



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Marcos Paulo Moura de Carvalho

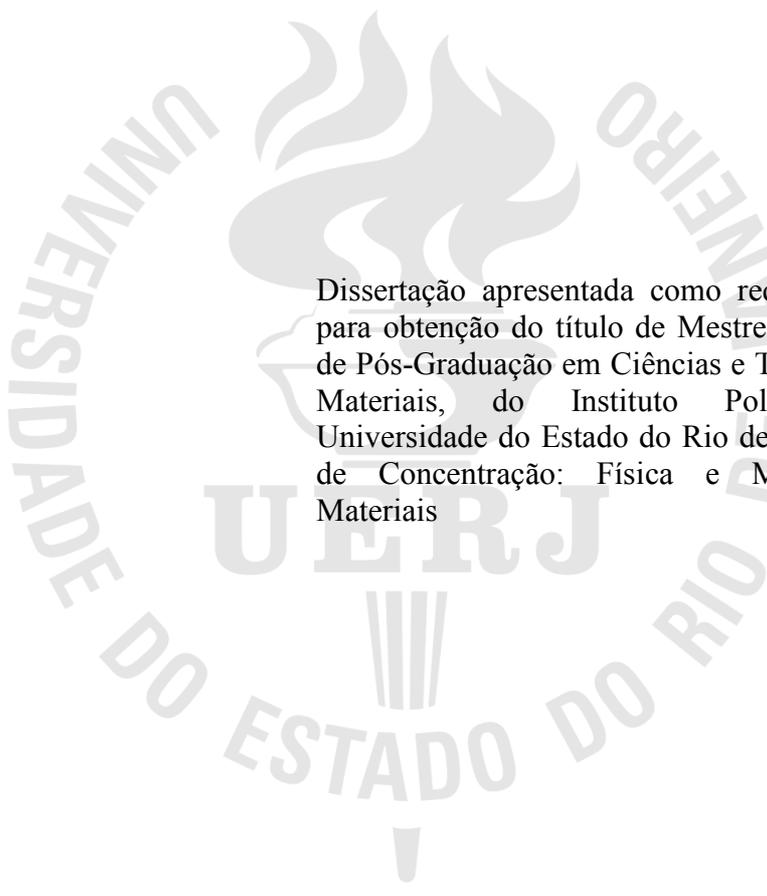
**Corrosão dos aços UNS S30400 e 31600 em meios simuladores de poros de
concreto**

Nova Friburgo

2011

Marcos Paulo Moura de Carvalho

Corrosão dos aços UNS S30400 e 31600 em meios simuladores de poros de concreto



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia dos Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos

Nova Friburgo

2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

C331 Carvalho, Marcos Paulo Moura de.
Corrosão dos aços UNS S30400 e 31600 em meios simuladores
de poros de concreto / Marcos Paulo Moura de Carvalho. - 2011.
89 f. : il.

Orientador: Ivan Napoleão Bastos.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Aço inoxidável – Teses. 2. Aço inoxidável austenítico –
Corrosão – Teses. 3. Molibdênio – Teses. I. Bastos, Ivan Napoleão.
II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico.
III. Título.

CDU 669.14.018.8

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Marcos Paulo Moura de Carvalho

Corrosão dos aços UNS S30400 e 31600 em meios simuladores de poros de concreto

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia dos Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais

Aprovado em 30 de agosto de 2011

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos (Orientador)

Instituto Politécnico do Rio de Janeiro – UERJ

Prof. Dr. Gustavo Mendes Platt

Instituto Politécnico do Rio de Janeiro – UERJ

Prof. Dr. Norberto Cella

Instituto Politécnico do Rio de Janeiro – UERJ

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – UFF

Nova Friburgo

2011

DEDICATÓRIA

À minha amada esposa Ivânia Barbosa Gomes, por todo o seu incondicional apoio e por sua infinita compreensão, sem os quais esta dissertação não seria possível.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Ivan Napoleão Bastos, que nunca mediu esforços para prover todos os recursos necessários ao trabalho, que sempre se colocou disponível para me auxiliar nos momentos difíceis desta trajetória e que, acima de tudo, sempre foi um exemplo de integridade, retidão, competência e profissionalismo.

Ao técnico Humberto (IPRJ-UERJ) pela produção eficiente e cuidadosa de todos os corpos-de-prova utilizados nesta dissertação.

Ao técnico e amigo Denisar Ismério pelo companheirismo, desprendimento e disposição para o trabalho, virtudes que fazem do Laboratório de Corrosão um ótimo local de pesquisa e aprendizado.

Ao Prof. Dr. Alysson Helton Santos Bueno e ao técnico Emílio Dias Moreira pela inestimável contribuição dada a esta pesquisa pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura realizadas no Laboratório de Corrosão e Materiais da Universidade Federal de São João del Rey (MG).

Ao engenheiro e doutorando Thiago José Mesquita por sua generosidade em compartilhar seus conhecimentos e experiências fundamentais para este trabalho, colocando-se permanentemente disponível para ajudar.

Ao Prof. Dr. Ricardo Pereira Nogueira por suas orientações precisas e opiniões sólidas que ampliaram meu senso crítico e capacidade analítica.

Ao aluno de graduação em engenharia mecânica Emandro Vieira da Costa por sua dedicação e competência na simulação dos dados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Mesquita, diretor da Escola Técnica Estadual Henrique Lage, pelo apoio e compreensão irrestritos à conclusão desta dissertação.

A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o mistério passará pela vida sem ver nada.

Albert Einstein

RESUMO

CARVALHO, Marcos Paulo Moura de. *Corrosão dos aços UNS S30400 e 31600 em meios simuladores de poros de concreto*. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Materiais) - Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2011.

Com o objetivo de investigar a influência que o molibdênio exerce nas propriedades das camadas passivas das armaduras de aços austeníticos, barras redondas dos aços UNS S30400 e 31600 foram submetidas à ação de soluções que simulam as que são encontradas nos poros de concreto. Para caracterizar o efeito do molibdênio na resistência daqueles aços à corrosão por pites, foram conduzidos ensaios de circuito aberto, polarização anódica, espectroscopia de impedância eletroquímica, análise de Mott-Schottky, tração em baixa taxa de deformação e análise das superfícies por microscopias óptica e eletrônica de varredura. Os resultados obtidos demonstram que, de uma forma geral, o aço UNS S30400 (sem molibdênio) apresentou maior resistência à corrosão localizada que o UNS S31600 (2% de Mo) nas soluções alcalinas cloretadas naturalmente aeradas, comportamento este inverso ao que se observa nos mesmos materiais quando submetidos a soluções cloretadas neutras ou ácidas.

Palavras-chave: Concreto armado. Aços inoxidáveis. Corrosão por pites. Molibdênio.

ABSTRACT

Aiming to investigate the influence that molybdenum has on properties of passive layers of austenitic steels, round bars of UNS S30400 and S31600 steels were subjected to the action of solutions that simulate those found in the concrete pores. To characterize the effect of molybdenum on the resistance of those steels to pitting corrosion, tests were conducted in open circuit, anodic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, Mott-Schottky analysis, slow strain rate test and surface analysis by optical microscopy and scanning electron microscopy. The obtained results showed that, grosso modo, the stainless steel UNS S30400 (Mo free) has higher corrosion resistance than UNS S31600 (2% Mo) in naturally aerated alkaline solutions containing chloride ions, which characterizes an inverse behaviour in relation to the same materials in neutral or acidic solutions.

Keywords: Reinforced concrete. Stainless steels. Pitting corrosion. Molybdenum.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	10
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
1.1 Concreto	12
1.2 Carbonatação do concreto	14
1.3 Difusão dos íons cloreto	16
1.4 Teor crítico de cloreto	17
1.5 Armaduras de aços inoxidáveis austeníticos	19
1.6 Corrosão das armaduras de aços austeníticos	21
1.7 Condições de passivação dos aços austeníticos	23
1.8 Ruptura da camada passiva: redução de pH e ataque dos cloretos	24
1.8.1 <u>Nucleação de pites</u>	25
1.8.2 <u>Crescimento dos pites</u>	26
1.8.3 <u>Repassivação das camadas</u>	27
1.9 Molibdênio e a redução da suscetibilidade à corrosão por pites	27
1.10 Influência do Mo nas propriedades semicondutoras das camadas passivas...	31
1.11 Considerações sobre Impedância e análise por circuitos equivalentes.....	33
2 MATERIAIS E MÉTODOS	36
2.1 Corpos-de-prova	36
2.2 Eletrólito	37
2.3 Equipamento e sistema eletroquímico	37
2.4 Ensaio de potencial de circuito aberto e imersão	37
2.5 Curvas de polarização potenciodinâmica e microscopia óptica	38
2.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica	38
2.7 Análise de Mott-Schottky	39
2.8 Ensaio de baixa taxa de deformação	39
2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
3.1 Potencial de circuito aberto e imersão	41
3.2 Curvas de polarização e microscopia óptica	45
3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica	49

3.4	Análise de Mott-Schottky	63
3.5	Ensaio de baixa taxa de deformação e MEV	67
4	CONCLUSÕES	78
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICE A – Artefatos de medida em reativação potenciocinética	85
	APÊNDICE B – Estudo da influência do molibdênio na repassivação de aços inoxidáveis em meios alcalinos (11 ^a COTEQ – 2011)	86
	APÊNDICE C – Estudo das oscilações do aço UNS S30400 com soluções ácidas através de ensaios DL-EPR e cronoamperometria (INTERCORR 2010, selecionado para publicação na revista Corrosão e Proteção da ABRACO)	87
	APÊNDICE D - Estudo das oscilações de corrente no potencial de transição ativa- passiva do aço 304 em meio ácido (11 ^a COTEQ – 2011,)	88
	APÊNDICE E – Estudo da corrosão por crêvice em aços inoxidáveis VV-50 e VV-53. Corrosão e Proteção, v. 27, p. 24-28, 2009. (Prêmio Vicente Gentil de melhor trabalho de corrosão do 10 ^o COTEQ)	89

INTRODUÇÃO

O concreto armado é um material largamente difundido na construção civil, empregado há décadas em edifícios, portos, viadutos, pontes, muros, colunas de sustentação, dentre outros, caracterizado pela inserção de armaduras de aço na estrutura do concreto, sendo este resultado da interação entre cimento, água e agregados sólidos. Muito embora o concreto armado seja um material relativamente recente, os chamados materiais cimentícios vêm sendo empregados pelas sociedades humanas em suas edificações desde a Antiguidade. Os primeiros registros históricos sobre o uso associado de barras de aço com argamassas remontam a metade do século XIX, com destaque para o paisagista francês Joseph Mounier¹. Pouco tempo depois, surgiram diversos estudos sobre a função das armaduras no concreto, como os do norte-americano Thaddeus Hyatt, do francês François Hennebique e dos alemães Gustav Adolph Wayss e de Emil Mörsch (VASCONCELOS, 1992), cabendo ao também alemão Matias Koenen a modelagem teórica sobre a sinergia entre o concreto (responsável pela resistência à compressão) e as armaduras (responsáveis pela resistência à tração) em 1907.

No Brasil, os primeiros registros de aplicação do concreto armado datam do início do século XX. Algumas das obras brasileiras mais notáveis em concreto armado são: o Edifício Martinelli (São Paulo, SP), o Elevador Lacerda (Salvador, BA), a Ponte da Amizade (Foz do Iguaçu, PR), o Museu de Arte de São Paulo (viga de 30 x 70 m, recorde mundial em vão livre), a Ponte Presidente Costa e Silva (Rio de Janeiro, RJ) e a barragem da Usina Hidrelétrica de Itaipu.

Em virtude da barreira física proporcionada pelo concreto e por sua alta alcalinidade, havia a expectativa de que as armaduras de aço teriam uma imensa vida útil. Entretanto, várias ocorrências trouxeram a constatação de que há fenômenos corrosivos nas armaduras mesmo estando protegidas por vários centímetros de concreto. Várias estratégias foram desenvolvidas para a prevenção das patologias estruturais do concreto armado provenientes da corrosão das armaduras, como proteção catódica, realcalinização do concreto, extração de cloretos ou uso de revestimentos. Uma destas estratégias que se revela promissora é a substituição, total ou parcial, do aço-carbono por aços inoxidáveis em função de sua elevada

¹ Em 1861, o paisagista Joseph Mounier fabricou e comercializou uma extensa quantidade de vasos ornamentais feitos de cimento com armaduras de aço, aplicando a mesma técnica em reservatórios de água e em uma ponte de 16 metros de extensão em uma propriedade do Marquês de Tillier, dentre outras.

resistência à corrosão que, ao reduzir os custos de manutenção e aumentar a vida útil da estrutura, compensa o maior investimento inicial (VAL; STEWART, 2003).

Dentre os aços inoxidáveis, os de microestrutura austenítica, como o aço UNS S30400, constituem um meio-termo entre o custo mais baixo e maior disponibilidade de mercado dos aços-carbono e o desempenho superior dos aços duplex. Com o fim de otimizar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão destes materiais, alguns elementos de liga são adicionados a sua composição. Um destes elementos é o molibdênio que, adicionado à composição química do aço UNS S30400, constitui o UNS S31600, melhorando a resistência dos aços à corrosão localizada como amplamente demonstrado em literatura (ILEVBARE; BURNSTEIN, 2001; POLO et al., 2002; PARDO et al., 2008).

O estudo da influência do molibdênio na resistência à corrosão por pites das camadas passivas dos aços austeníticos UNS S30400 e S31600 em soluções simuladoras dos poros de concreto é o objeto central desta dissertação de mestrado, pois ainda não há consenso sobre seu efeito, diferentemente do estabelecido para os meios ácidos.

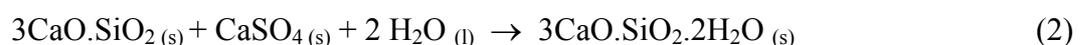
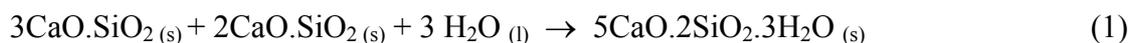
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Concreto

O concreto é o material resultante da mistura entre cimento, água e agregados sólidos como pedras e areia. A interação entre o cimento e a água, resultando na hidratação daquele, produz uma matriz aglomerante (ou pasta), que mantém os sólidos agregados juntos, o que resulta em uma estrutura com alta resistência à compressão e uma boa inércia química, muito apropriada para a construção civil (casas, edifícios, viadutos, túneis, monumentos, etc.). A aplicação de agregados finos (areia) à pasta origina a argamassa. Quando os agregados graúdos são adicionados à argamassa, obtém-se o concreto e a associação deste com armaduras de aço caracteriza o concreto armado (quando os agregados graúdos não são empregados, obtém-se a argamassa armada).

O principal componente do concreto armado é o cimento, uma vez que as características físico-químicas da estrutura advêm dele. O cimento é um material cerâmico cujo principal componente é o *clínquer*, obtido pela sinterização entre calcário e argila. A composição química do clínquer consiste na mistura de três óxidos duplos e um óxido triplo: o silicato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2 - \text{C}_3\text{S}$ em notação simplificada), silicato dicálcico ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{S}$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}_3\text{A}$) e aluminoferrita cálcica ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}_4\text{AF}$). A proporção da mistura entre estes óxidos varia ligeiramente de acordo com as matérias primas e com o processo de sinterização (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Os óxidos que compõem o clínquer estão todos anidros no cimento, portanto, quando a água é adicionada para a formação da pasta, um conjunto de reações de hidratação passa a ocorrer, formando microcristais de silicatos, aluminatos e aluminoferratos cálcicos hidratados.



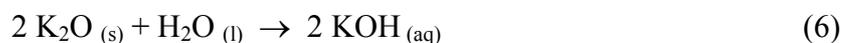
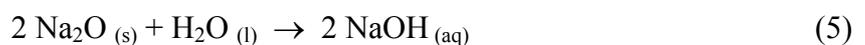
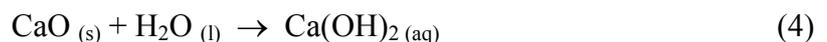
O silicato tricálcico reage rapidamente com a água, diferentemente do dicálcico. Os aluminatos também reagem prontamente com a água, liberando grande quantidade de calor de hidratação. Com isso, há necessidade da adição de agentes de retardo como o sulfato de cálcio anidro (reação 2) a fim de que a argamassa tenha um bom tempo de trabalhabilidade antes de seu enrijecimento. Nas regiões do entorno dos microcristais, forma-se um hidrogel, responsável pela forças coesivas entre aqueles e os agregados sólidos.

A distribuição dos agregados sólidos pela pasta formada pelas reações 1, 2 e 3 forma uma microestrutura bastante heterogênea. Espaços vazios (poros e capilares) surgem entre os agregados e o hidrogel, permitindo a difusão de gases e de vapor d água provenientes da atmosfera, bem com o acúmulo de soluções.

Como o volume de água necessário para a hidratação do cimento é da ordem de 24 a 28 % v/v e o volume efetivamente adicionado é de 45 a 55 % v/v (para garantir a trabalhabilidade da mistura), somente uma fração da água estará quimicamente fixada na estrutura dos microcristais. Uma outra fração formará o hidrogel e uma terceira permanecerá em estado livre, que preencherá espaços vazios presentes na microestrutura. Este volume livre, portanto, evaporável por não estar fixado e responsável pela retração por secagem, pode formar soluções ao dissolver compostos do próprio concreto ou oriundos do meio externo. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

A água não-fixada no concreto ou a que é oriunda do meio-ambiente (umidade do ar, água de chuva, etc.) pode reagir com o óxido de cálcio produzindo o hidróxido correspondente, também conhecido como portlandita. Como o CaO é o óxido majoritário na composição do cimento (60% m/m em média), esta reação é responsável pelo caráter fortemente alcalino ($\text{pH} \cong 13$) da solução resultante que se forma nos poros e capilares da estrutura.

Outros óxidos alcalinos presentes na composição do cimento, Na₂O e K₂O, também contribuem para o pH elevado das soluções dos poros ao produzir os hidróxidos de sódio e potássio respectivamente quando em contato com a água (CASCUDO, 2005).

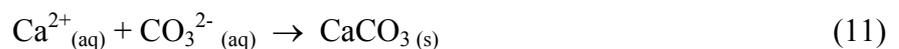
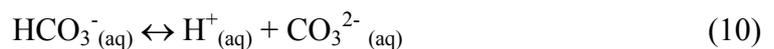


1.2 Carbonatação do concreto

A proteção anti-corrosiva das armaduras de aço-carbono proporcionada pela elevada alcalinidade das soluções dos poros não tem a longevidade esperada pela Engenharia Civil quando as estruturas de concreto armado começaram a ser utilizadas. A porosidade intrínseca da estrutura do concreto permite a difusão de gases provenientes da atmosfera, dentre os quais o gás carbônico, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e sulfeto de hidrogênio, todos compostos de caráter ácido.



Em meios fortemente alcalinos (como os observados no ambiente físico-químico do concreto), as reações de neutralização dos íons hidrônio (H^+ , em notação simplificada) pelos íons hidróxido (OH^-) deslocam inicialmente o equilíbrio químico do sistema $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ no sentido da formação preferencial de íons carbonato (reações 7 e 10). Estes ânions, ao interagirem com os íons Ca^{2+} abundantes nas soluções dos poros e capilares do concreto, formam carbonato de cálcio (reação 11), composto insolúvel em meio aquoso básico:



Este conjunto de reações constitui o fenômeno da *carbonatação* do concreto, que contribui para diminuir a porosidade da estrutura a partir da deposição dos cristais de CaCO_3 (FREIRE et al., 2010). Com o passar do tempo, entretanto, a carbonatação passa a ter um efeito negativo: a gradual redução do pH, resultante da diminuição da concentração dos íons OH^- pelos íons H^+ produzidos pelas duas reações de dissociação ácida do CO_2 (reações 7 e 10). Portanto, a carbonatação, ao deslocar os valores de pH para valores de menor alcalinidade, expõe progressivamente as armaduras a condições de maior vulnerabilidade à corrosão. A literatura relata diferentes faixas de pH resultantes da carbonatação. Para Gentil (2003), esta faixa fica entre 8,5 e 9,0, enquanto Silva (1995) e Helene (1986) defendem o

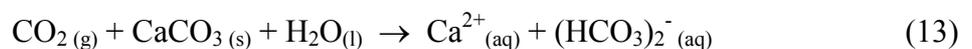
valor de 9,4 com o argumento de que é neste ponto que o carbonato de cálcio precipita em solução aquosa a temperatura ambiente. Nogueira (1989) lista vários autores que apontam a ocorrência de depassivação em pH no intervalo de 11,5 a 11,8, embora haja situações em que a esta não é observada em pH inferiores. Como a constante da segunda dissociação ácida (reação 1.10) é igual a $4,7 \cdot 10^{-11}$ a 25 °C, as concentrações dos íons carbonato e bicarbonato tornam-se iguais quando o pH vale 10, o que nos permite inferir que quando o pH das soluções dos poros reduz-se de 13 para 11, a concentração de bicarbonato já é significativa e a de hidróxido ficou 100 vezes menor. A redução do pH no concreto não é, contudo, drástico pelo efeito sinérgico entre o sistema tamponante $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ e a presença dos hidróxidos de sódio e potássio que não sofrem precipitação pela presença do carbonato em solução.

A ação do CO_2 não se restringe à reação com a solução de hidróxido de cálcio (SILVA, 1995), estendendo-se à reação com os silicatos hidratados na microestrutura do cimento.



Como a difusão do CO_2 dá-se da superfície para o interior, surge uma *frente de carbonatação*, dividindo a estrutura do concreto em regiões com faixas distintas de pH, desde o menor (na superfície) até o valor próprio do concreto a partir de uma dada profundidade. Helene (1986) demonstra que a profundidade de carbonatação aumenta rapidamente nas áreas mais próximas à superfície, diminuindo a taxa de difusão à medida que a carbonatação atinge camadas mais interiores do concreto, tendendo a uma profundidade máxima em função do caráter assintótico do processo.

A difusão contínua do CO_2 e dos demais gases de caráter ácido faz com que a redução do pH prossiga para faixas inferiores a 9,0. Com isso, o equilíbrio $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ sofre um novo deslocamento para a região de predominância do íon bicarbonato, espécie cujo composto com o íon cálcio é bem mais solúvel em água (13). A solubilização dos bicarbonatos aumenta sensivelmente a condutividade elétrica das soluções dos poros de concreto, contribuindo para acelerar a taxa de corrosão das armaduras pela maior facilidade de ocorrência de reações anódicas e catódicas em áreas distintas.



1.3 Difusão de íons cloreto

A porosidade da microestrutura do concreto proporciona, além da difusão de gases, a penetração de água com variadas origens: precipitação atmosférica, condensação de vapor d água, água finamente pulverizada (notadamente em ambiente marinho), proveniente de degelo em rodovias, lavagens diversas, etc. A água é o veículo para a difusão de íons pelos poros, aumentando a condutividade elétrica do meio e a precipitação dos carbonatos por efeito do íon comum. Para elucidar os fenômenos corrosivos em armaduras para concreto, destaca-se a presença dos íons cloreto, causa amplamente investigada em literatura (HELENE, 1986; VERBECK, 1975; DAL RI 2002) para a corrosão localizada. Os mecanismos sugeridos para a elucidar o papel dos íons Cl^- na nucleação e propagação dos pites em superfícies metálicas passivas são discutidos adiante nesta Revisão Bibliográfica (seção 1.8).

Além do ambiente externo, o teor de cloreto presente no concreto pode ter sua origem na própria água usada na composição inicial da argamassa, nas impurezas salinas dos agregados (notadamente a areia) e nos compostos utilizados como aceleradores de pega (CaCl_2 , por exemplo).

O transporte dos íons cloreto pode ser compreendido como uma combinação de fenômenos relatados em literatura (CASCUDO, 1997) como a difusão iônica, capilaridade e migração iônica.

A difusão iônica surge quando há regiões do concreto com diferentes concentrações de cloreto (e, por extensão, de qualquer espécie iônica). Admitidas as outras grandezas físico-químicas constantes, o potencial químico de cada região variará de acordo com a concentração de cloreto. A difusão dos íons ocorrerá, portanto, a fim de que o sistema tenda à condição de equilíbrio (mesmo potencial químico). Como as concentrações de cloreto são usualmente maiores nas soluções localizadas na superfície do que no interior do concreto, podemos inferir que a difusão iônica constituirá o principal mecanismo de transporte do ânion em questão.

