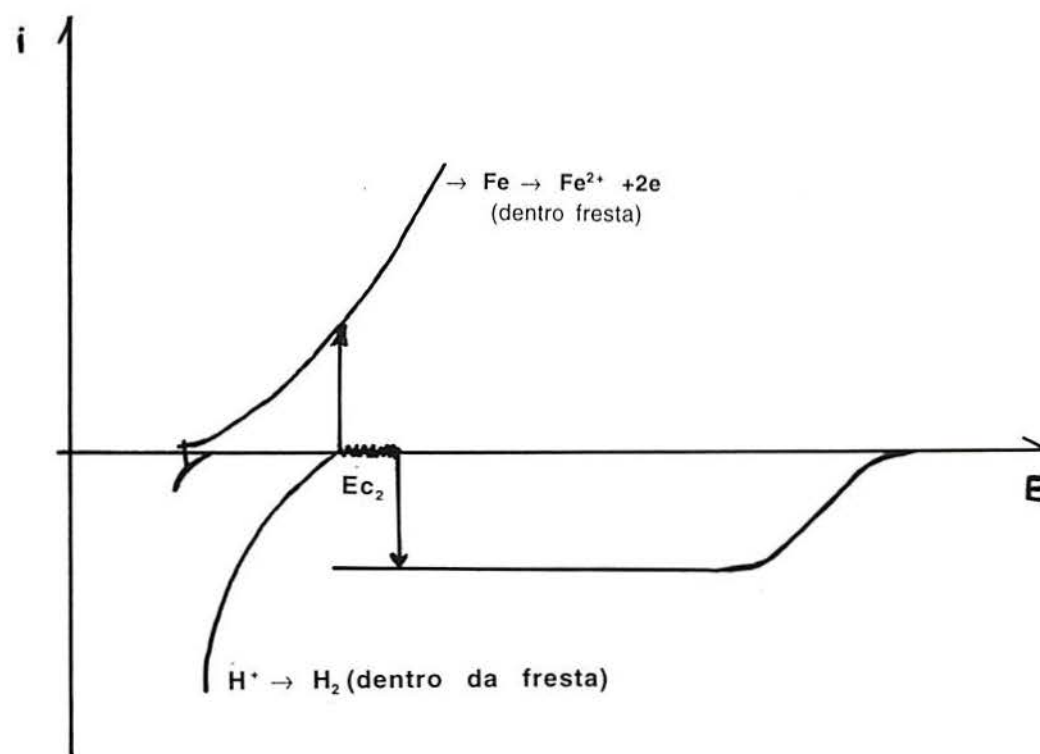


b) Nucleação da Superfície da Fresta (interior da Fresta).

FIG. 31. Variação do  $E_c$  durante a nucleação da fresta.



