

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA

METALÚRGICA E DE MATERIAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ANÓDICO

DO AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 COM

FILME DE INTERFERÊNCIA,

EM NaCl 3,5% E FeCl₃.6H₂O 6% p/v

Autor : Carlos Roberto de Araújo

Orientador : Prof. Edwin Auza Villegas, Ph.D

Março - 1999

Carlos Roberto de Araújo

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ANÓDICO
DO AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 COM
FILME DE INTERFERÊNCIA,
EM NaCl 3,5% E FeCl₃.6H₂O 6% p/v**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, em Março de 1999.

Área de Concentração : Ciência e Engenharia dos Materiais

Sub-área : Corrosão

Orientador : Prof. Edwin Auza Villegas, Ph. D

Belo Horizonte - Minas Gerais

Escola de Engenharia da UFMG

1999

To GOD, Lord of creation, for gave your Son, Jesus, that whoever believes in him shall not perish but have eternal life because "A man can receive only what is given him from heaven"

BIBLE: John - 3:16 and 3:27

A DEUS, Senhor da Criação, Que nos deu seu Filho, Jesus, o Cristo,

“Para que todo o que nele crê não pereça mas tenha vida eterna”, pois

“O homem não pode receber coisa alguma se do céu não lhe for dada”

BÍBLIA: João - 3:16 e 3:27

AGRADECIMENTOS

Expresso meus singelos agradecimentos:

PESSOAIS

- Ao Professor Edwin Auza Villegas, pela amizade, carinho, atenção e orientação;
- À Professora Heloísa Helena Vieira Machado, pelo incentivo profissional;
- Ao Professor Paulo Furtado da Silva, mestre por excelência, por sua amizade, carinho e atenção dedicada;
- Aos Pastores Márcio Roberto Vieira Valadão e Vanderlei Miranda, da Igreja Batista de Lagoinha, pelo apoio espiritual e humano;
- Ao Professor Vicente Tadeu Lopes Buono, pela amizade e consideração;
- Ao Professor Bruno Ferraz de Oliveira, pelos momentos de agradáveis discussões e considerações plenas do trabalho, e por sua amizade e atenção;
- Ao Professor Luiz Cláudio Cândido, da UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto, por estes agradáveis anos de convivência.

INSTITUCIONAIS

- Ao CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, nas pessoas dos Engenheiros Rosa Maria Rabelo Junqueira e Rogério Gonçalves Marques, pela atenção na preparação dos corpos de prova.
- À empresa InoxColor –Aços Inoxidáveis Coloridos Ltda, parceira do CETEC, por permitir a utilização dos aços inoxidáveis coloridos.

RESUMO

Amostras de aço inoxidável ABNT 304, não revestidas por filme de óxidos com cores de interferência foram submetidas a ensaios de corrosão eletroquímica, através do levantamento de curvas de polarização cíclica, curvas de variação de potencial com o tempo e testes de imersão total em soluções aquosas de NaCl 3,5 % p/v e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6 % p/v, à temperatura ambiente, afim de se avaliar a influência da espessura destes filmes depositados na superfície no comportamento anódico. No levantamento das curvas de potencial vs. tempo estipulou-se 3 h (10800 s) como tempo mínimo de ensaio, após o qual foi realizado o levantamento da curva de polarização cíclica para cada amostra. Na realização dos ensaios de polarização cíclica adotou-se $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ como velocidade de varredura de potencial e como meio corrosivo, NaCl 3,5 % p/v, não aerado. O ensaio de imersão total consiste basicamente em expor as amostras, substrato e coloridas, em solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6 % p/v, à temperatura ambiente, por um período não superior a 72 h. Os resultados experimentais indicam que:

- O substrato é susceptível à corrosão uniforme e por pite;
- O aumento da espessura do filme colorido depositado na superfície do substrato altera o potencial de corrosão, o potencial de pite, o potencial de proteção, a densidade de corrente e a taxa de corrosão;
- Comparando-se a região de histerese reversa, que vai do potencial de pite até o potencial de repassivação, conclui-se que o aumento da espessura do filme reduz a região de histerese do material, dando uma indicação de que há uma maior facilidade da repassivação dos pites formados;
- Os ensaios de imersão total revelaram que aumentado-se a espessura do filme de interferência, aumenta-se a resistência ao processo de corrosão por pite e, ainda, reduz-se o diâmetro e a penetração do pite formado.

ABSTRACT

ASTM 304 Stainless Steel sheets coated with passive films showing interference colors were subject to electrochemical corrosion tests in order to determine the corrosion resistance behavior regarding anodic protection. The films color varied depending on its thickness. Results were obtained through cyclic polarization and potential versus time curves in aqueous solutions containing 3,5% NaCl and also through total immersion experiments in 6% FeCl₃.6H₂O solutions at room temperature . Results of film protected samples were compared with film-free samples to verify protection behavior.

Potential x time curves were carried on for a minimum time of 3 hours after which cyclic corrosion tests were performed for each sample. Scanning velocities of 1mVs⁻¹ in non-aerated NaCl solutions were used during these last tests. Immersion experiments consisted of 72 hours exposure of covered and film-free samples to the ferric chloride solution.

The relevant experimental results are the following:

- The film-free steel samples were susceptible to uniform and also a pitting type of corrosion in the tested solutions
- The corrosion , pitting and protection potentials, as well as current density and corrosion rates were altered with the increment in film thickness
- Through reverse hysteresis was observed that Increasing the film-thickness oxide film regeneration, in pits sites, was improved
- Immersion tests revealed also an increment in pitting corrosion resistance with film thickness increments reducing diameter as well as depth of pits.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 01: INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 02: RELEVÂNCIA DO TRABALHO	21
CAPÍTULO 03: OBJETIVOS	22
CAPÍTULO 04: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
4.1. Classificação segundo a forma	23
4.2. Classificação segundo o meio	26
<i>4.2.1. Corrosão química</i>	26
<i>4.2.2. Corrosão eletroquímica</i>	26
4.3. Ensaio eletroquímico	29
4.4. Polarização	30
4.5. Passivação	32
4.6. Ensaaios de corrosão em laboratório	35
<i>4.6.1. Levantamento de curvas potencial-tempo</i>	36
<i>4.6.2. Levantamento de curvas de polarização cíclica</i>	36
<i>4.6.2.1. Histerese negativa</i>	38
<i>4.6.2.2. Histerese positiva</i>	38
<i>4.6.3. Testes de imersão total</i>	40
<i>4.6.4. Avaliação da taxa de corrosão</i>	42
CAPÍTULO 05: AÇOS INOXIDÁVEIS	
5.1. Generalidades	48
5.2. Aços inoxidáveis ferríticos	49
5.3. Aços inoxidáveis austeníticos	50
5.4. Aços inoxidáveis duplex	52
CAPÍTULO 06: AÇOS INOXIDÁVEIS COLORIDOS	55

6.1. Mecanismos de formação de filmes coloridos	56
6.2. Obtenção dos aços inoxidáveis coloridos	58
6.3. Aplicações dos aços inoxidáveis coloridos	60
CAPÍTULO 07: METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
7.1. Liga utilizada	65
7.2. Preparação dos corpos de prova	66
7.3. Dispositivo Experimental	66
7.4. Testes eletroquímicos	68
<i>7.4.1 Preparação das soluções testes</i>	68
<i>7.4.2. Curvas potencial x tempo</i>	68
<i>7.4.3. Curvas de polarização cíclica</i>	69
CAPÍTULO 08: RESULTADOS E ANÁLISES	
8.1. Ensaio potencial vs. tempo	70
8.2. Ensaio de polarização cíclica	77
8.3. Estatística descritiva	87
8.4. Ensaio de imersão total	91
8.4.1. Estimativa da taxa de corrosão	95
CAPÍTULO 09: CONCLUSÕES	98
CAPÍTULO 10: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
CAPÍTULO 11: DADOS BIOGRÁFICOS DO AUTOR	105
ANEXOS	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação esquemática do efeito de interferência ar-óxido-substrato	19
Figura 4.1. Formas de corrosão: (a) peça sem ataque, (b) uniforme, (c) placas, (d) pite, (e) filiforme, (f) esfoliação, (g) alveolar, (h) intergranular e (i) intragranular	25
Figura 4.2. Esquema geral de uma pilha eletroquímica	28
Figura 4.3. Diferença de comportamento em água de torneira: (a) desaerado, (b) não-aerado, (c) aerado	29
Figura 4.4. Formação da camada passiva no aço inoxidável	33
Figura 4.5. Curva de polarização típica de materiais passivos em solução ácida	33
Figura 4.6. Parâmetros de susceptibilidade à corrosão por pite em uma curva de polarização cíclica	37
Figura 4.7. Curva de polarização cíclica com histerese: (a) negativa e (b) positiva	39
Figura 4.8. Diagrama esquemático da célula eletrolítica usada para o teste de imersão total, em $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 6% p/v, à temperatura ambiente	40
Figura 4.9. Curva esquemática de polarização, mostrando-se a região catódica de Tafel	45
Figura 6.1. Processo INCO – Método Convencional (a) Coloração: Imersão em 5 M (490 g/l) H_2SO_4 + 2,5 M (250 g/l) CrO_3 (80 °C); (b) Fixação: Eletrólise catódica em 0,0255 M (2,5 g/l) H_2SO_4 + 2,5 M (250 g/l) CrO_3 a 4,8 A/dm² por 7 min. V = voltímetro, SS = aço inoxidável, Pt = platina, CE = contra eletrodo, DC = fonte de corrente contínua	59
Figura 6.2. Camada de óxido de cromo (CrO_3) formada na superfície metálica do aço inoxidável 304 após o processo de coloração, na fixação	60
Figura 6.3. Fábrica da Lloyd's, em Londres	61
Figura 6.4. O teatro Omnimax no Museu of Science & Industry, Tampa, Flórida	62

Figura 6.5. Colunas revestidas com aço inoxidável super espelhado	62
Figura 6.6. Aço inoxidável dourado super espelhado na entrada de um elevador	63
Figura 6.7. Centro de Diversão na Euro Disney, França	64
Figura 6.8. Placas de identificação	64
Figura 7.1. Diagrama geral do Dispositivo Experimental	66
Figura 7.2. Flat cell – model K 0235 da PARC – Princenton Applied Research Company	67
Figura 8.1: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente	70
Figura 8.2: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato com filme de interferência verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente	71
Figura 8.3: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato com filme de interferência dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente	72
Figura 8.4: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato com filme de interferência azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente	73
Figura 8.5: Comparação das curvas potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato com a amostra recoberta por filme de interferência azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente	74
Figura 8.6: Comparação das curvas potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato com a amostra recoberta por filme de interferência dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente	75
Figura 8.7: Comparação das curvas potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato com a amostra recoberta por filme de interferência verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente	76
Figura 8.8: Comparação das curvas potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato com filme de interferência nas tonalidades verde (PTSSV05), ouro (PTSSD05) e azul (PTSSA05), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente	77

- Figura 8.9:** Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado 78
- Figura 8.10:** Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 – substrato verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado 79
- Figura 8.11:** Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 – substrato ouro, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado 80
- Figura 8.12:** Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 – substrato azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado 82
- Figura 8.13:** Comparação das curvas de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304, substrato (PCSS01), com o aço revestido com filme de interferência azul (PCSSA05), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado 83
- Figura 8.14:** Comparação das curvas de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304, substrato (PCSS01), com o aço revestido com filme de interferência dourado (PCSSD05), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado 84
- Figura 8.15:** Comparação das curvas de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304, substrato (PCSS01), com o aço revestido com filme de interferência verde (PCSSV02), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado 85
- Figura 8.16:** Comparação das curvas de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 revestido com filme de interferência colorido: verde (PCSSV02), ouro (PCSSD05) e azul (PCSSA05), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado 86

- Figura 8.17: Imagens estereomicroscópicas dos pites na superfície metálica: (a) Substrato, (b) substrato com filme de interferência azul, (c) Substrato com filme de interferência dourado e (d) Substrato com filme de interferência verde. Aumento – 6x** 92
- Figura 8.18: Representação esquemática da penetração do pite na superfície metálica do substrato** 94

LISTA DE TABELAS

TABELA I.1 – Fatores relacionados com o problema de corrosão	16
TABELA I.2 – Série galvânica prática	18
TABELA VII.1 - Composição química do aço ABNT 304	65
Tabela VII. 2 - Densidade e equivalente eletroquímico do aço ABNT 304 associado ao filme colorido	65
Tabela VII. 3 – Espessura total média das chapas de aço inoxidável ABNT 304 com e sem recobrimento superficial colorido	65
TABELA VIII.1 – Parâmetros eletroquímicos médios para o aço inoxidável ABNT 304, substrato, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente	87
TABELA VIII.2 – Parâmetros eletroquímicos médios para o aço inoxidável ABNT 304, filme verde, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente	88
TABELA VIII.3 – Parâmetros eletroquímicos médios para o aço inoxidável ABNT 304, filme dourado, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente	88
TABELA VIII.4 – Parâmetros eletroquímicos médios para o aço inoxidável ABNT 304, filme azul, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente	88
TABELA VIII.5 – Resumo geral dos parâmetros eletroquímicos médios, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente	89
TABELA VIII.6 – Resistência a formação do pite, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente	90
TABELA VIII.7 – Comparação da região de histerese das amostras ensaiadas em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente	90
TABELA VIII.8 – Grau de repassivação dos pites formados, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente	91
TABELA VIII.9 – Dimensões características dos corpos de prova usados no ensaio de imersão total	91

TABELA VIII.10 – Número total de pites presentes na superfície metálica	93
TABELA VIII.11 – Dimensões médias características dos corpos de prova usados no ensaio de imersão total: área da peça e número total de pites na peça	93
TABELA VIII.12 – Dimensões médias características dos pites: densidade de pite, área, profundidade e diâmetro do pite	94
TABELA VIII.13 – Volume do pite, massa perdida do pite e taxa de corrosão média para todos os pites presentes na superfície do corpo de prova	96
TABELA VIII.14 – Densidade de pite presente na superfície metálica em função da variação da espessura	97

CAPÍTULO 01: INTRODUÇÃO

Um dos metais mais utilizados, desde o século IV D.C., é o ferro, que tem sido intensamente estudado na busca de novos materiais com propriedades industriais. Como exemplo pode-se citar: a "Coluna de Ferro", em Deli, que até hoje resiste a corrosão atmosférica; ainda na Índia, no século XII D.C., vigas de ferro foram usadas no chamado "Templo do Sol" com o propósito de resistir à corrosão marinha.

Assim, além de controlar a corrosão e, conseqüentemente, o "custo de manutenção ou reposição das peças corroídas", é de igual importância determinar e entender os mecanismos pelos quais a corrosão se processa.

A resistência à corrosão, dentro desta vasta gama de aplicações, é função, principalmente do tipo de meio corrosivo, das condições operacionais e também do material em si, considerando-se a composição química, sua estrutura, seu grau de pureza, o estado da superfície, etc.

Na prática, no caso de corrosão eletroquímica, o caminho mais rápido e seguro de observar o comportamento de um material, é através de medidas utilizando aparelhos chamados *potenciostatos* que permitem avaliar o comportamento dos materiais em estudo. O combate aos problemas de corrosão precisa de um esforço interdisciplinar. Cabe-nos, pois, associar os conhecimentos obtidos nas seguintes disciplinas:

- Metalurgia Física: informações sobre a microestrutura cristalina e atômica, os fenômenos de superfície e as modificações sofridas por estes materiais;
- Metalurgia Extrativa: de onde advêm os conhecimentos necessários ao entendimento da obtenção dos materiais metálicos e a cinética e mecanismo dos processos eletroquímicos, no auxílio do estudo da corrosão como um todo;

- Conformação mecânica: fornece-nos informações quanto a sua forma de ser trabalhada por estampagem, forjamento, laminação e as conseqüências decorrentes destas operações.

O engenheiro de corrosão é chamado a se envolver em atividades desta natureza para entender os mecanismos e elaborar projetos de pesquisa eficientes. A Tabela I.1 mostra alguns aspectos referentes ao material e ao meio corrosivo relacionados com os problemas de corrosão que devem ser de conhecimento deste profissional.

TABELA I.1 – Fatores relacionados com o problema de corrosão

M A T E R I A L
<ul style="list-style-type: none"> • Características estruturais dos metais e as ligas metálicas • Métodos e processos usados para a extração metalúrgica • Pureza e composição química das ligas metálicas • Resistência mecânica do material • Tendência para a formação de filmes protetores • Susceptibilidade a trabalho de laminação a frio e a quente • Comportamento químico e eletroquímico em diferentes meios • Presença de esforços
M E I O
<ul style="list-style-type: none"> • Composição química do meio • Temperatura de operação • Presença de impurezas ou sólidos em suspensão • Presença de forças de convecção livre e forçada • Influência de agentes catalisadores ou inibidores das reações • Efeito da pressão externa

Considerando-se a necessidade que o homem tem em repor peças deterioradas, somos orientados a percorrer um caminho no qual se busca a minimização dos danos provocados tanto por processos de corrosão, associados ou não a efeitos mecânicos, bem como a desgastes mecânicos. Mesmo sendo uma ciência nova, o estudo da corrosão de materiais metálicos tem intrigado muitos pesquisadores. Entre estes estudos têm surgido diversos processos de proteção da superfície metálica: proteção anódica, proteção catódica, eletrodeposição de metais mais anódicos do que o material base a ser protegido, recobrimentos superficiais tais como aqueles resistentes a abrasão e recobrimento superficial com filmes de interferência luminosa; sendo que este último além de responder por um aumento da resistência à abrasão e à corrosão localizada, fornece um efeito decorativo interessante à superfície metálica.

A *proteção anódica* baseia-se na formação de uma película protetora nos materiais metálicos por aplicação de corrente anódica externa possibilitando a passivação do material. Duas condições básicas para aplicação da proteção anódica devem ser satisfeitas: (a) o material metálico deve apresentar o fenômeno de passivação no meio corrosivo em que vai ser utilizado e (b) todas as partes expostas do metal devem ser passivadas e mantidas nestas condições, caso contrário, tem-se a formação de pequenas áreas anódicas ativas em relação à uma grande área catódica inerte ou passiva, com conseqüente ataque localizado⁽¹⁾.

A *proteção catódica* é o método de prevenir ou evitar a corrosão de um metal em uma solução eletrolítica, tornando-o catódico pela aplicação de uma corrente externa. Caso esta corrente externa aplicada seja maior que a densidade de corrente de corrosão na mesma área, torna-se termodinamicamente impossível ocorrer a corrosão da peça assim protegida⁽²⁾. Pode-se ainda usar a proteção catódica por ânodos de sacrifício, também chamada de *proteção catódica galvânica*^(1,2), na qual utiliza-se um metal menos nobre (mais anódico) do que o material base a ser protegido. Neste caso, o fluxo de corrente elétrica fornecido origina-se da diferença de potencial existente entre o metal a proteger e outro escolhido como ânodo^(1,2) e que tem potencial de redução mais negativo na Tabela de potenciais, conforme mostrado na Tabela I.2.

TABELA I.2 – Tabela de potenciais eletroquímicos

Material	Potencial típico de redução, volts (V) ♦
Magnésio (Mg) comercial puro	- 1,75
Liga de Mg (6% Al-3% Zn-0,15% Mn)	- 1,60
Zinco	- 1,10
Liga de Alumínio (5% Zn)	- 1,05
Alumínio comercial puro	- 0,80
Aço (limpo)	- 0,50 a – 0,80
Aço enferrujado	- 0,20 a – 0,50
Ferro Fundido (Fofó, não grafitizado)	- 0,50
Chumbo	- 0,50
Aço em concreto	- 0,20
Cobre, bronze, latão	- 0,20
Fofó com alto teor de silício	- 0,20
Aço com carepa de laminação	- 0,20
Carbono, grafite, coque	0,30

FONTE: Gentil⁽¹⁾, Furtado⁽²⁾ ♦ medidos em relação ao eletrodo Cu/CuSO₄

Os ânodos de sacrifício devem satisfazer às seguintes exigências⁽¹⁾:

- bom rendimento teórico de corrente em relação às massas consumidas;
- a corrente não deve diminuir com o tempo, pela formação de películas passivantes;
- o rendimento prático da corrente não deve ser muito inferior ao teórico.

A *eletrodeposição de metais* é um processo muito usado, no qual o metal a ser protegido é colocado como cátodo em uma célula eletrolítica, onde o eletrólito contém um sal do metal a ser usado no revestimento, podendo o ânodo ser também um metal a ser depositado. Os metais mais usados neste tipo de aplicação são o zinco, o estanho, o

níquel, o cromo e o cobre. Metais como ouro, prata e cádmio também podem ser usados^(1,2). A espessura final e suas propriedades dependem de alguns fatores tais como: (a) densidade de corrente aplicada, (b) concentração dos sais usados, (c) temperatura do banho, (d) presença de aditivos e (e) natureza do metal base (cátodo)⁽¹⁾.

O *recobrimento de superfícies metálicas por filmes de interferência* é utilizado normalmente para fins decorativos e no caso de aços inoxidáveis coloridos aumentam a resistência à corrosão em relação ao não colorido, chamado de *substrato*. Este recobrimento é realizado através da imersão da superfície metálica em banhos quentes, que podem ser ácidos ou alcalinos, a fim de que sejam depositados filmes de óxidos, cujas cores variam com a espessura do filme.

No fenômeno de interferência, os raios de luz que incidem sobre a superfície metálica recoberta por uma película, refletem-se em ambas as superfícies, do metal (substrato) e do filme de óxido, de acordo com a Figura 1.1.

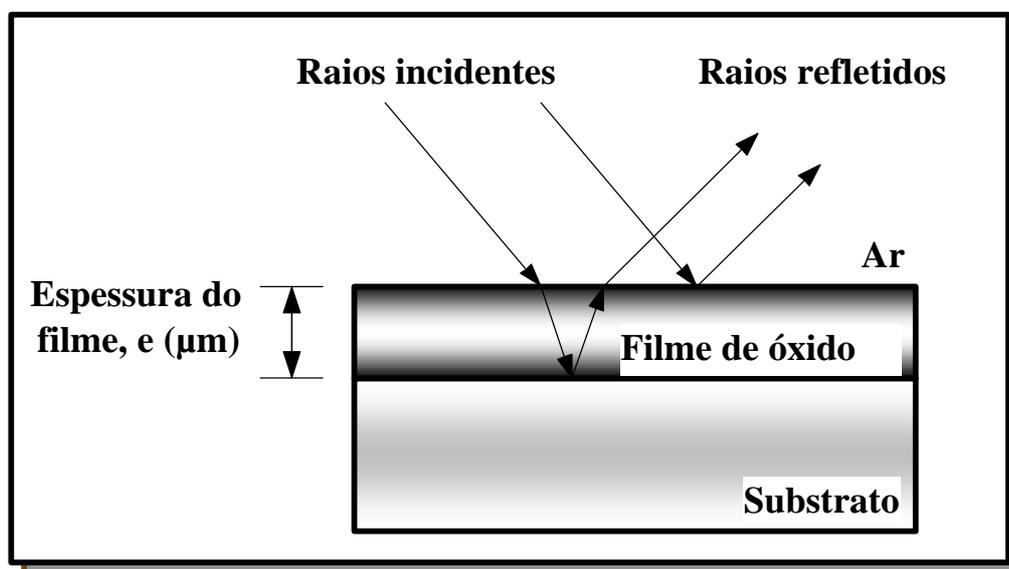


Figura 1.1. Representação esquemática do efeito de interferência ar – óxido - substrato

Com isto se obtém um efeito de interferência luminosa que dependerá do comprimento de onda da luz no ar, da espessura e do índice de refração do filme de óxido. A cor do

filme de óxido está relacionada com a espessura. Devido a isto, é possível obter-se uma ampla variedade de cores.

O ataque da superfície metálica é basicamente um processo controlado de corrosão eletroquímica através da qual um filme de óxido é depositado na superfície do substrato e isto é que diferencia este processo do ataque químico.

Assim, a partir de estudos potenciométricos será possível analisar o comportamento dos aços inoxidáveis coloridos obtendo-se dados sobre sua corrosividade (formas de corrosão), a sua tendência a passivação e a variação destas tendências com a espessura do filme e/ou com a mudança na agressividade nos meios corrosivos.

CAPÍTULO 02: RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Por muito tempo têm sido conhecido que os aços inoxidáveis podem ser coloridos por tratamento superficial através da imersão em soluções ácidas, a quente, contendo ácidos crômico e sulfúrico ou em soluções alcalinas contendo agentes oxidantes. Muitos processos têm sido desenvolvidos para este fim.

Devido à possibilidade de se obter diversas tonalidades de cor, o projeto torna-se interessante do ponto de vista da corrosão eletroquímica e/ou atmosférica, visto que estes aços encontram excelentes aplicações no setor de decoração e arquitetura.

No entanto, não existindo informações definidas no CETEC sobre as características de resistência à corrosão dos filmes coloridos tornou-se interessante avaliar a influência da formação destes no comportamento anódico destes materiais. Assim, conhecendo-se a tendência à corrosão eletroquímica do metal base e do metal recoberto, pode-se propor as condições e ambientes nos quais este aço pode ser usado de forma mais econômica e duradoura, além de oferecer um efeito visual adequado.