A capilaridade ocorre quando uma solução aquosa (água da chuva, água do mar ou água de degelo, por exemplo) entra em contato com a superfície do concreto. Microtrincas que se propagam para o interior do concreto funcionam como microtubos para que a tensão superficial da água interaja com os átomos de silício, cálcio e oxigênio presentes na pasta de cimento. A polaridade intrínseca de todas as espécies químicas envolvidas produz o movimento por capilaridade da água através das microtrincas e poros do concreto, fazendo

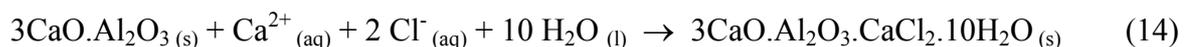
com que a água superficial atinja o interior da estrutura ao cabo de algum tempo. A capilaridade será, portanto, função da quantidade, do diâmetro e do grau de conexões entre os microtubos, todos parâmetros relacionados ao fator água/cimento adotado na produção do concreto.

A migração iônica consiste na movimentação dos íons provocada por campos elétricos, sejam eles externos ao concreto ou produzidos em seu interior por efeito de alguma concentração de cargas (por exemplo, íons provenientes de processos corrosivos). O valor de condutividade elétrica do material caracterizará a facilidade para ocorrência da migração iônica.

A interação global entre os mecanismos de transporte, as impurezas das matérias-primas e os aceleradores de pega ainda requer uma investigação mais ampla, pois poucos trabalhos propuseram-se a desenvolver modelos matemáticos multifatoriais para o fenômeno (MASI et al., 1997). Mesmo ainda necessitando de uma consolidação teórica mais abrangente, a literatura consensualmente afirma que o teor de cloreto presente na estrutura do concreto é o principal fator que determina os fenômenos corrosivos observados em armaduras de aço.

1.4 Teor crítico de cloreto

A literatura (HANSON et al., 1985) relata que há um nível crítico do cloreto abaixo do qual não se verifica corrosão nas armaduras, uma vez que a reação com os aluminatos elimina a presença de íons livres em certo grau devido à formação do complexo cloroaluminato de cálcio hidratado ou *sal de Friedel* (reação 14).



Rasheeduzzafar et al. (1990) demonstram o desempenho superior de cimentos com teores elevados de aluminato tricálcico (C₃A) quanto ao tempo de iniciação do processo corrosivo das armaduras. A tabela 1 evidencia esta correlação, na qual o tempo de referência é tomado como sendo a condição com teor C₃A de 2,0 % m/m e cloreto livre de 86,0 % m/m.

TABELA 1 – Quantidades de cloretos livres em relação a diversos teores de C₃A

Teor de C ₃ A (% m/m)	Teor de cloretos livres (% m/m)	Razão (t/t ₀)
2,00	86,0	1,00
9,00	58,0	1,75
11,0	51,0	1,93
14,0	33,0	2,45

Fonte: Rasheeduzzafar et al. (1990)

Entretanto, não há um consenso entre os autores sobre este valor, ainda que haja normas com teores de referência. Hausmann (1967) apresenta a ocorrência do ataque à camada passiva do aço imerso em solução de hidróxido de cálcio ($\text{pH} \cong 13$) quando a concentração de cloreto é igual ou superior a 700 mg.L^{-1} . Usando a mesma solução, Li e Sagües (1999) determinaram o teor crítico de cloreto em uma faixa entre 0,4 e $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Em soluções simuladoras a base de NaOH, Gouda (1970) registrou $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ como concentração crítica de NaCl. Mehta e Monteiro (1995) sustentam que os filmes de óxidos/hidróxidos tornam-se muito permeáveis e instáveis quando a razão $[\text{Cl}^-/\text{OH}^-]$ é maior do que 0,6. Helene (1986) cita um caso de uma estrutura de concreto armado que sofreu intenso ataque corrosivo apresentando teor de cloreto na ordem de 0,3% m/m, argumentando, com isso, que concentrações localizadas, mesmo baixas, podem ser mais nocivas que teores elevados distribuídos mais homoganeamente. De fato, várias normas nacionais e internacionais dispõem sobre o tema. A norma NBR 6118:2003 (ABNT, 2003) estabelece um limite de 500 mg/L em relação à água de amassamento (incluindo os agregados sólidos) e de 0,02% em relação à massa de cimento quando a relação água/cimento de 0,40 e consumo de 400 kg de cimento por metro cúbico, proibindo o uso de aditivos a base de cloreto.

Ainda que o teor crítico de cloreto não seja consensual, os diversos autores que investigam a ação dos cloretos na corrosão das armaduras em concreto convergem na exposição dos fatores que contribuem para o fenômeno, tais como tratamento da superfície (MAMMOLITI et al., 1996) qual o cátion predominante no meio, a presença de outros ânions, razão água/cimento, tempo de cura, grau de trincamento, aditivização, etc.

1.5 Armaduras de aços inoxidáveis austeníticos

A limitada vida útil das estruturas tradicionais de concreto armado com uso de aço-carbono representa um grande desafio para a Engenharia Civil, tanto no aspecto econômico quanto no desenvolvimento de estratégias preventivas e de recuperação de patologias estruturais. O custo estimado de reparos em concreto danificado na Europa Ocidental é de cinco bilhões de euros (MARKESSET et al., 2006), sendo 1,2 bilhão na Espanha e 50 milhões na Grã-Bretanha só em pontes. Nos EUA, cerca de 44% das 500.000 pontes rodoviárias requerem manutenção (GARCIA-ALONSO et al., 2007). O custo associado às ações de recuperação das estruturas e a limitação da vida útil há algumas décadas têm despertado o interesse da indústria para o uso de armaduras de aço inoxidável, em especial a estruturas de grande responsabilidade e/ou aquelas que devem ter uma vida útil teoricamente infinita, como palácios, sedes de governos, obras de grande visibilidade, etc. O maior custo inicial e a ausência de padrões e normas têm representado, até agora, obstáculos ao emprego de armaduras de aço inoxidável. Por isso, associações técnicas do setor de construção civil têm se preocupado com a normalização do emprego destes materiais, uma vez que o aumento da vida útil da estrutura proporcionado pela maior resistência à corrosão, com a conseqüente redução dos custos de manutenção, compensa o maior investimento inicial em diversos casos.

Um ótimo exemplo do desempenho superior das armaduras de aço inoxidável pode ser encontrado no Golfo do México, onde um píer de 2,2 km de extensão tem sido usado por mais de 70 anos sem interrupção, e sem sinais de corrosão nas armaduras feitas de aço austenítico 1.4301 (AISI 304), mesmo em um ambiente com níveis de cloreto 20 vezes maior do que aquele necessário para corrosão localizada em aços carbono (CASTRO-BORGES et al., 2002). Outra estrutura similar foi construída em 1972, no mesmo ambiente, com armaduras de aço-carbono para efeito de comparação. A estrutura colapsou após 11 anos (MARKESSET et al., 2006).

As características do aço usado nas armaduras é uma das mais relevantes variáveis na investigação dos fenômenos corrosivos em concreto armado. A composição da liga, a microestrutura e os tratamentos termomecânicos têm grande influência no comportamento das armaduras frente os agentes corrosivos (MESQUITA et al., 2011).

Os aços inoxidáveis são materiais caracterizados pela presença do cromo em concentrações superiores a cerca de 12% em massa e por teor máximo de carbono em 1,2%. A maior resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é função da presença de óxido de cromo

na composição dos filmes passivos, conferindo-lhes baixa porosidade, boa aderência e alta resistividade elétrica e com espessura da ordem de 3 nm (MARCUS, 2002, p.219-221).

Os aços inoxidáveis podem ser classificados, segundo sua microestrutura, em ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e austeno-ferríticos (duplex). Os aços martensíticos não são empregados em armaduras para concreto em virtude de sua baixa ductilidade quando comparados aos demais (MARKESET et al., 2006). Os aços ferríticos, de microestrutura cúbica de corpo centrado, possuem propriedades semelhantes às do aço-carbono (boa conformabilidade e baixo custo relativo), mas com maior resistência à corrosão devido ao teor de cromo, usualmente entre 12 a 17%, notadamente à corrosão sob tensão. Ainda assim, são preteridos em relação aos austeníticos pois estes apresentam desempenho superior no que tange ao tempo de vida útil das armaduras antes que a corrosão demande intervenções de recuperação ou substituição estrutural e pela maior tenacidade.

Os aços austeníticos apresentam a microestrutura cúbica de face centrada (austenita ou fase γ) estabilizada à temperatura ambiente pela presença de níquel (mínimo 7%), manganês e/ou nitrogênio em sua composição, conferindo-lhe comportamento não-magnetizável. Além da estabilização da austenita, a presença de elementos gamagênicos melhora a ductilidade, a soldabilidade e a resistência à corrosão ao influir nas propriedades dos filmes passivos. A microestrutura também confere aos aços austeníticos excelente tenacidade a baixas temperaturas, posto que não se verifica a transição frágil-dúctil observada em outros materiais (em ausência de precipitação que os fragilizem). Tais características fazem com que os aços austeníticos sejam os de uso mais difundido, desde a produção de artefatos domésticos até equipamentos industriais e de construção civil, embora recentemente outras composições estejam sendo consideradas em função do valor de mercado dos elementos de liga.

Os aços austeno-ferríticos apresentam as fases α e γ em proporções aproximadamente iguais a fim de explorar a sinergia entre suas propriedades, produzindo um material de desempenho superior aos aços austeníticos e ferríticos. O custo mais elevado destes materiais restringe, por enquanto, sua aplicabilidade a ambientes muito agressivos, nos quais a menor vida útil dos aços tradicionais proporciona competitividade aos aços duplex, notadamente nos setores de extração de petróleo e gás em água profundas e ultra-profundas, petroquímica, dutos e construção naval. Com isso, o emprego de armaduras de aço duplex tem ficado restrito a estruturas de concreto armado expostas a condições de alta salinidade, como as pontes *Sheik Zayed* em Abu Dahbi ou *Stonecutters* em Hong Kong (MARKESET et al., 2006).

Uma alternativa promissora é o emprego dos aços duplex com teores mais baixos de níquel e molibdênio (*lean duplex stainless steels* – LDSS) de forma a diminuir o preço mantendo a resistência à corrosão em patamares comparáveis aos aços austeníticos (ALVAREZ et al., 2011). A análise custo-benefício comparativa entre diferentes aços necessita, portanto, de um parâmetro de comparação que viabilize uma previsibilidade da resistência à corrosão localizada, como por pites e, com isso, uma estimativa de desempenho e vida útil dos materiais em estudo. O parâmetro comparativo de uso mais difundido é o *pitting resistance equivalent number* (PREN), um índice de natureza experimental (equações 15 e 16) calculado a partir das concentrações de cromo, molibdênio e nitrogênio. É importante ressaltar que as previsões de desempenho baseadas no PREN ajustam-se bem aos resultados experimentais em meios ácidos, sendo ainda necessário um aprofundamento investigativo destes índices em meios alcalinos.

$$\text{PREN (aços austeníticos)} = C_{\text{Cr}} + 3,3.C_{\text{Mo}} + 16.C_{\text{N}} \quad (15)$$

$$\text{PREN (aços duplex)} = C_{\text{Cr}} + 3,3.C_{\text{Mo}} + 30.C_{\text{N}} \quad (16)$$

Portanto, os aços inoxidáveis austeníticos combinam maior resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas (como resistência à tração) e custos competitivos, constituindo um meio-termo entre os aços-carbono e os duplex. Tal competitividade fica ainda mais evidenciada quando se levam em consideração os problemas relacionados a reparos em estruturas de concreto armado precocemente comprometidas, o que justifica a recente opção de uso de armaduras de aço inoxidável (majoritariamente austeníticos) como reforço ao concreto.

1.6 Corrosão das armaduras de aços austeníticos

A ocorrência de corrosão nas armaduras de aço inoxidável está diretamente relacionada com a quebra dos filmes passivos formados no ambiente fortemente alcalino e aerado no interior do concreto. Dependendo da extensão e durabilidade da quebra dos filmes e da possibilidade de repassivação (regeneração do filme passivo após sua ruptura), a literatura relata situações de corrosão: uniforme, sob tensão e localizada (corrosão por pites ou por crêvice). A corrosão uniforme, quando uma área extensa e contínua sofre corrosão, é

reportada em aços inoxidáveis em ambientes ácidos (especialmente os ácidos clorídrico e fluorídrico) e alcalinos em altas temperaturas, condições nas quais a camada passiva é destruída ou não se forma, permitindo a exposição da superfície metálica em áreas extensas. A corrosão sob tensão caracteriza-se pela ação combinada do meio corrosivo com sollicitação mecânica, sendo os aços austeníticos mais sensíveis a esta modalidade de corrosão do que os ferríticos e os duplex. Em armaduras para concreto, o material fica exposto principalmente à tração, o que é especialmente relevante em concreto protendido. A deformação da armadura pode gerar rupturas localizadas do filme passivo, expondo o aço à ação corrosiva do meio, notadamente quando há íons cloreto livres no entorno.

Entretanto, quando o material em análise é um aço inoxidável, o fenômeno de maior interesse investigativo é a corrosão localizada, seja por pites ou por crêvice. Como a corrosão por crêvice ocorre quando há frestas, cantos ou entalhes na superfície do metal, como o que se verifica em juntas flangeadas ou conexões, a forma predominante de corrosão localizada em armaduras de aço inoxidável em concreto será por pites.

A corrosão por pites é caracterizada pela quebra localizada do filme passivo ocasionada pela ação de ânions agressivos, principalmente o cloreto, gerando pequenos pontos na superfície metálica. Um pite, uma vez nucleado, poderá crescer e propagar-se em função da acidificação do meio e do consumo do oxigênio dissolvido, aumentando a dissolução anódica do metal e dificultando (ou mesmo impedindo) a regeneração da camada passiva. Tal mecanismo resulta em um crescimento bem maior da profundidade do pite em relação ao seu diâmetro, o que constitui um grave problema de segurança estrutural por gerar áreas de concentração de tensões pela redução das áreas de seção transversal das armaduras.

Devido à importância central que a resistência à corrosão por pites tem no desempenho dos aços inoxidáveis como armaduras para concreto, alguns estudos foram empreendidos por diferentes instituições nos últimos anos, como os do *Building Research Establishment* (BRE) na Grã-Bretanha e Instituto Politécnico de Milão (HANSSON et al., 1985). Tais estudos apontam para a forte correlação entre os teores críticos de cloreto (concentração mínima a partir da qual ocorre a corrosão por pites) e o pH do concreto. Quando o concreto está recém-preparado ($\text{pH} \cong 13$), o teor crítico de cloreto é da ordem de 10% m/v, enquanto que em $\text{pH} = 12$ o teor crítico cai para cerca de 4% de Cl^- , ficando muito próximo da concentração do NaCl na água do mar. Estes estudos também indicam o desempenho superior dos aços inoxidáveis em relação aos aços-carbono quando o concreto está carbonatado. Portanto, a compreensão dos mecanismos de corrosão por pites das armaduras de aços austeníticos usadas em concreto armado deve fundamentar-se na

investigação da formação, crescimento, estabilidade e composição das camadas passivas daqueles materiais em meios alcalinos, aerados, cloretados e carbonatados.

1.7 Condições de passivação das armaduras de aços austeníticos

Os estudos realizados sobre os aspectos termodinâmicos das reações de oxidação e redução envolvidas nos processos corrosivos de diversos metais em condições físico-químicas variadas podem ser sintetizados graficamente pelos clássicos diagramas potencial por pH (POURBAIX, 1974). As equações de equilíbrio determinam as linhas dos diagramas cujas combinações formam regiões que correspondem a domínios de determinadas espécies químicas do sistema. Agrupando estas regiões por similaridade de composição e solubilidade, podemos identificar três grandes domínios termodinâmicos para os metais: imunidade, atividade e passividade. O estado de imunidade é caracterizado pela estabilidade da forma metálica frente ao meio, não havendo oxidação dos átomos. A atividade é a condição oposta, ou seja, os metais são oxidados, gerando espécies catiônicas ou aniônicas conforme o meio. A formação de tais íons tem vários efeitos no sistema eletroquímico: aumento da condutividade elétrica, migração iônica pelo surgimento de campos elétricos oriundos da concentração diferencial de cargas, perda de massa por parte da estrutura metálica, etc. A passividade é caracterizada pela formação de uma camada aderente e relativamente homogênea de compostos insolúveis (usualmente óxidos, podendo haver hidróxidos, sulfatos, carbonatos e outros sais, dependendo da composição química do eletrólito) que cria uma barreira entre a superfície metálica e o meio, reduzindo a taxa de corrosão a níveis desprezíveis. Portanto, para efeitos práticos, a condição de passividade torna o material resistente à corrosão, o que explica as características anti-corrosivas de vários metais ou ligas, como alumínio, titânio e zinco.

Os aços inoxidáveis enquadram-se nesta categoria de materiais que se tornam resistentes à corrosão pela existência de uma camada passiva. A presença de teores iguais ou maiores que 12% em massa de cromo na composição da liga garante a formação de filmes passivos que contêm óxido de cromo III (Cr_2O_3) junto com os compostos insolúveis oriundos da oxidação do ferro. A presença do Cr_2O_3 confere grande aderência e homogeneidade à camada passiva dos aços inoxidáveis, características responsáveis pelo excelente desempenho dessas ligas em ambientes corrosivos variados. Vários estudos (MONTEMOR e FERREIRA,

2000; BAUTISTA et al., 2009) que combinam técnicas eletroquímicas clássicas com análises de superfície propõem que os filmes passivos dos aços inoxidáveis são amorfos e organizam-se em duas camadas: a camada interna, mais rica nos íons O^{2-} e Cr^{3+} e menos hidratada, e a externa, com maior proporção de hidróxidos, água e íons Fe^{2+}/Fe^{3+} . Os estudos realizados nas armaduras de aço em concreto apresentam vários resultados distintos. As presenças de diversos óxidos e oxihidróxidos como goetita (α -FeOOH), akagonita (β -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃), maghemita (γ -Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄) foram comprovadas experimentalmente (CORNELL et al., 2000; FREIRE et al., 2009; NASRAZADANI, 1997).

Outros metais podem estar presentes na composição das camadas passivas, como é o caso do níquel e do molibdênio (ALVES et al., 2005).

A compreensão dos mecanismos de ruptura e de regeneração das camadas passivas dos aços inoxidáveis é fundamental para o desenvolvimento de protocolos procedimentais que aumentem a resistência do concreto armado à corrosão, bem como a otimização das técnicas de recuperação de estruturas já comprometidas.

1.8 Ruptura da camada passiva: redução de pH e ataque de cloretos

O estudo das características químicas e microestruturais do concreto, realizada na seção 1.1, revela os dois fenômenos responsáveis pela corrosão das armaduras de aço inoxidável naquele meio: a carbonatação e a ação dos íons Cl^- (BERTOLINI et al., 2000). A carbonatação, pela gradual redução do pH, acarreta a perda da capacidade de passivação da superfície e os íons cloreto provocam rompimento localizado do filme passiva, gerando corrosão por pites (NOGUEIRA, 1989). A sinergia entre estes dois fenômenos é altamente nociva para as armaduras, o que pode ficar ainda mais grave em estruturas de concreto protendido, dando origem a falhas catastróficas.

1.8.1 Nucleação de pites

A compreensão de como os pites são nucleados nas superfícies das armaduras é absolutamente central no desenvolvimento das estratégias de prevenção anti-corrosiva. Por isso, muitos trabalhos (DONG et al., 2011) têm se concentrado nesta fase do fenômeno corrosivo. Os modelos propostos para elucidar os mecanismos de nucleação dos pites concentram-se em três conceitos: adsorção, ruptura mecânica e penetração.

O mecanismo da adsorção (HOAR; JACOB, 1967) consiste na substituição dos ânions O^{2-} e OH^- , presentes na composição do filme passivo, por outras espécies aniônicas como Cl^- como complexantes dos cátions de cromo e ferro. Desta forma, os íons Cl^- passariam de complexo em complexo até chegar à interface metal-filme, iniciando o processo corrosivo.

O modelo da ruptura mecânica (VETTER; STREHBLOW, 1970; SATO, 1971) fundamenta-se no acesso que o eletrólito tem à superfície metálica por pequenas fissuras no filme passivo em situação de tensão advindo de súbitas flutuações no potencial eletroquímico ou mesmo por alguma sollicitação mecânica. Neste caso, os íons cloreto atuam diretamente sobre a armadura de aço austenítico em um meio cujo pH não é tão favorável à passivação como ocorria antes da carbonatação.

A penetração dos íons (HOAR et al., 1965) caracteriza-se pela difusão de ânions pela camada passiva provocada pelo intenso campo elétrico (da ordem de 10^6 V.cm^{-1}) e pela alta concentração de vacâncias presentes.

Cada mecanismo proposto para modelar a nucleação dos pites descreve adequadamente um conjunto de evidências experimentais sem, no entanto, mostrar-se plenamente satisfatório para todas situações. Com isso, pode-se admitir que todos os mecanismos devam ocorrer simultaneamente, com predominância de um ou de outro em função das características cinéticas singulares de cada classe de fenômeno corrosivo (MARCUS, 2002, p. 260). O mecanismo de adsorção parece prevalecer quando a camada passiva e o eletrólito estão em estado estacionário. Quando uma condição não-estacionária é atingida por de uma rápida alteração de potencial (reações químicas no eletrólito, por exemplo), o mecanismo de ruptura do filme tem o favorecimento cinético. O modelo de penetração aniônica emerge como predominante em meios com alta condutividade elétrica, com espécies de pequeno raio iônico (caso do cloreto) e em camadas passivas recém-formadas, portanto, com menor espessura e maior número de defeitos em sua estrutura.

Outros aspectos a serem considerados na investigação dos processos de iniciação dos pites são a presença de inclusões, a microestrutura, a presença e distribuição de elementos de liga tanto na interface metálica quanto na composição do filme, o caráter “duro” ou “macio” de cátions e ânions que determina o grau de estabilidade dos complexos (PEARSON, 1963), dentre outros.

1.8.2 Crescimento dos pites

Uma vez nucleados, os pites passam a propagar-se em taxas que dependerão fundamentalmente dos transportes de massa e carga associados às reações catódicas, do O_2 dissolvido e da água, responsáveis pela viabilidade termodinâmica das reações anódicas dos metais. Com isso, os fatores que controlam as taxas de crescimento dos pites nas armaduras utilizadas no concreto são a composição química das soluções dos poros, a condutividade elétrica do meio, a concentração disponível do O_2 e a temperatura.

A disponibilidade do oxigênio é um fator fortemente influenciado pela microporosidade do concreto e pelo grau de preenchimento dos poros pelas soluções. Caso os poros estejam preenchidos por soluções, a difusão do oxigênio diminui bastante. Já a existência de poros vazios, bem como de trincas, aumenta substancialmente o acesso do oxigênio atmosférico às armaduras. Neste aspecto, a própria existência de processos corrosivos pode criar microtrincas no concreto, uma vez que os produtos da corrosão ocupam volumes bem maiores que os metais, gerando forças expansivas responsáveis pelo microtrincamento do concreto no entorno da corrosão. Em estruturas submersas, este efeito das trincas na acessibilidade do O_2 é obviamente irrelevante.

Quando as reações catódicas iniciais esgotam a concentração disponível de oxigênio nas soluções oclusas dos pites, as reações de redução passam a ocorrer com os íons hidrônio disponibilizados no meio pela hidrólise ácida dos aquoíons formados pelos cátions dos metais oxidados e pelo próprio eletrólito, caso este seja ácido ou neutro.

A dinâmica físico-química das soluções oclusas dos pites quando o eletrólito é alcalino permanece objeto de discussão. A elevada concentração de íons hidróxido ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para soluções de pH 13, como no concreto novo) neutraliza prontamente os íons hidrônio gerados pela hidrólise ácida dos aquoíons, além de proporcionar a formação de hidróxidos insolúveis que, ao se precipitarem na superfície interna do pite, auxiliaria a regeneração da camada

passiva. Outro ponto relevante é o tamponamento do pH exercido pelo sistema carbonato/bicarbonato quando a carbonatação faz-se mais efetiva a partir dos primeiros anos de vida útil da estrutura.

Portanto, a ocorrência de corrosão por pites nas armaduras de aço austenítico pode sugerir a existência de outros fenômenos localizados na camada passiva que produzam uma acidificação local que seja suficiente para romper o sistema tamponante $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ e que, aliada à ação dos íons cloreto, viabilize o fenômeno corrosivo.

1.8.3 Repassivação das camadas

A propagação dos pites pode ser contida ou mesmo revertida caso haja condições físico-químicas para a regeneração do filme passivo. A transição entre as etapas de nucleação e de crescimento dos pites caracteriza-se por uma competição de processos: a formação de produtos insolúveis nos próprios pites e na camada passiva atuando no sentido de interromper o processo corrosivo e a dissolução anódica junto com a hidrólise ácida dos aquoíons contribuindo para a continuidade da corrosão. A predominância de um destes processos determinará a repassivação ou o crescimento estável dos pites.