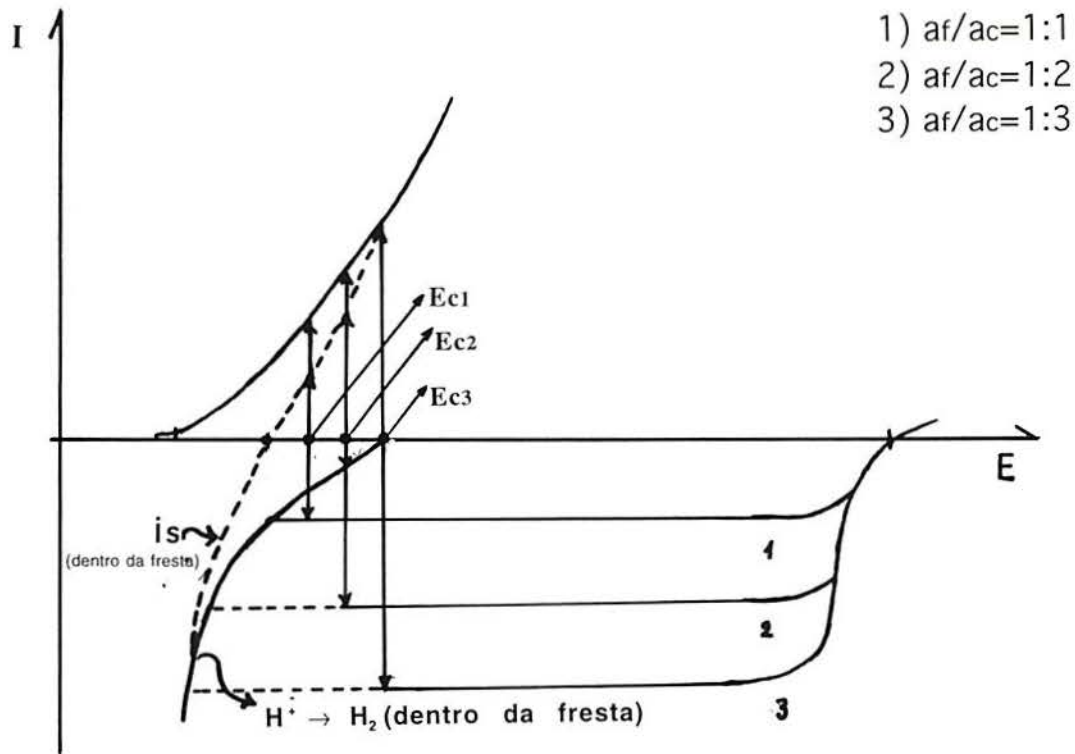
a) Ocorre desprendimento de Hidrogênio porque o potencial ( $E$ ) dentro da Fresta é suficientemente negativo e  $i_p > 0$ .



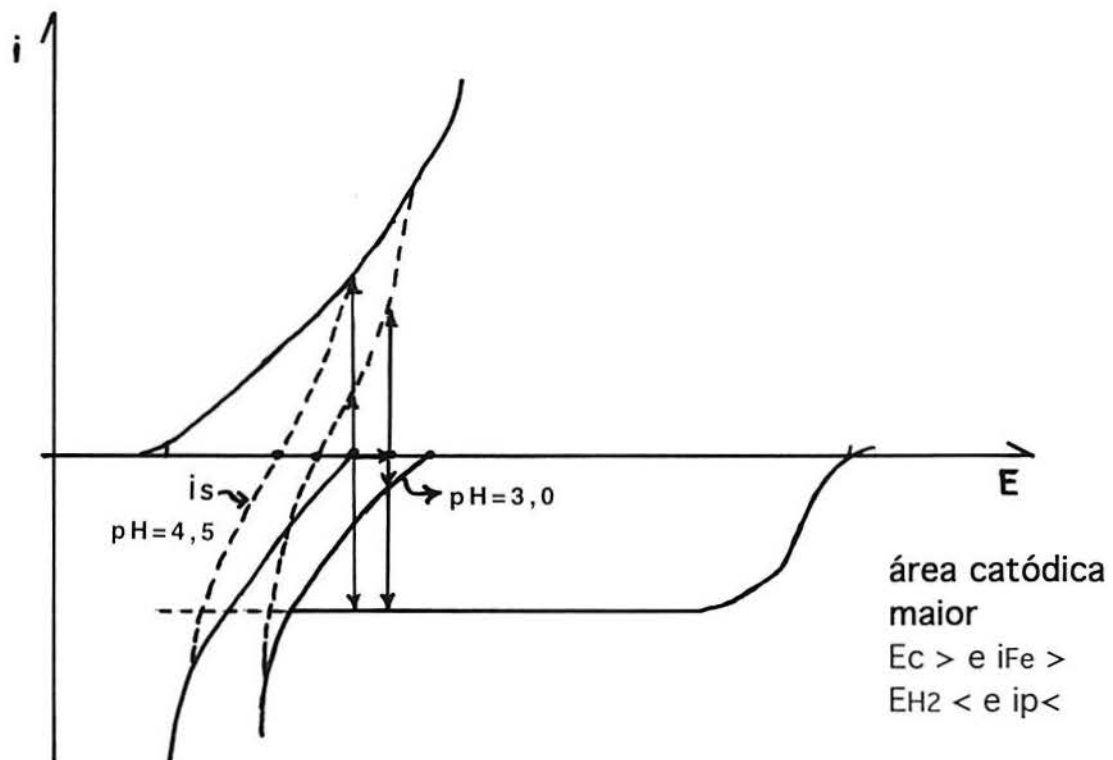
b) Não ocorre desprendimento de Hidrogênio, não haverá absorção de Hidrogênio e  $i_p = 0$