CAPÍTULO 03: OBJETIVOS

O principal objetivo do presente trabalho foi estudar comparativamente o comportamento anódico de um aço do tipo ABNT 304 recoberto com filmes de interferência coloridos, para verificar a influência da formação desses filmes sobre a resistência à ação de cloretos do material base (substrato).

Os resultados foram obtidos para meios aquosos formados por soluções de NaCl 3,5% p/v e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6% p/v, realizando-se o levantamento de curvas potencial de corrosão vs. tempo, curvas de polarização cíclica e testes de imersão total.

Foi objetivado também, neste trabalho, o estudo da existência de correlações entre a espessura do filme (cor) e a modificação do comportamento anódico do material.

CAPÍTULO 04: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Define-se corrosão como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos^(1,2).

Nos processos de corrosão estão envolvidas reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Estas reações consistem em receber ou ceder elétrons. Neste processo, o metal se oxida, doando elétrons.

A corrosão pode ser classificada segundo dois aspectos distintos:

- Segundo a forma como ocorre;
- Segundo o meio onde ela ocorre.

4.1. Classificação segundo a forma

A forma sob a qual a corrosão aparece não é sempre a mesma. De fato, a caracterização da forma auxilia na elucidação dos “mecanismos” de corrosão e na aplicação de medidas de proteção. Na Figura 4.1 são apresentadas as formas mais freqüentes de corrosão.

Identifica-se nesta figura⁽³⁾:

- Corrosão uniforme: considerada a forma mais atenuada de corrosão; este tipo de corrosão provoca um ataque homogêneo na superfície do material e pode ser avaliada por testes de imersão total, por ganho ou perda de massa por unidade de área;
- Corrosão por placas: também considerada um tipo de corrosão uniforme, este tipo de corrosão provoca ataques mais acentuados em determinados pontos da superfície

do material, provocando o aparecimento de placas. Pode também ser avaliada através do método de ganho ou perda de massa por unidade de área;

- Corrosão alveolar: constituída por um ataque localizado; este tipo de corrosão pode provocar o aparecimento de cavidades cuja profundidade é inferior ao diâmetro, apresentando fundo arredondado;
- Corrosão puntiforme ou por pites: como o próprio nome diz, este tipo de corrosão provoca o aparecimento de pontos escuros na superfície metálica, gerando pequenos furos que, com o passar do tempo, podem perfurar totalmente a parede do equipamento provocando danos irreparáveis, ou constituir como "entalhe" ou concentrador de tensões, provocando a falha do material por ruptura, podendo ser avaliada através da realização de ensaios de imersão e ensaios potenciométricos;
- Corrosão filiforme: este tipo de corrosão se processa superficialmente provocando o surgimento de filamentos na superfície danificando o aspecto do revestimento;
- Corrosão por esfoliação: este tipo de corrosão se processa de forma paralela à superfície metálica, seguindo a direção de laminação do material, criando condições para que inclusões e/ou segregações sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas;
- Corrosão intergranular: este tipo de corrosão se processa nos contornos de grão da rede cristalina que, ao longo do tempo, provoca a perda de propriedades mecânicas do material pelos produtos de corrosão formados, levando-os a fratura por esforços mecânicos, dando origem a corrosão sob tensão fraturante;
- Corrosão intragranular: este tipo de corrosão se dá dentro do grão cristalino que, após sofrer enfraquecimento de suas propriedades mecânicas, pode fraturar-se em menores esforços, gerando a corrosão sob tensão fraturante.

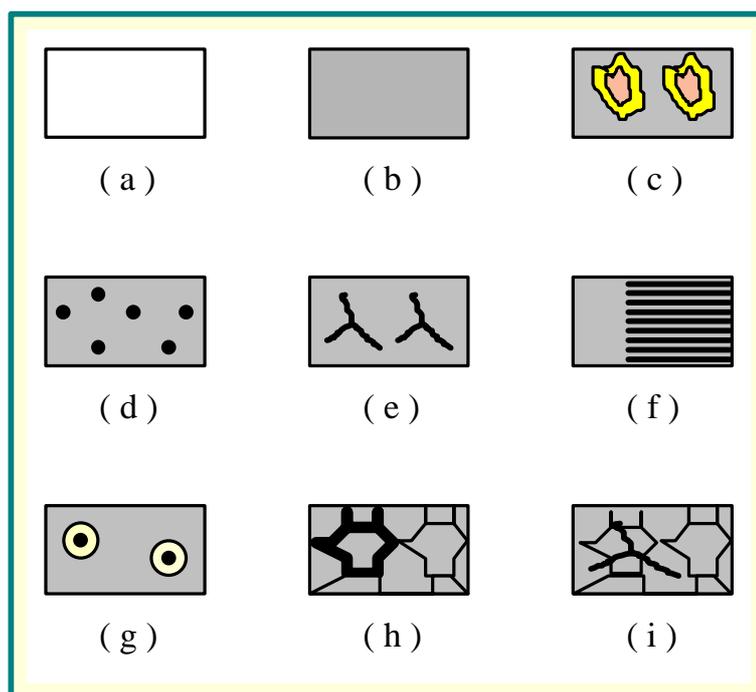


Figura 4.1. Formas de corrosão: (a) peça sem ataque, (b) uniforme, (c) placas, (d) pite, (e) filiforme, (f) esfoliação, (g) alveolar, (h) intergranular e (i) intragranular⁽³⁾

- Corrosão sob tensão: este tipo de corrosão ocorre devido à ação combinada de tensões residuais ou aplicadas e meios corrosivos levando à deterioração dos materiais; é também chamada de *corrosão sob tensão fraturante*;
- Corrosão por fresta: este tipo de corrosão leva o material à ruptura devido ao surgimento de trincas e frestas, que são um fator geométrico, e não ocorrem em nenhum potencial eletroquímico definido, também é chamada de *corrosão por crevice*.

Comparativamente, pode-se dizer que as formas de corrosão denominadas “*localizadas*” são mais prejudiciais que a corrosão uniforme. Na corrosão uniforme, o ataque é previsível e o equipamento pode ser dimensionado para uma vida útil conveniente. O mesmo, no entanto, não ocorre com a corrosão localizada já que, neste tipo de dano

causado à superfície, as perdas de massa são pequenas e não há como prever onde irão acontecer especificamente.

4.2. Classificação segundo o meio

De acordo com o meio corrosivo podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos. Define-se dois tipos básicos de corrosão:

- Corrosão química;
- Corrosão eletroquímica.

4.2.1. Corrosão química

Este tipo de corrosão se dá através da exposição da superfície metálica a atmosferas gasosas, sem geração de corrente elétrica, com conseqüente formação de camadas de óxidos ou outros compostos. É um processo que envolve uma reação química que ocorre entre a superfície e um fluido que não seja eletrólito, principalmente em presença de ar (a concentração de oxigênio presente é cerca de 21% v/v), que apresenta alta reatividade com quase todos os metais.

Gradualmente, o oxigênio presente no ar se combina com o metal (M), por transferência ou compartilhamento de elétrons, gerando a força motriz necessária ao processo corrosivo. Começa o crescimento da camada de óxido formada, podendo ser MO ou M_2O_3 , em alguns casos M_2O_5 , perpendicular à superfície do metal. O crescimento da camada dependerá de como os fenômenos de condução iônica e eletrônica se processam dentro desta mesma camada.

4.2.2. Corrosão eletroquímica

Este tipo de corrosão caracteriza-se pela exposição do metal a um meio que seja condutor de corrente. Essa corrente surge devido a uma diferença de potencial que é existente entre os materiais metálicos, ou entre o material e o meio corrosivo, quando

elétrons são cedidos por um dos componentes e recebidos em outra região dando origem ao surgimento de uma pilha eletroquímica.

Os meios onde pode ocorrer a corrosão eletroquímica são: atmosfera úmida, águas naturais, água de mar, água tratada, solos, microorganismos, soluções e suspensões (ácidas, básicas, neutras, etc.), alimentos e bebidas, corpo humano (no uso de ligas para odontologia e ortopedia).

Este processo pode ser decomposto em três estágios básicos:

- Processo anódico: passagem de íons metálicos para a solução.
- Deslocamentos de elétrons e íons: ocorre a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e da difusão de ânions e cátions na solução.
- Processo catódico: recepção de elétrons na área catódica pelos íons ou moléculas na solução.

O sistema formado, para que haja a corrosão eletroquímica, é denominado ***pilha de corrosão eletroquímica*** e é mostrado esquematicamente na Figura 4.2.

Uma pilha eletroquímica, apresenta os seguintes componentes^(1,2):

- Ânodo: eletrodo no qual ocorre a oxidação (corrosão) e de onde os íons metálicos positivos são fornecidos ao eletrólito, gerando a densidade de corrente correspondente. Neste eletrodo ocorre a reação de dissolução do metal: $M_{(s)} \rightarrow M^{n+} + n e^{-}$;
- Eletrólito: solução condutora contendo íons que transportam a corrente elétrica do ânodo para o cátodo;

- **Cátodo:** eletrodo que capta a corrente elétrica advinda do eletrólito (íons negativos "entram" na solução, provocando reações de redução). As chamadas reações catódicas dependem da natureza do meio corrosivo; estas são:
 - Meio neutro ou básico, não aerado: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$;
 - Meio básico aerado: $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$;
 - Meio ácido não aerado: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$;
 - Meio ácido aerado: $2 \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.
- **Circuito metálico:** ligação metálica (conexões elétricas) entre o ânodo e o cátodo por onde escoam os elétrons, no sentido ânodo-cátodo.

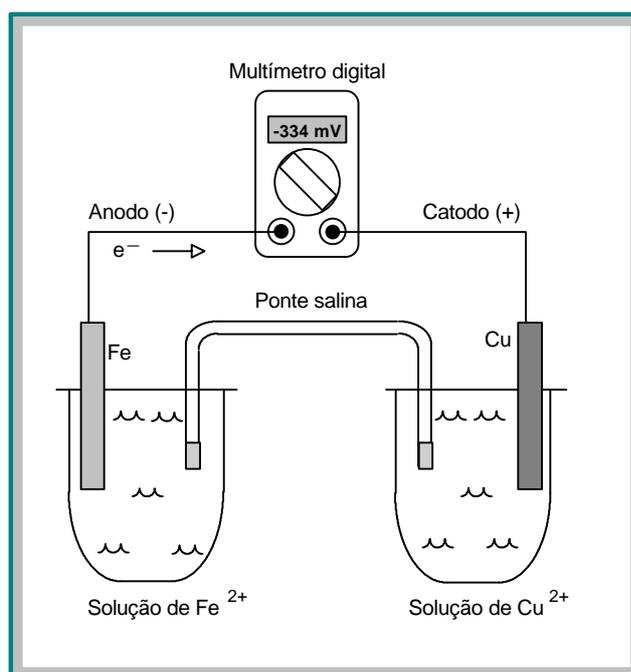


Figura 4.2. Esquema de uma pilha eletroquímica

Neste contexto, deve-se diferenciar os nomes aerado, desaerado e não-aerado. Na Figura 4.3 procura-se mostrar esta diferença⁽²⁾.

O termo ***desaerado*** é usado para um sistema que é submetido à passagem de um gás não oxidante, normalmente nitrogênio ultra puro ou argônio, no seio da solução, com a finalidade de retirar o oxigênio dissolvido, evitando-se assim que reações químicas paralelas, que normalmente poderiam se desenvolver no processo eletroquímico, mascarem os ensaios de corrosão (Figura 4.3.a). O termo ***não-aerado*** é usado para o ensaio que é realizado considerando-se oxigênio "natural" dissolvido no eletrólito (Figura 4.3.b), isto é, o teor normal de oxigênio presente na água.

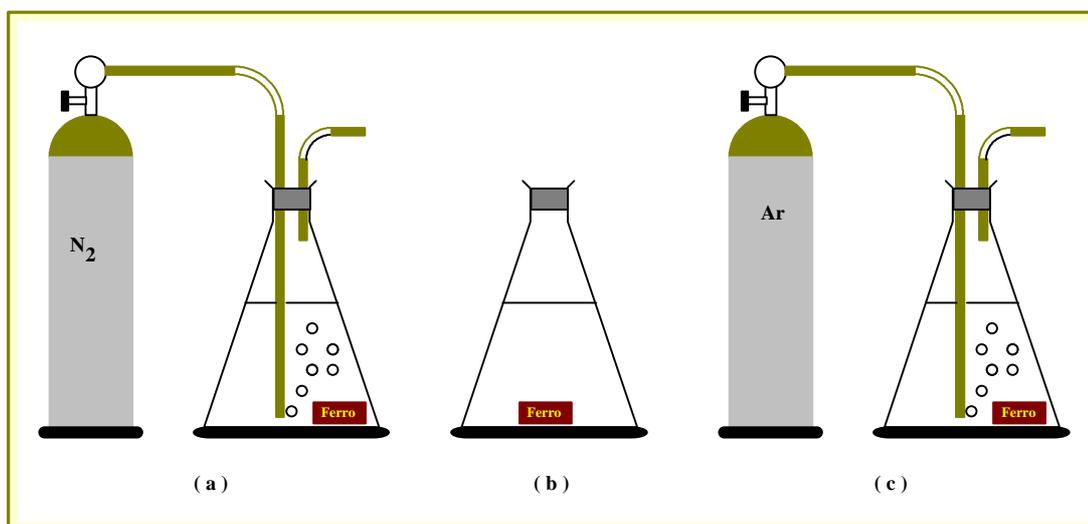


Figura 4.3. Diferença de comportamento em água de torneira: (a) desaerado, (b) não-aerado, (c) aerado⁽²⁾

Por outro lado, muitas vezes deseja-se verificar a influência da concentração de oxigênio no meio; neste caso realiza-se um ensaio cujo meio é ***aerado***, isto é, borbulhando-se ar comprimido no meio do eletrólito (Figura 4.3.c).

4.3. Ensaio eletroquímico

Quando um metal é imerso em um eletrólito o potencial de eletrodo gerado é diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, devido às reações e fenômenos que interferem no processo corrosivo. A este outro valor de potencial desenvolvido dá-se o nome de ***potencial de corrosão***, cujo valor é medido em relação a um eletrodo de referência, também é chamado de ***potencial de circuito aberto do sistema***. Neste

potencial a taxa de evolução de hidrogênio se iguala a taxa de dissolução do metal. Caso ocorra a circulação de corrente no eletrodo, o potencial de corrosão varia e essa variação é conhecida como polarização de eletrodo.

As vantagens de se realizar um ensaio eletroquímico são:

- Rapidez na realização dos testes: muitos experimentos podem ser feitos em poucos minutos, ou, quase sempre, em poucas horas, permitindo um programa de ensaios acelerados que não é possível em outros tipos de experimentos;
- Os dados obtidos nos ensaios podem ser analisados diretamente;
- Permitem identificar as condições para a formação de películas passivas superficiais, avaliar a existência de corrosão galvânica entre metais dissimilares, obter informações sobre a corrosão por pites ou por frestas, avaliar a sensibilização em ligas tratadas termicamente;
- Fornecem auxílio na escolha de um inibidor de corrosão: através da comparação de resultados obtidos com diferentes inibidores, em várias concentrações e temperaturas, de maneira rápida e eficiente;
- Avaliam o desempenho de determinado revestimento orgânico, inorgânico e metálico no processo de proteção contra à corrosão.

4.4. Polarização

Num sistema de corrosão, em equilíbrio eletroquímico, os fluxos de corrente anódica e catódica são equivalentes, não havendo, portanto, fluxo líquido de corrente. Entretanto, se uma corrente elétrica é imposta ao eletrodo, o potencial altera-se de forma a se opor à corrente aplicada, gerando uma pequena diferença de potencial.

Quando isto ocorre, diz-se que o eletrodo está polarizado, e essa diferença de potencial é denominada sobrepotencial e é expressa pela seguinte equação.

$$h = E' - E = a + b \times \log i$$

Onde E' é o potencial aplicado e E , o potencial de equilíbrio, a e b são constantes e i é a densidade de corrente aplicada. Geralmente, aumentando-se a corrente aplicada, o valor de η (sobrepotencial gerado na célula) também aumentará, e a reversão da corrente resultará em um sobrepotencial de sinal oposto, embora não necessariamente com o mesmo valor numérico.

A polarização pode ser vista como uma forma de resistência do eletrodo à corrente elétrica aplicada; sendo que, ao contrário da queda ôhmica, o potencial não é uma função linear da corrente.

Alguns tipos de polarização podem ser citados:

- Polarização por ativação: um processo eletroquímico que é controlado por reações que envolvem evolução de gases na interface metal-eletrólito; neste tipo de polarização as espécies devem ser primeiro adsorvidas pela superfície antes que a reação de redução se processe;
- Polarização por concentração: um processo que ocorre na superfície metálica, cujas reações eletroquímicas são controladas pela difusão de espécies no eletrólito, devido a gradientes de concentração na solução;
- Polarização por queda ôhmica: é definida como sendo a sobretensão ôhmica resultante da queda ôhmica (iR), o produto entre a densidade de corrente que circula na célula eletroquímica e a resistência existente entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

- Polarização por transporte de massa: Neste tipo de polarização ocorre o equilíbrio em que duas substâncias, reagente e produto, podem ser consumidas de forma a estabelecer o equilíbrio $O + n e^- \Leftrightarrow R$. Neste caso mesmo que uma das espécies seja consumida para dar origem a outra, o sistema reage instantaneamente e restabelece o equilíbrio. A polarização por transporte de massa ocorre através de dois mecanismos básicos:

- a) **Convecção**: é o transporte de matéria causado pela agitação da solução provocada por um agitador magnético ou mecânico, por gradientes térmicos, por gradientes de densidade, etc;
- b) **Difusão**: é o transporte de espécies devido à ação de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração.

4.5. Passivação

Duas definições básicas de passivação são aqui consideradas:

- Um metal ativo (ou uma liga composta por metais ativos) é considerado passivo quando seu comportamento eletroquímico tende a aproximar-se do comportamento dos metais nobres.
- Um metal ou liga é considerado passivo se este resiste substancialmente à corrosão em um ambiente onde, termodinamicamente, há uma grande diminuição da energia livre associada à transformação de um estado metálico em um produto de corrosão.

A Figura 4.4. apresenta uma proposta para o mecanismo de formação da camada de óxido na superfície do aço inoxidável. Essencialmente, a passivação refere-se à perda de reatividade química. Pode ser descrita qualitativamente pela caracterização do comportamento de metais que apresentam este efeito.

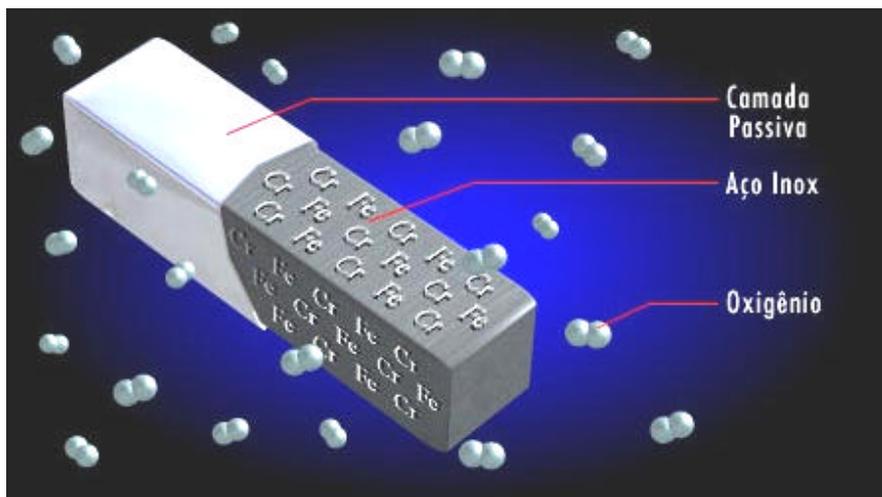


Figura 4.4. Formação da camada passiva no aço inoxidável

A Figura 4.5 mostra uma curva de polarização teórica de um metal que apresenta passivação, onde visualiza-se três (3) regiões distintas: região ativa, passiva e transpassiva.

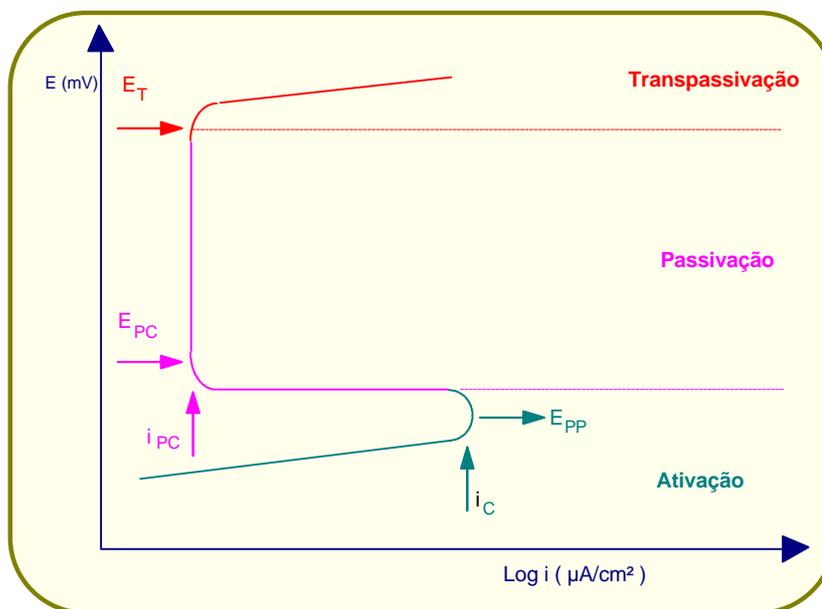


Figura 4.5. Curva de polarização típica de materiais passivos em solução ácida⁽⁴⁾

Na região ativa (ativação), o metal é corroído naturalmente, e a taxa de corrosão aumenta rapidamente com o aumento da quantidade de agente oxidante no meio (ou com o aumento do potencial aplicado), até um determinado ponto. Na corrente crítica de corrosão, correspondente ao potencial primário de passivação, a taxa de corrosão repentinamente diminui, o que corresponde ao início da passivação. A causa mais comum deste comportamento é a formação de uma camada de óxido que se estabiliza na superfície do metal, constituindo-se em uma barreira protetora que persiste durante uma considerável faixa de potencial aplicado. Em seguida, esta camada é destruída quando se tem uma solução oxidante (potenciais muito elevados), ocorrendo, então, o aparecimento da região transpassiva.

A análise das correlações pode ser realizada a partir dos seguintes critérios estabelecidos para cada parâmetro obtido a partir das curvas de polarização⁽⁴⁾:

- densidade de corrente crítica (i_c): uma vez que este parâmetro mede a facilidade com que o material tende a se passivar, ou ainda, o tanto que o material vai corroer antes de começar a se passivar. É interessante que a liga tenha a menor densidade de corrente crítica, pois assim o metal sofrerá menor dissolução antes de ocorrer a passivação;
- potencial de passivação primária (E_{pp}): este parâmetro expressa a tendência do material em formar o filme passivo; quanto menor for o seu valor, mais fácil será a formação do filme;
- densidade de corrente de passivação completa (i_{pc}): é desejável que o valor deste parâmetro seja mínimo, já que este fator está diretamente relacionado com a taxa de corrosão no estado de passivação;
- potencial de pite (E_{pite}): neste potencial ocorre a ruptura da camada de filme passivo devido à instabilidade deste, neste potencial, levando a um aumento da densidade de corrente circulante na superfície da amostra;

- densidade de corrente de corrosão (i_{CORR}): a taxa de corrosão é diretamente proporcional à densidade de corrente de corrosão; assim, quanto menor o valor da densidade de corrente de corrosão, menor a taxa de corrosão com que o material irá deteriorar-se;
- potencial de corrosão (E_{CORR}): quanto mais anódico, menor a tendência do material de ser susceptível a corrosão.

O conhecimento do comportamento eletroquímico é importante porque um metal que possui a transição ativa-passiva pode tornar-se passivo.

4.6. Ensaios de corrosão em laboratório

Nestes são usados corpos de prova (amostras) de tamanho pequeno e massa bem definidos, em meios corrosivos com composição química fixada, tal que mantêm-se constantes e controladas as condições de ensaio; estes ensaios podem ser acelerados, fornecendo resultados mais rápidos.

Os ensaios que serão utilizados para à avaliação do comportamento eletroquímico do substrato e das amostras coloridas são:

- Levantamento de curvas potencial x tempo;
- levantamento de curvas de polarização cíclica;
- testes de imersão total.

À exceção dos testes de imersão total, o levantamento das curvas de polarização e potencial vs. tempo são realizados através do uso de um *potenciostato* capaz de estabelecer e manter uma diferença de potencial constante entre o eletrodo de referência (normalmente usa-se o eletrodo de calomelano saturado) e o eletrodo de trabalho (amostra), captando-se a corrente gerada através de um eletrodo auxiliar (pode ser um eletrodo de platina inerte, um eletrodo de platina-ródio na forma de rede ou um eletrodo de grafite).

4.6.1. Levantamento de curvas potencial-tempo

O levantamento de curvas potencial vs. tempo permite obter informações preliminares quanto ao valor do potencial de corrosão do material, o tempo necessário para que o potencial se estabilize e o tempo para que ocorra a formação de um filme de óxido capaz de oferecer resistência ao processo corrosivo, passivando a superfície da amostra.