A fim de que as estruturas de concreto armado que empregam barras de aço austenítico tenham a maior vida útil possível, torna-se recomendável que aqueles materiais metálicos sejam resistentes à corrosão por pites. Logo, os aços austeníticos devem possuir camadas passivas com menos imperfeições, menos suscetíveis à adsorção aniônica, com maior capacidade de regeneração e que, por meio de mecanismos químicos, diminuam a concentração de cloretos livres em solução. É amplamente conhecido que a adição de alguns elementos de liga reduz a sua suscetibilidade dos aços à corrosão por pites. Um destes elementos é o molibdênio.

1.9 **Molibdênio e a redução da susceptibilidade à corrosão por pites**

Os aços inoxidáveis foram descobertos ao acaso. Em 1912, o inglês Harry Brearly investigava as propriedades de uma liga Fe-Cr com 13% do último (hoje, identificada como

aço martensítico AISI 420) quando observou, através metalografias, um aumento inesperado da resistência à corrosão. A partir da confirmação dos resultados, Brearly denominou esta liga como *Rustless Steel* (aço sem ferrugem). Um fabricante de artigos de cutelaria, Ernest Stuart, interessado no potencial mercadológico do novo material, sugeriu a expressão *Stainless Steel* (aço sem manchas) por questões de marketing. No mesmo ano, o alemão Krupp desenvolveu uma liga de baixo carbono com 20% de cromo e 7% de níquel, precursora do aço austenítico AISI 304, um dos mais importantes do mercado siderúrgico até hoje (LILJAS, 1995). Em 1913, o alemão Eduard Maurer acrescentou 8% de níquel na liga estudada por Brearly (classificada como aço austenítico AISI 320), obtendo um material resistente à corrosão e com grande ductilidade.

As grandes demandas das indústrias bélica, petrolífera e química levaram a um rápido desenvolvimento de novos aços inoxidáveis, incluindo a introdução de outros elementos químicos em sua composição, como níquel, nióbio, titânio, cobre, silício e molibdênio. As adições de molibdênio em aços foram realizadas logo após o fim da Primeira Guerra Mundial, quando a escassez de tungstênio gerou a necessidade de substituição daquele metal na produção de aços com alta resistência mecânica e à corrosão para construção de veículos de transporte e blindados de combate. A constatação em campo de que o molibdênio mantinha as mesmas propriedades de resistência a impacto e à corrosão conferidas aos aços pelo tungstênio, com a vantagem da redução de peso, levou a uma demanda crescente pelo metal. Finalizadas as ações bélicas, o foco das pesquisas passou para possíveis aplicações civis. O mesmo fenômeno repetiu-se depois de 1945, ao término da Segunda Guerra Mundial. Neste contexto, o grupo de pesquisadores do *Krupp Iron Works* (Alemanha) desenvolveu, dentre outras ligas, o aço AISI 316 a partir de adição de 2% de molibdênio ao aço 304.

O molibdênio (Mo, $Z = 42$) é um metal de transição que pertence ao grupo 7 da classificação periódica dos elementos, mesmo grupo do cromo e do tungstênio. Em 1778, o químico sueco Carl Wilhelm Scheele obteve o óxido de um novo elemento a partir do aquecimento da molibdenita (MoS_2), mineral que recebeu este nome em virtude da semelhança de propriedades com o chumbo (*molybdos*, em grego, significa parecido com o chumbo). Em 1782, outro químico sueco, Peter Jacob Hjelm, obteve o metal pelo aquecimento do óxido em presença de carvão vegetal (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984), conferindo-lhe o nome de molibdênio.

A despeito de sua relativa raridade na composição da crosta terrestre (1,2 ppm), o molibdênio é essencial em vários processos biológicos, como na fixação do nitrogênio pelas bactérias no solo (cofator nas enzimas nitrogenases), na composição de enzimas como xantina

e aldeído oxidases. O dissulfeto de molibdênio é largamente empregado na formulação de óleos e graxas lubrificantes.

A química do molibdênio é determinada pelos elétrons do subnível 4d, uma vez que a proximidade entre os valores de energia entre os subníveis 5s e 4d (Tabela 1.2) confere ao molibdênio muitas possibilidades de estados de oxidação e de interação com outros átomos.

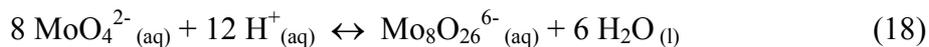
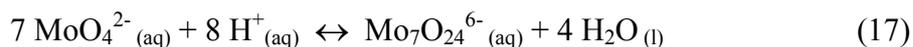
Tabela 2 – Algumas propriedades do molibdênio

Propriedade	Valor
Configuração eletrônica	[Kr] 5s ¹ 4d ⁵
Estados de oxidação	- II até VI
Raio atômico (pm)	138
Raio iônico (pm) – Mo(III)	69
Raio iônico (pm) – Mo(IV)	65
Raio iônico (pm) – Mo(V)	61
Raio iônico (pm) – Mo(VI)	59

Fonte: Greenwood; Earnshaw, 1984

Por isso, a química do molibdênio em meio aquoso é extremamente complexa, formando diversas estruturas polimerizadas de caráter aniônico, sempre constituídas por octaedros regulares (MoO₆) condensados em meios ácidos ou neutros. Em soluções alcalinas, o estado de oxidação predominante é o Mo(VI), formando os ânions molibdato (MoO₄²⁻) que exibem geometria tetraédrica e permanecem monoméricos, podendo ser cristalizados na forma de Na₂MoO₄ com as técnicas usuais.

Quando o meio passa de alcalino a levemente ácido (pH = 6), a primeira polimerização dos molibdatos acontece, formando o heptamolibdato (reação 17), também conhecido como paramolibdato. Aumentando gradualmente a acidez do meio, novas polimerizações vão ocorrendo (reação 18) até chegar a uma espécie com 36 átomos de Mo e 112 de oxigênio (reação 19), o maior poliânion conhecido (BÖSCHEN, 1979). Tais polimerizações são resultado de sucessivas protonações e desidratações das espécies, controladas pelo pH e pela concentração de Mo. Em meios fortemente ácidos (pH ≅ 0,9), forma-se o óxido de molibdênio VI (MoO₃), composto insolúvel (reação 20)



Contrariamente ao cromo, o molibdênio apresenta compostos estáveis quando nos estados de oxidação V (d^1) e IV (d^2), notadamente os complexos nos quais os ligantes O^{2-} , OH^- e Cl^- podem surgir em proporções diferentes dependendo do meio, a maior parte deles insolúveis em meio aquoso. No estado V, destacam-se o óxido e o oxihidróxido (Mo_2O_5 e $\text{MoO}(\text{OH})_3$, respectivamente) e o pentaclorooxomolibdato (MoOCl_5^{2-}).

O oxihidróxido de molibdênio V foi objeto de um interessante estudo (SOUCHAY et al., 1970), no qual o composto foi obtido pela neutralização (reação 21) de soluções $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ de Mo(V) em HCl com volumes variados de soluções de NaOH. A precipitação do Mo(V) foi completa quando o pH atingia o valor de 6,0. Entretanto, o número de mols de NaOH consumido era sempre superior à quantidade estequiometricamente equivalente de oxihidróxido obtido. A explicação proposta para este aparente desajuste estequiométrico foi a de que o $\text{MoO}(\text{OH})_3$ atuaria com um trocador iônico, absorvendo os íons Na^+ e liberando H^+ . Tal comportamento acentuava-se quando NaCl era adicionado à solução.



No estado de oxidação III (d^3), muito embora não tendo a mesma exuberância do cromo, o molibdênio forma diversos compostos solúveis em água, com especial afinidade por ligantes mais “macios”¹ que o óxido ou o hidróxido, como o cloreto, o cianeto, a água ou oxianions diversos. Essa tendência é confirmada quando se observa os compostos de Mo(II), preferencialmente formados por ligantes bem “macios” como sulfato, carboxilato ou espécies doadoras de elétrons (ligantes π). Wang et al. (2010) demonstram, por vias experimental e computacional, que o Mo(III), ainda não extensivamente investigado pela literatura, parece desempenhar um papel-chave na compreensão da química do molibdênio na corrosão por pites em virtude da grande solubilidade de seus compostos em água, notadamente em meios ácidos e com teores altos de cloreto.

¹ Os conceitos de “dureza” ou “maciez” referem-se ao caráter polarizante de cátions e à polarizabilidade de ânions segundo a teoria ácido-base de Pearson (Hard and Soft Acid Base Theory).

O estudo da química aquosa do molibdênio ainda requer considerações sobre as reações de oxirredução que ocorrem entre os vários estados de oxidação do Mo. Os potenciais de redução correspondentes a inúmeras reações redox (LATIMER, 1952; BARD et al., 1985; MITCHELL, 1990) demonstram que os molibdatos, em geral, são agentes oxidantes mais fracos que os cromatos e tungstos e que o Mo(VI) converte-se em Mo(V) por agentes redutores fracos, comportamento de alta importância nos sistemas bioquímicos. O Mo(III) é produto da redução do Mo(VI) caso os agentes redutores sejam fortes como o zinco ou magnésio. Os compostos de Mo(III), solúveis em meio aquoso, são prontamente oxidados a Mo(IV) ou Mo(VI) em presença de O₂, gerando espécies termodinamicamente estáveis (o Mo(V) e o Mo(VI), por serem ácidos “duros”, interagem preferencialmente com bases “duras”, ou seja, com o O²⁻ ou o OH⁻).

Contudo, o estudo da influência do Mo no comportamento das camadas passivas dos aços inoxidáveis não fica restrito aos aspectos de solubilidade, pH e estados de oxidação. Além disso, considerações sobre as características semicondutoras e de impedância dos filmes passivos também são necessárias.

1.10 Influência do Mo nas propriedades semicondutoras das camadas passivas

As análises de composição de superfície (ABREU et al., 2004) empregadas no estudo das camadas passivas dos aços inoxidáveis (e demais ligas Fe-Cr) apontam para uma constituição em dois níveis, um mais interno, próximo ao metal e mais rico em Cr(III), e outro externo, em contato com o eletrólito e mais rico em Fe(II), Fe(III). A composição química, a microestrutura e a condutividade elétrica das camadas passivas permitem classificá-las como materiais semicondutores. Portanto, os transportadores móveis de carga podem ser os elétrons da banda de condução ou os *gaps* (vacâncias) da banda de valência. Caso os elétrons sejam os transportadores majoritários de carga (presença de doadores positivos imobilizados na estrutura), o semicondutor será do tipo “n”. Se as vacâncias forem os transportadores majoritários de carga (função da imobilidade dos aceptores negativos), o semicondutor será do tipo “p”. A característica “p” ou “n” do semicondutor torna-o sensível à ação de campos elétricos externos, que provocarão deslocamentos dos portadores móveis de carga. Neste contexto, há um valor de potencial onde não há excedente de carga, ou seja, as concentrações

de portadores negativos e positivos são equivalentes (ponto de carga zero). Este valor é denominado *potencial de banda plana* (E_{fb}).

Como ainda não é possível medir diretamente a distribuição das cargas móveis no semicondutor, a capacidade diferencial da camada de carga espacial fornece dados que viabilizam a formulação de modelos matemáticos que visam explicar as propriedades deste tipo de material.

$$C_{CE} = \frac{dQ}{d\Delta\varphi} = \left(\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot e \cdot (N_d - N_a)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (\Delta\varphi)^{-\frac{1}{2}} \quad (22)$$

onde Q é o total de cargas, $\Delta\varphi$ é a diferença de potencial aplicada, ε é a permissividade elétrica relativa do meio, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, e é a carga fundamental, $N_d - N_a$ é a diferença entre os doadores e aceptores de elétrons.

Considerando que a camada passiva comporte-se como um duplo capacitor, no qual há as contribuições da dupla camada da Helmholtz (C_H) e da carga espacial (C_{CE}), a capacitância total do sistema será dada por:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{CE}} + \frac{1}{C_H} \quad (23)$$

Considerando que a capacitância do sistema será determinada pelo menor valor, a contribuição do termo C_H^{-1} será desprezível. Elevando a equação 23 ao quadrado e combinando-a com a equação 24, obtém-se:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot e \cdot (N_d - N_a)} \right) \cdot \Delta\varphi \quad (24)$$

A inclusão da área superficial da camada e a substituição do termo $\Delta\varphi$ pela relação entre os potenciais aplicado (E) e de banda plana, obtida através da concentração superficial de carga, resulta em uma função linear entre E e C^{-2} , também conhecida como função de *Mott-Schottky*:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot (N_d - N_a) \cdot A^2} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (25)$$

Como a função é linear, o valor do coeficiente angular fornecerá a concentração dos portadores móveis de carga (diferença entre as concentrações dos doadores e dos aceptores de elétrons, $N_d - N_a$) e o coeficiente linear, o potencial de banda plana (E_{fb}). A literatura (SILVA, 2005) associa o E_{fb} com a adsorção de íons do eletrólito na parte externa da camada passiva e com a estrutura mais ou menos organizada.

A análise de Mott-Schottky, realizada a partir dos dados de capacitância obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica em frequências intermediárias de 1,0 kHz, aplicada aos aços UNS S30400 e S31600 pode oferecer dados importantes sobre o comportamento semicondutor das camadas passivas e também do papel do Mo nestas.

1.11 Considerações sobre Impedância e análise por circuitos equivalentes

A impedância (Z) de um determinado elemento passivo de um circuito pode ser definida pela equação 26, na qual E corresponde ao potencial aplicado e I é a resposta em corrente:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (26)$$

Caso o potencial aplicado for de ordem senoidal, a resposta em corrente terá a mesma característica com uma defasagem ϕ (equações 27 e 28):

$$E(t) = E_0 \cdot \text{sen}(2\pi ft) \quad (27)$$

$$I(t) = I_0 \cdot \text{sen}(2\pi ft + \phi) \quad (28)$$

Portanto, a combinação das funções senoidais de E e I conferirá à função $Z(t)$ um caráter complexo, com uma componente real (Z_{re}) e outra imaginária (Z_{im}). A aplicação de uma perturbação senoidal ao potencial aplicado em uma dada frequência produz uma resposta em corrente. O tratamento matemático das funções $E(t)$ e $I(t)$ ao longo de uma faixa de pré-determinada de frequências propicia a obtenção de várias grandezas como impedância (módulo, componente real, componente imaginária), ângulo de fase, capacitância, admitância,

carga, etc. Por isso a técnica é denominada *espectroscopia de impedância eletroquímica* (EIE), de grande potencial analítico e de caráter não-destrutivo (WOLYNEC, 2003).

As medições relativas à EIE começam em altas frequências (usualmente 20 kHz), caracterizando os processos rápidos (constantes de tempo pequenas). À medida que as frequências vão diminuindo (até a ordem de mHz), o tempo maior de execução do ensaio proporciona a captação de processos mais lentos (constantes de tempo da ordem de minutos ou horas). Assim, as representações gráficas de Z_{im} vs. Z_{re} (conhecidas como diagramas de Nyquist), de $|Z|$ vs. $\log f$ (diagrama de Bode para módulo de impedância) e de ϕ vs. $\log f$ (diagrama de Bode para ângulo de fase) constituem-se excelente ferramentas analíticas ao evidenciar o número de constantes de tempo que regem o fenômeno eletroquímico em estudo, a presença ou não de processos controlados por difusão, o caráter capacitivo ou indutivo correspondente a cada constante de tempo, dentre outros.

A complexidade dos dados obtidos pela EIE muitas vezes demanda, além das representações de Bode e Nyquist, a proposição de circuitos elétricos equivalentes (CEE) cujas características de resistência, capacitância e/ou indutância produzam o melhor ajuste possível com os dados experimentais. Convém ressaltar que os CEE são *análogos* e não *modelos*, ou seja, vários CEE podem produzir ajustes equivalentes de dados e os elementos do CEE nem sempre corresponderão claramente a um processo físico-químico real (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Mesmo assim, há um grande número de trabalhos que correlacionam consistentemente os processos eletroquímicos associados à corrosão com alguns tipos de circuito, possibilitando correlações e interpretações com razoável consistência acadêmica (ABREU et al., 2004; BAUTISTA et al., 2009; BLANCO et al., 2006; FREIRE et al., 2010).

Um aspecto particularmente relevante nesta análise dos dados por analogia de circuito elétricos é o uso de elementos de fase constante (*constant phase element* – CPE) que, muito embora não se constituindo sempre em um elemento passivo real de circuitos elétricos, proporcionam um ajuste robusto nos dados experimentais. O caráter não-estacionário de alguns fenômenos eletroquímicos introduz uma distribuição temporal das constantes que regem a cinética do processo em estudo. Diferentes expressões têm sido propostas para descrever essa função, dentre as quais:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (29)$$

onde $Z(\omega)$ é a impedância em função da frequência angular, R_e é a resistência do eletrólito, j é a unidade imaginária, Q é a coeficiente do CPE característico da distribuição em estudo e α é o expoente cujo valor está associado ao caráter mais capacitivo ($\alpha = 1$), resistivo ($\alpha = 0$), indutivo ($\alpha = -1$) ou difusivo ($\alpha = 0,5$).

Portanto, os circuitos equivalentes podem ser desde os mais simples, com um resistor e um capacitor em série até os mais complexos com elementos dispostos hierarquicamente em série e/ou paralelo com CPE substituindo capacitores.

A grande diversidade de estados de oxidação, de ligantes e de graus de solubilidade de seus compostos tornam a investigação da influência do molibdênio na resistência dos aços inoxidáveis austeníticos à corrosão por pites em meios simuladores de poros de concreto (carbonatados e cloretados) bastante desafiadora do ponto de vista analítico. Por isso, a trajetória investigativa desta dissertação compôs-se por ensaios de circuito aberto (análise da evolução do potencial ao longo do tempo), de polarização potenciodinâmica (comportamento global do sistema metal-filme em certo domínio de potencial), de espectroscopia de impedância eletroquímica (determinação de impedância, capacitância, ângulos de fase, constantes de tempo, caráter capacitivo ou indutivo, etc.), de análise de Mott-Schottky (comportamento semicondutor das camadas passivas) e de tração em baixa taxa de deformação, coadjuvados por análises de imagens obtidas por microscopias óptica e de eletrônica de varredura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Corpos-de-prova

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos foram construídos a partir de barras redondas dos aços UNS S30400 e UNS S31600 (doravante designados como 304 e 316 por simplificação) com 6,35 mm de diâmetro com composição certificada pelos fabricantes (tabela 3). As barras redondas foram embutidas em anéis de poli(tetrafluoretileno) (PTFE) a fim de que apenas a face inferior fique exposta aos eletrólitos empregados nos ensaios, garantindo uma área de 0,317 cm².

Tabela 3 – Composição química dos aços (em % m/m¹)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	N
304	0,038	0,5	1,47	0,037	0,025	18,21	8,12	0,49	0,28	0,079
316	0,02	0,3	1,81	0,034	0,024	16,55	10,03	0,38	2,09	0,073

Antes de cada ensaio, a face inferior dos corpos-de-prova foi submetida a lixamento em papéis de granulações 220, 320, 400 e 600, nesta ordem. Ao término do lixamento, as superfícies lixadas foram desumidificadas com etanol anidro e jato de ar quente. As mesmas barras redondas foram empregadas para usinar os corpos-de-prova dos ensaios de tração em baixa taxa de deformação (BTD) em tamanho *sub-size*, segundo as prescrições da norma ASTM A 370-11 (ASTM, 2011).

As bases de fixação dos corpos-de-prova dos ensaios BTD receberam a aplicação de revestimento em poliuretano (PU), usado como *primer* em repintura automotiva, a fim de garantir que somente a seção intermediária ficasse exposta ao eletrólito. O PU foi o material escolhido em função de sua excelente aderência em superfícies metálicas e de sua boa elasticidade, característica necessária para que não surjam trincas ao longo do ensaio de tração. Foi aplicado o tempo de 4 horas para a cura da resina em PU prescrito pelo fabricante.

¹ A expressão m/m indica a proporcionalidade entre a massa do soluto e a massa da solução (aquosa ou sólida).

2.2 Eletrólito

As soluções empregadas nos ensaios eletroquímicos foram compostas por 3,5 % m/v de NaCl (0,6 mol/L), 0,025 mol/L de NaHCO₃ e 0,025 mol/L de Na₂CO₃, naturalmente aeradas. Esta composição objetiva simular as condições de aeração, alcalinidade e salinidade das soluções de poro de concreto em ambientes ricos em cloreto, como atmosferas de regiões litorâneas e águas resultantes da fusão de camadas de gelo provocada pelo uso de sal para degelo (MESQUITA et al., 2011). O sistema tamponante formado pelas quantidades equimolares dos íons HCO₃⁻ e CO₃²⁻ garante o pH igual a 10, valor encontrado nas soluções dos poros quando o processo de carbonatação já se faz presente.

A temperatura, em todos os ensaios eletroquímicos, foi de 25,0 ± 0,1 °C controlada por banho termostaticado.

2.3 Equipamento e sistema eletroquímico

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados por potenciostatos/galvanostatos *VersaStat 3* da fabricante norte-americana *Princeton Applied Research* (PAR), empregando sistema eletroquímico tradicional de três eletrodos, operando na configuração *single ended*. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi adotado como referência e fio espiralado de platina platinizada como contra-eletrodo.

2.4 Ensaios de potencial de circuito aberto e imersão

Os ensaios de potencial de circuito aberto foram realizados, primeiramente, ao longo de 24 horas com o fim de observar o comportamento do potencial eletroquímico do sistema metal-eletrólito nas condições experimentais adotadas. Depois da constatação experimental de que os ensaios de potencial dos aços 304 e 316 requerem tempos superiores a 24 h para estabilização (ADDARI et al., 2008), novos ensaios de potencial foram conduzidos por 1 hora para definição dos valores de potencial de corrosão.

Em paralelo, foram realizados ensaios de imersão de longa duração (150 dias) com o fim de medir a variação de massa ao longo do tempo. Pequenos corpos-de-prova com 6,35 mm de diâmetro e áreas expostas de 4,46 cm² (304) e 5,04 cm² (316), isentos de anéis de PTFE, foram colocados em pequenos suportes de vidro dentro de bécheres com a solução adotada em todos os ensaios. As medidas de massa foram efetuadas em balanças analíticas (precisão de 0,1 mg) no início do ensaio e a cada 30 dias.

2.5 Curvas de polarização potenciodinâmica e microscopia óptica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados após submissão dos corpos-de-prova a um tempo inicial de 1 hora para determinação do potencial de corrosão. As varreduras lineares crescentes de potencial foram realizadas a uma taxa de 1,0 mV.s⁻¹ a partir de 0,100 V abaixo do E_{corr} até + 0,600 V vs. ECS, valor no qual a evolução de oxigênio foi identificada experimentalmente. Estes ensaios possibilitam, além da confirmação dos valores de E_{corr} , a identificação da faixa de passividade e o potencial de pite (E_p), valor de potencial caracterizado pelo súbito aumento da densidade de corrente.

Ao término de cada ensaio, as superfícies metálicas foram examinadas em microscópio óptico com aumentos de 100x e 400x com o fim de analisar a distribuição e o tamanho dos pites formados na superfície metálica.

2.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram aplicados aos corpos-de-prova no potencial de corrosão (E_{corr}). As frequências adotadas variaram de 20 kHz até 1,0 mHz, com 5 pontos por década e perturbação senoidal de 10 mV eficaz. Foram analisados os parâmetros de impedâncias (módulo, real e imaginária) e ângulo de fase ϕ visando a análise dos diagramas de Bode e Nyquist e a determinação das resistências do eletrólito (R_e) e de polarização (R_p) e capacitância da camada dupla (C_{dl}).

2.7 Análise de Mott-Schottky

A técnica de EIE descrita no item anterior também foi empregada na análise de Mott-Schottky, que consiste na construção do gráfico do inverso do quadrado da capacitância (obtida pela EIE) pelo potencial. A frequência dos ensaios de EIE adotada foi de 1,0 kHz com perturbação senoidal de 8,0 mV, em valores de potencial entre - 0,200 e + 0,300 V vs. ECS (faixa de passividade dos aços), com intervalos de 50 mV.

Os parâmetros investigados foram a característica do comportamento semicondutor dos filmes passivos (tipo “p” ou “n”), o número de portadores de carga (N) e o potencial de banda plana (*flat band potencial* - E_{fb}).

2.8 Ensaios de tração em baixa taxa de deformação

Os corpos-de-prova descritos na seção 2.1 foram submetidos a ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD) em três condições distintas: expostos ao ar (ensaio somente mecânico), imersos no eletrólito no potencial de abandono (potencial de circuito aberto), potencial de corrosão e polarizados em + 0,200 V vs. ECS. Em todos os ensaios BTD a temperatura foi a mesma dos ensaios eletroquímicos ($25,0 \pm 0,1$ °C).