FIG. 32. Desprendimento de Hidrogênio na Fresta

## Relação áreas fresta/catódica



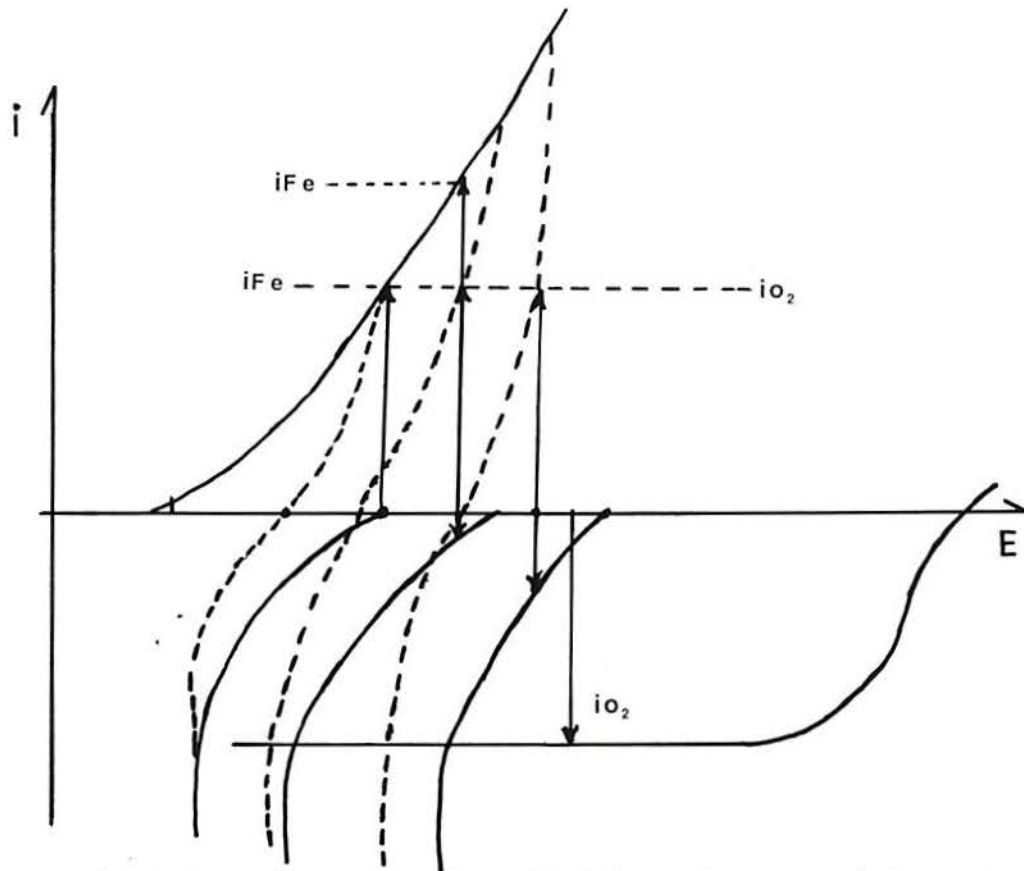
a) Aumento da área Catódica (diminuição da relação) áreas da fresta/catódica. Neste exemplo, considera-se  $IR=0$



b) Na diminuição do pH o  $E_c$  fica mais positivo e ocorre deposição de Hidrogênio.