4.6.2. Levantamento de curvas de polarização cíclica

Esta técnica é usada para avaliar a tendência que os materiais apresentam ao sofrer ataque localizado na forma de corrosão por pites ou por frestas. Este ensaio consiste de uma varredura potenciodinâmica partindo-se de um potencial mais anódico, cerca de -250 mV, abaixo do potencial de corrosão, atingindo-se valores de potencial desejado ou, então, um certo valor de densidade de corrente, pré-programados. Quando a varredura alcançar o valor de densidade de corrente programada, o traçado da curva reverter-se-á e inicia-se a varredura na direção anódica. Normalmente, via de regra, o limiar de densidade de corrente (valor programado via *software*) é tipicamente da ordem de 1 mA.cm⁻². Usualmente, o potencial é variado a uma velocidade de 0,2 mV.s⁻¹(5). Neste trabalho foi usada a velocidade de varredura igual a 1 mV.s⁻¹. Quanto maior for o valor da velocidade de varredura, menor será a duração do teste; porém, os valores de densidade de corrente obtidos tornam-se deslocados para à direita na curva potencial vs. densidade de corrente(6).

Logo, uma varredura de polarização cíclica fornece uma mostra qualitativa do mecanismo de corrosão por pites. Esta técnica é útil quando se está avaliando a resistência ao pite de uma liga ou revestimento; no entanto, é um ensaio destrutivo(7,8).

Neste tipo de ensaio os parâmetros eletroquímicos obtidos são:

- Potencial de Flade ou potencial de pite (E_r ou E_{pite} ou E_{pit}): neste potencial ocorre a quebra do filme passivo. É o limite de potencial acima do qual inicia-se a formação do pite;

- Potencial de repassivação ou proteção (E_{pr} ou E_{repass}): refere-se ao limite de potencial abaixo do qual o metal ou liga permanece passivo em qualquer circunstância, delimitando a fronteira entre a passividade estável e instável, também pode ser chamado de potencial crítico de pite (E_{CP}).

A Figura 4.6 mostra a localização esquemática destes potenciais em relação ao potencial de corrosão.

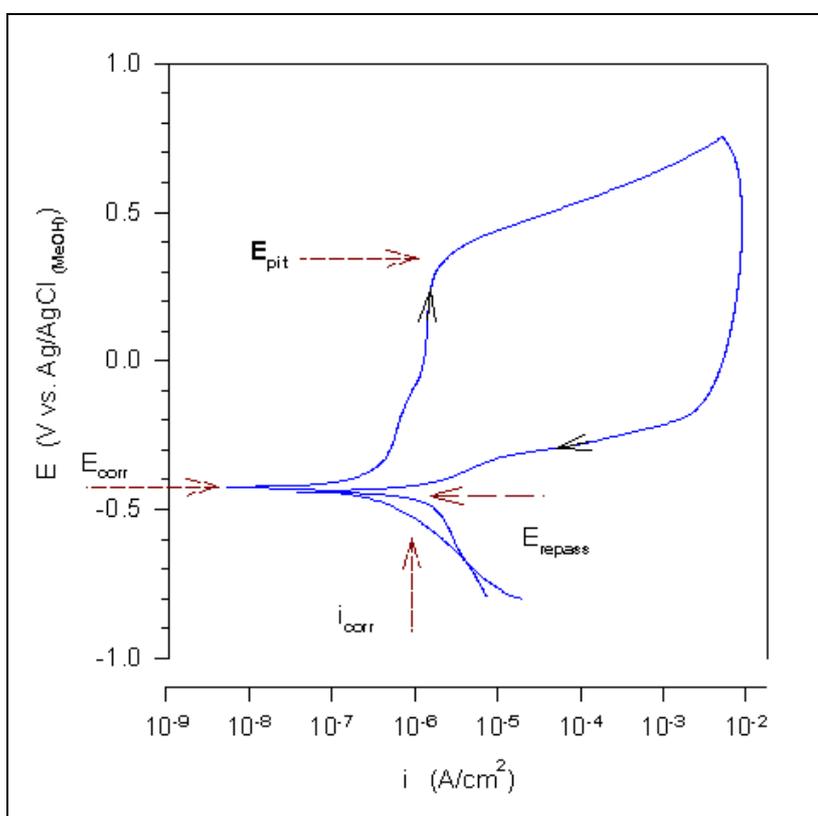


Figura 4.6. Parâmetros de susceptibilidade à corrosão por pite em uma curva de polarização cíclica

Na Figura 4.6 tem-se que:

- Quanto maior a diferença entre E_{pit} e E_{corr} maior é a resistência à formação do pite e menos provável seu surgimento;

- Se o potencial de proteção ou de repassivação, E_{repass} , for maior que o potencial de corrosão, E_{corr} , o metal apresentará a tendência de regeneração da camada de passivação do material frente a uma eventual ruptura da mesma e, a repassivação será mais fácil quanto maior for a diferença entre estes potenciais;
- Se o potencial de proteção ou de repassivação, E_{pr} , for menor que o potencial de corrosão, E_{corr} , o metal permanecerá no estado ativo e, uma vez destruída a camada de passivação, os pites formados continuarão a crescer, sem interrupções.

Basicamente a curva de polarização cíclica pode apresentar dois formatos específicos: (a) histerese negativa ou (b) histerese positiva.

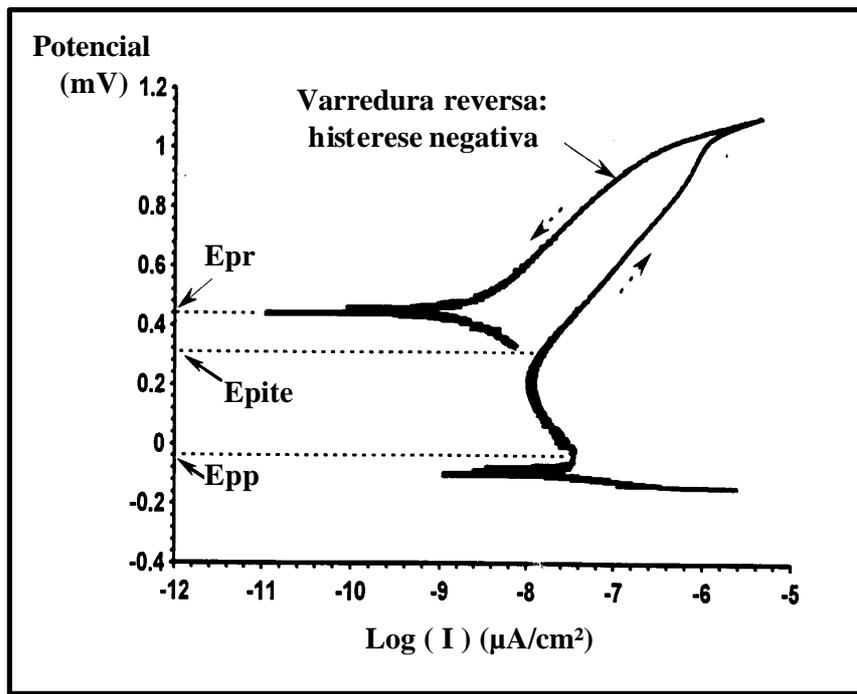
4.6.2.1. Histerese negativa

A histerese negativa ocorre quando a densidade de corrente na varredura reversa é menor do que na direção de avanço.

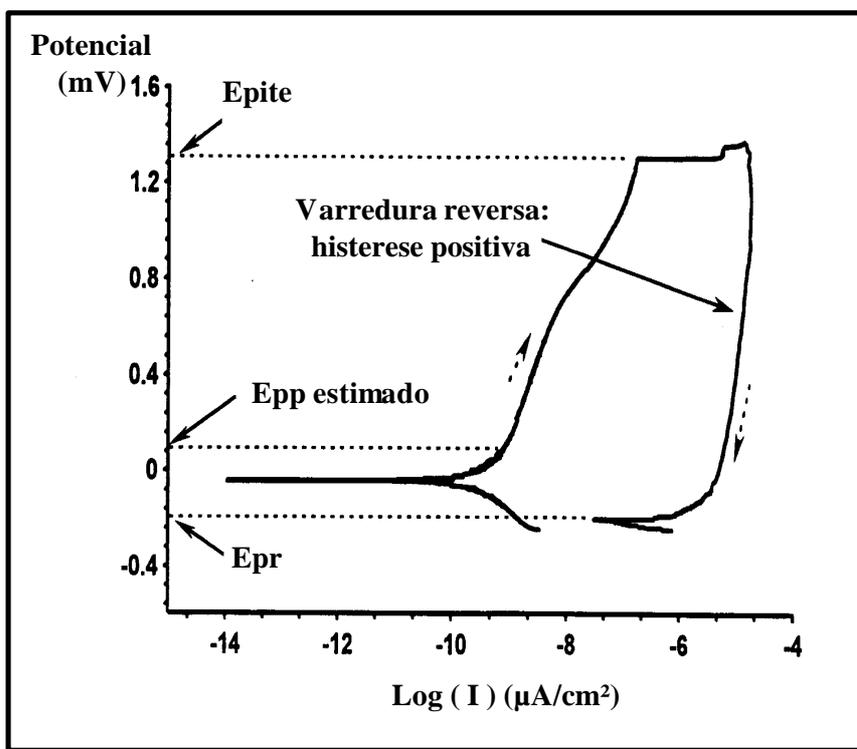
4.6.2.2. Histerese positiva

A histerese positiva ocorre quando a densidade de corrente na varredura reversa é maior do que na direção de avanço.

A Figura 4.7 apresenta esquematicamente este dois tipos de histerese.



(a)



(b)

Figura 4.7. Curva de polarização cíclica com histerese: (a) negativa e (b) positiva

Assim, a melhor liga resistente à corrosão por pite é aquela na qual a diferença entre o potencial de ruptura, E_r , e o potencial de proteção, E_{pr} , seja a menor possível, indicando uma pequena histerese anódica na curva de polarização cíclica.

4.6.3. Testes de imersão total

Realiza-se este ensaio para se determinar o número de pites por unidade de área (densidade de pites) que aparecem na superfície metálica. Basicamente o ensaio consiste em expor a amostra a uma solução contendo ion cloreto, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6% p/v, por um determinado período de tempo. Para este trabalho convencionou-se o tempo de 72 horas⁽⁷⁾, embora variações do teste possam ser executadas, dependendo do material a ser avaliado e da concentração do meio.

A Figura 4.8 apresenta um desenho esquemático da cuba eletrolítica usada para a realização do teste de imersão total.

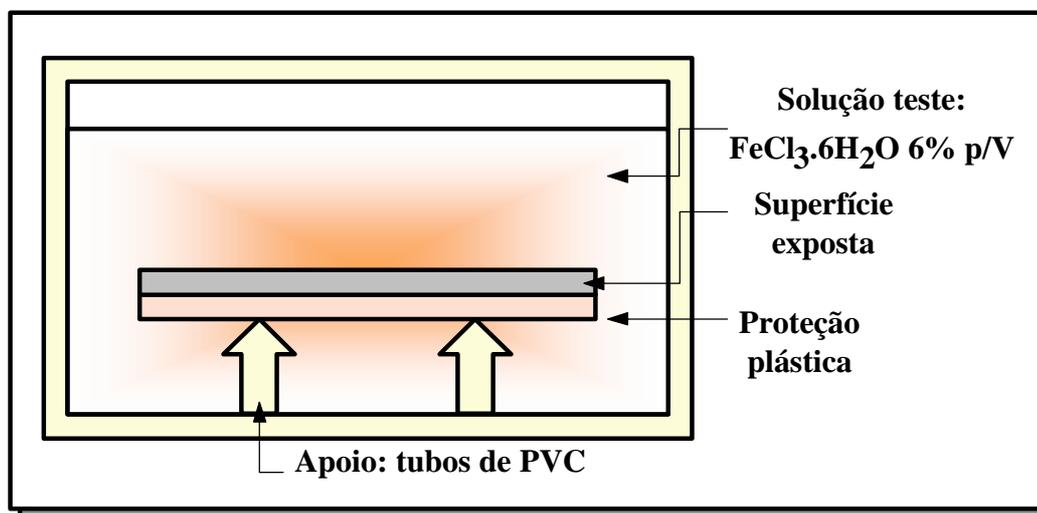


Figura 4.8. Diagrama esquemático da célula eletrolítica usada para o teste de imersão total, em $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 6% p/v, à temperatura ambiente

Após completado o tempo determinado para o ensaio, remove-se as amostras do recipiente onde foram imersas, enxágua-se com água corrente e, se possível ou necessário, realiza-se uma limpeza mecânica com uma escova de cerdas macias para a remoção dos produtos de corrosão formados na superfície do material. Prossegue-se à

avaliação ou contagem do número total de pites presentes na superfície e calcula-se a densidade por unidade de área destes pites. A profundidade destes pites pode ser medida usando-se um micrômetro de agulha pontuda ou em um microscópio de ajuste fino. Outra forma de se determinar a densidade de pites pode ser através da contagem do número destes em uma determinada rede reticulada, pelo uso de um microscópio óptico com um aumento de cerca de 20x⁽⁸⁾.

Feita a contagem dos pites, calcula-se a área da superfície exposta e determina-se a densidade de pite do material, segundo a norma técnica G 46⁽⁸⁾. Realizando-se um tratamento matemático no diagrama apresentado nesta norma, pode-se determinar a dependência existente entre os parâmetros densidade, área e profundidade do pite. As equações (4.1.a e 4.1.b) mostram, respectivamente, a dependência da densidade (Dp) com a profundidade (P) e com a área (A) do pite.

$$P = \frac{6,64165131}{\left[1 + \exp(-1,0594841 - 0,0000142 \times Dp)\right]^{8,669015}} \quad (4.1.a)$$

Cujo valor do coeficiente de correlação é **r = 0,9972**.

$$A = \frac{-13288,40 + 33,720316 \times (Dp)^{0,92874387}}{73367,663 + (Dp)^{0,92874387}} \quad (4.1.b)$$

Cujo valor do coeficiente de correlação é **r = 1,0000**.

O diâmetro do pite (ϕ) pode ser definido por:

$$f = \sqrt{\frac{4 \times A}{p}} \quad (4.1.c)$$

4.6.4. Avaliação da taxa de corrosão

De acordo com a teoria do potencial misto qualquer reação eletroquímica pode ser dividida em duas ou mais semi-reações de oxidação e redução, que podem resultar no impedimento do acúmulo de carga elétrica durante o decorrer da reação, segundo as expressões:



Destas expressões, as equações (4.2) a (4.3) são os processos mais importantes na corrosão, em meios ácidos. A expressão (4.4) ocorre a potenciais relativamente altos, e muitas vezes não é considerada no processo corrosivo. No equilíbrio o fluxo de corrente total será nulo:

$$i = i_a + i_c \quad (4.5)$$

$$i_a = i_c = i_o \quad (4.6)$$

Como no processo corrosivo há mobilidade de partículas com carga elétrica, pode-se escrever:

$$I_a = I_{\text{corr}} \times \exp\left(\frac{a n F}{R T} h\right) \quad (4.7)$$

$$I_c = I_{\text{corr}} \times \exp\left(\frac{b n F}{R T} h\right) \quad (4.8)$$

Onde se tem:

- T = temperatura absoluta, K;
- R = constante dos gases perfeitos, $1,9872 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- F = constante de Faraday, 96500 C ($23048,62 \text{ cal.mol}^{-1}$);

- n = número de elétrons participantes no processo corrosivo;
- α e β = coeficientes relacionados com a queda de potencial na dupla camada elétrica do eletrodo, na maioria dos casos, igual a 0,5;
- η = sobrepotencial ou polarização aplicada.

Havendo perturbação no equilíbrio aparece uma corrente externa, i , dada por:

$$I = I_{\text{corr}} \times \left[\exp\left(\frac{anF}{RT} h\right) - \exp\left(\frac{-bnF}{RT} h\right) \right] \quad (4.9)$$

Para valores de $\eta \gg \frac{RT}{\alpha nF}$ ou $-\eta \gg \frac{RT}{\beta nF}$, chega-se às expressões (4.7) e (4.8), correspondentes às retas de Tafel, com inclinações:

$$b_a = \frac{2,303 RT}{anF} \quad (4.10)$$

$$b_c = \frac{2,303 RT}{bnF} \quad (4.11)$$

Com efeito, tirando-se o logaritmo decimal e rearranjando-se as expressões (4.7) e (4.8), encontra-se:

$$h_a = \frac{-2,303 RT}{anF} \log(I_{\text{corr}}) + \frac{2,303 RT}{anF} \log(I_a) = a + b_a \log(I_a) \quad (4.12)$$

$$h_b = \frac{-2,303 RT}{bnF} \log(I_{\text{corr}}) + \frac{2,303 RT}{bnF} \log(I_c) = a + b_c \log(I_c) \quad (4.13)$$

As expressões (4.12) e (4.13) são as conhecidas equações de Tafel, que representam retas tangentes às regiões anódica e catódica. Na interseção destas retas, quando o sobrepotencial anódico η_a for igual ao sobre potencial catódico η_c , tem-se a densidade de corrente de corrosão, no potencial de corrosão correspondente.

Uma vez executados os testes potenciodinâmicos pode-se determinar os parâmetros eletroquímicos, principalmente a densidade de corrente de corrosão através do método da extrapolação de Tafel.

O uso do método de extrapolação de Tafel baseia-se na extrapolação da região mais linear possível da curva catódica, que na maioria dos casos é preferida pois sofre menor interferência eletroquímica nos valores das densidades de corrente.

Então, após traçar-se uma reta tangente à região catódica (prolongamento da região mais linear possível), esta intercepta o potencial de corrosão (uma reta paralela ao eixo da densidade de corrente que passa pelo potencial de corrosão) no valor correspondente à densidade de corrente de corrosão.

Como o valor lido no gráfico $i \times E$ é subjetivo, uma outra forma de minimizar o erro é determinar o valor exato da densidade de corrente de corrosão usando-se a transformação do gráfico semi-logarítmico em linear segundo a expressão seguinte.

$$I_{\text{corr}} = 10^{\left(D + \frac{C}{A}\right)} \quad (4.14)$$

O uso da expressão (4.14) pressupõe que o sistema de coleta de dados (potenciostato) não esteja conectado "on-line" a um microcomputador; assim, faz-se uso de um programa de computador que tenha a opção de gerar gráficos na forma logarítmica, como por exemplo na planilha Excel, para a plotagem dos pares potencial vs. densidade de corrente.

Na Figura 4.9 é mostrada a posição das variáveis A, C e D, da equação (4.14), notando-se que estes valores são apenas simbólicos.

Para o caso especificado na Figura 4.9 tem-se:

$$I_{\text{corr}} = 10^{\left(D=3 + \frac{C=0,25}{A=2}\right)} \rightarrow \mathbf{I_{\text{corr}} \cong 1333,52 \mu\text{A}/\text{cm}^2}$$

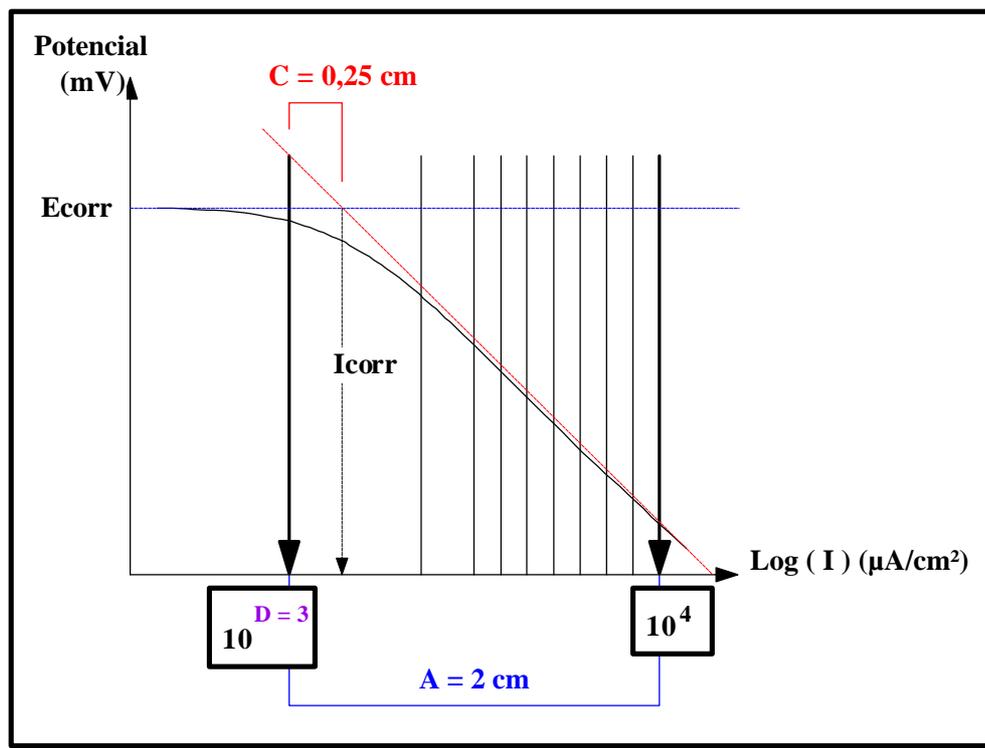


Figura 4.9. Curva esquemática de polarização, mostrando-se a região catódica de Tafel

Assim, a determinação da taxa de corrosão torna-se simples.

$$R = \frac{0,1288 \times I_{\text{corr}} \times \text{Eq.wt}}{r_{\text{liga ou metal}}} \quad (4.15)$$

A demonstração da equação (4.15) é simples. Aplicando-se a lei de Faraday⁽¹⁰⁾, tem-se:

$$Q = \frac{n \times F \times m}{PA} \quad (4.16)$$

Rearranjando-se a expressão (4.16) e definindo uma nova grandeza (Eq.g) = (PA/n), denominada equivalente em peso, dado por g/gmol, tem-se:

$$m = \frac{Q \times \text{Eq.g}}{F} \quad (4.17)$$

Da Física Clássica, temos que a carga é proporcional à corrente que passa no eletrólito, em um determinado período de tempo, $Q = I \times t$, assim:

$$m = \frac{I \times t \times Eq.g}{F} \quad (4.18)$$

Considerando-se que a taxa de corrosão é a variação de massa por unidade de tempo, que denotaremos por $R_{\text{corr}} = m / t$, temos:

$$R_{\text{corr}} = \frac{I \times Eq.g}{F} \quad (4.19)$$

A expressão (4.19) pode ser escrita na forma de milésimos de polegada por ano, como é mais comum encontrarmos na literatura⁽¹¹⁾; assim, deve-se fazer alguns tratamentos matemáticos simples. Dividindo-se a expressão acima pelo produto da área de exposição e a densidade do material ou liga, tem-se:

$$R_{\text{corr}} = \frac{I \times Eq.g}{A_{\text{exp}} \times F \times r_{\text{liga ou material}}} \quad (4.20)$$

De acordo com a expressão (4.20) R_{corr} é dada em cm/segundo, como mostra a análise dimensional a seguir:

$$R_{\text{corr}} = \frac{A \times g \times \text{gmol} \times \text{cm}^3}{\text{cm}^2 \times A \times s \times g \times \text{gmol}} = \frac{\text{cm}}{s}$$

Considerando-se: (a) que I/A_{exp} é a densidade de corrente de corrosão, dada normalmente em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (b) que $1 \text{ cm} = 0,3937 \text{ in}$, $1 \text{ cm}^2 = 0,1550 \text{ in}^2$, $1 \text{ cm}^3 = 0,061024 \text{ in}^3$ e (c) que $96500 \text{ (A.s)/mol} = 96500 \times 10^6 \times 3,17098 \times 10^{-8} \text{ (}\mu\text{A.ano)/mol}$ tem-se:

$$R_{\text{corr}} = \frac{10^6 \times 0,061024}{0,1550 \times 96500 \times 10^6 \times 3,168876 \times 10^{-8}} \frac{I_{\text{corr}} \times Eq.g}{r}$$

$$R_{\text{corr}} = 128,75 \times \frac{I_{\text{corr}} \times \text{Eq.g}}{r} \quad (4.21)$$

A equação (4.21) nos fornece o valor da taxa de corrosão em polegadas por ano; como queremos encontrar o valor em milésimos de polegadas por ano, dividimos esta expressão por 1000. Assim:

$$R_{\text{corr}} = 0,12875 \frac{I_{\text{corr}} \times \text{Eq.g}}{r} \quad (4.22)$$

O valor da constante obtida é bem próxima do valor apresentado pela expressão (4.15). É comum na literatura^(4,11) arredondar-se este valor para (0,1287) ou para **0,13**.

A avaliação da taxa de corrosão para os testes de imersão pode ser feita, de modo aproximado, medindo-se as dimensões iniciais dos corpos de prova e, conhecendo-se suas massas inicial e final, através do método de perda de massa. Este método, para ser aplicado, considera que a amostra sofra corrosão uniforme. Assim, a expressão seguinte pode ser usada.

$$R_{\text{corr}} = 3,45 \times 10^6 \frac{\Delta w}{A_{\text{exp}} \times T \times r} \quad (4.23)$$

CAPÍTULO 05: AÇOS INOXIDÁVEIS

A baixa resistência dos aços-carbono à corrosão limita a sua utilização em ambientes corrosivos. Nesses casos usam-se os aços inoxidáveis.