Todos os corpos-de-prova receberam uma pré-carga de 45,0 N para ajuste de todos os engates do equipamento. A taxa de deformação imposta foi de $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. O alongamento dos corpos-de-prova foi monitorado simultaneamente por dois extensômetros e a força foi mensurada por célula de carga acoplada ao equipamento. Os dados de alongamento e carga foram adquiridos a cada 10 minutos de ensaio.

Os ensaios eletroquímicos realizados concomitantemente aos de tração consistiram no monitoramento dos valores de potencial e de corrente ao longo do tempo. A taxa de aquisição de dados para ambos os ensaios foi de um ponto em cada 10 minutos para que houvesse concomitância com os ensaios de tração.

2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

As superfícies laterais e de fratura dos corpos-de-prova ensaiados em BTD foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento Hitachi TM 3000 com aumentos de 30x, 40x, 500x, 1000x e 2000x.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Potencial de circuito aberto e imersão

Os ensaios de potencial em circuito aberto para os dois aços inoxidáveis (Figura 1) revelam que os valores de potencial crescem de forma aproximadamente logarítmica ao longo de 24 horas, ou seja, com rápido crescimento no início dos ensaios e gradual redução da velocidade de aumento. Os valores de circuito aberto tendem assintoticamente ao potencial de corrosão (E_{corr}) a partir de 10 horas de ensaio sem que haja de fato estabilização dos valores mesmo em tempos de exposição superiores a 24 horas. Além desta observação, os resultados de ADDARI et al. (2008) e de SÁNCHEZ et al. (2007) são semelhantes, mostrando ser um fato já reconhecido.

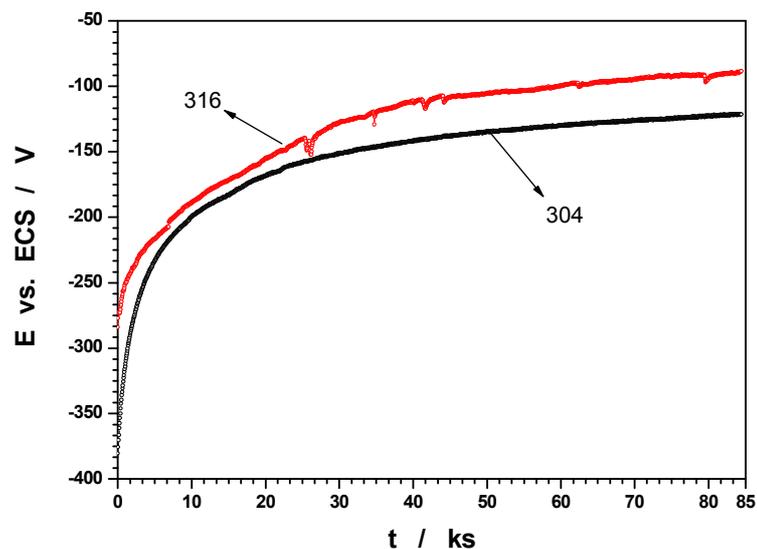


Figura 1 – Potencial vs. tempo em circuito aberto de longa duração.

Medições realizadas em campo indicam que o potencial de abandono das armaduras de aços-inoxidáveis em concreto chegam a valores próximos de 0,0 V vs. ECS depois de alguns anos (GARCIA-ALONSO et al., 2007) quando a porosidade da microestrutura do concreto garante disponibilidade contínua de oxigênio. Este crescimento assintótico do

potencial também é relatado para aços inoxidáveis e para o ferro em soluções alcalinas isentas de cloreto e em extratos aquosos de concreto (ABREU et al., 2006).

A fim de otimizar o tempo de realização de toda a parte experimental desta dissertação, o tempo inicial para determinação do potencial de corrosão (E_{corr}) foi arbitrado em 1 hora (Figura 2) e adotado para todos os ensaios eletroquímicos. Este procedimento, embora não seja de completa estabilização dos potenciais, é amplamente utilizado nos estudos de corrosão do aço inoxidável, por questão de praticidade.

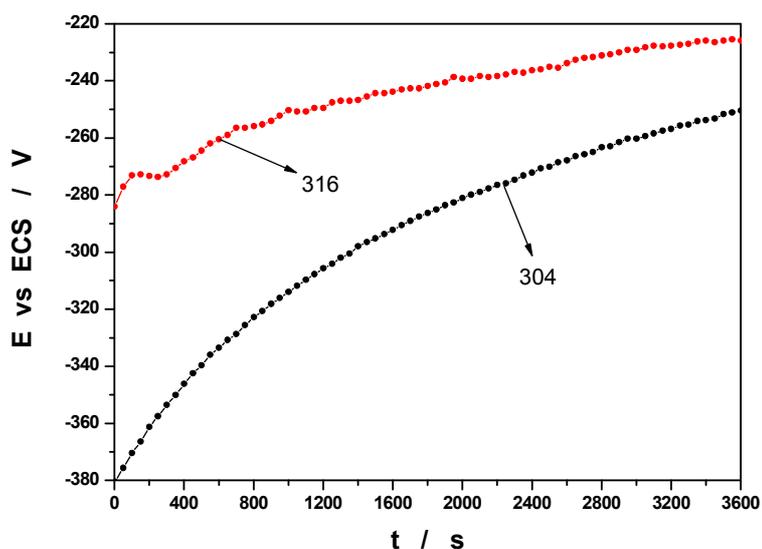


Figura 2 – Potencial vs. tempo em circuito aberto por 1 hora.

O aço 316 apresentou valores de potencial de circuito aberto sempre mais elevados que os do 304, indicando que a presença do molibdênio na composição do filme passivo torna-o mais nobre (Tabela 4) neste meio básico. Alguns pesquisadores, como por exemplo Ilievbare et al. (2001), postulam que a formação de óxidos insolúveis de molibdênio (MoO_2 e MoO_3) em meio alcalino reduziriam as imperfeições da camada passiva, fato que é consistente com os valores maiores de potencial de circuito aberto. Addari et al. (2008) sugerem, a partir de análises de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) em diferentes ligas, que o molibdênio estaria presente na composição da liga na forma de oxihidróxido, sem, no entanto, estabelecer em qual estado de oxidação. Os mesmos autores também demonstram que o teor de Mo da interface metal-camada praticamente triplica, causado pela oxidação sequencial dos teores de ferro, cromo e níquel.

Tabela 4 – Valores médios de E_{corr} adotados para tempo de passivação de 1 hora

Aço	304	316
	E vs. ECS / V	
E_{corr}	-250	-226

Ensaio de imersão foram realizados para complementar a análise dos valores de potencial de circuito aberto. Os corpos-de-prova dos aços 304 e 316 (Tabela 5) foram preparados a partir das mesmas barras redondas de composição certificada usadas na produção dos eletrodos de trabalho dos ensaios eletroquímicos.

Tabela 5 – Massas dos corpos-de-prova obtidas ao longo dos ensaios de imersão

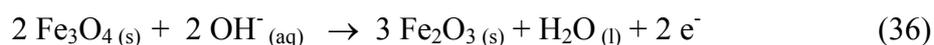
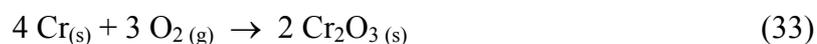
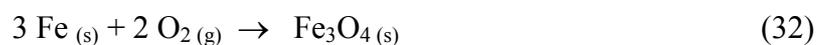
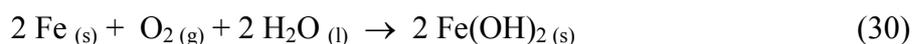
Aço	304	316
Tempo / dias	Massa / g	
0	4,6726	5,4426
30	4,6726	5,4426
60	4,6725	5,4425
90	4,6723	5,4424
120	4,6720	5,4422
150	4,6718	5,4419

Portanto, as variações totais de massa foram de 0,8 mg para o 304 e de 0,7 mg para o 316 ao longo de 150 dias, o que corresponde a taxas de corrosão de 0,4 e 0,3 $\text{mg cm}^2 \text{ano}^{-1}$, respectivamente. Convertendo-as para parâmetro de variação anual de espessura, obtém-se taxas de $5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m.ano}^{-1}$ para o 304 e $3,7 \cdot 10^{-2} \mu\text{m.ano}^{-1}$ para o 316. Taxas de corrosão inferiores a $100 \mu\text{m.ano}^{-1}$ são consideradas satisfatórias para os aços inoxidáveis. Entretanto, estas taxas referem-se à corrosão uniforme e o maior problema relacionado aos metais passivos é de natureza localizada, que não é detectado por estas medidas simples de perda de massa, fazendo necessário o uso de técnicas que propiciem esta ocorrência.

As taxas de corrosão obtidas, ainda que baixas, indicam que há um processo contínuo de oxidação dos aços austeníticos no meio adotado neste trabalho, fato que concorda com o

caráter progressivo da formação dos filmes passivos daqueles materiais em concreto, conforme amplamente relatado em literatura.

O mecanismo proposto por Addari et al. (2008) para modelar a formação e o envelhecimento das camadas passivas dos aços austeníticos em meios alcalinos consiste fundamentalmente em três etapas. Na primeira (reações 30, 31 e 32), o ferro oxida-se, formando oxihidróxido e óxido em proporções aproximadamente iguais de Fe(II) e Fe(III). Na segunda, o teor de ferro no filme passivo diminui em virtude da oxidação do cromo a Cr(III) na forma de óxido e oxihidróxido (reações 33 e 34). Como decorrência das duas primeiras etapas, a interface metálica fica enriquecido com teor de níquel, fato que aumenta a resistência à corrosão por pites e facilita a repassivação. A terceira etapa é caracterizada pela oxidação do níquel, com a formação do hidróxido que apresenta baixíssima solubilidade em meio alcalino (reação 35). Com a exposição contínua da camada passiva ao oxigênio atmosférico, o teor de Fe(II) vai progressivamente sendo oxidado a Fe(III) (reação 36).



Abreu et al. (2004) e Freire et al. (2010) também demonstraram o caráter duplo da camada passiva de aços inoxidáveis em meio alcalino, com predominância do Cr(III) na região interna e do Fe(II) e Fe(III) na externa. O teor de Cr(III) mostra-se maior em camadas passivas formadas em soluções simuladoras de poros de concreto do que formadas em contato com o ar, diminuindo seu valor quando as soluções simuladoras são submetidas à carbonatação (BAUTISTA et al., 2009). A presença do Ni(II) foi detectada na composição da camada em menor proporção.

Neste processo, o molibdênio, ao sofrer oxidação, pode formar óxidos, oxihidróxidos ou espécies iônicas. É importante ressaltar que embora o molibdênio esteja presente no aço 316 em teores da ordem de 2,0% m/m, ele reduz a dissolução anódica, e eleva a resistência a pites em meios cloretados, tornando bastante relevante quando ocorre corrosão localizada. Os

óxidos e oxihidróxidos dos estados mais elevados de oxidação são insolúveis, podendo contribuir para a constituição da camada passiva (ALVES et al., 2005), notadamente na região mais próxima à interface metálica. Os íons molibdato, em virtude da semelhança de raio iônico com o cloreto, preencheriam eventuais vacâncias aniônicas da região mais externa da camada passiva, dificultando, portanto, a entrada dos íons cloreto (ABREU et al., 2004). Entretanto, a presença do Mo não é detectada por técnicas de análise de superfícies em alguns trabalhos (ABREU et al., 2004; FREIRE et al., 2010), sugerindo que o papel do Mo seria indireto, ou seja, favoreceria outras espécies, notadamente o cromo predominante na região mais interna da camada passiva.

Seja a participação direta ou indireta do Mo, a camada passiva do aço 316 (2% Mo) apresentaria menos imperfeições que a do 304, o que justifica seus maiores valores de potencial de circuito aberto e, portanto, caracterizando um efeito positivo do Mo na resistência à nucleação de pites e a tendência à repassivação de pites metaestáveis. Ambos resultados coadunam-se perfeitamente com o que é relatado em literatura para os aços inoxidáveis nos mais diversos eletrólitos.

3.2 Curvas de polarização e microscopia óptica

Os ensaios de polarização anódica (Figura 3) mostram grande similaridade de comportamento de ambos os materiais. A faixa de passividade de ambos os materiais é bem ampla, abrangendo o intervalo de potenciais do E_{corr} até cerca de + 0,300 V vs. ECS. A tabela 3.4 relaciona os valores obtidos de potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de pite (E_p).

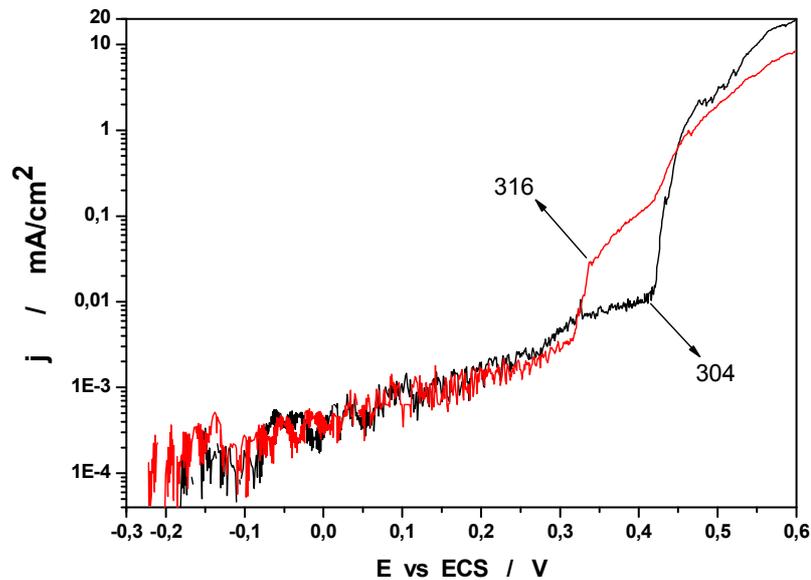


Figura 3 – Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços 304 e 316 (taxa de varredura a 1,0 mV/s)

As curvas indicam que o potencial de pite do aço 316 é quase 0,100 V mais baixo do que o do 304 e que a densidade de corrente deste torna-se maior quando o potencial ultrapassa o valor de + 0,450 V vs. ECS. A partir de + 0,500 V vs. ECS, verifica-se a evolução de oxigênio. Addari et al. (2008) também registraram súbita elevação de densidade de corrente após + 0,300 V vs. ECS em aços inoxidáveis (304 e o duplex DIN 1.4462) em várias soluções alcalinas simuladoras dos poros de concreto. Os autores sustentam que a elevação de densidade de corrente deve-se à dissolução transpassiva do cromo e que os valores de potencial correspondentes são elevados quando há presença de cloretos nas soluções.

Tabela 6 – Valores médios de potenciais obtidos a partir das curvas de polarização

Potenciais	304	316
	E vs. ECS / V	
E_{corr}	- 0,250	- 0,226
E_p	+ 0,431	+ 0,396

Os valores mais nobres de E_{corr} apresentados pelo aço 316 indicam uma influência positiva do molibdênio na formação e recuperação da camada passiva dos aços estudados no meio alcalino simulador de poros de concreto conforme discutido na seção 3.1 deste capítulo.

Os trabalhos que investigam o papel do molibdênio na resistência dos aços austeníticos à corrosão localizada abordam o fenômeno em três fases: nucleação dos pites (quebra localizada do filme passivo pela ação de íons como o Cl^-), propagação metaestável (caracterizada pela repassivação espontânea dos pites quando estes ainda estão bem pequenos) e propagação estável. As pequenas flutuações de corrente observadas na região passiva podem indicar a ação de eventos metaestáveis (BASTIDAS et al., 2002). Qvarfort (1998) discute o efeito positivo que o Mo apresenta na transição dos pites metaestáveis para os estáveis através do menor número de transientes de corrente, postulando a ação de compostos insolúveis de Mo(V) e Mo(VI), os estados mais estáveis em faixas elevadas de potencial, no fundo dos pites, o que contribuiria para sua repassivação. Uma evidência experimental que reforça este argumento é a depleção de molibdênio na composição da liga no fundo dos pites detectada pelo autor. Outro aspecto relevante deste trabalho é que o efeito do Mo na corrosão por pites parece concentrar-se nos estágios iniciais do processo, o que também é discutido por Mesquita et al. (2011) com resultados de ARN (Amperimetria de Resistência Nula), cujos transientes de corrente, que correspondem a pites metaestáveis, mostraram que o efeito positivo da adição de Mo está relacionado com a nucleação e propagação detectadas pelo lento aumento da densidade de corrente.

O exame das superfícies dos corpos-de-prova dos aços 304 e 316 por microscopia óptica evidenciam claramente a influência do molibdênio na resistência à corrosão por pites destes materiais. O aço 304 (Figura 4) apresentou pites maiores e em maior quantidade que o 316.

A menor quantidade de pites observada na superfície do aço 316 está coerente com o efeito positivo do Mo na resistência à nucleação de pites descrito em literatura. O menor tamanho dos pites estáveis pode também ser explicado pela influência do molibdênio no mecanismo de repassivação.

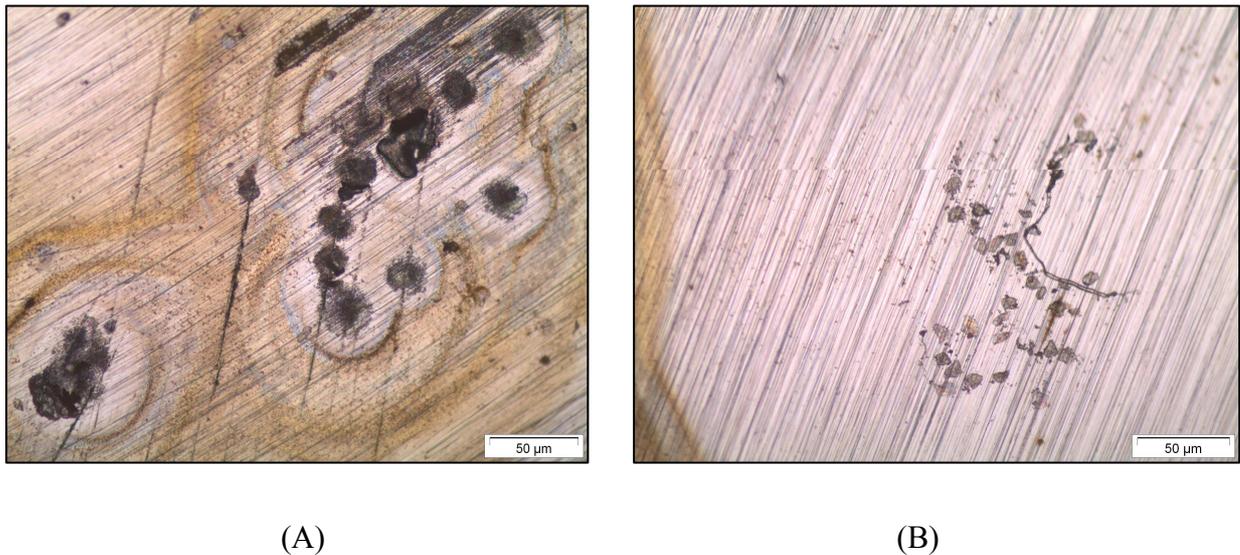


Figura 4 – Imagens de microscopia óptica evidenciando diferentes regiões de corpos-de-prova dos aço 304 (A) e 316 (B) após ensaios de polarização potenciodinâmica

O diagrama E x pH do molibdênio (POURBAIX, 1974) evidencia que este elemento atinge estados maiores de oxidação nas condições físico-químicas das soluções oclusas dos pites formados em meio ácido ou neutro. Desta forma, o Mo(IV) e o Mo(VI) formariam compostos insolúveis diversos como FeMoO_4 , MoO_2 ou MoO_3 que seriam potenciais responsáveis pela reconstituição dos filmes passivos nos pites.

O efeito negativo do Mo nos valores de potencial de pite, isto é, valores mais nobres para o aço 304 que o 316, seria esperado quando há diferenças na quantidade de inclusões de MnS na estrutura dos aços, notadamente no caso do 316 (STEWART, 1992). Entretanto, os baixos teores de enxofre dos aços usados neste trabalho não permitem atribuir esta ocorrência a este fenômeno. O comportamento mais nobre do 304 em relação ao 316 em meio alcalino é inverso ao que se verifica nos mesmos materiais em meios neutros e ácidos e também contrário ao que se observa nos aços ferríticos e duplex submetidos a soluções em qualquer faixa de acidez ou alcalinidade (MESQUITA et al., 2011). Neste mesmo trabalho, os autores demonstram que há uma dependência monotônica do potencial de pite com o pH. Em meios bem ácidos (pH = 0,6), o 304 não exibe passividade alguma, ao contrário do 316. À medida que o pH vai aumentando, a diferença entre os valores de E_p dos aços vai diminuindo linearmente até que se verifique a inversão. Em pH = 12, o potencial de pite do 304 mostrou-se superior ao 316 em cerca de 160 mV.

Tabela 7 – Comparação entre os valores de E_p obtidos em pH alcalinos

Parâmetro	Dissertação	Mesquita et al. (2011)
pH das soluções	10	12
E_p 304 (E vs. ECS / V)	+ 0,431	+ 0,620
E_p 316 (E vs. ECS / V)	+ 0,396	+ 0,460
ΔE_p	+ 0,035	+ 0,120

A comparação entre os valores de E_p obtidos nesta dissertação e por Mesquita et al. (2011) evidencia o aumento dos valores de potencial de pite e da diferença entre estes valores causados pelo aumento do pH, o que corrobora a relação entre E_p e pH apresentada por aqueles autores. Bojinov et al. (2001) demonstram que o Mo tem um efeito positivo na dissolução do Fe na região passiva e do Cr na transpassiva em meio ácido em ligas de Fe-Cr pela ação catalisadora dos íons molibdato. Ressalvando a diferença entre as faixas de acidez dos estudos, o aumento da dissolução transpassiva do Cr provocada pelo Mo concorda com os valores menores de potencial de pite observados no aço 316.

Em suma, as curvas de polarização potenciodinâmica sugerem que a presença do Mo aumenta a resistência das camadas passivas à nucleação de pites metaestáveis, o que justifica os pites de menores dimensões e em menor quantidade na superfície do aço 316. Entretanto, o Mo apresentou efeito negativo nos valores de potencial de pite, ou seja, a súbita elevação da densidade de corrente que caracteriza o crescimento estável dos pites ocorreu em valores menores de potencial para o aço 316. Este comportamento anômalo do Mo em aços austeníticos submetidos a soluções cloretadas alcalinas, identificado recentemente na literatura (MESQUITA et al., 2011) e que tem grande importância no emprego daqueles materiais como armaduras em concreto, foi investigado pelas técnicas analíticas que se seguem.

3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de corrosão

Os diagramas de impedância realizados no potencial de corrosão são mostrados na Figura 5 para a faixa de frequência de 20 kHz a 1,0 mHz. Para explicitar a dependência das

componentes com a frequência do sinal de perturbação, são apresentados os mesmos resultados na representação de Bode, conforme mostra a Figura 6 para o ângulo de fase e o módulo da impedância.

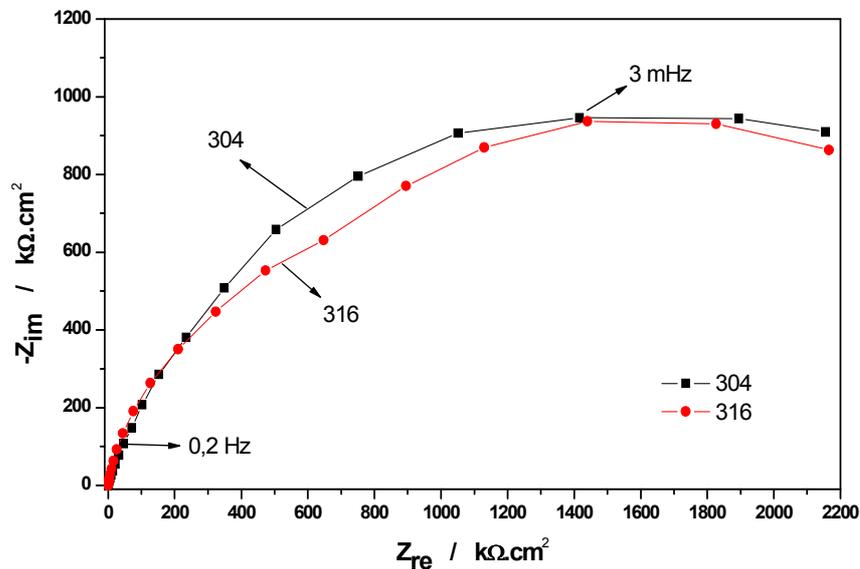


Figura 5 – Representação Nyquist de diagramas de impedância dos aços 304 e 316 no E_{corr}

O módulo da impedância em altas frequências é determinado predominantemente pela resistência elétrica do eletrólito (R_e), uma vez que a contribuição dos demais processos eletroquímicos passa a ser relevante somente em frequências mais baixas que dezenas de kHz. Por isso, as funções relativas aos aços 304 e 316 convergem nas altas frequências. Em baixíssimas frequências há uma variação devida à não-estacionaridade da superfície, que evolui com o tempo devido ao envelhecimento do filme. De fato, de acordo com os resultados do potencial de corrosão (Figura 1) e também com os ensaios realizados por Sánchez et al. (2007), o filme varia suas propriedades em função do tempo de exposição, à semelhança do que foi observado para o valor do potencial de abandono. Este comportamento é mais notado nas baixas frequências, pois o tempo de realização do ensaio em cada ponto é inversamente proporcional à frequência, mantidos constantes os demais parâmetros. Assim, durante realização da medida em baixíssima frequência, há a concomitante modificação do filme, ocasionando certo espalhamento dos dados. Além disso, o diagrama de Nyquist (Figura 5) parece ser um arco puramente capacitivo para ambos os aços, o que sugeriria a existência de somente uma constante de tempo regendo o processo. Entretanto, os arcos não se fecham, pois a frequência onde estaria a resistência de polarização

(limite da impedância quando a frequência tende a zero) não é atingida até 1,0 mHz. Quando o módulo dos diagramas de impedância é analisado na representação de Bode (Figura 6), constata-se a falta de um platô nas baixas frequências, indicando a não-estacionaridade da camada passiva ou mesmo que a frequência mínima de medida não foi baixa o suficiente para atingir o estado estacionário. Porém, pela dependência do potencial de circuito aberto com o tempo da ordem de 1-2 horas, indica que provavelmente não se atingiu um estado plenamente estacionário. Mesmo assim, pode-se comparar o comportamento das camadas passivas dos aços, com o 316 exibindo valores de impedância um pouco menores, o que sugere maior área exposta do material em relação ao 304.