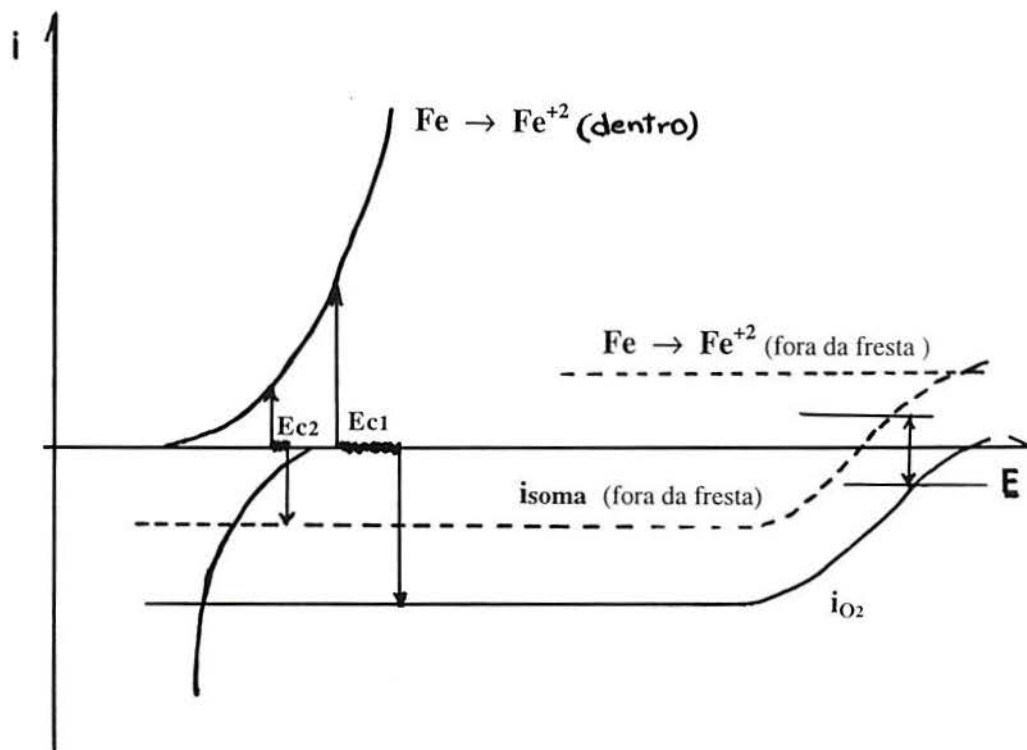
FIG. 33. Influência de Parâmetro em  $E_c$  e  $i_p$ .





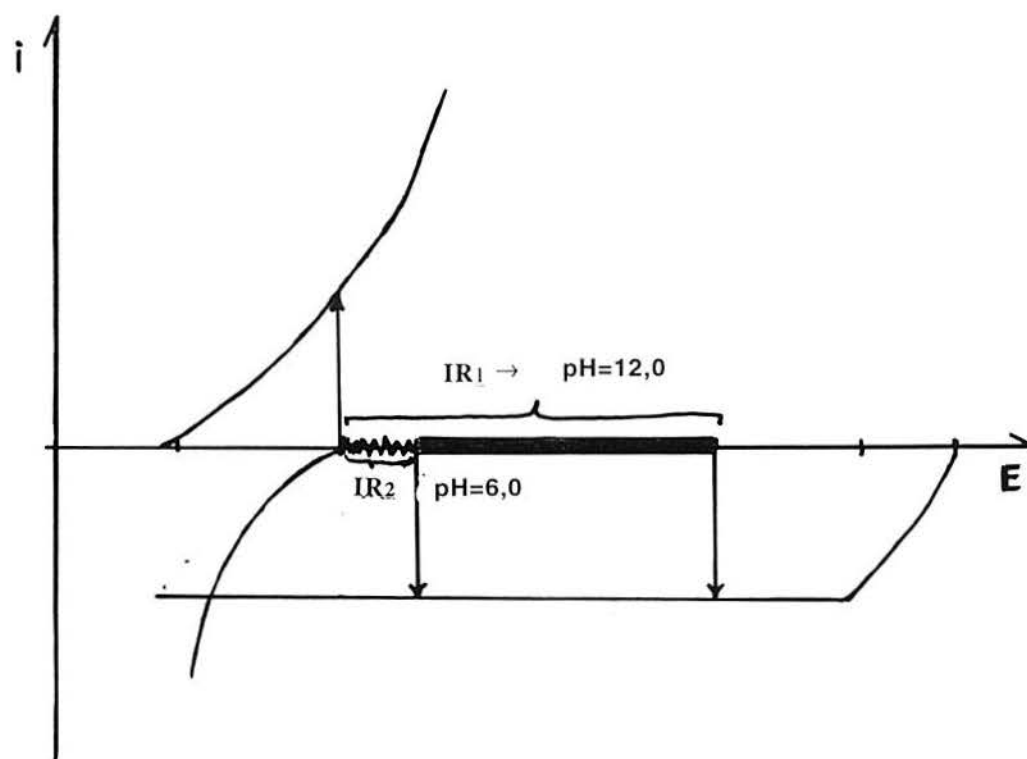
Deslocamento da Reação de Hidrogênio.  $E_c$ /aumenta;  $i_H$ /aumenta e  $i_{Fe}$ /aumenta.