5.1. Generalidades

Assim, como o manganês alarga o campo de γ (austenita) no diagrama Fe-Fe₃C (ferro-cementita), o mesmo acontece com o níquel⁽¹⁵⁾. Entretanto, com o cromo se dá o inverso: ocorre o restringimento do campo da austenita, alargando-se o campo da ferrita (α). Então, as ligas de Fe-C-Cr e Fe-C-Cr-Ni, denominadas *aços inoxidáveis* e que contêm altos teores de cromo e em alguns casos também de níquel, podem tornar-se martensíticas (decomposição da austenita quando o aço é temperado, através de um abaixamento brusco de temperatura, que pode ser em água ou em óleo mineral), ferríticas ou austeníticas à temperatura ambiente. Para que uma liga se torne austenítica é preciso que contenha alto teor de níquel. Ligas martensíticas e ferríticas, ao contrário, não contêm níquel.

Pode-se, se desejado, introduzir-se baixos teores de níquel nos aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos, apenas quando estes contenham alto teor de cromo; tal procedimento é adequado porque o níquel diminui o ataque por corrosão não-oxidante.

Os aços inoxidáveis sempre contêm cromo em alto teor, pois este é o elemento que confere ao aço a resistência à corrosão para a maioria dos casos, sendo o diagrama de equilíbrio Fe-Cr a base de todos os aços inoxidáveis. Assim, quanto mais cromo estiver presente, mais resistente à corrosão e à oxidação o aço se torna; no entanto, o aço torna-se mais caro.

A resistência à corrosão resultante da presença de cromo pode ser explicada de duas formas, sendo que ambas consideram a formação de um filme protetor na superfície metálica do aço. No primeiro caso, pode-se formar um filme de hidreto, em meio aquoso, na superfície do metal. No segundo caso, o mais comum, ocorre a formação de

um óxido de cromo (Cr_2O_3), em presença de oxigênio, aderente à superfície do metal conferindo a característica de inoxidabilidade.

5.2. Aços inoxidáveis ferríticos

São aços de resistência mecânica baixa, principalmente em altas temperaturas e podem conter até 27% Cr sem perder sua estrutura ferrítica⁽¹⁵⁾. O teor mínimo de cromo nestes aços permanece em torno de 11,5%. Esses aços não podem ser endurecidos por meio de tratamentos térmicos, sendo comumente utilizados na condição recozida. Para aumentar a resistência mecânica o aço pode ser trabalhado a frio a fim de evitar a tendência de crescimento dos grãos que acontece quando o teor de cromo torna-se superior a 15%.

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam baixa soldabilidade. Depois da soldagem, porém, eles perdem sua resistência à corrosão intergranular. Para evitar isso, adicionam-se pequenos teores de titânio ou nióbio para estabilização. A adição de molibdênio nesses aços torna-os mais resistentes a soluções clorídricas diluídas e mais resistentes mecanicamente a altas temperaturas.

Para usos em equipamentos nucleares, prefere-se utilizar os aços inoxidáveis ferríticos aos austeníticos, uma vez que os aços austeníticos têm-se mostrado frágeis e com pouca resistência mecânica à fluência, devido à presença de hélio nos reatores nucleares (o hélio se forma pela reação nuclear de transformação, induzida por bombardeamento de neutrões). Verificou-se que esta fragilização não acontece nos aços ferríticos. O aumento da resistência à fluência nesses aços e da resistência mecânica em geral é feito por meio de endurecimento por solução sólida e precipitação de compostos intermediários ou por dispersão de uma fase inerte, como por exemplo um óxido dentro de uma matriz metálica sobre a outra. O endurecimento da matriz sólida é feito por meio de adições de Al, Mo, Si, Ti, Ta ou V, que são elementos ferritizantes.

O molibdênio é adicionado para melhorar a resistência à formação de pites (corrosão localizada na forma de pontos) e à corrosão galvânica em linhas de corte. O níquel, por sua vez, pode ser adicionado para melhorar a resistência ao ataque de ácidos redutores.

O nióbio e o tântalo servem para formar nitretos e carbonetos: para se ter a temperatura de transição dúctil-frágil ao impacto abaixo de 0 °C, o teor de (C+N) deve ser menor que 0,015%, mesmo que os teores de cromo sejam superiores a 25%. Daí a necessidade de se ter nióbio e/ou titânio para fixar o carbono e o nitrogênio no aço, na forma de nitretos e carbonetos.

5.3. Aços inoxidáveis austeníticos

Nesses aços a temperatura de início de formação da martensita (M_s) é muito baixa, devido ao alto teor de níquel. Assim, a fase martensítica não se forma, ficando a liga com uma microestrutura austenítica. A presença de carbono e nitrogênio ainda intensifica a austenitização. A austenita é uma fase que permanece mesmo a temperaturas mais altas. Somente por deformação plástica ou resfriamento abaixo de 0 °C que estas ligas podem-se tornar martensíticas, o que, às vezes, é necessário para aumentar a dureza do material.

Para o endurecimento de aços inoxidáveis austeníticos, o aumento do teor de carbono seria efetivo, pois o carbono é um elemento intersticial; esse aumento, porém, pode causar efeitos prejudiciais pela formação de carboneto de cromo, eliminando o teor de cromo da matriz e deixando o aço menos inoxidável. Assim, adiciona-se nitrogênio, também intersticial, para esse tipo de endurecimento. O manganês também pode ser usado, embora seja um elemento substitucional, para garantir uma boa solubilidade de nitrogênio no aço além de ser estabilizante da austenita. Outros elementos, também utilizados, têm efeitos menores no endurecimento, como Si, V, W, Nb, Ti ou Al.

Os aços austeníticos não são resistentes à corrosão por cloretos.

Os aços inoxidáveis austeníticos estão sujeitos à corrosão intergranular a temperaturas entre 430 e 870 °C, a menos que a estrutura sofra uma estabilização para evitar a presença de carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6$) nos contornos de grão ou próximos deles. Esses carbonetos podem crescer removendo carbono das regiões vizinhas e, portanto, evitando a precipitação de carbonetos nessas regiões, quando a liga é mantida muito

tempo naquele intervalo de temperatura. Além disso, o cromo se difunde dessas regiões para os contornos de grão, tendendo a igualar a concentração e a restaurar a quantidade necessária para a resistência à corrosão. Esta corrosão intergranular pode ser evitada por meio dos seguintes métodos:

- Redução do teor de carbono para 0,03%.
- Evitar o uso do aço naquele intervalo de temperatura (430 a 870 °C).
- Resfriamento rápido da liga.
- Dispersão dos carbonetos através dos grãos por meio de trabalho a frio, que faz a precipitação ocorrer em outros locais.
- Adição de elementos de liga mais ávidos pelo C, formadores de carbonetos, que substituirão o Cr, deixando-o somente para conferir a resistência à corrosão, como Ti ou Nb, em quantidades no mínimo iguais a cinco (5) vezes o teor de carbono no caso de Ti ou dez (10) vezes no caso de Nb. Os carbonetos de Ti e Nb se precipitam dentro dos grãos, em lugar dos contornos, de uma maneira uniforme. Além disso, o carboneto de nióbio (NbC) aumenta a resistência mecânica no aço à temperatura ambiente; podendo, às vezes, conforme a sua concentração, gerar micropilhas de corrosão. No caso de carboneto de titânio, este favorece o aumento da resistência à fluência para o serviço em altas temperaturas.

Nos aços austeníticos, o níquel também acarreta estabilidade química, especialmente em ácidos; o molibdênio fornece maior resistência à corrosão em soluções clorídricas e o cobre corrobora com o molibdênio no aumento da resistência à corrosão em ácidos sulfúrico e fosfórico. Para meios moderadamente corrosivos utiliza-se um teor de molibdênio entre 2 e 2,5% e para meios altamente corrosivos, o teor de molibdênio deve estar entre 2,5 e 3%. Teores maiores de molibdênio podem ser usados para exigências químicas, principalmente contra a corrosão em cloretos, ácido clorídrico e hipocloritos.

5.4. Aços inoxidáveis duplex

O aço inoxidável duplex está dentro de um campo bifásico composto de austenita e ferrita, para o sistema **Fe-Cr-Ni**. Este é composto de regiões alternadas de ferrita delta (δ) e austenita (γ). Normalmente se considera como duplex quando o percentual de ferrita está entre 30 e 70%. Com o desenvolvimento de tecnologias relativamente modernas de fabricação, foi possível controlar as propriedades e diminuir os teores dos elementos residuais, tais como: enxofre, oxigênio e outros. Desta forma, pôde-se controlar a fração volumétrica de austenita e ferrita para que essas permaneçam em torno de 50%.

Os aços duplex apresentam uma combinação interessante de propriedades:

- Resistência mecânica superior aos aços inox austeníticos ou ferríticos tradicionais.
- Ductibilidade e tenacidade superiores aos inoxidáveis martensíticos e endurecíveis por precipitação.
- Excelente resistência a corrosão intergranular e corrosão por pites.
- A introdução de nitrogênio, deformação a quente e tratamentos técnicos, foi o que propiciou o melhoramento de suas propriedades.
- Devido ao baixo teor de carbono, possuem excelente resistência à corrosão por pite.

Entretanto, eles são susceptíveis a pelo menos três tipos de fragilização, causado por: precipitação de α' , uma fase meta estável; presença da rede de carbonetos precipitação da fase σ .

Algumas das principais aplicações do aço duplex são em: componentes de equipamentos expostos a presença de íons cloretos, trocadores de calor, bombas e tubos, nas indústrias químicas, petroquímicas, de papel e celulose e de alimentos.

Devido às excelentes propriedades de resistência a corrosão, o aço duplex DIN 1.4462 (importado) é um material altamente recomendado para serviço em meios contendo íons cloreto e sulfetos de hidrogênio. Por isso, é utilizado em oleodutos e linhas de extração

de petróleo e gás, em refinarias e em processamentos de soluções contaminadas com cloretos. É particularmente adequado para trocadores de calor onde água, com possível presença de íons cloreto pode condensar, é usada como meio refrigerante. É também recomendado para uso em soluções de ácido sulfúrico e ácidos orgânicos (como ácido acético).

A alta resistência mecânica do aço DIN 1.4462 (importado) o faz uma alternativa atraente em relação ao aço inoxidável austenítico, em estruturas sujeitas a carregamento pesado. A presença de microestrutura bifásica nos aços inoxidáveis é determinada principalmente pelos teores de ferro, cromo e níquel no material.

Os aços inoxidáveis duplex solidificam inicialmente abaixo de 1450 °C totalmente como ferrita delta (δ) e que ao continuar o resfriamento, a austenita forma-se por reação no estado sólido, em temperaturas em torno de 1300 °C.

Durante a deformação a quente (entre 1200 e 900°C), desenvolve-se uma microestrutura com regiões alternadas de ferrita (α) e austenita (γ). O fato da energia de interface δ/γ ser mais baixa que as energias dos contornos de grão (δ/δ e γ/γ), favorece a formação da microestrutura lamelar.

Para obtenção de propriedades específicas, uma série de elementos de liga podem ser adicionados à composição base:

- 0,01 a 0,5% **C** propicia resistência mecânica ao desgaste;
- 0,1 a 0,35% **N** propicia resistência mecânica e à corrosão por pites;
- 0,5 a 5% **Si** propicia resistência à corrosão, ao calor e ao desgaste;
- 0,5 a 5% **Mn** propicia resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo;
- 0,2 a 5% **Mo** propicia resistência à corrosão por pites, generalizada e em frestas;
- até 12% **Co** propicia soldabilidade e resistência ao desgaste;
- até 1,5% **Nb** propicia resistência à corrosão e ao desgaste;
- até 4% **Cu** propicia resistência à corrosão e endurecimento por precipitação;
- até 1,2% **W** propicia resistência à corrosão;

- até 0,5% **Ti** propicia endurecimento por precipitação e
- até 0,1% **Al** propicia endurecimento por precipitação.

Os elementos de liga **C, N, Ni, Mn, Co, Cu, e Al** concentram-se preferencialmente na austenita, enquanto os elementos **P, Cr, Si, Mo, W, Nb e Ti** concentram-se na ferrita. Notadamente, observa-se a presença dos seguintes elementos residuais: enxofre, fósforo, oxigênio e, freqüentemente, o boro.

O balanço da proporção ferrita/austenita é que estabelece as propriedades pertencentes ao aço inoxidável duplex. A proporção tida como ideal de α/γ é 50:50. Desta maneira, percebe-se que uma alteração nessa proporção compromete não somente as propriedades mecânicas como também a resistência à corrosão. Essa alteração pode ocorrer durante os ciclos térmicos aos que o aço duplex são submetidos e as respectivas taxas de resfriamento. Partindo de temperaturas superiores a 1300 °C com elevadas taxas de resfriamento, a estrutura tende a ser completamente ferrítica a temperatura ambiente. Constatou-se que nos aços inoxidáveis duplex, os elementos alfa-gênios (**Cr, Mo e Si**) migram preferencialmente para esta fase, enquanto os elementos gama-gênios (**Ni, Mn, C e N**) permanecem mais concentrados na fase austenítica.

O reconhecimento de que as propriedades de corrosão do aço inoxidáveis duplex são influenciadas por essa partição dos elementos de liga está começando a se ampliar. A corrosão seletiva ou da austenita ou da ferrita é conhecida e este fenômeno tem sido apresentado como dependente do meio corrosivo, tratamento térmico e composição de liga.

Deve-se perceber que tendo um volume de ferrita maior, têm-se uma maior concentração de elementos alfa-gênios, **Cr e Mo**, reduzindo portanto, a resistência à corrosão. Este fato dentre outros, é que demonstra o quão importante é o balanço de fases.

CAPÍTULO 06: AÇOS INOXIDÁVEIS COLORIDOS

Os aços inoxidáveis coloridos são aços que a partir de um tratamento químico superficial incorporam em sua superfície um filme de óxidos que interage com a luz e adquirem cores de interferência.

Em meados de 1972, a INCO⁽¹⁶⁾ anunciou o desenvolvimento de um novo processo de coloração facilmente aplicável para produção de aços inoxidáveis coloridos em escala comercial. O processo é baseado na exploração do método eletroquímico para monitoramento de cores e incorporação de tratamento de endurecimento para melhoria da resistência à abrasão. O anúncio da INCO criou uma grande expectativa entre as indústrias de aço inoxidável.

A produção comercial de aços inoxidáveis coloridos da INCO⁽¹⁶⁾ começou em 1975 e dentro de dois anos registrou-se a produção de 170.000 m². Este íngreme crescimento foi devido, principalmente, à aplicação em 1976 de painéis decorativos de banheira para aços inoxidáveis. As banheiras de aços inoxidáveis rapidamente ganharam lugar como substitutas de banheiras de aço revestidas de plástico ou esmalte. Parte deste mercado alcançou quase 50% em 1982. Contudo, com a mudança da demanda para materiais mais luxuosos, o mercado de banheiras de aço inoxidável começou a mostrar um gradual declínio desde 1985. Deste então a construção civil é o mercado mais importante para os aços inoxidáveis coloridos, afetando diretamente a produção destes

No Brasil, acreditando neste novo produto a ACESITA – Aços Especiais de Itabira importou painéis de aço inoxidáveis coloridos do Japão para apoio de marketing e apresentou-o na Fehab'89, um feira de aços inoxidáveis, antecedendo assim à implantação de um fábrica no País⁽¹⁷⁾. Em 1999 entrará em operação a primeira fábrica de aços inoxidáveis coloridos, com tecnologia nacional desenvolvida pelo CETEC, Fundação Centro Tecnológico do Estado de Minas Gerais, com capacidade instalada de 50000 m² por ano, podendo quadruplicar esta escala, em tempo razoavelmente curto, que dependerá da demanda de mercado.

A coloração da superfície dos aços inoxidáveis por processos termoquímicos em várias tonalidades, com retenção do brilho inerente ao seu acabamento superficial, amplia significativamente o campo de aplicação desses materiais. A superfície dos aços convencionais com revestimentos pigmentados e tintas deteriora-se em pouco tempo, não tendo a resistência e durabilidade e nem a beleza dos aços coloridos por interferência⁽¹⁸⁾.

A coloração de aços inoxidáveis em soluções de ácidos crômico (CrO_3) e sulfúrico (H_2SO_4) está relacionada com a espessura de filme natural do óxido que reveste a superfície desses aços e resulta da interferência entre a luz refletida na superfície do filme, que é transparente, e a refletida pela interface óxido/metálico⁽¹⁸⁾.

6.1. Mecanismo de formação de filmes coloridos

Em 1977, Evans⁽¹⁹⁾ discutiu a cinética da reação espontânea que ocorre durante a formação do filme de interferência no aço inoxidável em soluções a quente de $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. O filme comporta-se como uma membrana porosa, permitindo a difusão na fase líquida do produto de dissolução diretamente da superfície do aço. O crescimento do filme é por precipitação, na interface filme/solução, de um óxido espinélico formado por íons metálicos originados na dissolução anódica do aço e redução do ácido crômico, em um processo catódico. A cinética de reação segue uma lei de crescimento exponencial, que não é usual e possibilita um novo meio de reação de formação do filme.

Em 1990, no Brasil, Junqueira et alii⁽¹⁸⁾ estabeleceram os parâmetros necessários para o processo de coloração do aço inoxidável 304 fabricado pela ACESITA. Os resultados experimentais obtidos dão conta de que as características dos aços coloridos são influenciados pelo estado superficial da amostra, que a aplicação do acabamento 2B produz um padrão acetinado suave, muito adequado às novas tendências da arquitetura contemporânea internacional.

Em 1991, Sone et alii⁽²⁰⁾ estudando o processo de obtenção de filmes coloridos por eletrólise por corrente alternada (ECA), usando-se as mesmas soluções aquosas

propostas pelo processo INCO, verificaram que as condições de coloração, a tonalidade de cor, as propriedades do filme e a resistência à corrosão no método ECA permite obter filme de óxido de cor preta usando-se a mesma solução aquosa usada para obter os filmes de tonalidade azul e ouro; permitiu também observar que o filme colorido formado pelo método ECA tem maior clareza de cores, um alto conteúdo de Cr, dispersão mais uniforme de Cr, e melhor resistência à corrosão do que o produto tratado pelo método INCO. Ocorre um aumento na resistência ao pite em soluções aquosas contendo ion cloreto 3,5% NaCl, à temperatura de 25 °C, passando-se o potencial de pite do aço inoxidável 304 sem filme colorido de cerca de 280 mV para 1000 mV, em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Em 1993, Fujimoto et alli.⁽²¹⁾ usando a técnica de polarização de ondas quadradas mostraram que filmes de interferência passivos podem ser obtidos em solução de ácido sulfúrico, a uma frequência de onda quadrada igual a 5 Hz. Estes pesquisadores mostraram que um filme espesso é obtido nas condições em que o potencial de onda quadrada é baixo na região ativa do cromo e do ferro, e a altos potenciais abaixo do início da região transpassiva do cromo. Segundo estes pesquisadores, o mecanismo de formação do filme, nestas condições, envolve a perda de prótons pelo hidróxido formado após a dissolução ativa a potenciais baixos. O ferro não é incorporado no filme, mas dissolve-se completamente ao longo de muitos defeitos.

Em 1995, Wang et alli.⁽²²⁾ estudando a corrosão de aços inoxidáveis com filmes coloridos através do uso do método de eletrólise de corrente alternada (ECA), através do uso de impedância eletroquímica, determinaram que, em geral, o aço inoxidável 304 é susceptível à corrosão por pite em soluções contendo ion cloreto. Entretanto, esta resistência à corrosão por pite é aumentada após o tratamento de coloração por ECA em soluções contendo CrO_3 e H_2SO_4 a 80 °C. Ficou demonstrado neste estudo que o uso da impedância eletroquímica e medida do potencial de repouso ou circuito aberto são ferramentas auxiliares importantes para a caracterização do material. Quando o pite ocorre, não somente o potencial diminui significativamente como também as características de impedância são alteradas.

Em 1997, Junqueira et alli.⁽²³⁾ estudaram as características morfológicas e estruturais dos filmes de interferência depositados na superfície do aço inoxidável 304 e sua influência no comportamento do material. Os resultados experimentais obtidos mostram que o filme é bastante poroso. Comparando-se as superfícies tratadas antes e após a fixação obteve-se os seguintes valores para a densidade de poros: para a amostra colorida tem-se $\sigma_c = 14 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ e para a amostra fixada tem-se $\sigma_f = 6,8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, mostrando uma redução de cerca de 50 % na densidade de poros. Por outro lado, o diâmetro médio dos poros passa de $\Phi_c = 9,3 \text{ nm}$ na amostra colorida para $\Phi_f = 6,1 \text{ nm}$ na amostra fixada. Analisando-se as imagens obtidas observou-se que o tamanho médio dos nanogrãos aumentam de $d_c = 10 \text{ nm}$ na amostra colorida para $d_f = 20 \text{ nm}$ na amostra fixada, indicando que o processo de fixação do filme reduz sua porosidade e aumenta o tamanho dos nanogrãos. As análises das imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica de Alta Resolução(MFA-AR) determinaram a característica da rugosidade do filme de óxido de cromo e também do substrato, o aço inoxidável AISI 304 com acabamento espelhado. Os resultados obtidos mostraram que a rugosidade do substrato é bem menor que a da superfície com filme depositado. Quando se compara as amostras coloridas e fixadas, verifica-se que a rugosidade da amostra fixada é menor que a da amostra colorida, mostrando que o processo de fixação reduz a rugosidade do filme de óxido de cromo, corroborando com o fato de que a porosidade observada é menor para amostras fixadas.

6.2. Obtenção dos aços inoxidáveis coloridos

Os processos de obtenção dos aços inoxidáveis coloridos através do uso de tratamentos termoquímicos em soluções tiveram origem na década de 30. Desde então foram feitas várias tentativas para comercializar o processo.

O processo INCO^(16,18) consiste em submeter a amostra do aço a ser revestido em uma solução aquosa contendo $2,5 \text{ M CrO}_3 + 5,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, passando-se uma corrente alternada no seio da solução, a uma temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ^(16,22). A Figura 6.1 apresenta um diagrama esquemático da aparelhagem necessária para a realização do processo de coloração e fixação do aço inoxidável, por este processo.

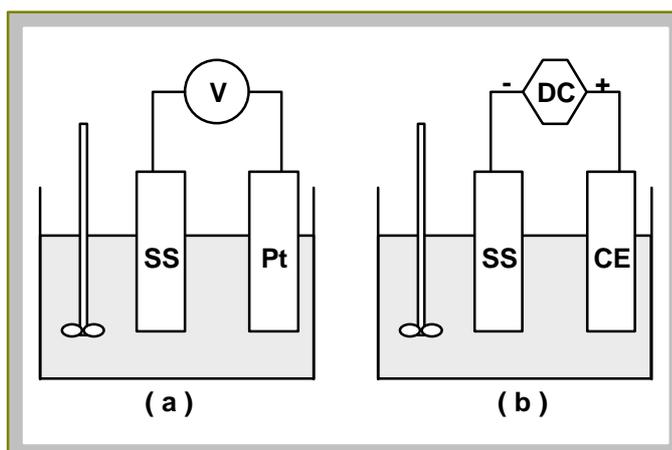


Figura 6.1. Processo INCO – Método Convencional (a) Coloração: Imersão em 5 M (490 g/l) H_2SO_4 + 2,5 M (250 g/l) CrO_3 (80 °C); (b) Fixação: Eletrólise catódica em 0,0255 M (2,5 g/l) H_2SO_4 + 2,5 M (250 g/l) CrO_3 a 4,8 A/dm² por 7 min. V = voltímetro, SS = aço inoxidável, Pt = platina, CE = contra eletrodo, DC = fonte de corrente contínua⁽²⁰⁾

Segundo Evans⁽¹⁹⁾, a cinética de formação do filme de óxido no processo de coloração é controlada por uma reação catódica de acordo com as seguintes reações:



Formando-se um óxido bimetálico de cromo e outro metal, onde M_x pode ser o elemento ferro, manganês, níquel ou o próprio cromo. Além disso, o ion metálico M^{2+} pode ser: Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , que são formados no processo de dissolução do óxido, formado na região transpassiva. A equação (6.2) corresponde ao processo anódico de dissolução.

De acordo com o processo INCO obtém-se, na fixação, um filme de óxido de cromo, como mostrado esquematicamente na Figura 6.2.