A representação de Bode para ângulo de fase (Figura 7), entre 10 Hz e 10 mHz parece indicar a existência de duas constantes de tempo que se acoplam para o aço 304, produzindo um sistema mais complexo, e por isso de difícil separação, mesmo com a técnica transiente de espectroscopia de impedância. Já o aço 316, por sua vez, não apresenta claramente esta tendência, mas parece ter um ângulo relativamente constante por cerca de três décadas de frequência, o que pode sugerir que haveria processos cujas constantes de tempo seriam muito próximas ou mesmo com uma distribuição contínua.

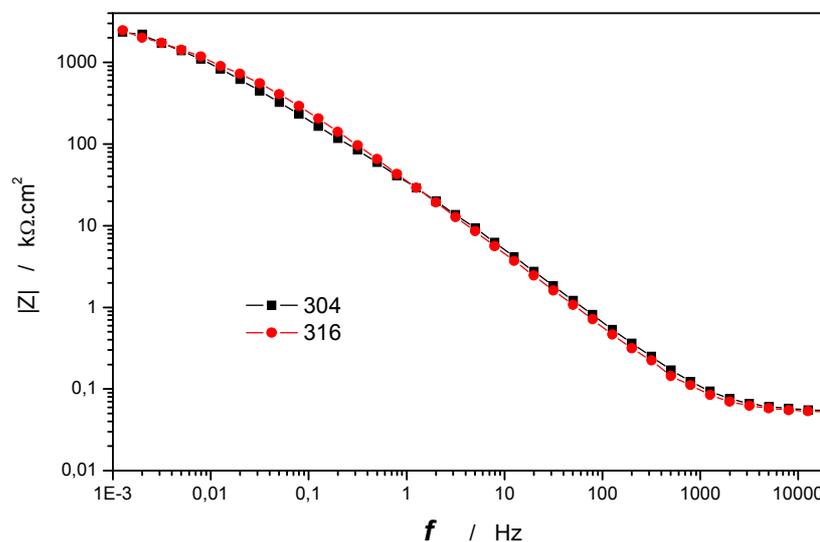


Figura 6 – Representação de Bode para módulo da impedância dos aços 304 e 316

A interpretação dos dados obtidos por EIE requer, frequentemente, que se busque um circuito equivalente elétrico (CEE) que apresente o melhor ajuste possível dos valores obtidos experimentalmente. É importante ressaltar que o CEE não é um *modelo* de mecanismo eletroquímico real, mas sim uma *analogia* a um sistema elétrico que comportaria igualmente

em termos da função de transferência, isto é, a impedância, em todo o espectro de frequências considerado. Assim, pode haver mais de um CEE que ajusta bem aos dados (ORAZEM; TRIBOLLET, 2010), sem que nenhum deles seja fisicamente o que ocorre naquela interface.

Quando o sistema formado por metal-filme apresenta uma região plana do ângulo de fase, o CEE só pode ser obtido quando são utilizados os elementos de fase constante (*constant phase elements, CPE*). Conforme discutido na Revisão Bibliográfica (seção 1.11), neste circuito teórico, resistores e capacitores são representados como tendo valores de α de 0 e 1, respectivamente. Em valores fracionários de alfa, não há um equivalente elétrico real, por isso, os dados obtidos com os CPE, apesar de robusto no aspecto de ajuste dos diagramas, nem sempre têm um significado físico claro. Ainda assim, são usados amiúde na tentativa de interpretação dos diagramas de impedância eletroquímica.

A pequena diferença entre os espectros dos módulos dos dois diagramas não permite fazer uma distinção muito nítida, conforme mostra a figura 6. Por outro lado, é importante ressaltar que os potenciais de corrosão de ambos os aços são ligeiramente diferentes, sendo o do 316 superior ao do 304, de modo que é razoável supor que haja diferenças nas propriedades das interfaces.

Como exemplo da utilidade de se usar CEE pode-se citar Abreu et al. (2004) que estudaram o 316 em meio alcalino. Os autores afirmam, a partir de circuitos equivalentes de CPE, que os processos em alta frequência estão relacionados à interface metal-filme, enquanto que os processos de médias e baixas frequência estão relacionados às reações de oxidação e redução. Blanco et al. (2006) estudaram aços austeníticos (304 e 316) e duplex em soluções de Ca(OH)_2 cloretadas cujos valores de pH foram ajustados com fluxo de CO_2 . Os diagramas de Bode e de Nyquist do 316 são muito semelhantes aos obtidos nesta dissertação. Os autores também ajustaram os dados com circuitos equivalentes de CPE, afirmando que as baixas frequências estão associadas a processos de transferência de cargas, tais como a resistência de polarização; as médias, às reações de oxidação e redução e as altas à resistência ôhmica da própria solução. Os autores focaram a atenção nas frequências baixas por conta da influência do cloreto na transferência de carga e não se detiveram no efeito do Mo.

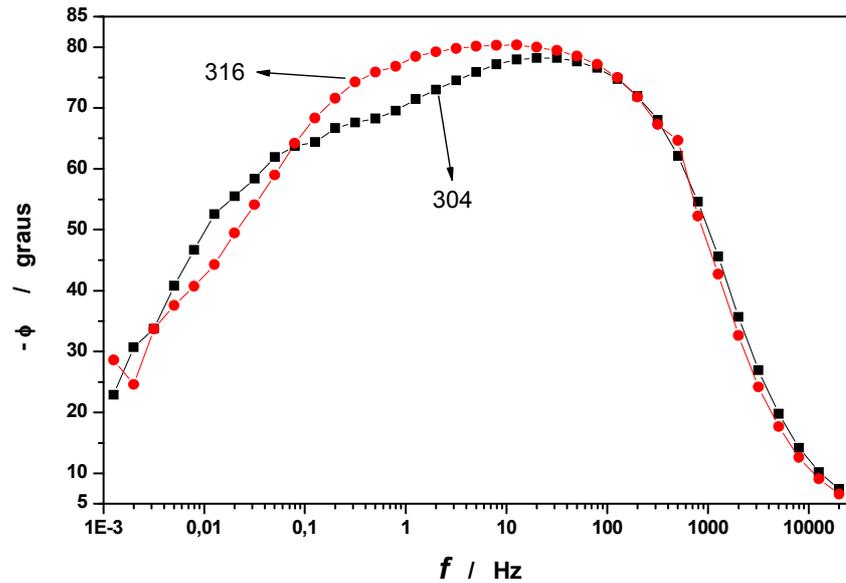


Figura 7 – Representação de Bode para ângulo de fase para os aços 304 e 316

Curiosamente, no artigo de Pólo et al. (2002), a transferência de carga é associada às altas frequências, enquanto que as médias ficam por conta do equilíbrio entre adsorção e dessorção e as baixas responderiam pela difusão dos produtos de corrosão nos pites. Observe-se que este trabalho foi realizado em soluções cloretadas de pH neutro.

Nesta dissertação, três CEE foram utilizadas e suas representações de Nyquist e Bode foram comparadas com os dados obtidos experimentalmente. O primeiro CEE (Figura 8) consiste em um resistor em paralelo a um CPE, ambos em série com a resistência relativa ao eletrólito. A resistência de eletrólito é a resistência entre o eletrodo de referência e a superfície de trabalho. Os dados obtidos na simulação foram obtidos no programa Zview[®] e estão relacionados na Tabela 3.6. As figuras 9 a 12 mostram os diagramas de impedância experimentais e os simulados para ambos os aços.

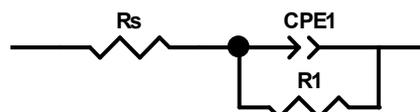


Figura 8 – CEE com um CPE

Tabela 8 – Dados obtidos da simulação do CEE com 1 CPE para o aço 304

Elemento	Valor	Erro absoluto	Erro percentual
$R_e / \Omega \text{ cm}^2$	4,91	0,200	4,07
$Q / \text{F cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$	$7,04 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$	2,20
α	0,83	0,00470	0,560
$R_1 / \text{k}\Omega$	241	11,8	4,84

Tabela 9 – Dados obtidos da simulação do CEE com 1 CPE para o aço 316

Elemento	Valor	Erro absoluto	Erro percentual
$R_e / \Omega \text{ cm}^2$	4,95	0,18	3,67
$Q / \text{F cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$	$6,25 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$	2,18
α	0,872	0,00466	0,534
$R_1 / \text{k}\Omega$	21,4	8,74	4,08

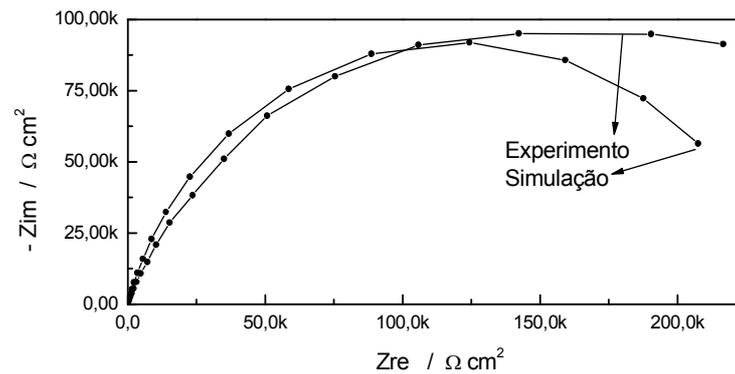


Figura 9 – Diagramas Nyquist do aço 304 (simulação com um CPE)

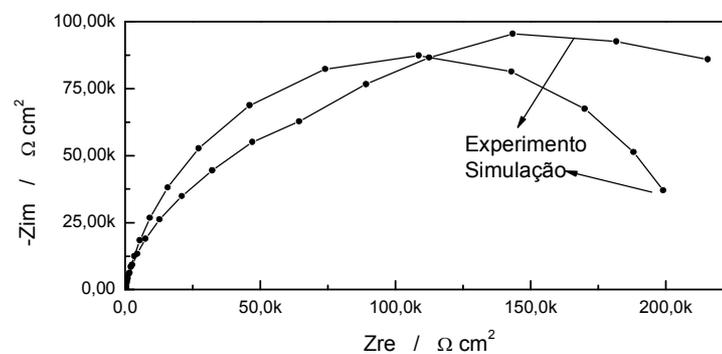


Figura 10 – Diagrama Nyquist do aço 316 (simulado com um CPE)

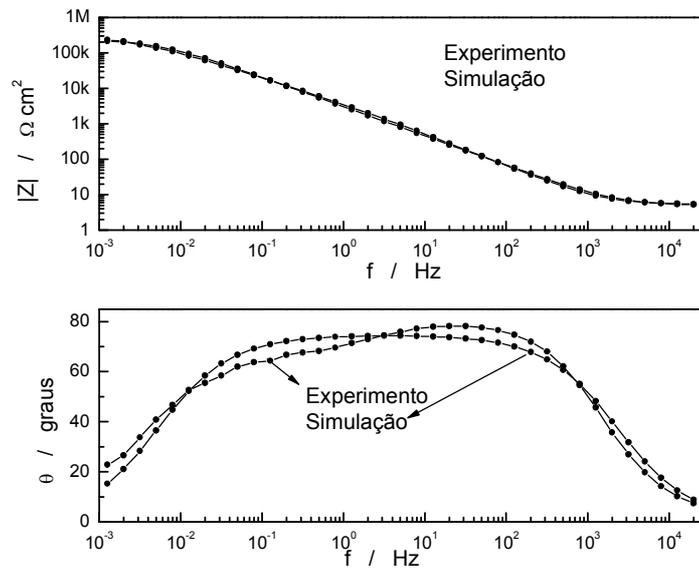


Figura 11 – Diagrama de Bode do aço 304 (simulado com um CPE)

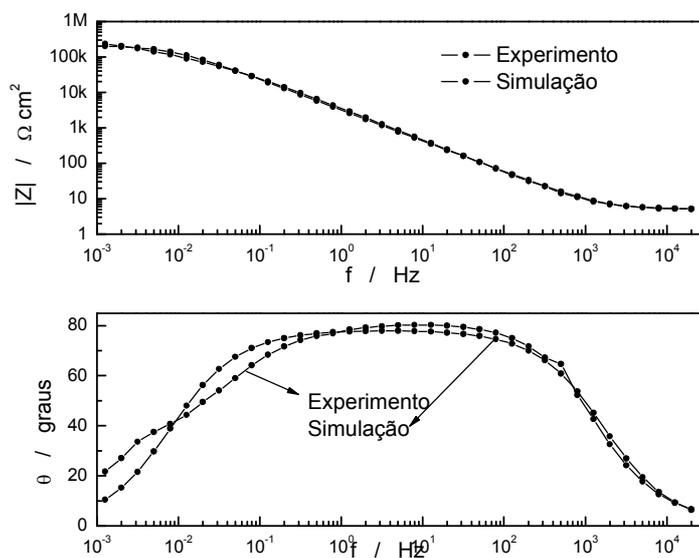


Figura 12 – Diagrama de Bode do aço 316 (simulado para um CPE)

O segundo CEE (Figura 13) apresenta dois sistemas resistor-CPE em série entre si e ainda com a resistência do eletrólito, obtendo ajustes um pouco melhores em relação ao primeiro CEE (Tabelas 10 e 11, Figuras 14 a 17).

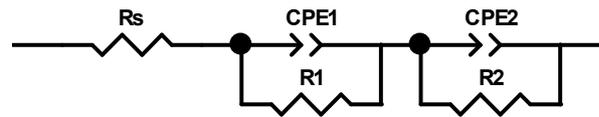


Figura 13 – CEE com dois CPE em série

Tabela 10 – Dados obtidos da simulação do CEE com dois CPE em série para o aço 304

Elemento	Valor	Erro absoluto	Erro percentual
$R_e / \Omega \text{ cm}^2$	5,25	0,088	1,7
$Q_{\text{CPE1}} / \text{F cm}^{-2} \text{s}^\alpha$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	7,87
α_1	0,91	0,039	4,3
$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	5720	1573	27,49
$Q_{\text{CPE2}} / \text{F cm}^{-2} \text{s}^\alpha$	$9,41 \cdot 10^{-5}$	$5,85 \cdot 10^{-6}$	6,22
α_2	0,86	0,017	1,9
$R_2 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	249	8,01	3,22

Tabela 11 - Dados obtidos da simulação do CEE com dois CPE em série para o aço 316

Elemento	Valor	Erro	Erro(%)
$R_e / \Omega \text{ cm}^2$	5,15	0,0446	0,866
$Q_{\text{CPE1}} / \text{F cm}^{-2} \text{s}^\alpha$	$7,89 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	13,7
α_1	0,90	0,020	2,3
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	53,7	11,9	22,3
$Q_{\text{CPE2}} / \text{F cm}^{-2} \text{s}^\alpha$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$5,39 \cdot 10^{-5}$	29,9
α_2	0,90	0,049	5,5
$R_2 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	213	20,2	9,51

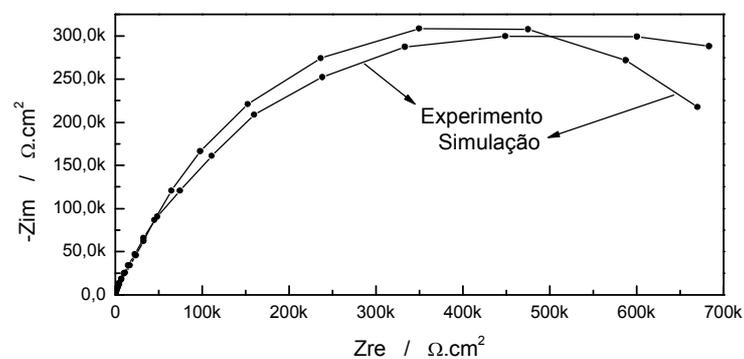


Figura 14 – Diagrama de Nyquist do aço 304 (simulado para dois CPE em série)

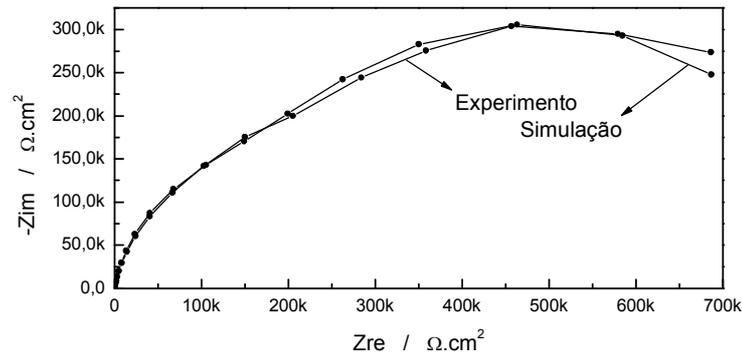


Figura 15 – Digrama de Nyquist do aço 316 (simulado para dois CPE em série)

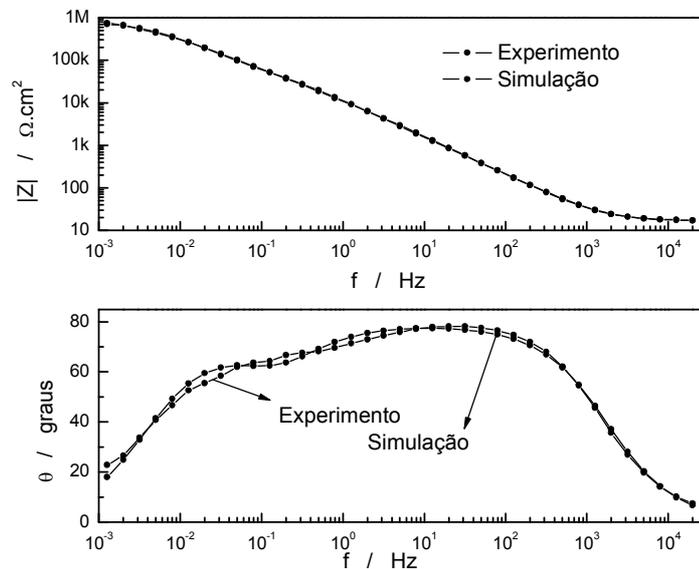


Figura 16 – Diagrama de Bode do aço 304 (simulado para dois CPE em série)

O terceiro CEE (Figura 18) simulado no programa Zview[®] também apresenta dois sistemas resistor-CPE, mas dispostos em paralelo. Os resultados (Tabelas 12 e 13) mostram que o circuito que melhor se ajusta aos dados experimentais é o CEE com dois CPE em paralelo, confirmando relatos em literatura (SÁNCHEZ et al., 2007). O circuito sugere a presença de duas constantes de tempo (Figuras 19, 20 e 21), relativas aos sistemas resistor-CPE, o que se coaduna com as representações de Bode para ângulo de fase, e que o Mo, portanto, parece interferir em uma destas constantes. Circuitos como estes são associados a superfícies metálicas recobertas por camadas passivas cujos defeitos estruturais conferem alguma porosidade (ORAZEM; TRIBOLLET, 2010). A resistência 1 e o CPE 1 estariam

relacionados à condutividade e à capacitância, respectivamente, região interna da camada passiva sob ação da difusão dos íons provenientes do eletrólito e da dissolução anódica dos metais. Já a resistência 2 e o CPE 2 seriam elementos faradaicos, ou seja, estariam associados aos processos de oxidação e redução com transporte de massa (dissolução anódica dos aços). Os elementos R e C estão relacionados à resistência e à capacitância da região exterior da camada passiva, respectivamente. As diferentes naturezas dos processos eletroquímicos descritos explicaria a existência de duas constantes de tempo verificadas experimentalmente.

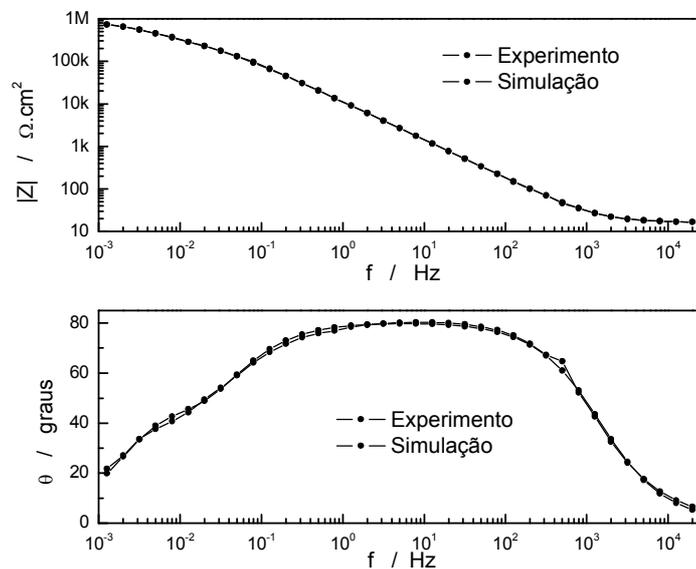


Figura 17 – Diagrama de Bode do aço 316 (simulado para dois CPE em série)

Comparando os dados simulados obtidos pelos CEE, observa-se que o Mo influi nos valores de resistência, constante de tempo e expoente alfa (Tabela 3.6).

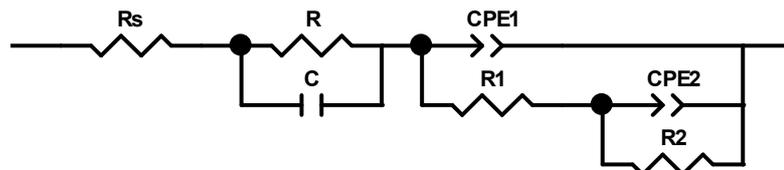


Figura 18 – CEE com dois CPE em paralelo.