FIG. 34 . Influência da Diminuição do pH

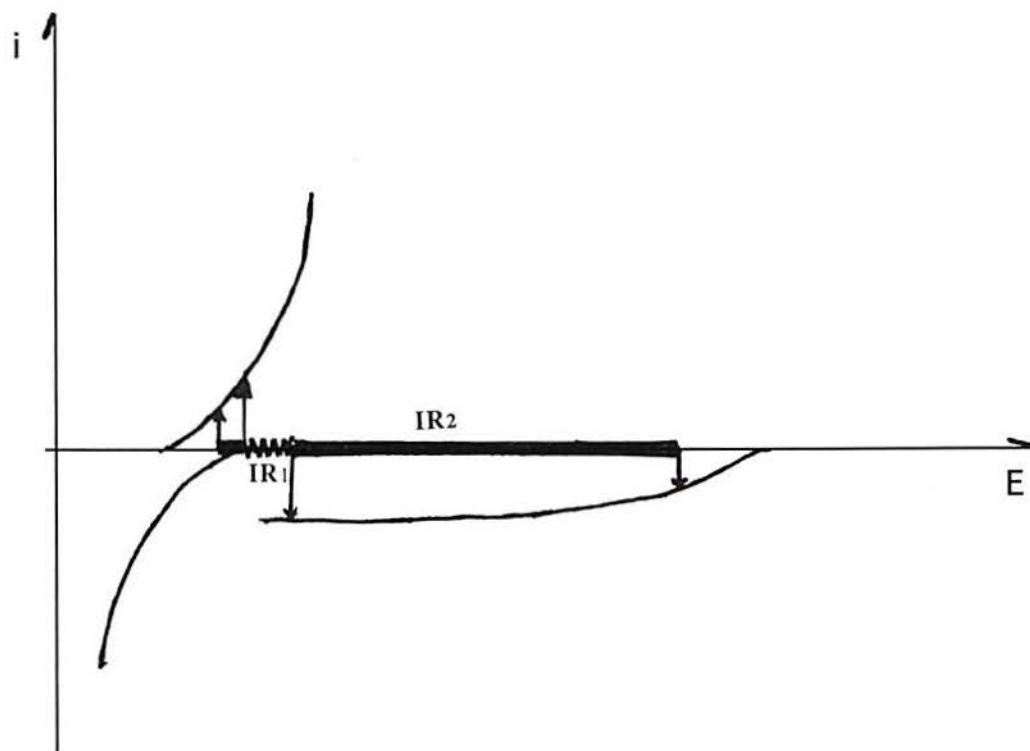


A curva soma da corrente catódica desloca-se e fica menor. O  $E_c$  fica mais negativo e  $i_H$  poderá aumentar.

FIG. 35. Despassivação parcial da Fresta.



- a) Queda ôhmica ( $IR$ ) com controle por difusão.  
O  $E_c$  é mais negativo;  $i_H$  e  $i_{Fe}$  são constantes.



- b) Queda ôhmica ( $IR$ ) sem controle por difusão (reação catódica)

FIG. 36. Efeitos da Diminuição da Queda Ôhmica