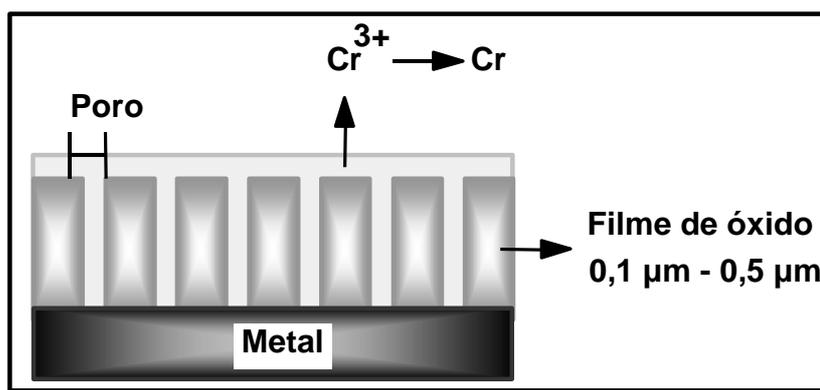


Figura 6.2. Camada de óxido de cromo (CrO_3) formada na superfície metálica do aço inoxidável 304 após o processo de coloração, na fixação⁽²⁰⁾

A Fundação Centro Tecnológico do Estado de Minas Gerais – CETEC, em projeto de pesquisa contratado pela ACESITA, obteve experimentalmente o seguinte procedimento de coloração e fixação: desengraxamento, coloração em solução CrO_3/H_2SO_4 , fixação em CrO_3/H_2SO_4 ou H_3PO_4 . Junqueira⁽¹⁸⁾ determinou que, para as tonalidades cinza, bronze, dourado, azul, vermelho, verde e combinações intermediárias, os melhores resultados obtidos utilizaram uma solução aquosa ácida contendo 300 g/l ($\approx 3M$) CrO_3 em (5,1M) H_2SO_4 , aquecida em uma faixa de 65 a 85 °C para a obtenção de cores, sendo que a fixação foi obtida em solução de 250 g/l ($\approx 2,5M$) CrO_3 em 2,5 g/l ($\approx 0,0255 M$) H_2SO_4 , aumentando-se a resistência à abrasão destas superfícies metálicas.

6.3. Aplicações dos aços inoxidáveis coloridos

As aplicações dos aços inoxidáveis coloridos vão desde interiores de prédios à sua parte externa, passando por utensílios domésticos como espelhos, banheiras, balcões, bancos de aeroportos, fábricas e arquitetura em geral. As figuras a seguir mostram algumas aplicações dos aços inoxidáveis, segundo seu acabamento superficial: convencionais e coloridos.

A Figura 6.3 mostra parte das instalações da fábrica da Lloyd situada nos arredores de Londres, destacando-se a utilização do aço inoxidável 316 com acabamento Hyclad Linen (padrão linho), da Rimex Metals⁽²⁴⁾.

A Figura 6.4 mostra como o aço inoxidável colorido, na tonalidade de azul espelhado, pode ser usado como revestimento de efeito dinâmico e em arquitetura, em paredes laterais e em tetos. O material colorido de azul e polido é altamente acabado, de alta refletibilidade.

A Figura 6.5 mostra a qualidade de um aço inoxidável super espelhado usado como revestimento de colunas na entrada deste prédio; portanto, mostrando um uso decorativo interessante⁽²⁴⁾.



Figura 6.3. Fábrica da Lloyd's, em Londres⁽²⁴⁾



Figura 6.4. O teatro Omnimax no Museu of Science & Industry, Tampa, Flórida⁽²⁴⁾



Figura 6.5. Colunas revestidas com aço inoxidável super espelhado⁽²⁴⁾

A Figura 6.6, a seguir, mostra a utilização do aço inoxidável dourado super espelhado em portas de elevadores.

O Centro de Diversões na Euro Disney, na França, também apresenta um largo uso de aços inoxidáveis coloridos, onde cerca de 23.000 metros quadrados de aço inoxidável 316 é usado nas paredes externas, telhados e colunas revestidas. A Figura 6.7 mostra algumas colunas revestidas com aço inoxidável colorido no Centro de Diversões da Euro Disney, na França.

A metade dos materiais usados tem polimento acetinado, colorido vermelho e um padrão encrespado. A foto, na Figura 6.7, ilustra a natureza diferente dos aços coloridos de acordo com a variação da luminosidade.



Figura 6.6. Aço inoxidável dourado super espelhado na entrada de um elevador⁽²⁴⁾



Figura 6.7. Centro de Diversão na Euro Disney, França⁽²⁴⁾

Outros usos interessantes para o aço inoxidável colorido são em fachadas e letreiros de casas comerciais, hotéis, cassinos, como identificadores.

A Figura 6.8. ilustra o letreiro de identificação de estabelecimento comercial da fachada do *London Park Tower Casino* em aço inoxidável colorido, na tonalidade dourada, localizado na cidade de Londres, em aço inoxidável 316⁽²⁴⁾.



Figura 6.8. Placas de identificação⁽²⁴⁾

CAPÍTULO 07: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

7.1. Liga utilizada

A composição química do aço estudado é apresentada na Tabela VII.1

TABELA VII.1 - Composição química do aço inoxidável ABNT 304

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N (ppm)	Fe
0,075	0,70	1,40	0,037	0,003	8	18,49	0,02	370	71,31

Fonte: Junqueira⁽¹⁸⁾

A Tabela VII.2 apresenta os dados referentes à densidade e ao equivalente eletroquímico deste aço.

Tabela VII. 2 - Densidade e equivalente eletroquímico do aço inoxidável ABNT 304 associado ao filme colorido

Equivalente eletroquímico, Eq. Wt., (g)	25,91
Densidade, ρ , (g.cm ⁻³)	5,35 [♦]

♦ Fonte: Junqueira⁽²⁵⁾

A Tabela VII.3 apresenta às espessuras médias das amostras submetidas aos ensaios eletroquímicos e de imersão total.

Tabela VII. 3 – Espessura total média das chapas de aço inoxidável ABNT 304 colorido e a espessura dos filmes de interferência

AMOSTRA (espessura do filme)	ESPESSURA DA CHAPA (μm)
Substrato (0 μm)	(1020 \pm 3,71)
Azul (0,120 μm)	(1020 \pm 4,20)
Dourado (0,180 μm)	(1010 \pm 2,80)
Verde (0,230 μm)	(1011 \pm 3,01)

7.2. Preparação dos corpos de prova

As amostras foram preparadas segundo os procedimentos determinados por Junqueira⁽¹⁸⁾, apresentando sua condição superficial espelhada, tanto para o substrato quanto para o aço inoxidável com filme de interferência colorido, nos laboratórios da Fundação Centro Tecnológico do Estado de Minas Gerais - CETEC.

7.3. Dispositivo Experimental

Na realização dos ensaios de corrosão utilizou-se um sistema computadorizado de medidas eletroquímicas. Este sistema é constituído por: uma célula eletroquímica completa, um potenciostato - galvanostato EG & G Parc (Princeton Applied Research Corporation) mod. 273, e um microcomputador da GATEWAY, modelo GATEWAY2000 4DX-33, equipado com um software de aquisição de dados.

A Figura 7.1, a seguir, apresenta um diagrama geral do sistema, evidenciando os equipamentos acima mencionados.

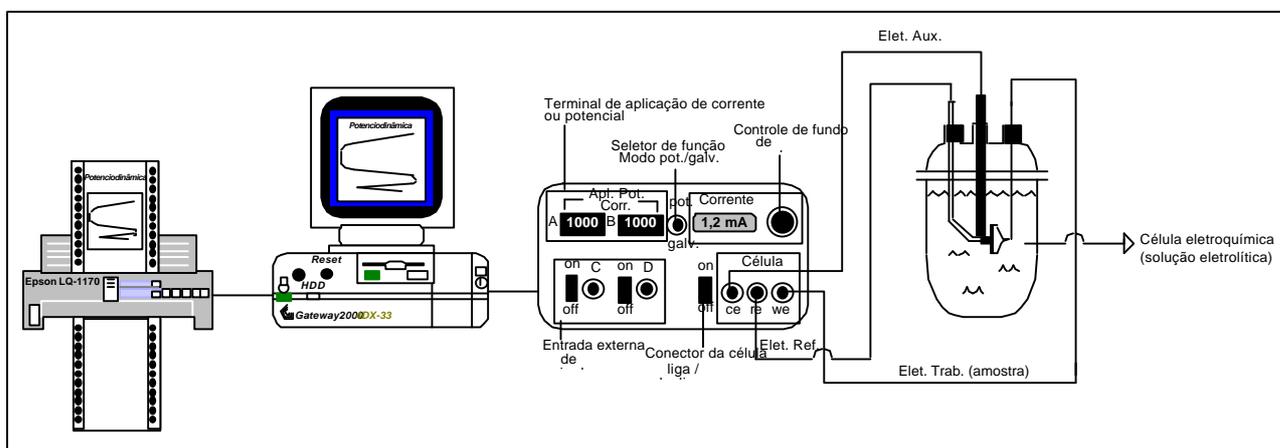


Figura 7.1. Diagrama geral do Dispositivo Experimental

Observa-se que o sistema acima está conectado em série: a diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo de referência (calomelano saturado) e o eletrodo de trabalho (amostra); como resposta, esta diferença de potencial gera um fluxo de corrente elétrica

que é captado pelo eletrodo auxiliar (rede de platina ródio). Esta corrente é transformada em sinais elétricos captados pelo potenciostato, que são enviados ao microcomputador, através de uma interface serial padrão IEEE 488 RS 232 C, que interpreta os resultados e registra-os no vídeo, através do software “*Softcorr Corrosion Measurement M 342 C*”, armazenando os dados para posterior edição e análise. *O uso de um sistema computadorizado permite que os dados sejam coletados com maior confiabilidade.*

A Figura 7.2 apresenta uma fotografia da célula eletroquímica utilizada na realização dos ensaios potenciodinâmicos.

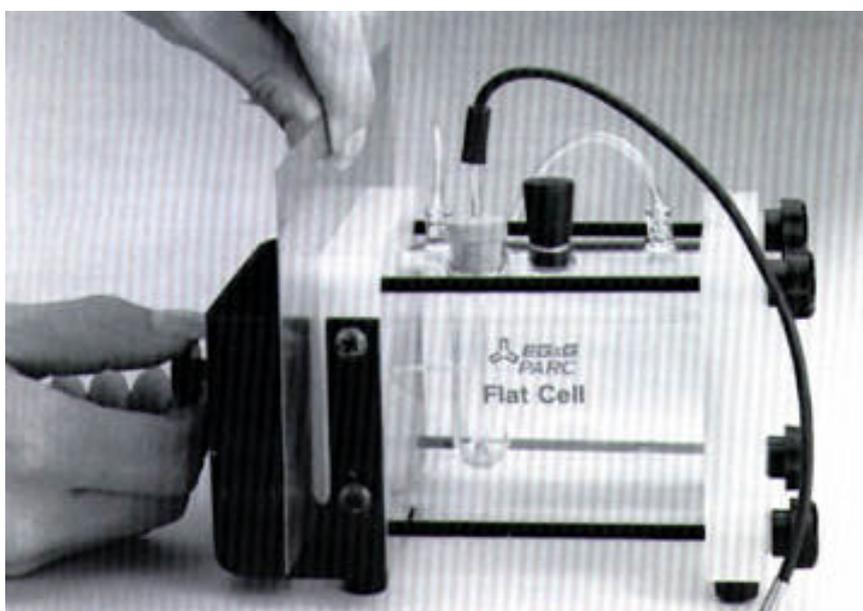


Figura 7.2. Flat cell – model K 0235 da PARC – Princenton Applied Research Company

As características mais importantes desta célula são:

- pequeno volume de solução teste, cerca de 250 ml;
- pode-se utilizar corpos de prova de tamanhos variados;
- minimiza o fenômeno de corrosão por fresta.

7.4. Testes eletroquímicos

Antes da realização dos ensaios eletroquímicos as amostras eram submetidas a um desengraxamento alcalino, à temperatura de 80 °C, por um período não superior a 10 minutos. Em seguida, eram lavadas em água corrente para a remoção do excedente de desengraxante da superfície e, posteriormente, lavadas com álcool etílico e secadas com uma flanela e papel toalha, após o qual eram levadas para teste.

7.4.1 Preparação das soluções testes

A solução teste (eletrólito) usada nos ensaios de polarização cíclica foi NaCl 3,5% p/v. A preparação desta solução consiste em diluir 3,5 g de soluto (NaCl) para cada 100 ml de água destilada. Eram preparados cerca de 2000 ml de solução por vez, o que correspondia à dissolução de 70 g de soluto em aproximadamente 200 ml de água destilada e depois este volume era transferido para um balão volumétrico de 2000 ml devidamente limpo e seco; completava-se o volume, obtendo-se a quantidade de solução desejada.

A solução teste (eletrólito) usada nos ensaios de imersão total foi $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6% p/v. A preparação desta solução consiste em diluir 6 g de soluto ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para cada 100 ml de água destilada.

7.4.2. Curvas potencial x tempo

Buscando-se um resultado mais perto da realidade não borbulhou-se nitrogênio no seio da solução teste nos ensaios de polarização cíclica. Estipulou-se um tempo de teste igual a 180 minutos (10800 s). O teste consiste em expor a amostra à solução de NaCl 3,5% p/v, no período de tempo estipulado, registrando-se a variação do potencial de circuito aberto, E_{corr} , com o tempo; após o qual realizou-se o levantamento da curva de polarização cíclica⁽⁵⁾.

7.4.3. Curvas de polarização cíclica

Escolheu-se como velocidade de varredura (quantidade de potencial que deve ser aplicado em um intervalo de tempo igual a 1 segundo) a taxa igual a $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1(5)}$. A varredura anódica de potencial iniciava-se em 250 mV abaixo do potencial de corrosão (potencial de circuito aberto) da superfície metálica e do filme até um valor de potencial igual a 650 mV; a varredura catódica cíclica foi realizada a partir de 650 mV, o potencial final de varredura anódica, até 250 mV abaixo do potencial de corrosão. Esta faixa de trabalho é suficiente para que todas as regiões, na curva de polarização catódica, passivação e transpassivação, sejam identificadas.

De posse dos resultados das curvas de polarização (i vs. E), obteve-se os parâmetros eletroquímicos inerentes ao processo: potencial, densidade de corrente e taxa de corrosão, potencial de pite e potencial de repassivação dos pites, quando este existia.

CAPÍTULO 08: RESULTADOS E ANÁLISES

Os itens seguintes apresentam os resultados e suas análises.

8.1. Ensaio potencial vs. tempo

Estes ensaios foram realizados em solução NaCl 3,5% p/v à temperatura ambiente. A Figura 8.1 apresenta uma das curvas potencial vs. tempo obtidas neste trabalho para o aço inoxidável 304, sem revestimento superficial com filme de interferência.

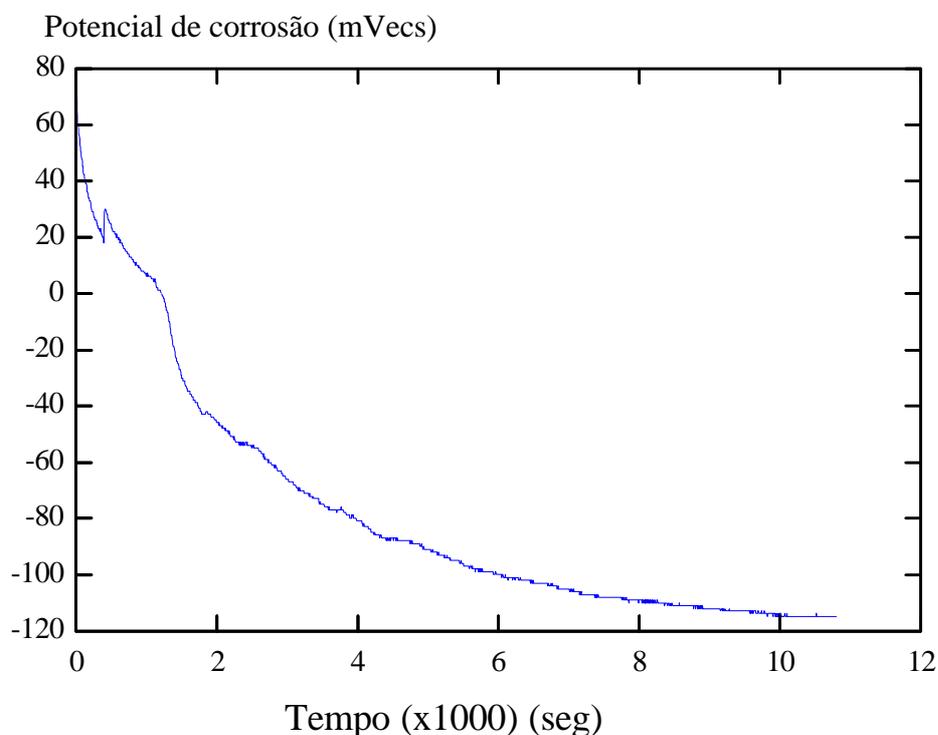


Figura 8.1: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

Observa-se que o aço inoxidável 304, na condição superficial sem revestimento do filme de interferência, apresenta um comportamento catódico na estabilização do potencial de corrosão. Observa-se que o tempo de estabilização do potencial constante é superior a 3 horas. A maioria dos ensaios apresentaram este comportamento, como pode ser visto no anexo A.1.

A Figura 8.2 apresenta uma das curvas potencial vs. tempo para o aço inoxidável 304, com revestimento superficial de filme de interferência na cor verde.

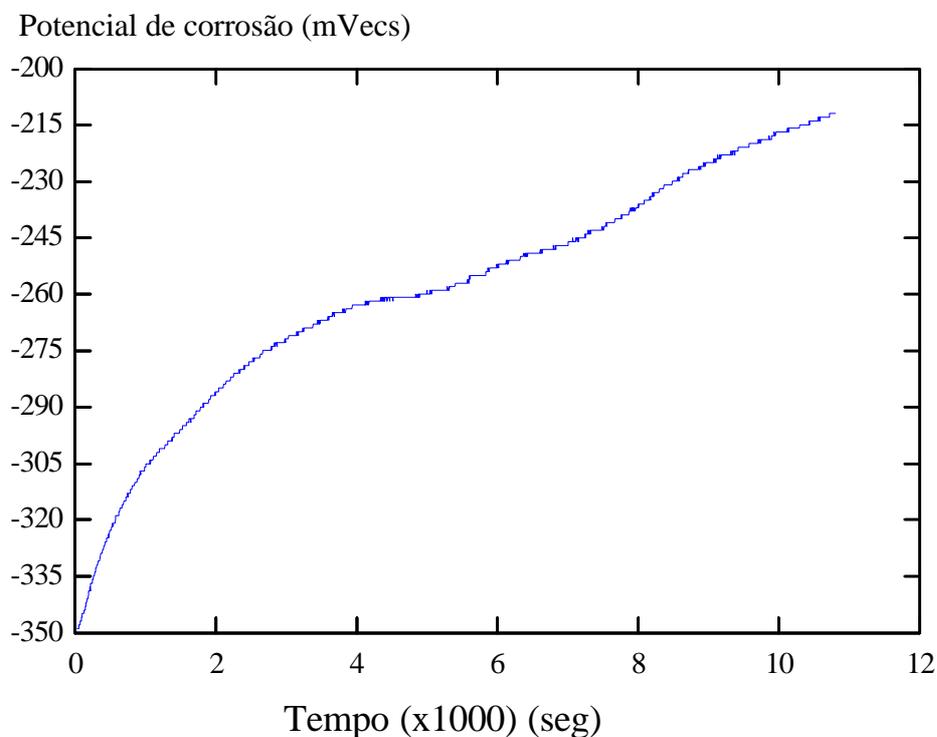


Figura 8.2: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato com filme de interferência verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

Observa-se que o aço inoxidável 304, na condição superficial com revestimento do filme de interferência verde, apresenta um comportamento anódico na estabilização do potencial de corrosão. Observa-se que ao realizar-se um recobrimento superficial reduz-se o tempo de estabilização do potencial de circuito aberto. A maioria dos ensaios apresentaram este comportamento, como pode ser observado no anexo A.4.

A Figura 8.3 apresenta uma das curvas potencial vs. tempo para o aço inoxidável 304, com revestimento superficial de filme de interferência na cor dourada.

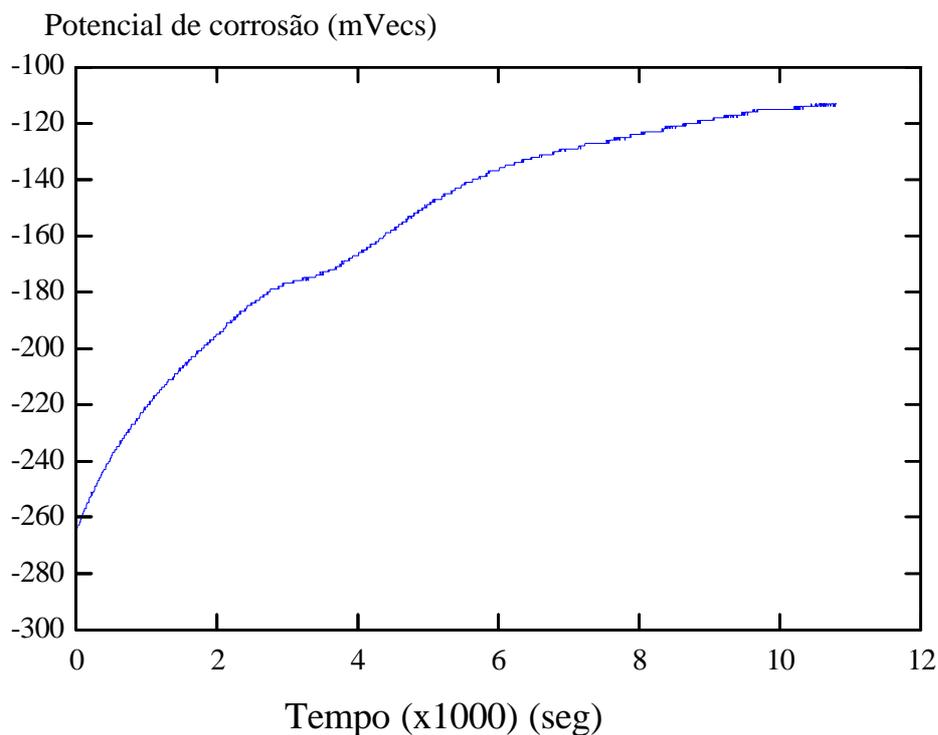


Figura 8.3: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato com filme de interferência dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

Observa-se que o aço inoxidável 304, na condição superficial com revestimento do filme de interferência dourado, também apresenta um comportamento anódico na estabilização do potencial de corrosão. A maioria dos ensaios apresentaram este comportamento, como pode ser visto no anexo A.3.

A Figura 8.4 apresenta uma das curvas potencial vs. tempo para o aço inoxidável 304, com revestimento superficial de filme de interferência na cor azul.

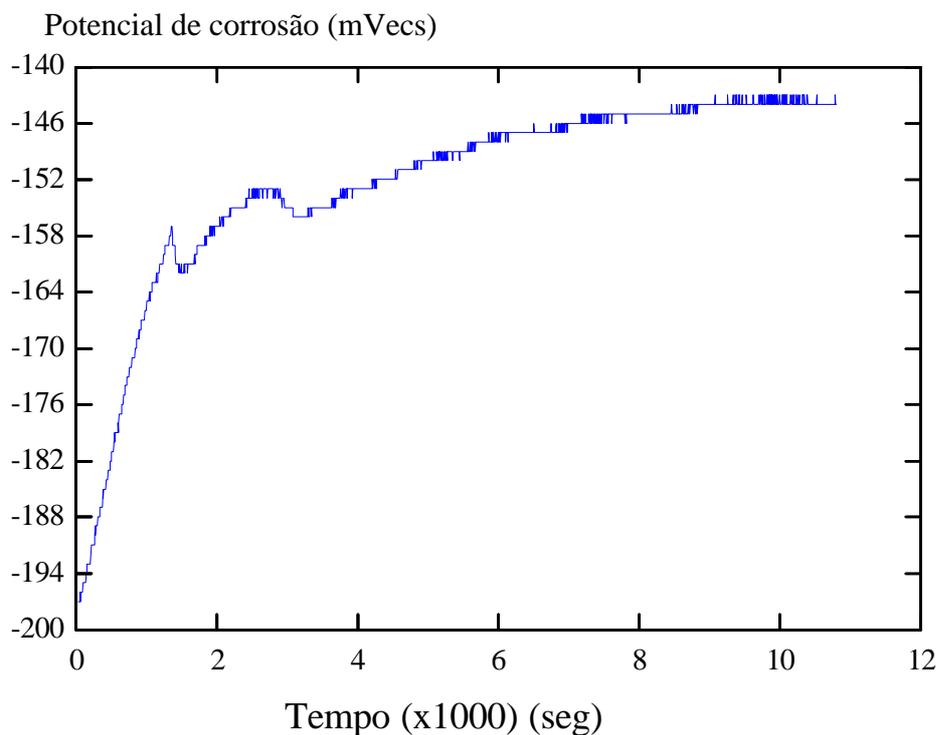


Figura 8.4: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato com filme de interferência azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

Observa-se que o aço inoxidável 304, na condição superficial com revestimento do filme de interferência azul, inicialmente apresenta um comportamento anódico na estabilização do potencial de corrosão para, em seguida, tornar-se catódico. As demais curvas pertinentes a este sistema estão listadas no anexo A.2.

A Figura 8.5 apresenta um gráfico comparativo para as curvas potencial vs. tempo para o substrato e o substrato revestido com filme de interferência azul.