Tabela 12 – Dados obtidos da simulação do CEE com dois CPE em paralelo para o aço 304

Elemento	Valor	Erro absoluto	Erro percentual
$R_e / \Omega \text{ cm}^2$	5,36	0,0347	0,647
$C / \text{F cm}^{-2}$	$2,52 \cdot 10^{-4}$	$5,64 \cdot 10^{-5}$	22,4
R / Ω	315	108	34,3
$Q_{\text{CPE1}} / \text{F cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$	$5,81 \cdot 10^{-5}$	$2,71 \cdot 10^{-6}$	4,67
α_1	0,88	0,0038	0,43
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	28,4	8,21	29,0
$Q_{\text{CPE2}} / \text{F cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	6,86
α_2	0,67	0,019	2,87
$R_2 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	266	13,2	4,98

Tabela 13 – Dados obtidos da simulação do CEE com dois CPE em paralelo para o aço 316

Elemento	Valor	Erro	Erro (%)
$R_e / \Omega \text{ cm}^2$	5,18	0,0355	0,688
$C / \text{F cm}^{-2}$	$7,20 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	31,0
$R / \Omega \text{ cm}^2$	463	278	60,1
$Q_{\text{CPE1}} / \text{F cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$	$5,67 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-6}$	2,19
α_1	0,90	0,0020	0,22
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	103	7,47	7,28
$Q_{\text{CPE2}} / \text{F cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$2,68 \cdot 10^{-5}$	23,8
α_2	0,78	0,048	6,2
$R_2 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	186	16,1	8,64

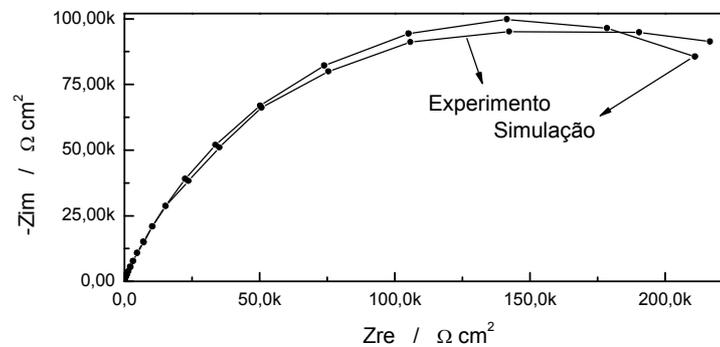


Figura 19 – Diagrama de Nyquist do aço 304 (simulado para CPE em paralelo)

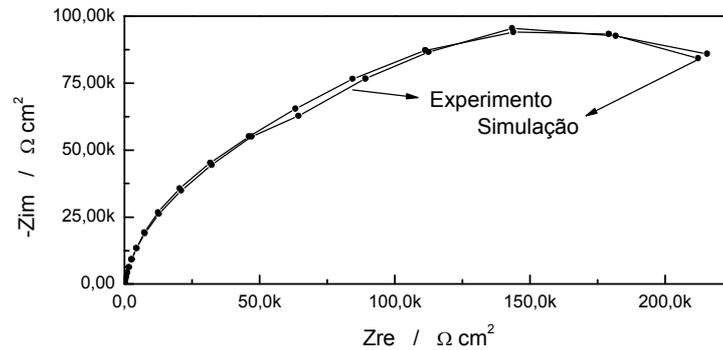


Figura 20 – Diagrama de Nyquist do aço 316 (simulado com dois CPE em paralelo)

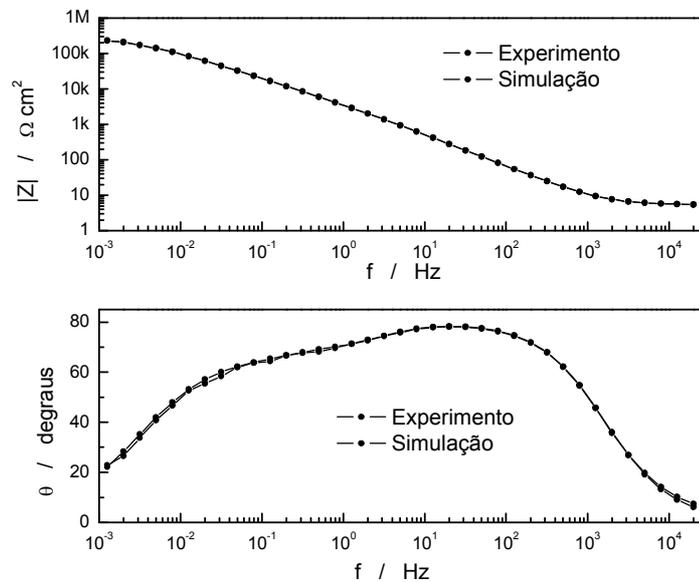


Figura 21 – Diagrama de Bode do aço 304 (simulado com dois CPE em paralelo)

Os dados referentes a R e C são maiores para o 316, o que sugere maior caráter dielétrico para a região mais externa da camada. De acordo com Bojinov et al. (2001), o Mo aumenta a dissolução do Fe através da camada passiva, o que aumentaria a concentração de íons Fe na região mais externa da camada, fato que está de acordo com os dados experimentais. Os valores simulados de Q (coeficientes de CPE) são divergentes quanto à influência do Mo. O CPE_1 estaria relacionado à capacitância da região interna da camada passiva, para o qual o 304 exibiu valores maiores. O CPE_2 estaria associado à dupla camada de Helmholtz, neste, o 316 mostrou valores superiores. Assim, o Mo parece ter influenciado mais

nas reações faradaicas (mais lentas) do que na movimentação das cargas através da camada passiva. Portanto, as constantes de tempo de ambos processos estariam um pouco mais próximas para o aço 316, o que está de acordo com a análise da representação de Bode para o ângulo de fase (Figura 3.6). O diagrama do 304 mostra claramente a existência de duas constantes de tempo enquanto o do 316 apresenta um platô, o que seria mais um acoplamento de duas constantes de tempo mais próximas.

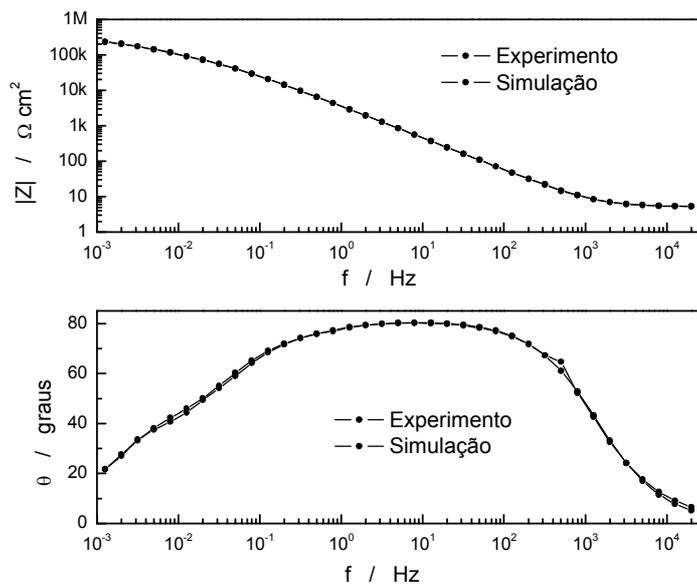
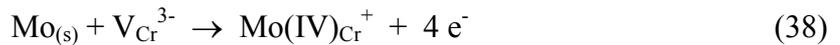
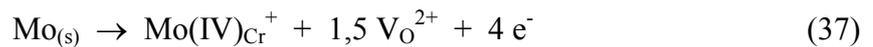


Figura 22 – Diagrama de Bode do aço 316 (simulado para dois CPE em paralelo)

Os valores de α para o CPE_1 de ambos aços são próximos de 0,90 (316 levemente maior) indicam um comportamento bem capacitivo para a região interna da camada passiva, em concordância com os relatos em literatura (SÁNCHEZ et al., 2007). Já os valores de 0,67 e 0,78 para o CPE_2 de 304 e 316, respectivamente, indicam um comportamento menos capacitivo, mais próximo dos componentes de Warburg ($\alpha = 0,5$), o que se sugere a ocorrência de processos com transporte de massa associada à transferência de carga (processos faradaicos), o que se coaduna com as interpretações de SÁNCHEZ et al. (2007), ABREU et al. (2004) e BLANCO et al. (2006). O molibdênio, portanto, parece interferir na cinética dos processos de oxidação próximos à interface metálica e sua presença no filme passivo em meios alcalinos cloretados parece aumentar a mobilidade iônica naquele, sendo sua influência mais pronunciada no segundo processo. Esta interpretação é concordante com as proposições feitas por Bojinov et al. (2001), nas quais as maiores taxas de dissolução em aços inoxidáveis com Mo em condição de passividade indicam que a presença do molibdênio

promove a dissolução seletiva do Fe através do filme passivo. Segundo os autores, o molibdênio estaria presente no filme passivo no estado de oxidação IV em potenciais mais baixos e VI nos mais altos da região passiva dos materiais, substituindo parcialmente o Cr(III) e reduzindo o teor de OH⁻. As reações interfaciais (37 a 40) propostas para o Mo implicam na complexação das vacâncias do Cr(III), representadas por V_{Cr}³⁻. As reações 3.8-3.11 a seguir esquematizam esta possível situação.



Nestas reações, Mo(IV)_{Cr}⁺ e Mo(VI)_{Cr}³⁺ representam os complexos formados pelo Mo e pelas vacâncias do Cr(III) e V_O²⁺, as vacâncias dos íons óxido. Estas reações contribuiriam para o caráter não-estequiométrico da camada passiva dos aços austeníticos quando o Mo está presente, como consequência dos vários estados de oxidação que o Mo pode assumir. Os autores salientam que a reação 3.11 tem viabilidade termodinâmica em boa parte do filme passivo, proporcionando uma rota reacional para a dissolução de metais (preferencialmente do Fe) através do filme, cuja comprovação experimental foi obtida por medidas de massa em microbalanças de quartzo (SCHMUTZ; LANDOLT, 1999). O favorecimento termodinâmico da reação 3.11 ainda tem outro componente: o pH elevado do eletrólito consome os íons hidrônio formados pela reação, deslocando fortemente o equilíbrio no sentido direto, aumentando o consumo dos complexos Mo(VI)_{Cr}³⁺ e a regeneração das vacâncias do Cr. Desta forma, a reação 3.9 é favorecida pela regeneração das vacâncias do Cr(III), aumentando a dissolução anódica do Mo. O modelo proposto é complementado por considerações de ordem cinética, com a proposição de que as equações agrupem as constantes de tempo relativas a cada reação.

Em suma, os dados obtidos pelos ensaios de EIE e pelo CEE com os CPE em paralelo indicam que o Mo exerce influência positiva no mecanismo de dissolução passiva do ferro através do filme a partir de reações de complexação entre o próprio Mo e as vacâncias do Cr(III) e do óxido, com liberação de elétrons. Esta influência parece alterar os valores das constantes de tempo que regem o processo, provocando uma modificação no perfil da representação de Bode para ângulo de fase e reduzindo os valores de α correspondentes aos

CPE associados à camada passiva (diminuição do caráter capacitivo e aumento da contribuição de processos controlados por difusão). Assim, a participação do Mo na dissolução do Fe na região passiva dos aços austeníticos contribuiria para que a transição de pites metaestáveis para pites estáveis ocorra em valores menores de potencial aplicado (menores valores de E_p) dado o favorecimento termodinâmico das reações de complexação Mo-vacâncias proporcionado pelo elevado pH do meio.

3.4 Análise de Mott-Schottky

A análise de Mott-Schottky fundamenta-se na relação entre o potencial aplicado à camada passiva (E) e a capacitância (C) do sistema formado pelo filme passivo com a dupla camada de Helmholtz (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Conforme discutido na seção 1.10 da Revisão Bibliográfica, a função E vs C^{-2} é obtida pela combinação entre a capacidade diferencial da carga espacial (equação 22) com a distribuição de carga pelo semiconductor do filme passivo (24). A análise de Mott-Schottky é uma ferramenta útil na investigação de semicondutores que se formam em sistemas eletroquímicos por fornecer dados sobre o tipo de transportador majoritário de carga (“p” ou “n”), a concentração de doadores ou aceptores de carga e o potencial de banda plana. A equação 1.26 mostra a relação entre estes parâmetros.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot (N_d - N_a) \cdot A^2} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (25)$$

onde C é a capacitância da área correspondente ($F \text{ cm}^2$), E é o potencial aplicado (vs. ECS / V), E_{fb} é o potencial de banda plana (vs. ECS / V), k é a constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), e é a carga fundamental ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), ε é a constante dielétrica relativa, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo ($8,854 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), $N_d - N_a$ é a diferença entre as densidades dos doadores e dos aceptores de elétrons (cm^{-3}) e A é a área da superfície do corpo-de-prova (cm^2). O valor de ε adotado neste trabalho foi 12 de acordo com a literatura para filmes passivos compostos majoritariamente por óxidos e oxihidróxidos de cromo e de ferro (MONTEMOR et al., 1999).

Como os parâmetros ε , ε_0 , A , T , k e e são constantes, temos uma função linear na região passiva onde o coeficiente angular fornece o valor de densidade dos portadores de carga e o

coeficiente linear, o potencial de banda plana do filme passivo. O coeficiente angular positivo desta função indica a presença de semicondutores do tipo “n”, no qual os transportadores majoritários são os elétrons móveis ou vacâncias de cátions. O coeficiente angular negativo corresponde a semicondutores do tipo “p”, onde os transportadores majoritários são os cátions ou vacâncias de ânions (ORAZEM; TRIBOLLET, 2001).

Os gráficos de $C^{-2} \times E$ (Figura 23) apresentam funções lineares crescentes, em boa concordância com a função de Mott-Schottky (equação 25). Os coeficientes de correlação linear de 0,986 para o 304 e 0,985 para o aço inoxidável 316, indicando boa linearidade entre - 0,2 a + 0,3 vs ECS / V. A inclinação positiva indica que os filmes passivos têm comportamento semicondutor do tipo “n”, ou seja, os portadores de carga majoritários são os elétrons móveis e/ou vacâncias catiônicas na estrutura do filme passivo (SILVA, 2005). O gráfico do aço 316 evidencia ainda maior coeficiente angular (menor valor de N_d-N_a) e menores valores de capacitância, confirmando resultados obtidos para este material em soluções semelhantes (BOJINOV et al., 2001; MONTEMOR, 1999).

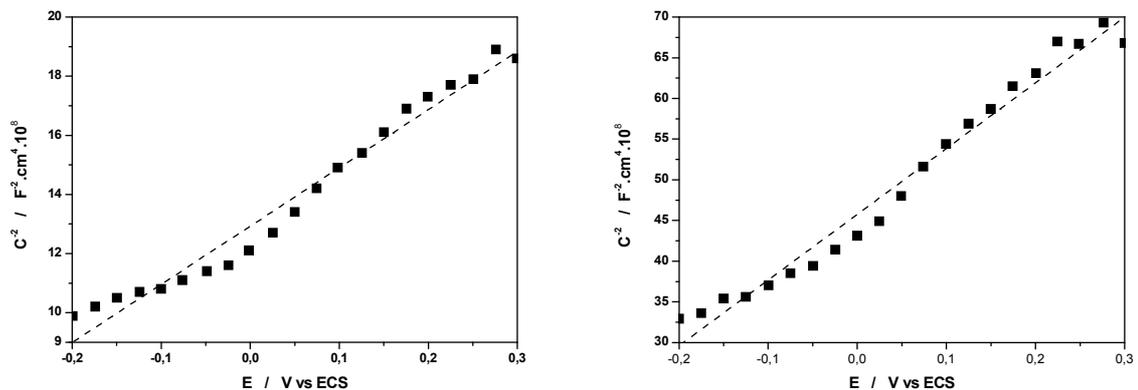


Figura 23 – Análise de Mott-Schottky do aço 304 (A) e do aço 316 (B)

Os principais parâmetros da análise de Mott-Schottky são apresentados na tabela 3.11 devido à dependência do inverso do quadrado da capacitância avaliada a 1,0 kHz para ambos os aços.

Tabela 14 – Número de portadores de carga (N_d-N_a) e de potencial de banda plana (E_{fb})

Parâmetro	304	316
N / cm^{-3}	$1,4 \cdot 10^{16}$	$4,1 \cdot 10^{15}$
$E_{fb} / \text{V VS ECS}$	- 0,024	- 0,018

A ordem de grandeza elevada das concentrações de portadores de carga ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) está em concordância com o que é relatado em literatura para filmes óxidos em meios básicos, ressaltando as diferenças entre as soluções usadas (BABIC, 1993). Pode-se atribuir tais valores ao alto grau de desordem no arranjo espacial dos filmes passivos de natureza amorfa. O valor menor de N_d-N_a do aço 316 é uma consequência provável da presença do molibdênio na composição do filme. Olefjord et al. (1985) demonstraram que as vacâncias causadas pelos íons Fe^{2+} (região mais externa da camada) são compensadas pelas espécies Mo(IV) e Mo(VI), criando regiões com baixas concentrações de defeitos, diminuindo significativamente a condutividade elétrica nestes pontos. Irhzo et al. (1993) propuseram que os íons MoO_4^{2-} formados preferencialmente em meios neutros ou alcalinos, neutralizariam as cargas positivas presentes na região externa da camada passiva, dificultando a adsorção dos íons Cl^- , aumentando a resistência à nucleação de pites. Esta hipótese seria coerente com a reduzida quantidade de pites observados no 316, relacionados à fase de nucleação. Além disso, a densidade de carga N corresponde à diferença entre portadores de carga negativos e positivos, e como ambos os filmes têm mesma natureza "n", pode-se atribuir ao Mo uma redução da diferença entre as concentrações de doadores e aceptores de elétrons, seja diminuindo aqueles, ou aumentando estes, ou ambos os efeitos, pois o teor dos demais elementos de liga são semelhantes

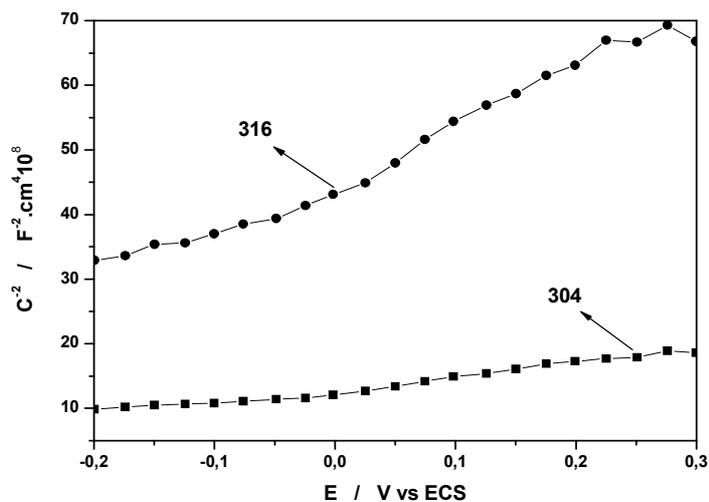


Figura 24 – Análise de Mott-Schottky comparativa entre os aços 304 e 316

O potencial de banda plana é aquele no qual, em condições de equilíbrio, a densidade de carga N é nula no semicondutor (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008) e seu valor é função da adsorção específica de íons e da estrutura cristalográfica (SILVA, 2005). Filmes passivos constituídos por óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos são particularmente sensíveis ao pH. Novamente, a presença do molibdênio na camada do 316 justifica a diferença nos valores de E_{fb} de acordo com os mecanismos já discutidos anteriormente.

Assim, a análise de Mott-Schottky concorda com os resultados das curvas de polarização e de microscopia óptica no que tange à nucleação de pites (o Mo aumenta a resistência a este processo) e à repassivação dos pites metaestáveis (o Mo aumenta esta tendência). Também há convergência com as interpretações propostas para os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica, pois a participação do Mo(IV) e do Mo(VI) na composição do filme, além de dificultar a adsorção dos cloretos, aumenta a concentração de cátions de valência elevada, o que contribui para a redução das resistências observada na EIE.

Entretanto, o efeito negativo do Mo na propagação dos pites estáveis (E_p do 304 maior que o E_p do 316) em meios alcalinos não pôde ser correlacionado a nenhum parâmetro da análise de Mott-Schottky.

É interessante observar que as técnicas eletroquímicas analisam aspectos diferentes da interface. Neste aspecto, as curvas de polarização analisam o comportamento estacionário, mas de grande extensão, permitindo investigar a fase de nucleação/propagação de pites. A impedância eletroquímica analisa o comportamento homogêneo da interface, mas na forma como foi realizada apenas no potencial de corrosão. A análise de Mott-Schottky analisa o

filme considerando apenas a faixa passiva e sem corrosão localizada, em seus efeitos semicondutores. Para complementar esta análise, é proposta uma ruptura mecânica contínua do filme para analisar como a corrente evolui sob regime de polarização no potencial de passivação.

3.5 Ensaios de tração em BTD e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os ensaios de tração em corpos-de-prova usando baixa taxa de deformação (BTD) associados ou não a regulação potencioestática objetivaram investigar o comportamento dos filmes passivos quando submetidos a tensões trativas. A Figura 25 mostra as curvas tensão vs. deformação do aço 304 nas três condições adotadas neste estudo: ao ar (corpo-de-prova submetido somente à deformação, sem a ação de eletrólito), em circuito aberto (corpo-de-prova tracionado - OCP, submetido ao eletrólito) e + 0,200 V vs ECS (corpo-de-prova tracionado, imerso no eletrólito e polarizado a + 0,200 V vs ECS). Este potencial corresponde à região da curva de polarização onde o filme está passivo, de forma que toda degradação é devida à ruptura de natureza mecânica.

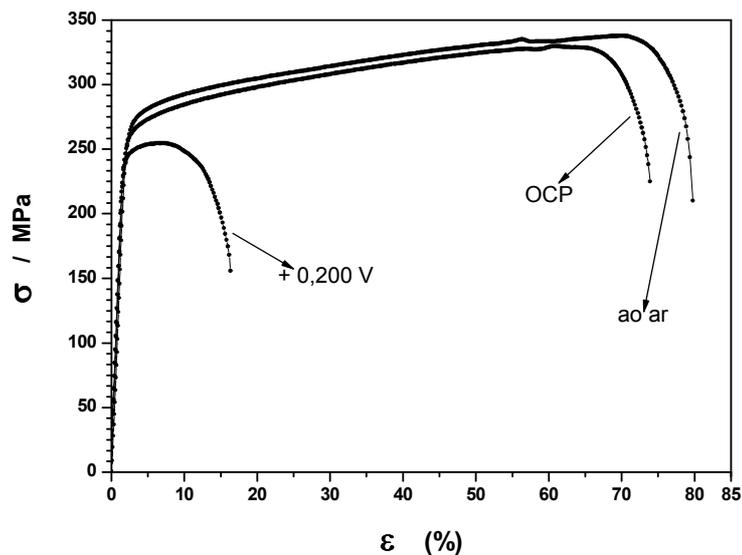


Figura 25 – Curva tensão vs. deformação do aço 304 nas três condições adotadas

A região correspondente à deformação elástica é idêntica nas três condições, com os corpos-de-prova apresentando os mesmos valores de limite de escoamento (242 MPa). Isto mostra que até este limite o tracionamento, o eletrólito e a polarização não modificaram o comportamento do material. A região de deformação plástica é também muito semelhante entre os ensaios ao ar e em potencial de corrosão, apresentando em condição de circuito aberto limite de resistência e de alongamento total pouco menores, o que pode ser creditado a algum processo corrosivo uniforme proporcionado pela fratura da camada passiva em regime de deformação tão expressivo ($> 70\%$). Já o ensaio com o corpo-de-prova polarizado a $+0,200$ V vs ECS exibiu uma região plástica bem mais limitada, sofrendo fratura a menos de 20% de deformação.

Na evolução do potencial em circuito aberto com efeito da deformação (Figura 26), observa-se que há uma oscilação da ordem de $0,050$ V vs ECS em torno do valor de potencial de corrosão adotado neste trabalho ($-0,250$ V vs ECS para 1h de ensaio) no período em que o corpo-de-prova do 304 está em regime de deformação elástica. Este comportamento oscilatório do potencial, quando comparado com os ensaios sem carregamento mecânico (Figura 1), indica que a deformação torna a camada passiva instável em seus estágios iniciais. Neste sentido, o filme, por estar com pouca espessura e cheio de defeitos estruturais, fica mais suscetível a fraturas localizadas.

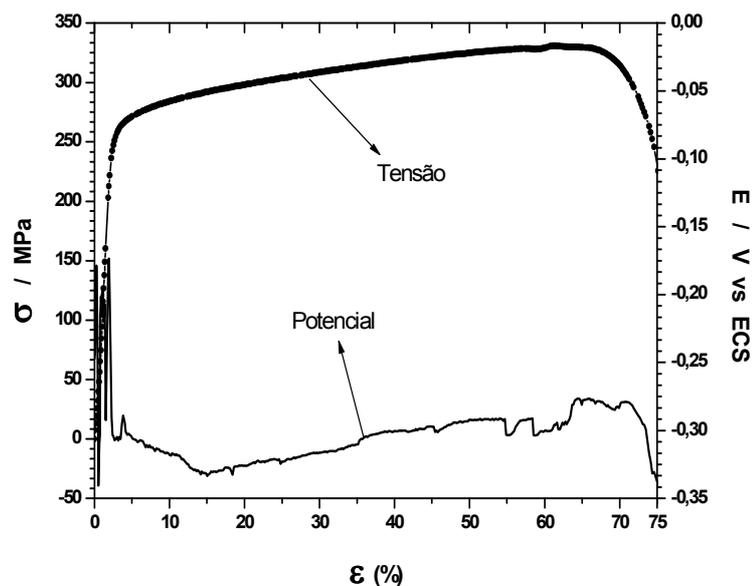


Figura 26 – Curva tensão vs. deformação e potencial vs. deformação do aço 304 em circuito aberto.