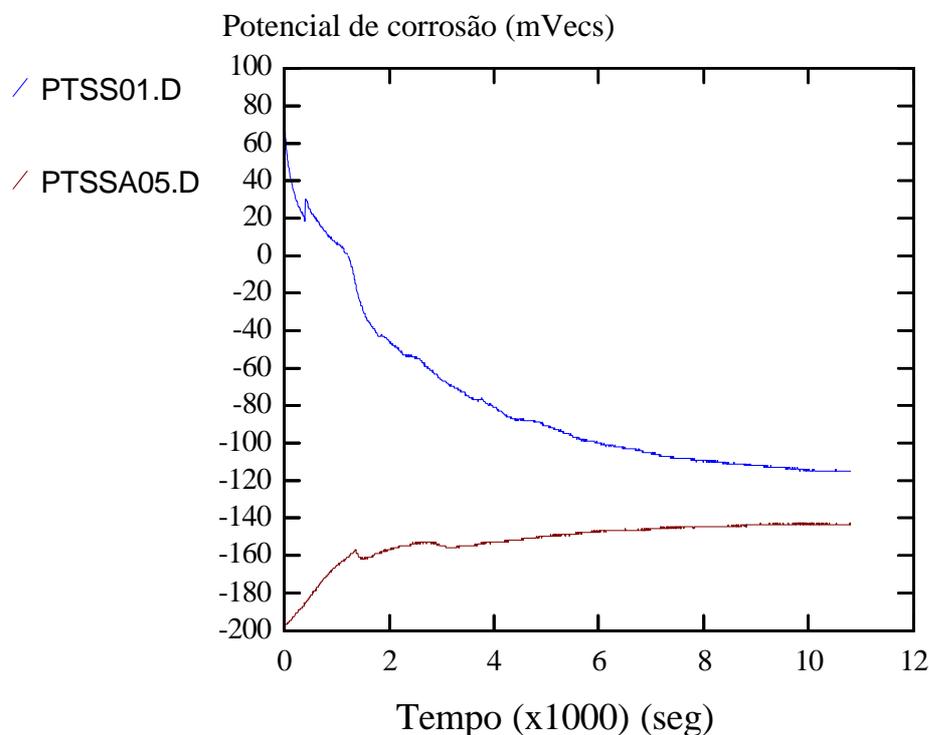


Figura 8.5: Comparação das curvas potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato (PTSS01) com a amostra recoberta por filme de interferência azul (PTSSA05), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

Observa-se na Figura 8.5 que o substrato é mais anódico em relação à amostra recoberta com filme de interferência azul. Mostra-se que para o substrato o tempo de estabilização do potencial constante é superior a 3 horas, apresentando um comportamento catódico na estabilização do potencial de repouso. Para o substrato com filme de interferência azul nota-se que este apresenta comportamento anódico na estabilização do potencial de repouso.

A Figura 8.6 apresenta as curvas de potencial vs. tempo para o substrato e para o substrato recoberto com filme de interferência dourado.

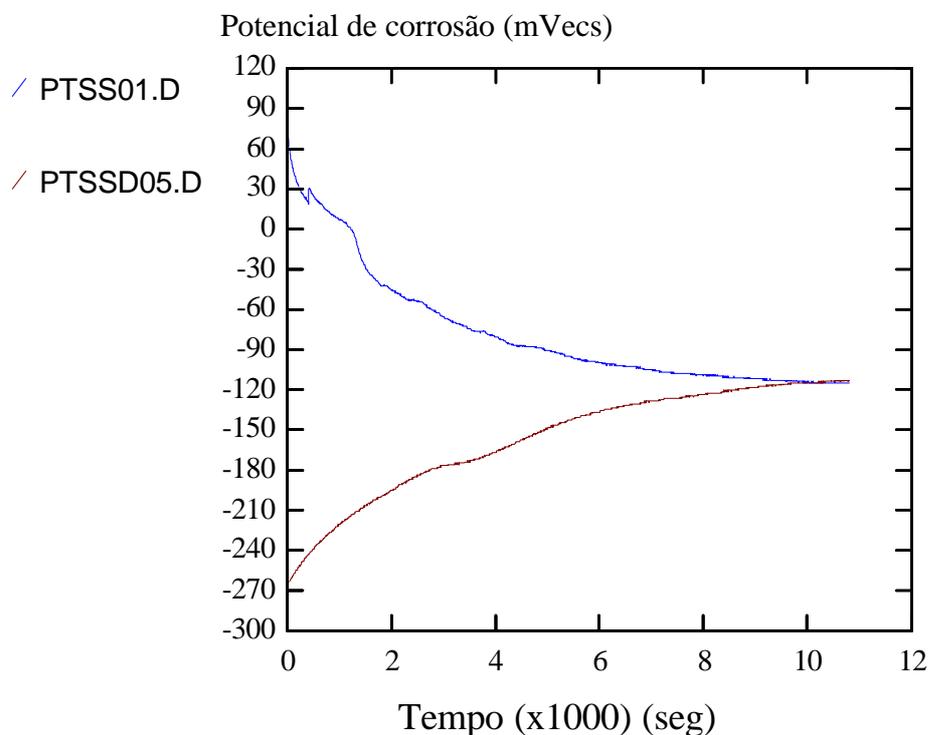


Figura 8.6: Comparação das curvas potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato (PTSS01) com a amostra recoberta por filme de interferência dourado (PTSSD05), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

Nota-se nesta figura que a variação do potencial de repouso com o tempo tende a estabilizar-se próximo, no caso específico da Figura 8.6 é igual, ao potencial de repouso do substrato. Novamente observa-se que a estabilização do potencial de repouso para o substrato revestido com filme de interferência dourado apresenta um crescimento anódico até permanecer constante.

A Figura 8.7. apresenta as curvas de potencial vs. tempo para o substrato e para o substrato recoberto com filme de interferência verde.

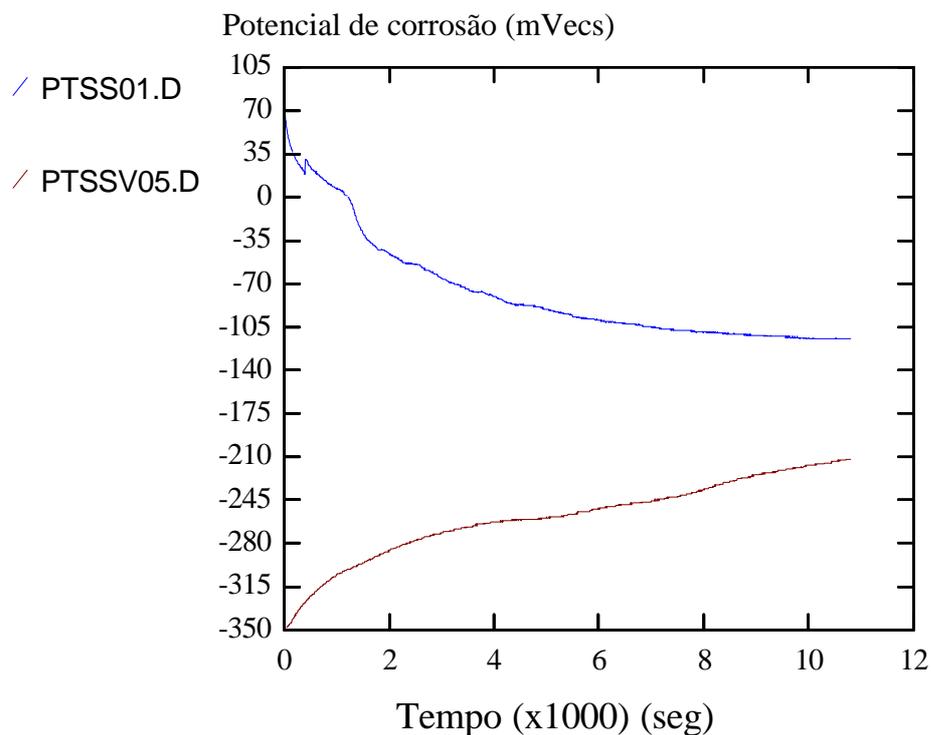


Figura 8.7: Comparação das curvas potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato (PTSS01) com a amostra recoberta por filme de interferência verde (PTSSV05), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

Observa-se que o substrato revestido com filme de interferência verde apresenta um comportamento anódico na estabilização do potencial de corrosão; nota-se que o tempo estipulado de 3 horas não foi suficiente para estabilização do potencial de repouso.

A Figura 8.8 apresenta as curvas de potencial vs. tempo de estabilização para as três amostras coloridas estudadas: verde, dourada e azul.

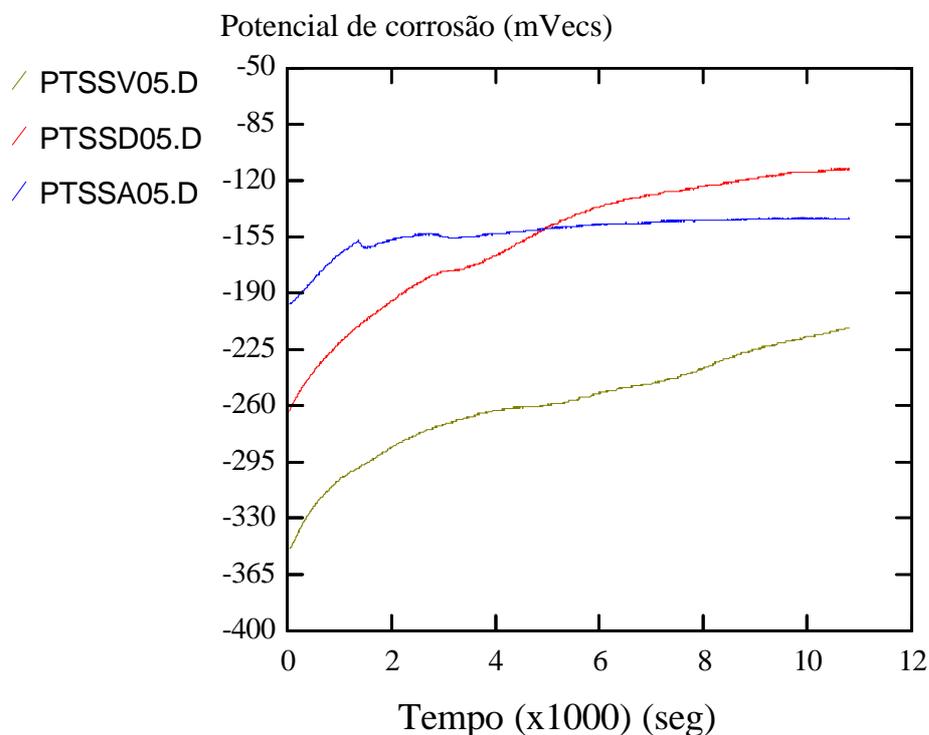


Figura 8.8: Comparação das curvas potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 – substrato com filme de interferência nas tonalidades verde (PTSSV05), dourada (PTSSD05) e azul (PTSSA05), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

Nota-se, na Figura 8.8, que o potencial de estabilização da amostra de cor dourada é o mais anódico, se comparado com os outros resultados apresentados para as amostras de cor azul e verde.

8.2. Ensaio de polarização cíclica

A Figura 8.9 apresenta uma das curvas de polarização cíclica para o aço inoxidável 304, sem revestimento superficial com filme de interferência.

Nota-se que a curva de polarização cíclica exibida pelo substrato apresenta uma histerese positiva, cujo potencial de repassivação de pite é inferior ao potencial de corrosão do aço, mostrando que este aço não apresenta o fenômeno de repassivação dos

pites formados. Segundo Tait⁽²⁶⁾, os pites aparecerão e continuarão crescendo indefinidamente.

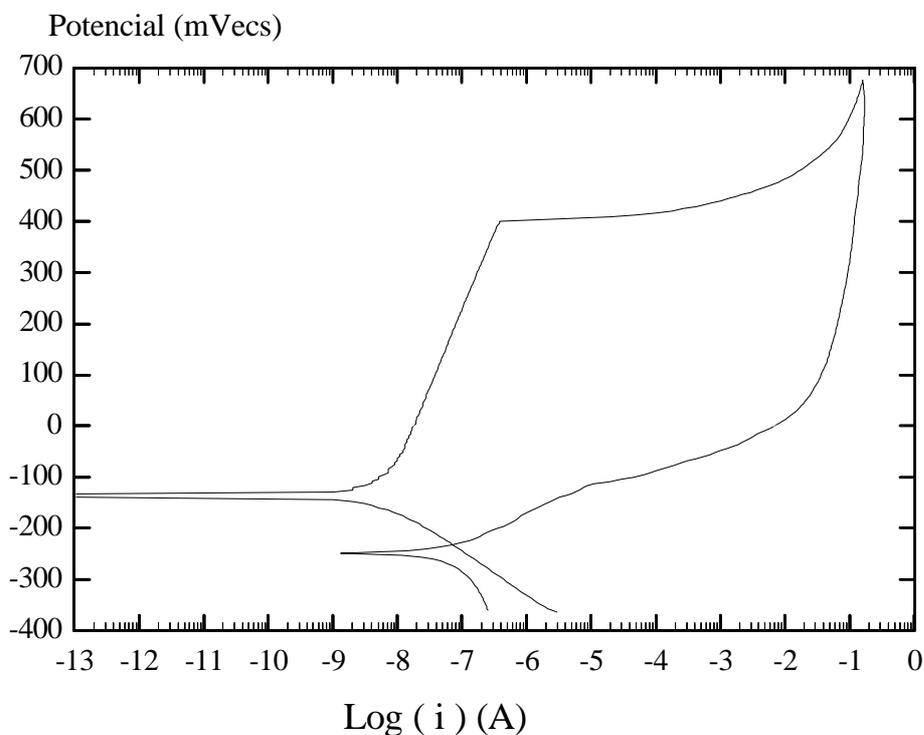


Figura 8.9: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado

Observa-se que a densidade de corrente de repassivação de pite é cerca de $0,001 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ao passo que a densidade de corrente de corrosão do substrato é cerca de $0,00164 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estes valores, extraídos da Figura 8.9, mostram que o material é susceptível a corrosão por pite e que, uma vez estabelecido o processo de nucleação do pite, este continuará a crescer por tempo indefinido levando a falha da peça em serviço.

O potencial de pite do substrato, na Figura 8.9, é cerca de 400 mV. Como o potencial de repassivação do pite é menor que o potencial de corrosão do material, o material permanecerá na sua forma ativa, sofrendo corrosão ininterruptamente.

A Figura 8.10 apresenta uma das curvas de polarização cíclica para o aço inoxidável 304, com revestimento superficial de um filme de interferência na cor verde.

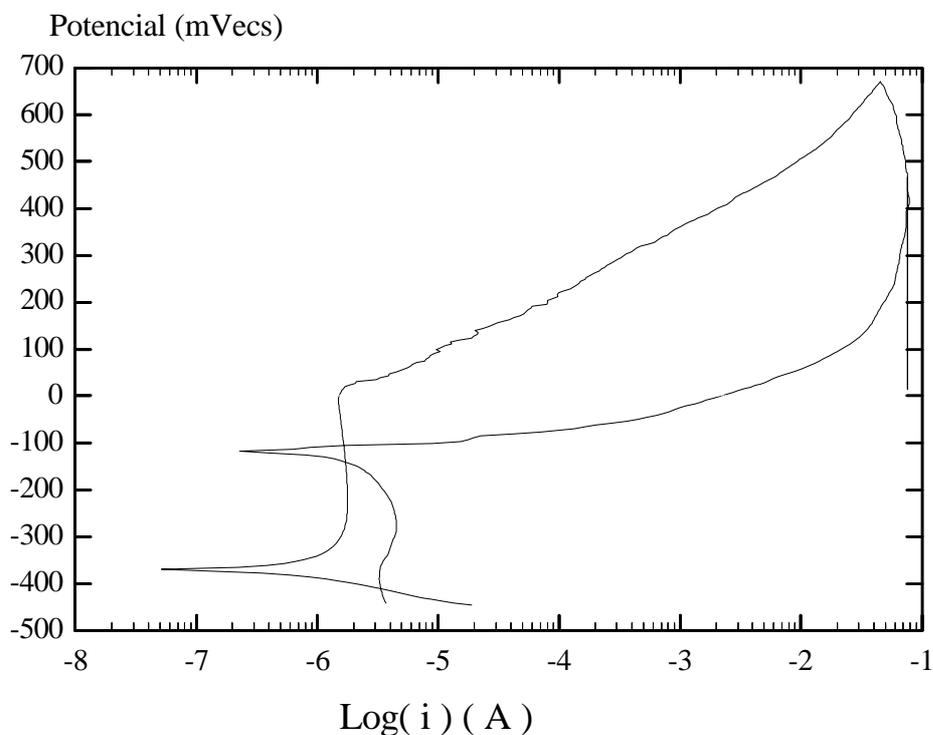


Figura 8.10: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 – substrato verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado

Novamente, observa-se na Figura 8.10 que o comportamento eletroquímico apresentado pelo aço inox revestido com filme de interferência na cor verde é o de uma histerese positiva. No entanto, o potencial de repassivação do pite formado na superfície metálica é maior do que o potencial de corrosão, o que facilitaria a repassivação deste.

Observa-se que a densidade de corrente de repassivação de pite é cerca de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ao passo que a densidade de corrente de corrosão do substrato é cerca de $0,1585 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estes valores, extraídos da Figura 8.10, mostram que o material poderá sofrer repassivação de pites com maior facilidade do que dar continuidade ao processo de corrosão por pite, o que de certa forma é interessante, já que esta possibilidade retardaria a falha em serviço do material.

O potencial de pite do substrato revestido com filme de interferência verde, na Figura 8.10, é cerca de 200 mV. O potencial de repassivação do pite é cerca de -100 mV e maior do que o potencial de corrosão do substrato. Comparando-se este resultado com o aço inox 304 sem revestimento de filme de interferência nota-se que, fazendo-se o recobrimento da superfície metálica com um filme de interferência, diminui-se o potencial de pite do material e por outro lado, facilita-se a repassivação do pite formado. No entanto, aumenta-se a densidade de corrente de corrosão do material, provavelmente, pela formação de um par galvânico, no interior do pite, entre o metal base (substrato) e o filme colorido, que apresenta composição química diferente.

A Figura 8.11 apresenta uma das curvas de polarização cíclica para o aço inoxidável 304, com revestimento superficial de um filme de interferência na cor dourada.

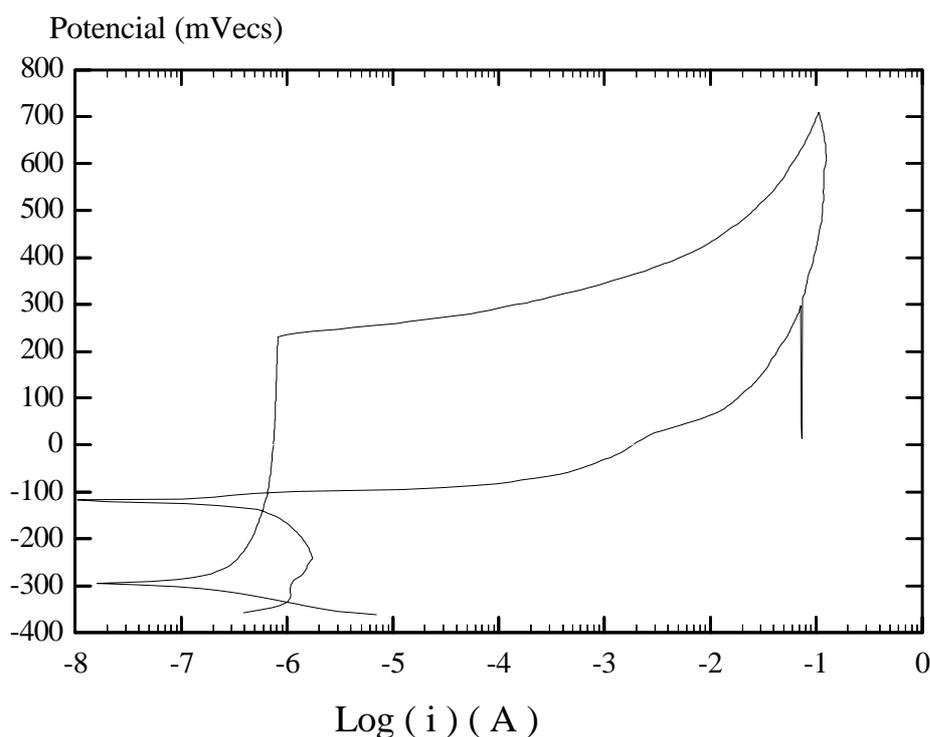


Figura 8.11: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 – substrato dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado

O potencial de pite do substrato revestido com filme de interferência dourado, na Figura 8.11, é cerca de 180 mV. O potencial de repassivação de pite é cerca de -180 mV. Comparando-se este resultado com o aço inox 304 sem revestimento de filme de interferência nota-se que, fazendo-se o recobrimento da superfície metálica com um filme de interferência, diminui-se o potencial de pite do material.

A densidade de corrente de repassivação do pite é cerca de $0,1413 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e a densidade de corrente de corrosão é cerca de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mostrando que os pites nucleados na superfície metálica tenderão a crescer indefinidamente, não sofrendo repassivação. Mesmo que o potencial de repassivação do pite tenha indicado isto, nota-se que a densidade de corrente para que o processo corrosivo seja estabelecido é menor; portanto, mais fácil de ocorrer a corrosão.

A Figura 8.12 apresenta uma das curvas de polarização cíclica para o aço inoxidável 304, com revestimento superficial de um filme de interferência na cor azul.

O potencial de pite do substrato revestido com filme de interferência azul, na Figura 8.12, é cerca de 190 mV. O potencial de repassivação de pite é cerca de -180 mV. Comparando-se este resultado com o aço inox 304 sem revestimento de filme de interferência nota-se que, fazendo-se o recobrimento da superfície metálica com um filme de interferência, diminui-se o potencial de pite do material.

A densidade de corrente de repassivação do pite é cerca de $0,06310 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e a densidade de corrente de corrosão é cerca de $0,06310 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mostrando que, aparentemente, os pites nucleados na superfície metálica tenderão a crescer indefinidamente, não sofrendo repassivação.

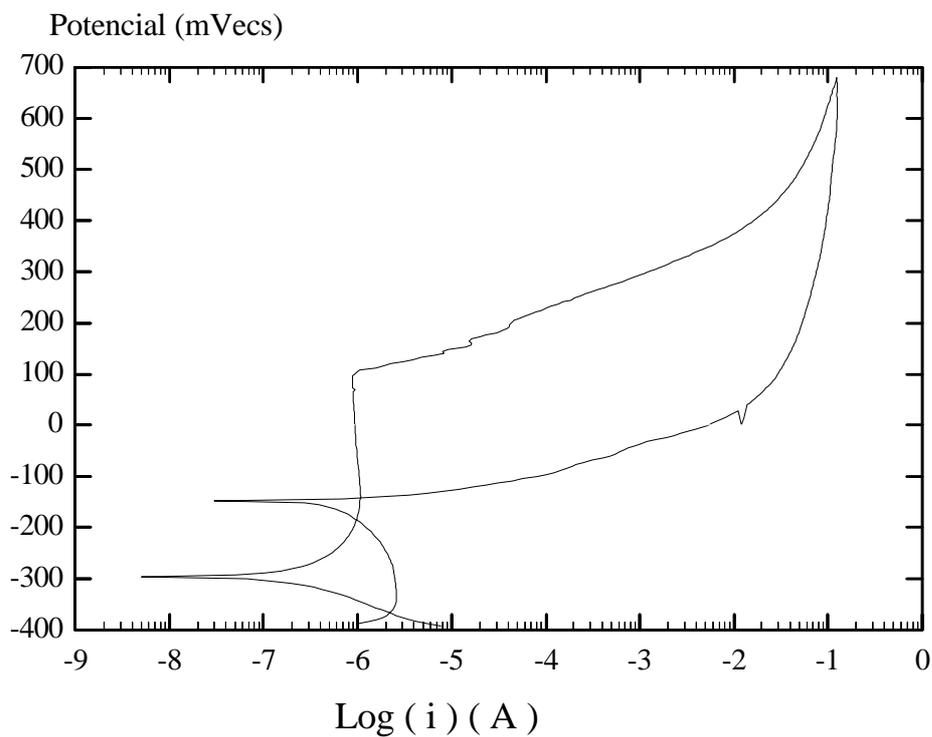


Figura 8.12: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 – substrato azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado

As Figura 8.13 a 8.15 apresenta curvas de polarização cíclica comparativas entre o aço inoxidável 304, substrato, com o mesmo aço revestido com filme de interferência na cor azul, dourado e verde, respectivamente.