Outra observação que surge da comparação entre os ensaios de tração em BTD e os de potencial a circuito aberto do aço 304 (Figura 1) é o comportamento mais ativo sob deformação. Quando o corpo-de-prova não está submetido à deformação, o crescimento do potencial é constante, convergindo assintoticamente para o valor de potencial de corrosão quando o estado estacionário da interface é atingido. Ao longo do ensaio em BTD, o potencial exibe uma brusca redução de aproximadamente 0,120 V quando atinge a deformação no limite de escoamento e se mantém em valores bem ativos pelo resto do ensaio. A amostra sob intensa deformação plástica expõe muita superfície não-passiva. Porém, mesmo na região plástica o potencial ainda apresenta uma pequena tendência de elevação, passando a crescer suavemente até cerca de 55% de deformação. O crescimento do potencial prossegue de forma mais instável até o início da estricção do corpo-de-prova, onde o potencial cai novamente, pois há grande exposição de áreas novas da superfície de fratura rumo à fratura final. Tais fatos indicam que o processo de formação e estabilização da camada passiva do aço 304 na solução simuladora dos poros do concreto é mesmo lento e ocorre continuamente durante todo o tempo de execução dos ensaios de tração (3 dias), confirmando o que é relatado em literatura em condições semelhantes (SÁNCHEZ et al., 2007). Entretanto, o tracionamento dos corpos-de-prova mantém o potencial em valores bem menores do que os verificados nos ensaios em circuito aberto sem solicitação mecânica. Este caráter instável do crescimento da camada passiva pode ser atribuído à sua fragilidade, pois trata-se de um material de natureza cerâmica (óxidos e oxihidróxidos de ferro e cromo predominantemente). Tal instabilidade fica ainda mais patente quando a corrente é analisada concomitantemente à deformação (Figura 27) quando o potencial é controlado no valor inicial do potencial de corrosão (E_{corr}). A corrente oscila fortemente em uma faixa aproximada entre -1,0 e 4,0 mA ao longo de todo o ensaio. Pelo comportamento da corrente sob potencial fixo, surge uma dinâmica oscilatória entre os processos de fratura (que expõe a superfície metálica, aumentando a corrente) e de repassivação (que diminui a corrente), conforme adotado em Bastos et al. (2008) para este mesmo tipo de aço.

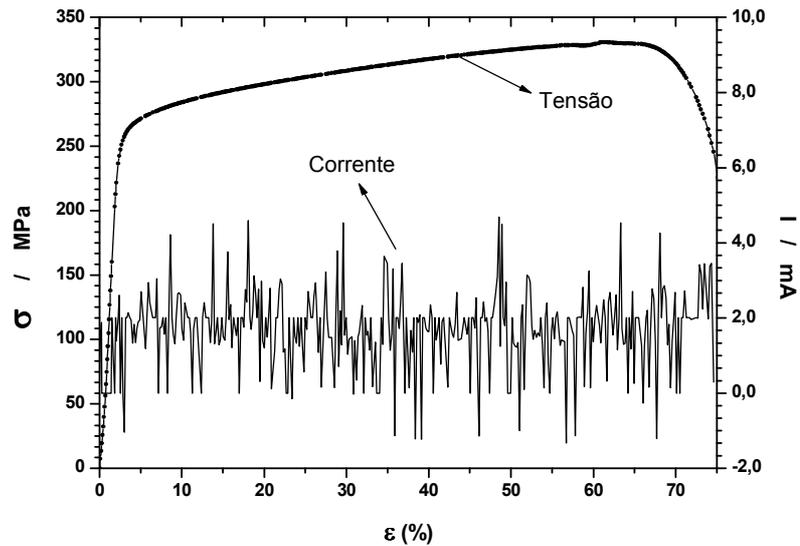


Figura 27 – Tensão vs. deformação e corrente vs. deformação do aço 304. Potencial regulado no potencial de corrosão ($E = -0,250$ V vs. ECS).

A mesma análise comparativa entre as evoluções da corrente e da tensão de engenharia foi realizada para o ensaio de tração com o corpo-de-prova polarizado em $+0,200$ V vs ECS. Neste ensaio, o comportamento oscilatório da corrente volta a ser observado, mas em amplitudes e frequências bem menores na faixa de corrente de $0,2$ a $1,0$ mA (Figura 3.25). É interessante notar que este potencial corresponde ao potencial de passivação do aço no meio usado.

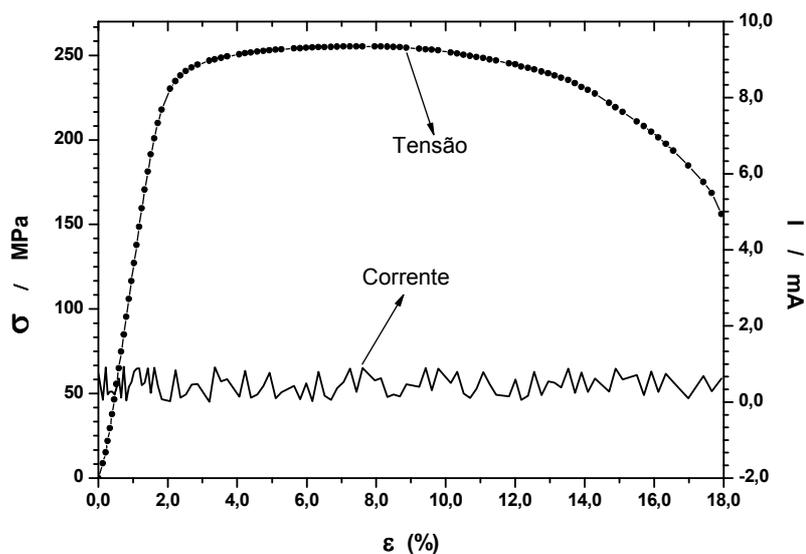


Figura 28 – Curva tensão vs. deformação e corrente vs. deformação do aço 304 sob potencial de $+0,200$ V vs ECS.

Pode-se inferir que, neste caso, as reações de oxidação do ferro e do cromo, principais responsáveis pela constituição da camada passiva, seriam cineticamente favorecidas pela sobretensão anódica aplicada. Existe, de fato, uma sobretensão em relação ao potencial de corrosão de 0,45 V. O potencial de + 0,200 V vs ECS corresponde à região de passivação, conforme pode ser notada no próprio ensaio de Mott-Schottky. Assim, sob o ponto de vista do potencial, há a manutenção dos óxidos e oxihidróxidos de ferro e cromo. Porém, sob efeito da taxa de deformação, há o favorecimento da dissolução do filme. A interação dos efeitos do potencial e da deformação justificaria as menores amplitudes das oscilações de corrente. Esta dissolução responderia pela ruptura do corpo-de-prova abaixo de 20 % de deformação total por reduzir continuamente a seção transversal. A análise da superfície de fratura mostra que ela é do tipo quase-clivagem, que surge por efeito do meio e da deformação, uma vez que este aço austenítico é bastante tenaz, fraturando preferencialmente de modo dúctil.

Os ensaios de tração em BTB aplicados aos corpos-de-prova do aço 316 exibem um perfil muito semelhante aos do aço 304, ou seja, o ensaio realizado com o eletrólito e em circuito aberto é praticamente idêntico ao realizado ao ar, com a ruptura acontecendo em deformação pouco menor (Figura 29). Entretanto, houve uma diferença marcante entre os aços no que tange aos valores de deformação máxima atingidos nos ensaios. O 316 sofreu ruptura antes de 45% de deformação tanto ao ar quanto em potencial aberto. A menor tenacidade do 316 em relação ao 304 era esperada pois a presença de Fe-Cr-Mo poderia promover, por exemplo, a precipitação de intermetálicos frágeis como a fase sigma, que certamente promoveria alguma fragilidade em relação ao 304. A Figura 30 demonstra as diferenças entre os ensaios de tração em BTB dos dois aços ao ar e em circuito aberto, evidenciando claramente a identidade entre os dois materiais na região de deformação elástica e no início da região de deformação plástica, surgindo a diferença quanto à ductilidade (ruptura do 316 em deformação bem menor do que a do 304).

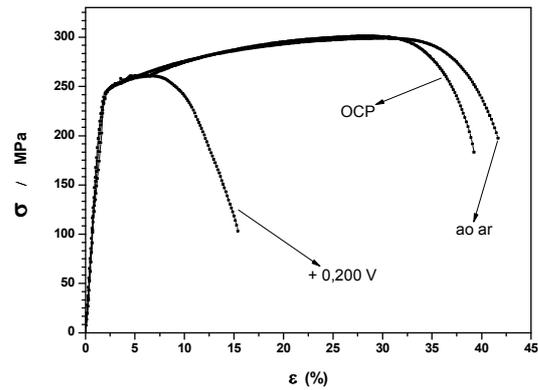


Figura 29 – Curvas tensão vs. deformação do aço 316 nas três condições adotadas

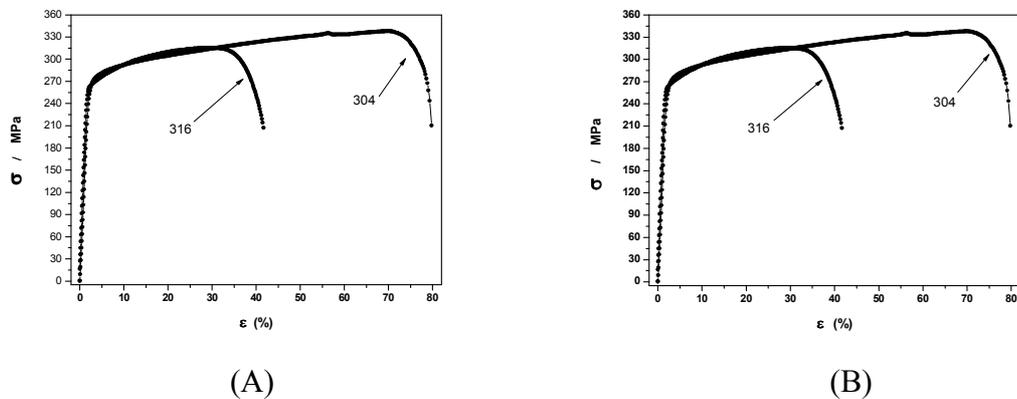


Figura 30 – Curvas tensão vs deformação ao ar (A) e em circuito aberto (B) dos dois aços estudados.

No ensaio realizado com o corpo-de-prova polarizado em +0,200 V vs. ECS a fratura ocorreu, assim como no 304, antes da deformação chegar a 20%. Diferentemente do que foi observado nos ensaios ao ar e no circuito aberto, os dois aços comportaram-se de forma semelhante quando polarizados sob potencial fixo de +0,200 V vs. ECS (Figura 31).

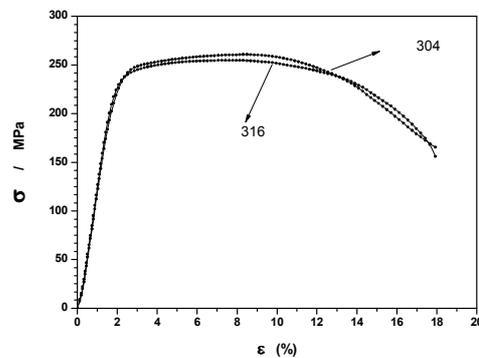


Figura 31 – Curva tensão vs. deformação dos aços 304 e 316 com corpos-de-prova polarizados em +0,200 V vs. ECS.

Tabela 15 – Deformações máximas (%) obtidas nos ensaios BTB

	ao AR	E_{corr}	+200 mV	$\varepsilon_{E_{\text{corr}}}/\varepsilon_{\text{AR}}$	$\varepsilon_{200}/\varepsilon_{\text{AR}}$
304	79,8	75,1	17,9	0,94	0,23
316	41,7	39,7	16,9	0,95	0,41

Tabela 16 – Tensões máximas (MPa) obtidas nos ensaios BTB

	ao AR	E_{corr}	+200 mV	$\sigma_{E_{\text{corr}}}/\sigma_{\text{AR}}$	$\sigma_{200}/\sigma_{\text{AR}}$
304	338	330	254	0,98	0,75
316	321	315	261	0,98	0,81

A análise do comportamento da corrente ao longo do ensaio BTB com o potencial controlado no E_{corr} para o aço 316 (Figura 32) mostra o mesmo perfil fortemente oscilatório observado no 304, com a relevante diferença de que a amplitude da oscilação de corrente no 316 (de -20 até +20 mA) é bem superior da que foi constatada no 304 (de - 1 a +4 mA). Corrente de maior intensidade pode ser fruto de uma superfície exposta do aço maior ou de maior concentração de íons com maiores estados de oxidação (que geram maior quantidade de elétrons para cada mol de íons gerados pela dissolução anódica dos elementos da liga). Assim, pode-se, em princípio, supor que a presença do Mo na camada torna-a mais frágil mecanicamente, ou que dificulta a repassivação, ou ainda que aumenta a densidade de carga no filme passivo, ou ativa simultaneamente todas estas hipóteses.

O aço 316 sob potencial de passivação, +0,200 V vs ECS, apresenta uma corrente de dissolução que é crescente com a deformação. Este comportamento é bem diferente daquele apresentado pelo 304, cuja corrente é estável e de pequena amplitude (cerca de 0,2 mA) durante todo o tracionamento. Estes resultados mostram que o 316 se comporta pior que o 304 em termos de corrente de dissolução, seja nos respectivos potenciais de corrosão, seja no potencial de passivação de +0,200 V vs ECS.

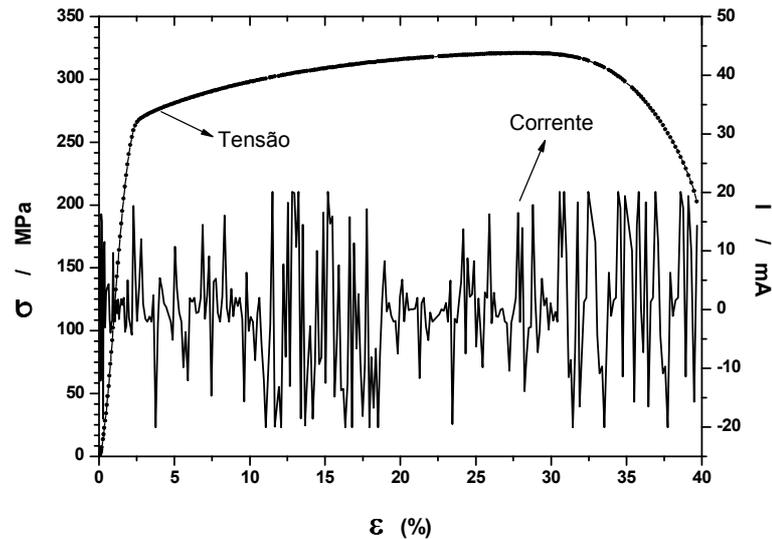


Figura 32 – Tensão vs deformação e corrente vs deformação do aço 316 regulado no potencial de corrosão (-0,220 V vs ECS)

A segunda hipótese, entretanto, é inconsistente com os dados de polarização anódica e de microscopia óptica (ver Resultados e Discussões, seção 3.2) e com a literatura, uma vez que é amplamente demonstrado que o Mo contribui para a repassivação dos pites, portanto, na reconstituição da camada passiva, pelo menos para meios neutros/ácidos. Uma suposta maior fragilidade mecânica do filme passivo com o Mo poderia ser causada pelo menor grau de hidratação observado em camadas de aços inoxidáveis de ligas Fe-Cr que contém Mo ou mesmo por mais imperfeições da microestrutura ocasionadas pelo maior grau de heterogeneidade da composição do filme (óxidos, hidróxidos e/ou oxihidróxidos de ferro, cromo, níquel e molibdênio em variados estados de oxidação). Esta suposição, porém, carece de comprovação experimental. A hipótese ligada ao aumento de densidade de carga parece ser aquela que tem maior suporte experimental nesta dissertação. A ocorrência de fases frágeis na superfície de fratura (Figura 35 E e F) indica que houve corrosão localizada, pois apenas a dissolução uniforme promoveria a ruptura puramente mecânica por redução de seção resistente. Neste caso, as cavidades (*dimples*) da fratura dútil seriam preponderantes como nos ensaios feitos ao ar (Figura 35 A e B). Como ocorre morfologias de quase-clivagem, elas só surgiriam por corrosão localizada. Embora trincas superficiais não tenham sido identificadas por MEV (Figura 3.31 referente às laterais das amostras), o que caracterizaria o dano por corrosão sob tensão, há provavelmente pites e mesmo crêvice superfícies que ocasionam a morfologia frágil.

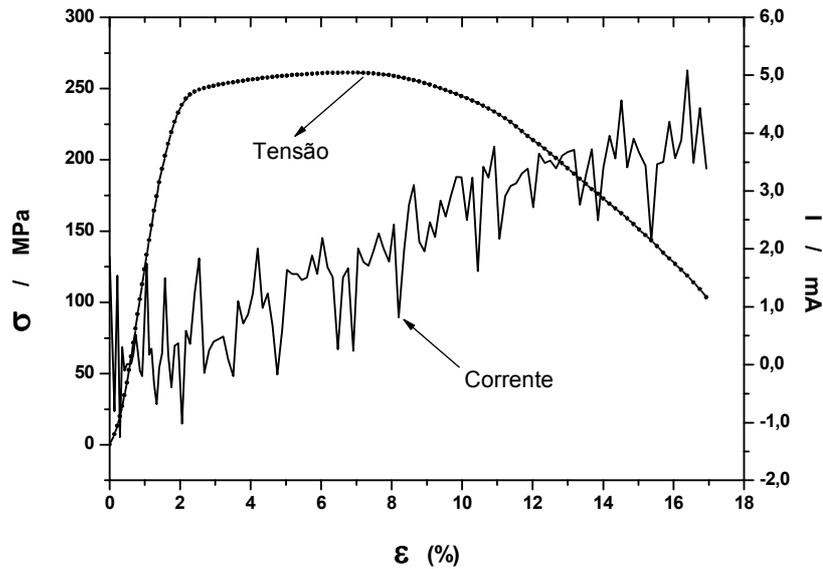
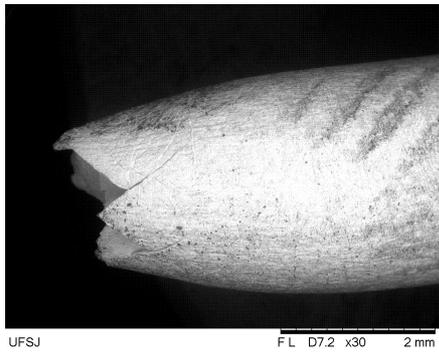
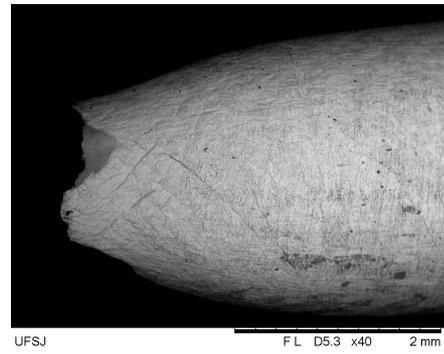


Figura 33 – Curvas tensão vs deformação e corrente vs deformação do aço 316 polarizado em + 0,200 V vs ECS

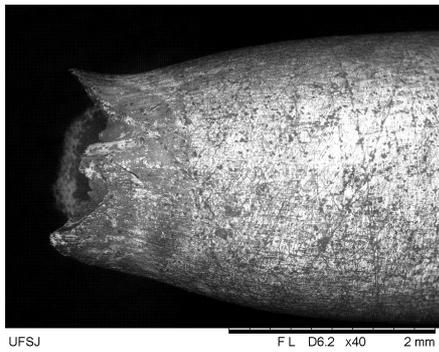
Os resultados de EIE e de Mott-Schottky apontam para a contribuição do Mo na dissolução seletiva do ferro através da própria camada passiva e no aumento da concentração de cargas positivas móveis (causando a redução do fator $N_d - N_a$ na análise de Mott-Schottky). Desta forma, a maior amplitude das oscilações de corrente verificadas no ensaio de tração do 316 em potencial controlado no E_{corr} parece sintetizar os efeitos apresentados pelo molibdênio nas camadas passivas dos aços austeníticos em meios carbonatados e cloretados que simulam as soluções dos poros de concreto, ou seja, o Mo contribui para a reconstituição da camada passiva (pela maior formação de produtos insolúveis) mas, em contraposição, parece facilitar a oxidação do Fe, causando maior dissolução.



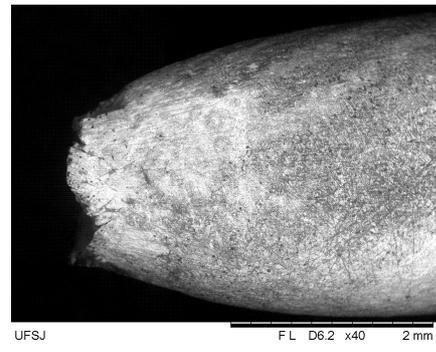
(A)



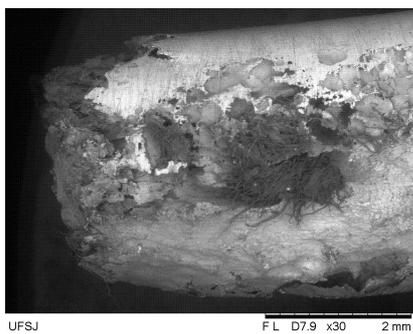
(B)



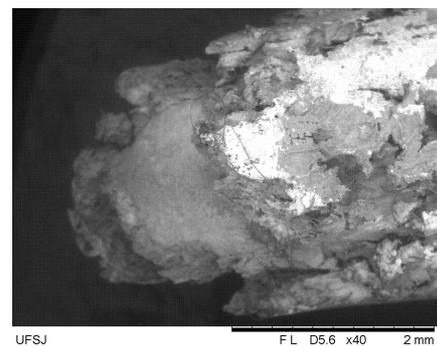
(C)



(D)

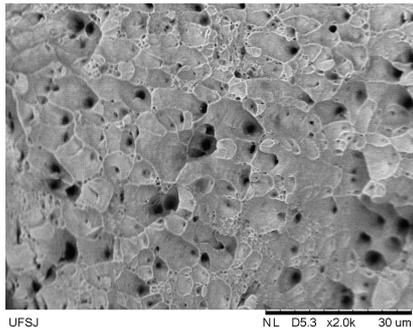


(E)

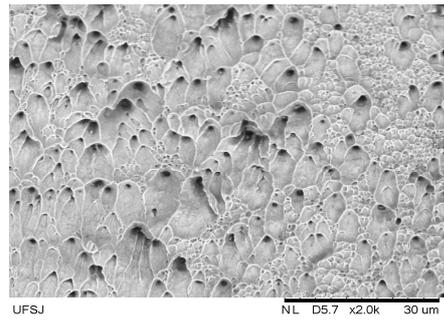


(F)

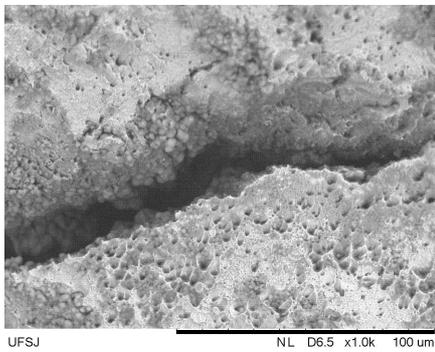
Figura 34 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies laterais dos corpos-de-prova depois dos ensaios BTDC do aço 304 (A) ao ar (C) $E_{corr} + 0,200$ V e do aço 316 (B) ao ar (D) $E_{corr} + 0,200$ V (F).



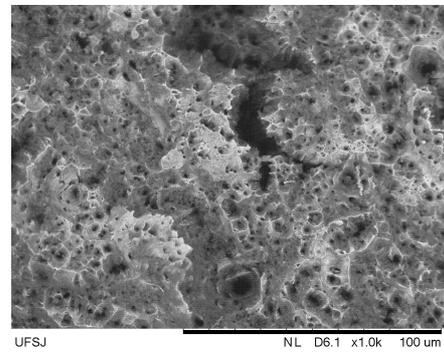
(A)



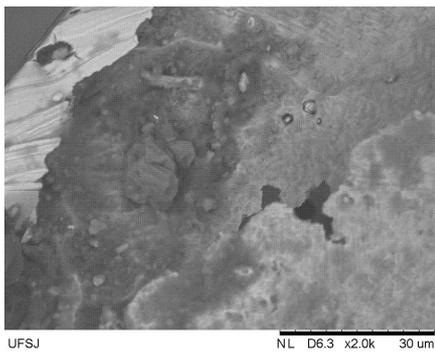
(B)



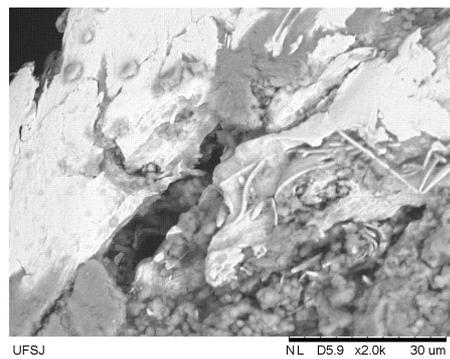
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 35 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos corpos-de-prova depois dos ensaios BTDC do aço 316 (A) ao ar (C) Ecorr (E) + 0,200 V e do aço 316 (B) ao ar (D) Ecorr e + 0,200 V (F).

4 CONCLUSÕES

Os aços inoxidáveis austeníticos UNS S30400 e S31600 foram ensaiados em meios alcalinos que simulam as soluções dos poros de concreto quando carbonatadas e cloretadas. Para avaliar a influência do molibdênio nas propriedades das camadas passivas daqueles materiais, foram realizados ensaios de potencial em circuito aberto, polarização potenciocinética, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), análise de Mott-Schottky e de tração em baixa taxa de deformação (BTD).

O molibdênio mostrou ter um efeito positivo sobre o aumento da resistência das camadas passivas à nucleação de pites, conforme evidenciado pelos ensaios de potencial em circuito aberto e curvas de polarização, o que pôde ser creditado à redução das imperfeições estruturais dos filmes passivos ao dificultar os processos de adsorção e difusão dos íons cloreto em função da redução da diferença entre as concentrações de doadores e aceptores de elétrons e da complexação de vacâncias dos íons Cr(III), conforme análise de Mott-Schottky.

Os diagramas de impedância obtidos no potencial de corrosão foram simulados por circuitos elétricos equivalentes usando o modelo de elementos de fase constante (*Constant Phase Elements, CPE*). A análise dos valores dos CPE indicou a influência do Mo na difusão iônica pela camada passiva e nos processos faradaicos próximos à interface metálica, aproximando os valores das duas constantes de tempo que regem o sistema passivo.

Ao se comparar as curvas de polarização, notou-se que o aço com maior teor de molibdênio (UNS S31600) reduziu o potencial de pite em meio alcalino, comportamento inverso ao que se verifica usualmente em meios ácidos ou neutros. Os ensaios BTD mostraram que a corrente anódica foi mais intensa quando polarizado no potencial de corrosão de cada aço que no potencial de passivação de + 0,2 vs ECS / V. Além disso, o aço UNS S31600 apresentou correntes anódicas sempre superiores que o S30400.

Os resultados de todos os ensaios realizados nesta dissertação sugerem que o molibdênio, contrariamente ao que ocorre em meios ácidos ou neutros, tem um efeito negativo na resistência à corrosão por pites dos aços austeníticos em meios alcalinos cloretados que simulam as características das soluções dos poros de concreto submetido à carbonatação e contaminação por cloretos. A investigação da influência do Mo nas camadas passivas de outros aços, como os ferríticos e duplex, e a elucidação da complexa química do Mo tanto nas soluções oclusas dos pites quanto na estrutura dos filmes passivos constituem temas para estudos posteriores.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.M., CRISTÓBAL, M.J., LOSADA, R., NÓVOA, X.R., PENA, G., PÉREZ, M.C. Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3049–3056, 2004.

ABREU, C.M. et al.. Long-term behaviour of AISI 304L passive layer in chloride containing medium. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 1881-1890, 2006.

ADDARI, D.; ELSENER, B.; ROSSI, A. Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 8078-8086, 2008.

ALVAREZ, S.M.; BAUTISTA, A.; VELASCO, F. Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steels in simulated concrete pore solutions. *Corrosion Science*, v. 53, p. 1748-1755, 2011.

ALVES, Valéria Almeida; BRETT, Christopher Michael Ashton; MONTEMOR, Maria de Fátima. Caracterização por XPS de filmes passivos formados sobre aços de baixa liga em meio de bicarbonato. *Química Nova*, v. 28, p. 204-210, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIAIS. *ASTM A 370-11*: Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. Pensilvânia: 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6118*: projeto de estruturas de concreto: procedimento. Rio de Janeiro: 2003.

ANDRADE, Paulo Henrique. *Evolução do Concreto Armado*. Trabalho de Conclusão de Curso. São Paulo: Universidade Anhembi Morumbi, 2006.

ASKELAND, D.; PHULÉ, P. *Ciência e Engenharia dos Materiais*. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

BABIC, R.; METIKOS-HUKOVIC, M. Semiconductive properties of passive films on AISI 304 and 316 stainless steels. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 358, p.143-160, 1993.

BARD, A.J.; PARSON, R.; JORDAN, J. *Standard potentials in aqueous solutions*. New York: Marcel Dekker, 1985.

BASTIDAS, J.M.; TORRES, C.L.; CANO, E.; POLO, J.L. Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment. *Corrosion Science*, v. 44, p. 625-633, 2002.

BASTOS, P.R.S. *Histórico e Principais Elementos Estruturais do Concreto Armado*. Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2006.

BAUTISTA, A.; BLANCO, G.; VELASCO, F.; GUTIÉRREZ, A.; SORIANO, L.; PALOMARES, F.J.; TAKENOUTI, H. Changes in the passive layer of corrugated austenitic stainless steel of low nickel content due to exposure to simulated pore solutions. *Corrosion Science*, v. 51, p. 785-792, 2009.

BERTOLINI, L. et al.. Corrosion behaviour of stainless steels in chloride contaminated and carbonated concrete. *International Zeitschrift Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege*, v. 6, p. 273–292, 2000.

BLANCO, G.; BAUTISTA, A.; TAKENOUTI, H. EIS study of passivation of passivation and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore concretes. *Cement and Concrete Composites*, v. 28, p. 212-219, 2006.

BOJINOV, Martin; FABRICIUS, Gunilla; LAITINEN, Timo; MÄKELÄ, Kari; SAARIO, Timo; SUNDHOLM, Göran. Influence of molybdenum in conduction mechanism in passive films on iron-chromium alloys in sulphuric acid solution. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 1339-1358, 2001.

BÖSCHEN, I.P. X-ray crystallographic determination of the structure of the isopolyanion $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ in the compound $\text{K}_8[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]\cdot 36\text{H}_2\text{O}$. *JCS Chemistry Committee*, p.780, 1979.

CASCUDO, Oswaldo. *O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas*. Goiânia: UFG, 1997.

CASCUDO, O. Inspeção e diagnóstico de estrutura de concreto com problemas de corrosão de armadura. In: _____ *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*. São Paulo: IBRACON, Cap. 35, V. 2, p.1071-1108, 2005.

CASTRO-BORGES, P. et al.. Performance of a 60-years old concrete pier with stainless steel reinforcement. *Materials Performance*, v. 41, 50-53, 2002.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

DAL RI, Márcia. *Efeitos da adição de cal hidratada em concretos com altos teores de adição mineral na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto*. Dissertação de Mestrado. Santa Maria: UFSM, 2002.

DONG, Ze Hua; SHI, Wei; GUO, Xi Peng. Initiation and repassivation of pitting corrosion of carbon steel in carbonated concrete pore solution. *Corrosion Science*, v. 53, p. 1322-1330, 2011.

FREIRE, L. et al.. Study of passive films formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials. *Materials Chemistry and Physics*, v. 114, p. 962–972, 2009.

FREIRE, L.; CARMESIN, M.J.; FERREIRA, M.G.S.; MONTEMOR, M.F. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 6174–6181, 2010.

GARCÍA-ALONSO, M.C. et al.. Corrosion behaviour of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 1463-1471, 2007.

GENTIL, Vicente. *Corrosão*. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Oxford: Pergamon Press, 1984.

GOUDA, V.K. *Corrosion*, v. 5, p. 198, 1970.

HANSSON, C.M. et al.. The effect of cement type on the diffusion of chloride. *Nordic Concrete Research*, v. 4, p.70-80, 1985.

HAUSMANN, D.A. *Steel corrosion in concrete: how does it occur?* Houston: *Materials Protection*, v. 11, p. 19-23, 1967.

HELENE, P.R.L. *Corrosão em armaduras para concreto armado*. São Paulo: IPT, 1986.

HOAR, T.P.; MEAR, D.C.; ROTHWELL, G.P. *Corrosion Science*, v. 5, p. 279, 1965.

ILEVBARE, G.O.; BURSTEIN, G.T. The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels. *Corrosion Science*, v.43, p, 485-513, 2001.

IRHZO, A. et al.. apud BABIC, R.; METIKOS-HUKOVIC, M. Semiconductive properties of passive films on AISI 304 and 316 stainless steels. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 358, p.143-160, 1993.

KOURIL, Milan; NOVÁK, Pavel; BOJKO, Martin. Threshold chloride concentration for stainless steels activation in concrete pore solutions. *Cement and Concrete Research*, v. 40, p. 431-436, 2010.

LATIMER, W.M. *The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions*. 2 ed. New York: Prentice-Hall, 1952.

LI, L.; SAGÜES, A. Corrosion, paper n. 567, NACE, Houston, TX, 1999.

LILJAS, M. *Development of Superaustenitic Stainless Steels*. Avesta: Sheffield, 1995.

LU, Y.C.; CLAYTON, C.R. An XPS study of the passive and transpassive behavior of molybdenum in deaerated 0.1 M HCl. *Corrosion Science*, v.29, p. 927-937, 1989.

MAMMOLITI, L.T. et al.. The influence of surface finish of reinforcing steel and pH of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions. *Cement and Concrete Research*, v. 26, p. 545-550, 1996.

MARCUS, P. (org). *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2002.

MARKESSET, Gro; ROSTAM, Steen; KLINGHOFFER, Oskar. *Guide for the use of stainless steel reinforcement in concrete structures*. Oslo: Norwegian Building Research Institute, 2006.

MASI, M. et al.. Simulation of chloride penetration in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, v. 27, p. 1591-1601, 1997.

MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M. *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*. 2. ed. São Paulo: Pini, 1994.

MESQUITA, Thiago José, CHAUVEAU, Eric; MANTEL, Marc; KINSMAN, Nicole; NOGUEIRA, Ricardo Pereira. Anomalous corrosion resistance behavior of Mo-containing SS in alkaline media: The role of microstructure. *Materials Chemistry and Physics*, v. 126, p.602-606, 2011.

MITCHELL, P.C.H. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5 ed. 1990.

MONTEMOR, M.F.; FERREIRA, M.G.S. Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments. *Corrosion Science*, v.42, p. 1635–1650, 2000.

NASRAZADANI, S. The application of infrared spectroscopy to study of phosphoric acid and tannic acids interactions with magnetite (Fe_3O_4) goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) and lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). *Corrosion Science*, v. 39, p. 1845–1859, 1997.

NOGUEIRA, R.P. *A Corrosão do Aço em Concreto: Influência do pH e do Potencial de Eletrodo*. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, 1989.

OLEFJORD, I.; BROX, B.; JELVESTAM, U. Surface composition of stainless steels during anodic dissolution and passivation studied by ESCA. *Journal of Electrochemical Society*, v. 132, p. 2854, 1985.

ORAZEM, M.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

PAGE, C.L.; SHORT, N.R., HOLDEN, W.R. The influence of different cements on chloride-induced corrosion of reinforcing steel. *Cement and Concrete Research*, V. 16, p. 79-86, 1986.

PARDO, A. et al.. Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behavior of AISI 304 and 316 stainless steels in H_2SO_4 . *Corrosion Science*, v. 50, p. 780-794, 2008.

PEARSON, R. Hard and soft acids and bases. *Journal of American Chemical Society*, v. 85, p. 3533-3539, 1963.

POLO, J.L.;CANO, E.; BASTIDAS, J.M. An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 537, p. 183-187, 2002.

POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. NACE, CEBELCOR, USA, p. 272-279, 1974.

QVAFORT, R. Some observations regarding the influence of molybdenum on the pitting corrosion resistance of stainless steel. *Corrosion Science*, v. 40, p. 215-223, 1998.

RASHEEDUZZAFAR et al.. Effect of tricalcium aluminate content of cement on corrosion of reinforcing steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 20, p. 723-738, 1990.

REID, Duncan Craig. *Reductive precipitation of molybdenum oxides for recovery of molybdenum from hypochlorite leach solutions*. Dissertação de Mestrado. Universidade de Columbia, 1979.

SÁNCHEZ, M.; GREGORI, J.; ALONSO, C.; GARCIA-JAREÑO, J.J.; TAKENOUTI, H.; VICENTE, F. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 7634-7641, 2007.

SATO, N. A theory of breakdown of anodic films on metals. *Electrochimica Acta*, v. 16, p. 1683-1692, 1971.

SCHMUTZ, P.; LANDOLT, D. In-situ microgravimetric studies of passive alloys: potential sweep and potential step experiments with Fe-25Cr and Fe-17Cr-33Mo in acid and alkaline solution. *Corrosion Science*, v. 41, p.2143-2163, 1999.

SILVA, L.M. *Eletroquímica do estado sólido: fundamentos sobre materiais semicondutores*. Campinas: UNICAMP, 2005.

SILVA, P.F.A. *Durabilidade das estruturas de concreto aparente em atmosfera urbana*. São Paulo: Pini, 1995.

SOUCHAY, P., CADIOT, M., VIOSSAT, B. *Dans le but d'apporter une contribution à l'elucidation de ces...*Société Chimique de France. Paris: Bulletin 3, p. 892, 1970.

STEWART, J.; WILLIAMS D.E. The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions. *Corrosion Science*, v. 33, p. 457-463, 465-474, 1992.

TAVEIRA, L.V.; MONTEMOR, M.F.; Da CUNHA BELO, M.; FERREIRA, M.G.; DICK, L.F.P. Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott-Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L. *Corrosion Science*, v. 52, p. 2813-2818, 2010.

VASCONCELOS, Augusto Carlos de. *O Concreto no Brasil*. 2ed.. São Paulo: Pini, 1992.

VAL, Dimitri; STEWART, Mark. Life-cycle cost analysis of reinforced concrete structures in marine environments. *Structural Safety*, v. 25, p. 343-362, 2003.

VERBECK, G.J. Mechanisms of corrosion of steel in concrete. *Corrosion of metals in concrete*. Detroit: American Concrete Institute, p. 21-38, 1975.

VETTER, K.J.; STREHLOW, H.H. Ber. Bunsenges. *Physik. Chem.*, v. 74, p. 1024, 1970.

WANG, Peiming; et al.. Solution chemistry of Mo(III) and Mo(IV): Thermodynamic foundation for modeling localized corrosion. *Corrosion Science*, v. 52, p. 1625-1634, 2010.

WOLYNEC, Stephan. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: EdUSP, 2003.

APÊNDICE A - Artefatos de medidas em reativação potenciocinética

(Artigo submetido à Revista Corrosão & Proteção, publicação da ABRACO)

Introdução

As curvas de reativação potenciocinética são amplamente usadas para caracterizar eletroquimicamente a ocorrência de sensitização em aços inoxidáveis. Entretanto, pouca atenção é dada à caracterização das próprias curvas de reativação. Neste trabalho apresentamos curvas de reativação levantadas sob diversas condições experimentais e que mostram uma interação da impedância interfacial com a do próprio potenciostato. Assim, corpos-de-prova do aço austenítico (UNS S30400), sensitizados a 650°C por 4 horas, foram submetidos a ensaios de reativação potenciocinética eletroquímica por duplo loop (DL-EPR). Usando a técnica de cronoamperometria, foi encontrada uma região de potencial, próximo de $-0,2 V_{ECS}$, na qual surgem oscilações de corrente muito intensas e que desaparecem ao fim de 15 horas de medidas, revelando serem pelo menos parcialmente controladas pela eletroquímica. Com introdução de resistências externas elimina tais oscilações, foi possível concluir que aquelas são resultado da interação elétrica da interface eletroquímica e o potenciostato utilizado.

Introduction

Potentiokinetic reactivation curves are widely used for the electrochemical evaluation of stainless steel sensitization degree. However, little attention has been paid on the analysis of the reactivation curves themselves. Thus, this paper presents the reactivation curves under several experimental conditions and the interaction between the interfacial impedance with that of the potentiostat. Samples of the austenitic stainless steel UNS S30400, sensitized at 650°C during four hours were tested in double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation tests (DL-EPR). Intense current oscillations were found in potentials close to $-0.2 V_{SCE}$. These artefacts were vanished after 15 h using the chronoamperometry technique, revealing that this behavior could be at least partially controlled by the electrochemistry. The introduction of external resistances avoids these oscillations, thus it demonstrates that this result was caused by the coupling between the impedances from the employed potentiostat and the electrochemical interface.

APÊNDICE B - Estudo da influência do molibdênio na repassivação de aços inoxidáveis em meios alcalinos



COTEQ-356

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MOLIBDÊNIO NA REPASSIVAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM MEIOS ALCALINOS

Marcos Paulo Moura de Carvalho¹, Ivan Napoleão Bastos²,
Thiago José Mesquita³, Ricardo Pereira Nogueira⁴

Copyright 2011, ABENDI.

Trabalho apresentado durante a 11ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

SINOPSE

A influência do molibdênio no mecanismo da repassivação de aços inoxidáveis austeníticos em soluções alcalinas que simulam as condições físico-químicas dos poros do concreto foi investigada por ensaios eletroquímicos. Foram empregados corpos-de-prova dos aços UNS S30400 e S31600 em soluções aeradas de 3,5% m/v de NaCl em pH alcalino garantido pelo sistema tamponante formado por 0,025 mol/L de NaHCO₃ e 0,025 mol/L de Na₂CO₃ à temperatura de 25 °C. A escolha dos dois aços deveu-se à composição química similar entre eles, diferindo principalmente na presença de molibdênio no aço S31600. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi determinar o efeito do Mo nas propriedades semicondutoras determinadas pela análise de Mott-Schottky dos aços austeníticos em condições alcalinas, e tentar relacioná-lo com a resistência à corrosão por pites desses materiais.

¹ Licenciado em Química, Professor - Escola Técnica Estadual Henrique Lage (Niterói, RJ)

² Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professor Adjunto – Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Nova Friburgo, RJ)

³ Engenheiro de Pesquisas UGITECH e Doutorando, Institut National Polytechnique (Grenoble, França)

⁴ Doutor, Professor Titular, Institut National Polytechnique (Grenoble, França)

APÊNDICE C - Estudo das oscilações do aço uns s30400 com soluções ácidas através de ensaios DL-EPR e cronoamperometria



ESTUDO DAS OSCILAÇÕES DO AÇO UNS S30400 COM SOLUÇÕES ÁCIDAS ATRAVÉS DE ENSAIOS DL-EPR E CRONOAMPEROMETRIA

¹Marcos Paulo Moura de Carvalho, ²Ivan Napoleão Bastos, ³Thiago José Mesquita, ⁴Ricardo Pereira Nogueira

Abstract

Potentiokinetic reactivation curves are widely used for the electrochemical evaluation of stainless steel sensitization degree. However, little attention has been paid on the analysis of the reactivation curves themselves. An interesting finding is the occurrence of current oscillations, rarely described in the literature. Thus, this paper presents the reactivation curves with focus on these oscillation characterizations. Samples of the austenitic stainless steel UNS S30400, sensitized at 650°C during four hours were used in double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation tests (DL-EPR) performed in sulphuric acid solutions in order to study different metal-solution interaction phenomena. Intense current oscillations were found in potentials near $-0,2 V_{SCE}$ using the chronoamperometry technique. The oscillations are related to the presence of thiocyanate ions and may be associated with changes in the hydrodynamic conditions of the metal-electrolyte interface. Preliminary results show that the electrolyte, besides the detection of steel sensitization, exhibits current oscillations whose temporal patterns are presented in this paper.

Resumo

As curvas de reativação potenciocinética são amplamente usadas para caracterizar eletroquimicamente a ocorrência de sensitização em aços inoxidáveis. Entretanto, pouca atenção é dada à caracterização das próprias curvas de reativação. Neste trabalho apresentamos curvas de reativação levantadas sob diversas condições experimentais. Assim, corpos-de-prova do aço austenítico (UNS S30400), sensitizado a 650°C por 4 horas, foram submetidos a ensaios de reativação potenciocinética eletroquímica por duplo *loop* (DL-EPR) em variadas soluções ácidas com o fim de investigar diferentes fenômenos de interação entre a liga metálica e os íons das soluções. Com a técnica de cronoamperometria foi encontrada uma região de potencial próximo de $-0,2 V_{ECS}$ na qual surgem oscilações de corrente muito intensas e que duram um longo tempo. Estas oscilações são muito pouco relatadas na literatura e podem estar associadas a mudanças nas condições hidrodinâmicas nas vizinhanças da interface metal-eletrólito. Os resultados preliminares mostram que este eletrólito, além de permitir a detecção do grau de sensitização, possui oscilações de corrente cujos padrões temporais são apresentados neste trabalho.

Palavras-chave: aço UNS S30400, oscilação de corrente, reativação potenciocinética, sensitização, cronoamperometria.

APÊNDICE D - Estudo das oscilações de corrente no potencial de transição ativa-passiva do aço 304 em meio ácido



COTEQ-087

ESTUDO DAS OSCILAÇÕES DE CORRENTE NO POTENCIAL DE TRANSIÇÃO ATIVA-PASSIVA DO AÇO 304 EM MEIO ÁCIDO

Marcos Paulo Moura de Carvalho¹, Ivan Napoleão Bastos²,
Thiago José Mesquita³, Ricardo Pereira Nogueira⁴

Copyright 2011, ABENDI.

Trabalho apresentado durante a 11ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

SINOPSE

Corpos-de-prova do aço austenítico UNS S30400 foram submetidos a ensaios de reativação potenciodinâmica eletroquímica por duplo *loop* (DL-EPR) nas condições experimentais prescritas pela norma ASTM G108 para investigar diferentes fenômenos de acoplamento eletroquímico entre os potenciostatos e os sistemas eletrodo-eletrólito. As curvas DL-EPR, usualmente empregadas para avaliar o grau de sensibilização de aços inoxidáveis, apresentaram oscilações de corrente na faixa de transição ativa-passiva cuja caracterização por cronoamperometria (CA) foi objeto de estudo em trabalho anterior. Tais oscilações de corrente são resultado de fenômenos de acoplamento eletroquímico entre as impedâncias da interface metal-eletrólito e também do próprio equipamento de medida. Assim, no presente trabalho foi investigado o efeito de acoplamentos que levantam hipóteses sobre os fenômenos interfaciais devido à regulação eletroquímica que prevalecem na estabilização da camada passiva do aço inoxidável.

¹ Licenciado em Química, Professor de Química e Corrosão – Escola Técnica Estadual Henrique Lage/FAETEC (Niterói, RJ)

² Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professor Adjunto – Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Nova Friburgo, RJ)

³ Engenheiro de Pesquisas - UGITECH e Doutorando - Institut National Polytechnique (Grenoble, França)

⁴ Doutor, Professor Titular – Institut National Polytechnique (Grenoble, França)

APÊNDICE E - Estudo da corrosão por crêvice em aços inoxidáveis

COTEQ – 204

ESTUDO DA CORROSÃO POR CRÉVICE EM AÇOS INOXIDÁVEIS

Marcos Paulo Moura de Carvalho¹, Ivan Napoleão Bastos²

(Trabalho que recebeu o Prêmio Professor Vicente Gentil, conferido pela ABRACO ao melhor trabalho apresentado em formato oral)

Sinopse

Os chamados *aços-válvula* são ligas desenvolvidas para a construção de válvulas de admissão e exaustão de motores a combustão interna e que, portanto, devem ser capazes de resistir a regimes de altas temperaturas e pressões mantendo sua integridade estrutural, mesmo em presença de gases potencialmente corrosivos. A investigação do comportamento eletroquímico destas ligas em meios diferentes dos quais foram projetados pode apontar para outras aplicações potenciais, fato de evidente interesse econômico uma vez que a versatilidade de uso de um material aumenta expressivamente seu valor agregado. Dois aços-válvula de fabricação nacional foram submetidos a dois níveis diferentes de salinidade e em presença de um anel de teflon que, por sua geometria, simula a presença de uma crêvice. As curvas de polarização demonstraram que não houve influência da crêvice nos valores de potencial e que os aços válvula são sensíveis à presença de íons cloreto a temperatura ambiente. Outro aspecto considerado é que a presença de metais de grande raio atômico parece influir fortemente na formação de pite.

Introdução

O objeto de investigação deste trabalho é o comportamento da corrosão associada à formação de crêvice em amostras de aços inoxidáveis VV-50 e VV-53 tendo como ponto de partida as condições experimentais prescritas na norma ASTM F 746, que visa testar ligas para finalidades biomédicas a partir do potencial onde surge crêvice e em condições estritas de temperatura (37°C) e salinidade (0,9% NaCl). Os corpos-de-prova, usinados de acordo com as dimensões prescritas pela mencionada norma, foram submetidos à varredura linear de potencial a fim de que fossem obtidas curvas de polarização anódica, nas quais foram identificados os valores de potencial de corrosão, potencial de pite e corrente de passivação. A seqüência de ensaios foi determinada por planejamento fatorial 2³ com duplicata e os valores obtidos, submetidos à análise de significância estatística.

¹ Licenciado em Química, Professor de Química e Corrosão – Escola Técnica Estadual Henrique Lage (Niterói-RJ).

² Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor Adjunto – Instituto Politécnico/Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Nova Friburgo-RJ).