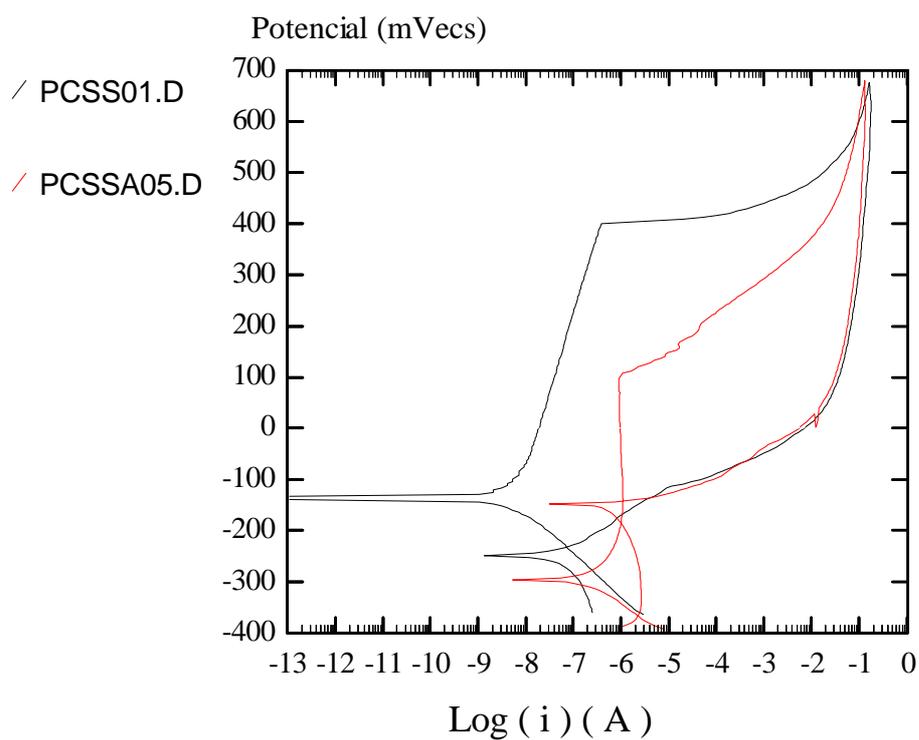


Figura 8.13: Comparação das curvas de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304, substrato (PCSS01), com o aço revestido com filme de interferência azul (PCSSA05), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado

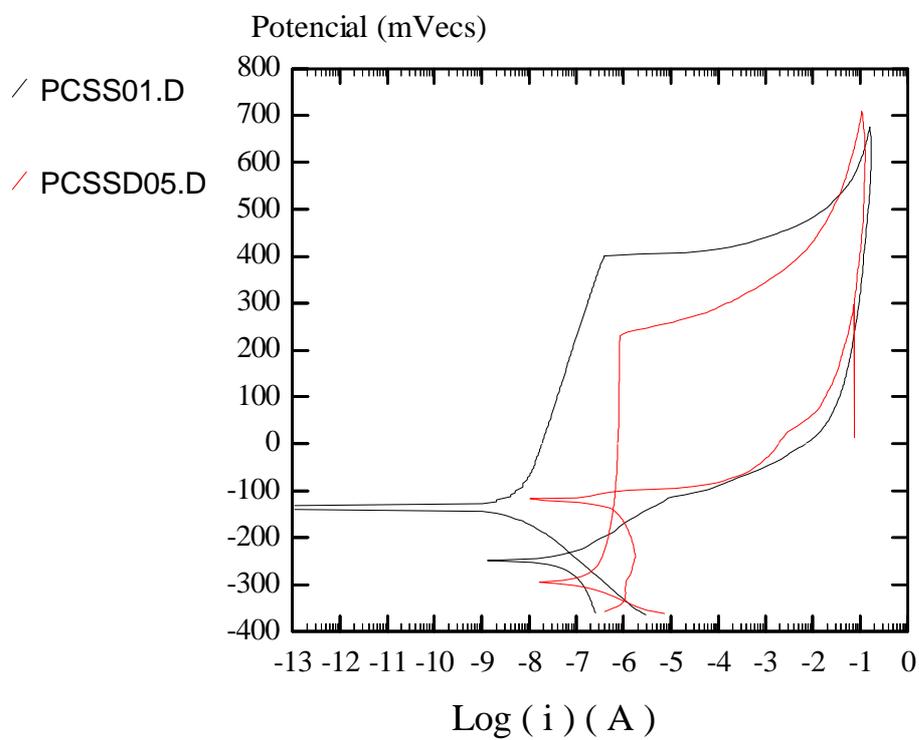


Figura 8.14: Comparação das curvas de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304, substrato (PCSS01), com o aço revestido com filme de interferência dourado (PCSSD05), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado

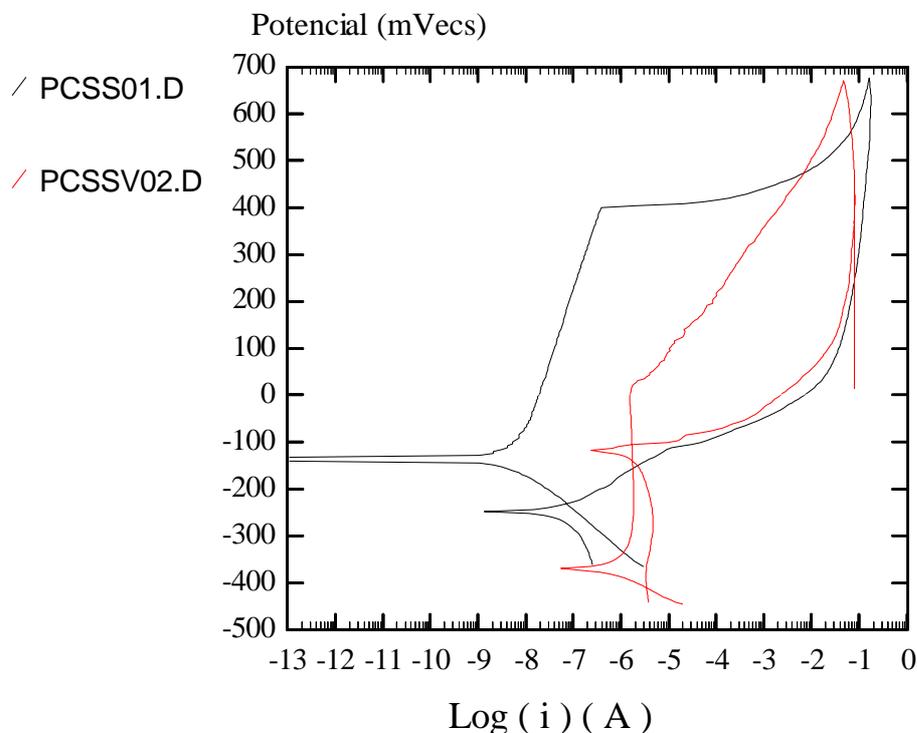


Figura 8.15: Comparação das curvas de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304, substrato (PCSS01), com o aço revestido com filme de interferência verde (PCSSV02), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado

Observa-se que as amostras coloridas, nas Figuras 8.13 a 8.15, apresentam maior densidade de corrente, ponto a ponto, do que o aço inoxidável 304 sem revestimento superficial de filme de interferência.

Um fator que pode ser relevante quanto a este comportamento é que, segundo Junqueira⁽²³⁾, as amostras com filme colorido apresentam maior rugosidade superficial se comparadas ao substrato. Esta variação na superfície poderia levar à formação de micropilhas de corrosão eletroquímica em regiões específicas da amostra, aumentando-se a densidade de corrente.

Outro efeito que fica evidenciado nestas curvas, Figura 8.13 a 8.15, é a variação do potencial de pite resultante da aplicação do filme de interferência na superfície do metal. Comparativamente, ponto a ponto, a aplicação do revestimento do filme de interferência na superfície reduz a resistência a corrosão do material.

A Figura 8.16 apresenta uma comparação das curvas de polarização cíclica para o aço inoxidável 304, com revestimento superficial de um filme de interferência na cor verde, ouro e azul.

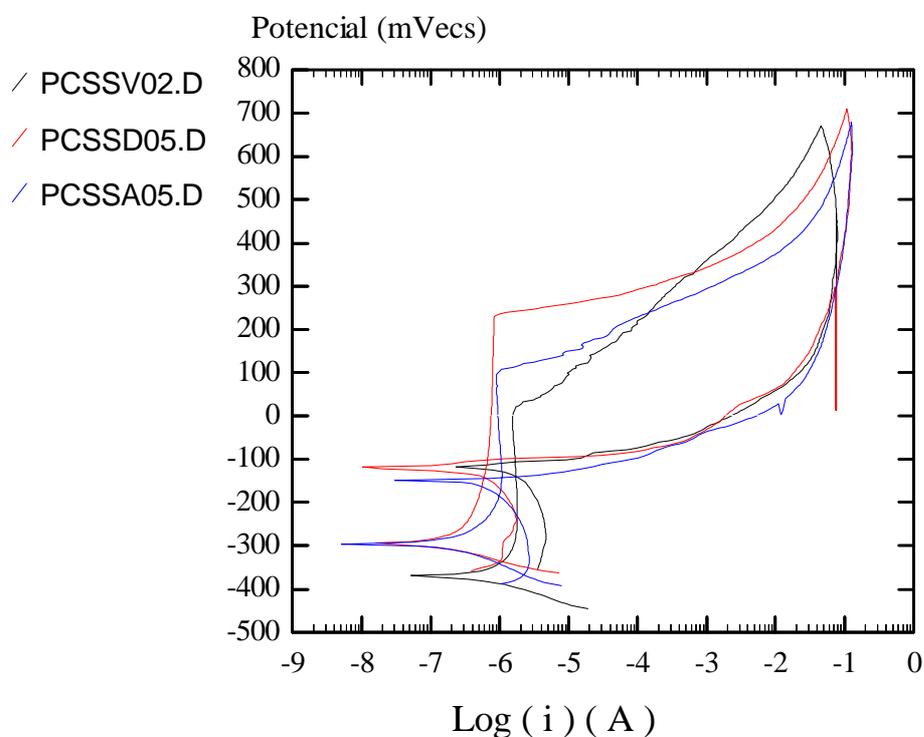


Figura 8.16: Comparação das curvas de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 revestido com filme de interferência colorido: verde (PCSSV02), ouro (PCSSD05) e azul (PCSSA05), em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado

Na Figura 8.16 fica evidenciado que os diferentes filmes de interferência utilizados para recobrir o substrato alteram significativamente os parâmetros eletroquímicos se comparados com o substrato e entre si.

No Anexo D são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos, das curvas do anexo B, para as amostras estudadas, respectivamente: substrato, verde, dourado e azul, segundo o método de Stern-Geary, na rotina PARCalc, e pelas curvas potencial vs. tempo. Apresenta-se, no anexo D, a distribuição de frequência e de normalidade para os parâmetros eletroquímicos.

8.3. Estatística descritiva

Verificada a normalidade dos dados, que está apresentada no anexo D, pode-se determinar os parâmetros estatísticos médios, extraídos das curvas de polarização cíclica, para um tamanho amostral $n = 20$. As Tabelas VIII.1 a VIII.4 apresentam estes valores para o aço inox 304 substrato, verde, dourado e azul, respectivamente.

TABELA VIII.1 – Parâmetros eletroquímicos médios para o aço inoxidável ABNT 304, substrato, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente

Parâmetro	Ecorr (mV)	Epite (mV)	Epro (mV)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Rcorr (mpy)
\bar{x}	- 141,06	347,63	-240,67	0,044	0,0189
Sm	8,69	10,06	7,34	0,010	0,0044
(C. V.)	6,16	2,89	3,05	22,98	22,98

\bar{x} = média amostral, Sm = Desvio padrão da média, CV = coeficiente de variação.

Nota-se que a densidade de corrente de corrosão e, conseqüentemente, a taxa de corrosão sofrem maior influência do fenômeno de corrosão por pite, quando avaliados através do método eletroquímico de polarização cíclica. A heterogeneidade do sistema para este parâmetro é significativa, como pode ser observado pelos valores do coeficiente de variação da média (C. V.).

TABELA VIII.2 – Parâmetros eletroquímicos médios para o aço inoxidável ABNT 304, filme verde, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente

Parâmetro	Ecorr (mV)	Epite (mV)	Epro (mV)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Rcorr (mpy)
\bar{x}	- 367,01	175,5	- 111,87	0,9260	0,5776
Sm	8,71	19,89	6,44	0,0851	0,0531
(C. V.)	2,37	11,33	5,76	9,18	9,18

\bar{x} = média amostral, Sm = Desvio padrão da média, CV = coeficiente de variação.

TABELA VII.3 – Parâmetros eletroquímicos médios para o aço inoxidável ABNT 304, filme dourado, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente

Parâmetro	Ecorr (mV)	Epite (mV)	Epro (mV)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Rcorr (mpy)
\bar{x}	- 311,30	203,89	- 133,28	0,2615	0,1631
Sm	11,99	10,66	6,69	0,0254	0,0159
(C. V.)	3,85	5,23	5,02	9,73	9,75

\bar{x} = média amostral, Sm = Desvio padrão da média, CV = coeficiente de variação.

TABELA VIII.4 – Parâmetros eletroquímicos médios para o aço inoxidável ABNT 304, filme azul, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente

Parâmetro	Ecorr (mV)	Epite (mV)	Epro (mV)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Rcorr (mpy)
\bar{x}	- 286,58	178,61	-158,33	0,2693	0,1679
Sm	6,94	10,73	3,82	0,0280	0,0174
(C. V.)	2,42	6,01	2,41	10,38	10,38

\bar{x} = média amostral, Sm = Desvio padrão da média, CV = coeficiente de variação.

A Tabela VIII.5 apresenta um resumo geral dos valores médios para os parâmetros eletroquímicos obtidos.

TABELA VIII.5 – Resumo geral dos parâmetros eletroquímicos médios, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente

Amostra (espessura, μm)	Ecorr (mV)	Epíte (mV)	Epro (mV)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Rcorr (mpy)
Substrato (0 μm)	- 141,06 \pm 8,69	347,63 \pm 10,06	- 240,67 \pm 7,34	0,044 \pm 0,010	0,0189 \pm 0,0049
Azul (0,120 μm)	- 286,58 \pm 6,94	178,61 \pm 10,73	- 158,33 \pm 3,82	0,2693 \pm 0,028	0,1679 \pm 0,0174
Dourado (0,180 μm)	- 311,30 \pm 11,99	203,89 \pm 10,66	- 133,28 \pm 6,69	0,2615 \pm 0,0254	0,1631 \pm 0,0159
Verde (0,230 μm)	- 367,01 \pm 8,71	175,5 \pm 19,89	- 111,87 \pm 6,44	0,9260 \pm 0,0851	0,5776 \pm 0,0531

Da Tabela VIII.5 pode-se concluir que, aumentando-se a espessura do filme reduz-se o potencial de corrosão e o potencial de pite do material. No entanto, torna-se mais fácil proteger os pites formados, como pode ser visto pelos valores do potencial de proteção, que são mais anódicos do que o potencial de corrosão, à exceção do aço inoxidável ABNT 304 substrato sem revestimento de filme de interferência depositado.

A Tabela VIII.6 propõe mostrar a resistência à corrosão por pite do material, comparando-se o potencial de pite e o potencial de corrosão. De modo geral, quanto maior a diferença absoluta entre estes dois parâmetros menos provável é o surgimento destes pites na superfície metálica.

A Tabela VIII.6 mostra que, aumentando-se a espessura reduz-se o potencial de pite do material, o potencial de corrosão também diminui. O aumento da espessura do filme de interferência aumenta o valor de ΔE_{pite} , aumentando-se a resistência à corrosão por pite.

TABELA VIII.6 – Resistência a formação do pite, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

Amostra (espessura, μm)	Ecorr (mV)	Epite (mV)	ΔEpite (mV)*
Substrato (0 μm)	- 141,06	347,63	488,69
Azul (0,120 μm)	- 286,58	178,61	465,19
Dourado(0,180μm)	- 311,30	203,89	515,19
Verde (0,230 μm)	- 367,01	175,5	542,51

* $\Delta\text{Epite} = |\text{Epite} - \text{Ecorr}|$

A Tabela VIII.7 mostra uma comparação entre a região de histerese anódica das amostras ensaiadas. Segundo Tait⁽²⁶⁾ e Gonzalez Fernandez⁽²⁷⁾, quanto menor for a diferença entre o potencial de pite e o potencial de proteção, a liga se torna mais resistente à corrosão por pite.

TABELA VIII.7 – Comparação da região de histerese das amostras ensaiadas em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente

Amostra (espessura, μm)	Epite (mV)	Epro (mV)	Região de histerese (mV)*
Substrato (0 μm)	347,63	-240,67	588,30
Azul (0,120 μm)	178,61	-158,33	336,94
Dourado(0,180μm)	203,89	- 133,28	337,17
Verde (0,230 μm)	175,5	- 111,87	287,37

* Região de histerese = $|\text{Epite} - \text{Epro}|$

Nota-se, na Tabela VIII.7, que o aumento da espessura do filme reduz a região de histerese do material, dando uma indicação de que ocorre um aumento na resistência ao processo de corrosão por pite.

A Tabela VIII.8 procura mostrar a possibilidade de repassivação dos pites formados, comparando-se os potenciais de corrosão e de proteção do material. Segundo Gonzalez Fernandez⁽²⁷⁾, quanto maior a diferença absoluta entre o potencial de proteção e o potencial de corrosão, mais fácil será a repassivação do pite formado.

TABELA VIII.8 – Grau de repassivação dos pites formados, em NaCl 3,5 % p/v, à temperatura ambiente

Amostra (espessura, μm)	Ecorr (mV)	Epro (mV)	Grau de proteção (mV)*
Substrato (0 μm)	- 141,06	-240,67	99,61
Azul (0,120 μm)	- 286,58	-158,33	128,25
Dourado(0,180 μm)	- 311,30	- 133,28	178,02
Verde (0,230 μm)	- 367,01	- 111,87	255,14

* Grau de Proteção = |Ecorr - Epro|

Os resultados experimentais obtidos mostram que o aumento da espessura do filme de interferência favorece a repassivação do pite formado.

8.4. Ensaio de imersão total

A Tabela VIII.9 apresenta as dimensões lineares médias das amostras avaliadas nos ensaios de imersão total.

TABELA VIII.9 – Dimensões características médias dos corpos de prova usados no ensaio de imersão total

Amostra	Largura, L (mm)	Comprimento, C (mm)
Substrato (0 μm)	(100,888 \pm 0,036)	(101,174 \pm 0,019)
Azul (0,120 μm)	(99,416 \pm 0,141)	(100,354 \pm 0,138)
Dourado (0,180 μm)	(98,922 \pm 0,043)	(100,646 \pm 0,075)
Verde (0,230 μm)	(98,662 \pm 0,061)	(100,760 \pm 0,026)

A área total de exposição é dada por $A_T = L \times C$; onde L é a largura e C é o comprimento.

O desvio da área é dado por $[\Delta A_T = L \times \Delta C + C \times \Delta L]^{(28)}$; onde ΔC e ΔL são dados pelos respectivos valores de S_m .

A Figura 8.17 mostra imagens digitalizadas da superfície metálica, onde os pontos escuros evidenciam os pites.

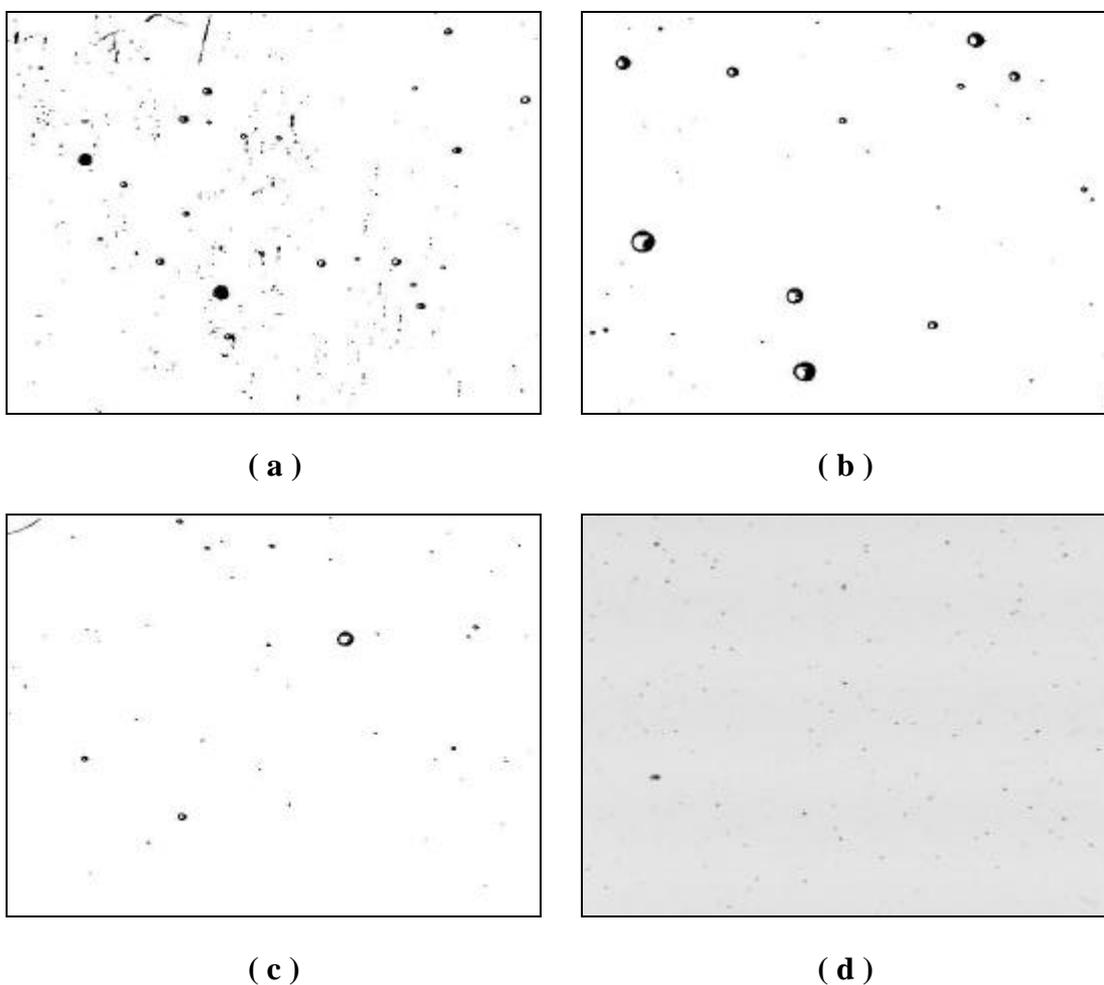


Figura 8.17: Imagens estereomicroscópicas dos pites na superfície metálica: (a) Substrato, (b) Substrato com filme de interferência azul, (c) Substrato com filme de interferência dourado e (d) Substrato com filme de interferência verde. Aumento – 6x.

A Tabela VIII.10 apresenta os dados correspondentes ao número de pites presentes na superfície da amostra. A contagem de pites se deu a olho nu devido a que a geometria do pite e dimensões são bem características facilitando a utilização deste método.

TABELA VIII.10 – Número total de pites presentes na superfície metálica

Amostra	Número de pites
Substrato (0 μm)	112 – 130 – 127
Azul (0,120 μm)	78 – 83 – 73
Dourado (0,180 μm)	57 – 64 – 64
Verde (0,230 μm)	41 – 51 – 64

A Tabela VIII.11 apresenta os dados médios correspondente às amostras avaliadas no ensaio de imersão total. A densidade de pite é determinada como sendo: (NP / Área da peça).

TABELA VIII.11 – Dimensões médias características dos corpos de prova usados no ensaio de imersão total: área da peça e número total de pites na peça

Amostra	Área da peça (m^2)	N^o de pites na peça (NP)
Substrato	(0,010205 \pm 0,000005)	(123 \pm 5,57)
Azul	(0,009977 \pm 0,000028)	(78 \pm 2,89)
Dourado	(0,009956 \pm 0,000012)	(62 \pm 2,33)
Verde	(0,009998 \pm 0,000017)	(52 \pm 6,66)

A Tabela VIII.12 apresenta os resultados obtidos para as amostras ensaiadas, conforme o diagrama apresentado na norma técnica ASTM G 46⁽⁸⁾.

TABELA VIII.12 – Dimensões médias características dos pites: densidade de pite, área, profundidade e diâmetro do pite

Amostra	Densidade de pite (NP/m ²)	Área do pite (mm ²)	Profundidade do pite (mm)	Profundidade do pite no substrato (μm)	Diâmetro do pite (mm)
Substrato	12053	2,45	0,72	720	1,77
Azul	7818	1,62	0,64	639,88	1,44
Dourado	6227	1,30	0,61	609,82	1,28
Verde	5201	1,08	0,59	589,77	1,17

♦ Aplicando-se as equações (4.1.a, 4.1.b e 4.1.c)

A Tabela VIII.12 mostra que o filme depositado na superfície do material torna-se uma barreira para o processo de corrosão por pite, reduzindo sua penetração na superfície metálica, protegendo o substrato. A Figura 8.18 mostra esquematicamente os resultados apresentados na Tabela VIII.12, evidenciando-se a penetração do pite no substrato.

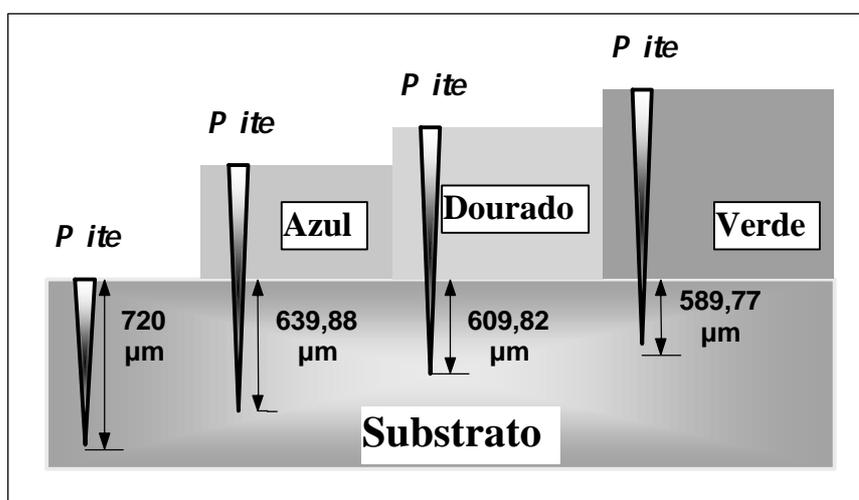


Figura 8.18: Representação esquemática da penetração do pite na superfície metálica do substrato através do filme de óxido depositado

Nota-se na Figura 8.18 que a espessura do filme colorido de interferência estabelece uma barreira contra a penetração do pite no substrato.

A dependência, experimental, da densidade de pites com a espessura do filme pode ser escrita por:

$$\text{Dens. de pite} = \frac{13258}{[1 + \exp(1,420 + 63890514 * \text{Espessura}(\text{mm}))]^{0,0582}} \quad (8.1)$$

A dependência da espessura do filme depositado na superfície metálica com a densidade de pite pode ser expressa pela equação (8.2).

$$\text{Espessura do filme} = 0,000002570 - 0,0000002735 \times \text{Ln} (\text{Densidade de pite}) \quad (8.2)$$

8.4.1. Estimativa da taxa de corrosão

Landim⁽³⁹⁾ estimou o volume de um pite através da expressão (8.3), onde se tem que V_{pite} é o volume do pite, D_p é o diâmetro do pite e P , é a profundidade média do pite.

$$V_{\text{pite}} = \frac{p \times (D_p)^2}{6} \times P \quad (8.3)$$

A massa que foi perdida por cada pite pode ser calculada por:

$$M_{\text{pite}} = r \times V_{\text{pite}} \quad (8.4)$$

A taxa de corrosão pode ser estimada por:

$$R_{\text{corr}}(\text{mma}) = NP \times \frac{87630 \times V_{\text{pite}}}{A_{\text{total}} \times T_{\text{total}}} \quad (8.5)$$

Onde se tem: A_{total} = área total exposta da superfície da amostra, em cm^2 ;
 T_{total} = Tempo total de exposição da superfície da amostra, em h;
 $V_{píte}$ = volume médio do píte, em cm^3 ;
 NP = número médio de pites presentes na amostra, dado na tabela VIII.11;
 $R_{corr}(mma)$ = taxa de corrosão, em mma (milímetros por ano).

A tabela VIII.13 apresenta os resultados obtidos aplicando-se as expressões (8.3) a (8.5).

TABELA VIII.13 – Volume do píte, massa perdida do píte e taxa de corrosão média para todos os pites presente na superfície do corpo de prova

Amostra	Volume (cm^3)	Massa perdida (g)	Rcorr (mma)
Substrato (0 μm)	0,00118	0,00632	1,73
Azul (0,120 μm)	0,000695	0,00372	0,611
Dourado (0,180 μm)	0,000523	0,00280	0,397
Verde (0,230 μm)	0,000423	0,00226	0,268

Observa-se que a taxa de corrosão do substrato é cerca de 2,8 vezes a taxa de corrosão do filme azul, 4,4 vezes a taxa de corrosão do filme dourado e 6,5 vezes a taxa de corrosão quando revestido por filme de interferência na tonalidade verde, mostrando que o aumento da espessura do filme depositado, aumenta a resistência à corrosão da superfície metálica quando submetidos a ensaios de imersão total.

De acordo com os resultados da tabela VIII.13 pode-se escrever a taxa de corrosão como função da espessura do filme, segundo a equação (8.6):

$$R_{corr}(mma) = \frac{(0,000514 - 2,73 \times [Espessura(mm)]^{0,578})}{(0,000297 + [Espessura(mm)]^{0,578})} \quad (8.6)$$

De acordo com resultados anteriores pode-se elaborar uma relação direta entre a densidade de pite (DP) e a taxa de corrosão (Rcorr). A expressão matemática que define esta relação é:

$$R_{corr} = -2,34 \times 10^{-4} + 3,37 \times 10^{-5} \times \left(\frac{NP}{L \times C} \right) - 3,87 \times 10^{-10} \times \left(\frac{NP}{L \times C} \right)^2 + 7,88 \times 10^{-13} \times \left(\frac{NP}{L \times C} \right)^3$$

A Tabela VIII.14 faz uma comparação entre os dados experimentais e o modelamento pela equação (8.1), obtidos para a densidade de pite.

TABELA VIII.14 – Densidade de pite presente na superfície metálica em função da variação da espessura

Espessura do Filme (μm)	Densidade de pite experimental (NP/m²) (A)	Densidade de pite pela equação (8.1) (NP/m²) (B)	Varição relativa $\frac{ A - B }{A} \times 100$ (%)
Substrato (0 μm)	12053	12054	0,0083
Azul (0,120 μm)	7818	7813	0,064
Dourado(0,180 μm)	6227	6250	0,37
Verde (0,230 μm)	5201	5190	0,21

Os resultados experimentais mostram que aumentado-se a espessura do filme de interferência depositado na superfície metálica do substrato, aumenta-se a resistência ao processo de corrosão por pite, como pode ser observado pelos valores obtidos de densidade de pite.

CAPÍTULO 09: CONCLUSÕES

Das análises realizadas anteriormente pode-se concluir que:

1. As curvas potencial vs. tempo revelaram que o aço inoxidável ABNT 304, sem revestimento superficial com filme de interferência, apresenta comportamento catódico em relação às amostras contendo filme de interferência. Comparando-se as curvas potencial vs. tempo para as amostras recobertas com filme de interferência verifica-se que o filme verde é o mais catódico e o filme dourado é o mais anódico. O filme azul inicialmente apresenta um comportamento anódico na estabilização do potencial de corrosão para, em seguida, tornar-se catódico.
2. Os ensaios de polarização cíclica para o aço inoxidável ABNT 304 sem revestimento superficial com filme de interferência revelaram que este aço é susceptível à corrosão por pite. De acordo com o potencial de repassivação de pite obtido o material sofrerá corrosão por pite continuamente, no meio estudado.
3. Observa-se que as amostras coloridas apresentam maior densidade de corrente, ponto a ponto, do que o substrato. Este comportamento, em parte se reflete no fato do substrato apresentar menor densidade de corrente de corrosão e, conseqüentemente, menor taxa de corrosão.
4. Outro efeito que fica evidenciado nas curvas de polarização cíclica é que ocorre um decréscimo do potencial de pite resultante da aplicação de filmes de interferência na superfície do metal. Comparativamente, ponto a ponto, a aplicação do revestimento do filme de interferência na superfície favorece o aparecimento de pites na superfície do filme.
5. Observa-se que o aumento da espessura do filme reduz o potencial de corrosão e o potencial de pite do material.

6. Torna-se mais fácil proteger os pites formados aumentando-se a espessura do filme, como pode ser visto pelos valores do potencial de proteção, que são mais anódicos do que o potencial de corrosão. As curvas de polarização cíclica revelaram que a repassivação dos pites é mais fácil de ocorrer em amostras revestidas com filme de interferência mais espesso.
7. A comparação entre o potencial de pite e o potencial de corrosão das amostras estudadas permite concluir que o aumento da espessura do material aumenta a região passiva ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$) correspondendo a uma melhor resistência à corrosão por pite.
8. Comparando-se a região de histerese reversa, que vai do potencial de pite até o potencial de repassivação, conclui-se que o aumento da espessura do filme reduz a região de histerese do material, dando uma indicação de que há uma maior facilidade da repassivação dos pites formados.
9. Os ensaios de imersão total revelaram que aumentado-se a espessura do filme de interferência, aumenta-se a resistência ao processo de corrosão por pite e, ainda, reduz-se o diâmetro e a penetração do pite formado.
10. As equações matemáticas obtidas referentes à dependência entre a densidade, a profundidade e a área dos pites apresentaram boas correlações e podem ser utilizadas para o cálculo da taxa de corrosão com erros inferiores a 1% sem que haja modificações significantes no resultado final.

CAPÍTULO 10: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GENTIL, V. **Corrosão**. 3^a Edição. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1996. 345p.
2. FURTADO, P. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: Imprensa Universitária da UFMG. 1981. 355p.
3. HENTHORNE, M. **Electrochemical corrosion - part 2**. Corrosion Engineering, jun., 1971. p.102-6.
4. LINHARES, A. L. F. **Correlação entre a deformação a frio e o comportamento anódico de uma liga FeMnAlCrSiC em ácido láctico 4,3%**. Belo Horizonte: UFMG, 1995. 136p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais. 1995.
5. Annual Book of ASTM Standards, Part. 10, American Society for Testing and Materials. ASTM G-61: **Conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion**. Philadelphia. PA. 6 p. 1978.
6. HOPE, G. A. et alli. **The effect of potential scan rate on the parameters used to synthesize anodic polarization curves**. Corrosion Science, v. 33, no. 11, 1996. pp. 1719-34.
7. Annual Book of ASTM Standards, Part. 10, American Society for Testing and Materials. ASTM G-48: **Pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by the use of ferric chloride solution**. Philadelphia. PA. 4 p. 1976.
8. Annual Book of ASTM Standards, Part. 10, American Society for Testing and Materials. ASTM G-46: **Examination and evaluation of pitting corrosion**. Philadelphia. PA. 10 p. 1976.

9. ARAÚJO, C. R.; VILLEGAS, E. A. **Comparação de aços inoxidáveis convencionais e novos materiais frente à corrosão eletroquímica.** In: Simposio de Ciencias y Tecnologia, de 14 al 19 de Septiembre. Memorias. Cochabamba, Bolívia. p. 297-305. 1998.
10. VILLEGAS, E. A. **Introdução aos processos de corrosão.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG, 1996. Monografia. 1996.
11. Annual Book of ASTM Standards, Part. 10, American Society for Testing and Materials. ASTM G-5: **Standards recommended practice for standard method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurement.** Philadelphia. PA. 11p. 1980
12. STERN, M; WEISERT, E. D. **Experimental observations on the relation between polarization resistance and corrosion rate.** Proc. Am. Soc. Test. Mater., 59, 1958. pp. 1280-91.
13. EG&G PARC - Princeton Applied Research. **Softcorr Corrosion measurement software: preliminary operating manual.** Princeton: Electrochemical instruments Division. New Jersey. 1988. 135p.
14. MARGUARDT, D. W. **An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters.** J. Soc. Indust. Appl. Math., v. 11, n. 2, June, 1963.
15. SOUZA, S. A. **Composição química dos aços.** São Paulo: Edgar Blücher Ltda. 1989. 134p.
16. SATO, H. **Application of INCO coloured stainless steel in Japan.** INCO Limited, Japan Branch. A Nickel Development Institute, Review Series, no. 13.005. 20p.

17. JUNQUEIRA, R. M. R. et alli. **Coloração de aços inoxidáveis planos por imersão em ácidos crômico e sulfúrico.** São Paulo: ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Metalurgia & Materiais, v. 49, n. 429, p. 532-42, Junho, 1993. São Paulo. 1993.
18. JUNQUEIRA, R. M. R. et alli. **Avaliação dos parâmetros operacionais da coloração de aços inoxidáveis ABNT 304 por imersão.** São Paulo: INOX 90, II Seminário Brasileiro sobre Aços Inoxidáveis, Anais, 1990. p. 393-404. São Paulo. 1990.
19. EVANS, T. E. **Film formation on stainless steel in a solution containing chromic and sulfuric acids.** Great Britain: Pergamon Press. 1977. Corrosion Science, v. 17, p. 105-124. 1977.
20. SONE, Y.; TOCHIHARA, M.; YOSHIOKA K. **Alternating current electrolyzing method for colored stainless steel.** Chiba, 1991. Proceedings of International Conference on Stainless Steels, p. 1006-1011.
21. FUJIMOTO, S. et alli. **The electrochemical conditions for coloured film formation on type 304 stainless steel with square wave polarization.** Great Britain: Pergamon Press Ltd. Corrosion Science, v. 35, no. 1-4, p. 147-152, 1993.
22. WANG, J. H.; DUH, J. G.; SHIH, H. C. **Corrosion monitoring of coloured film on stainless steel formed by alternating current electrolysis.** Chapman & Hall, 1995. Journal of Materials Science Letters, **14** (1995), p. 53-55.
23. JUNQUEIRA, R. M. R. et alli. **Imagens de filmes de interferência em aços inoxidáveis coloridos obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.** Rio de Janeiro: COPPE-RJ. Matéria: Revista Científica Virtual, v.2, no. 2, art. 7., DEZ/1997. <http://www.coppe.ufrj.br/~notimat/materia/Vol2N2/artigo7/artigo.htm>. 1997.

24. RIMEX GROUP: **Rimex Metals (UK) Ltd.** <http://www.rimexmetals.com>.
25. JUNQUEIRA, R. M. R. et alli. **Effect of hardening treatment on the microstructure of na interference film deposited on a stainless steel.** In Proc. XVI Meeting of the Brazilian Society for Electron Microscopy. Acta Microscopica, v. 6. Supl. A, September 1997.
26. TAIT, W. Stephen. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists.** Racine: Pair O'Docs Publications, Wisconsin, USA. 1994. 155p.
27. GONZALEZ FERNANDEZ, J. A. **Control de la corrosión: Estudio y medido por tecnicas eletroquimicas.** Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Centro Nacional de Investigaciones Metalurgicas – Grafipen S. A. 1989. 487p.
28. ARAÚJO, C. R.; VILLEGAS, E. A. **Aplicação de técnicas estatísticas à análise de dados experimentais em corrosão.** São Paulo: 50^o Congresso Anual, São Pedro, Anais, 1995. p. 85-104. 1995.
29. YOUNG, H. **Statistical treatment of experimental data.** New York: Mc. Graw Hill, 1962. Apud: ARAÚJO, C. R.; VILLEGAS, E. A. **Aplicação de técnicas estatísticas à análise de dados experimentais em corrosão.** São Paulo: 50^o Congresso Anual, São Pedro, Anais, 1995. p. 85-104. 1995.
30. MARGERISON, J. G. **Statistical treatment of experimental data.** Elsevier. 1978. Apud: ARAÚJO, C. R.; VILLEGAS, E. A. **Aplicação de técnicas estatísticas à análise de dados experimentais em corrosão.** São Paulo: 50^o Congresso Anual, São Pedro, Anais, 1995. p. 85-104. 1995.
31. WERKENA, M. C. C. **Ferramentas estatísticas básicas para o gerenciamento de processos.** Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni. TQC - Gestão da qualidade total - Série Ferramentas da Qualidade ... Vol. 2. 1995. 384p.

32. BRITO CRUZ, C. H. et all. **Guia para Física Experimental: Caderno de laboratório, gráfico e erros**. Campinas: Instituto de Física, UNICAMP. 1997. 33p.
33. AYRES, M. **Aplicações estatísticas em BASIC**. São Paulo: Editora McGraw-Hill. 1987. 310p.
34. **NCSS Statistical Software**. <http://www.ncss.com>
35. DIXON, W. J. **Processing data for outliers**. *Biometrics*, March, 1953. pp. 74-89.
Apud: ARAÚJO, C. R.; VILLEGAS, E. A. **Aplicação de técnicas estatísticas à análise de dados experimentais em corrosão**. São Paulo: 50^o Congresso Anual, São Pedro, *Anais*, 1995. p. 85-104. 1995.
36. BARBETTA, P. A. **Estatística aplicada às ciências sociais**. Florianópolis: Editora da UFSC, 2a. Edição, 1998. 283p.
37. COSTA, S. F. **Introdução ilustrada à estatística**. São Paulo: Editora Harbra Ltda. 1998. 313p.
38. SOARES, J. F. **Introdução à estatística médica**. Belo Horizonte: Departamento de Estatística, UFMG. 1996. 172p.
39. LANDIM, Alexandre B. **Estimativas das taxas de corrosão das ligas Fe-Mn-Al em álcool e mosto de fermentação alcoólica. Medidas potencioestáticas do aço INOX ABNT 304 em H₂SO₄ 1N**. Belo Horizonte: UFMG, 1989. Trabalho disciplinar (Relatório de Estágio Supervisionado) – Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais. 1989.

CAPÍTULO 11: DADOS BIOGRÁFICOS DO AUTOR

Carlos Roberto de Araújo nasceu em 06 de Novembro de 1962 em Itabira - MG, filho de Manoel Alves de Araújo e Eunice Reis Araújo. Solteiro, graduou-se em Engenharia Metalúrgica pela Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais – EE.UFMG, em Dezembro de 1996. Estagiou no Departamento de Engenharia Metalúrgica, no Laboratório de Engenharia de Corrosão, sob a orientação do Prof. Dr. Edwin Auza Villegas, de 1988 a 1994, realizando trabalhos de pesquisa na área de corrosão, participando de prestação de serviços para diferentes empresas e auxiliando na orientação prática de alunos de graduação e pós-graduação. Trabalhou, como auxiliar de computação, na Fundação Christiano Ottoni de 1995 a 1997, treinando gerentes e engenheiros em software disponíveis no mercado.

Participou de 42 trabalhos científicos e de pesquisa; sendo que destes, é autor e co-autor de 22 trabalhos publicados no **DEMET** (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE.UFMG), no **DEQ** (Departamento de Engenharia Química da EE.UFMG), no **IGC** (Instituto de Geo-Ciências da UFMG), na **EE.USP** (Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo, Campus de São Carlos), na **SME** (Sociedade Mineira de Engenheiros), na **ABM** (Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais), na **ABEQ** (Associação Brasileira de Engenharia Química), na **Revista de Farmácia Bioquímica** (Escola de Farmácia da UFMG) e pela **SBC** (Sociedad Boliviana de Ciencias - Bolívia).

ANEXOS

ANEXO A

CURVAS POTENCIAL vs. TEMPO

A.1 - AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 - SUBSTRATO

A.2. AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 - COR AZUL

A.3. AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 - COR DOURADA

A.4. AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 - COR VERDE

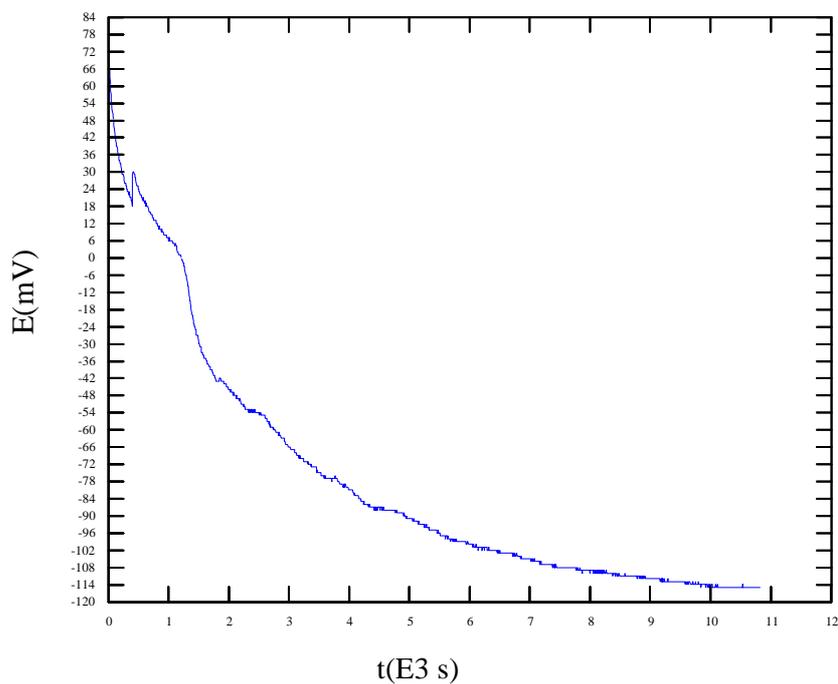


Figura A.1.1: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 01

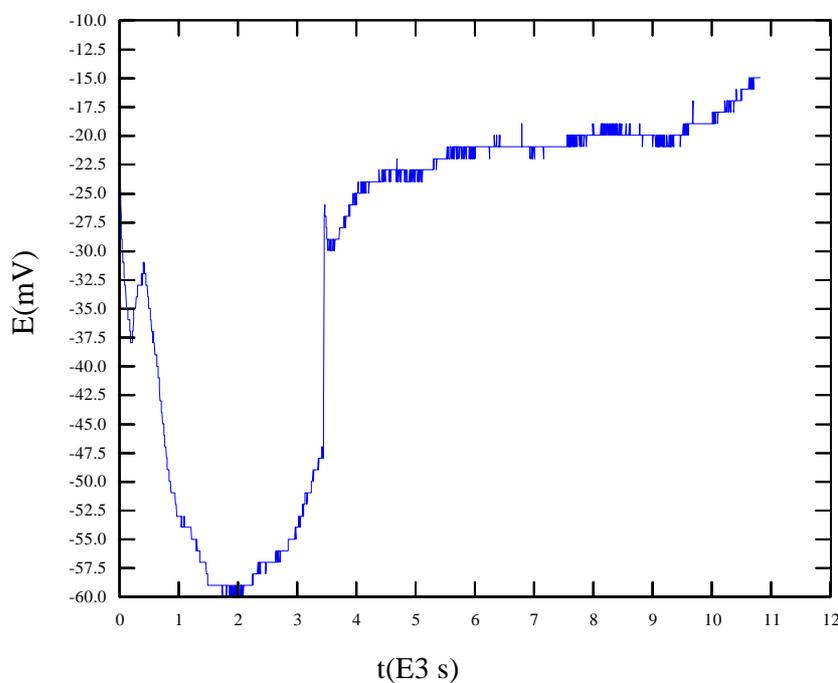


Figura A.1.2: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 02

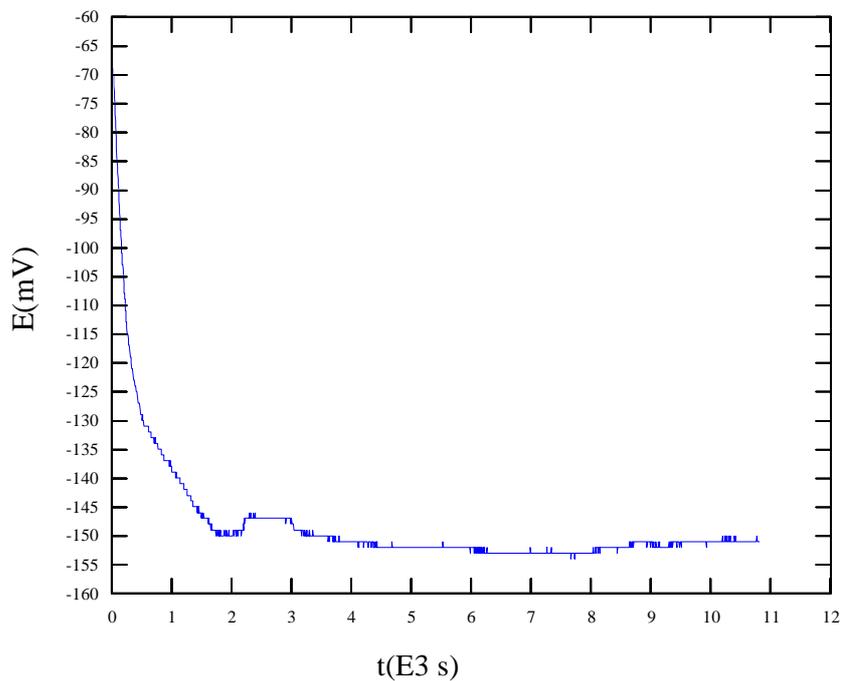


Figura A.1.3: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 03

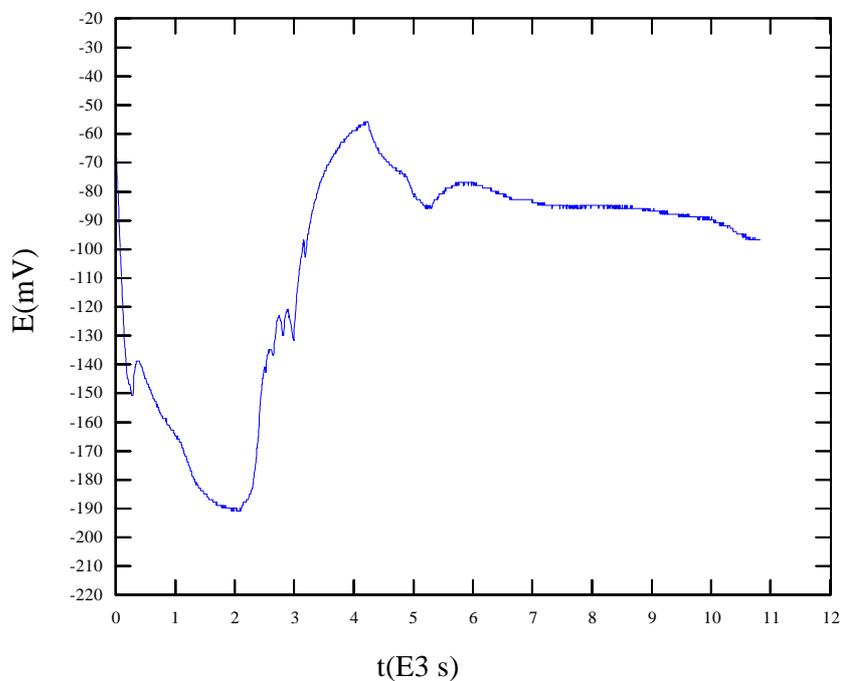


Figura A.1.4: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 04

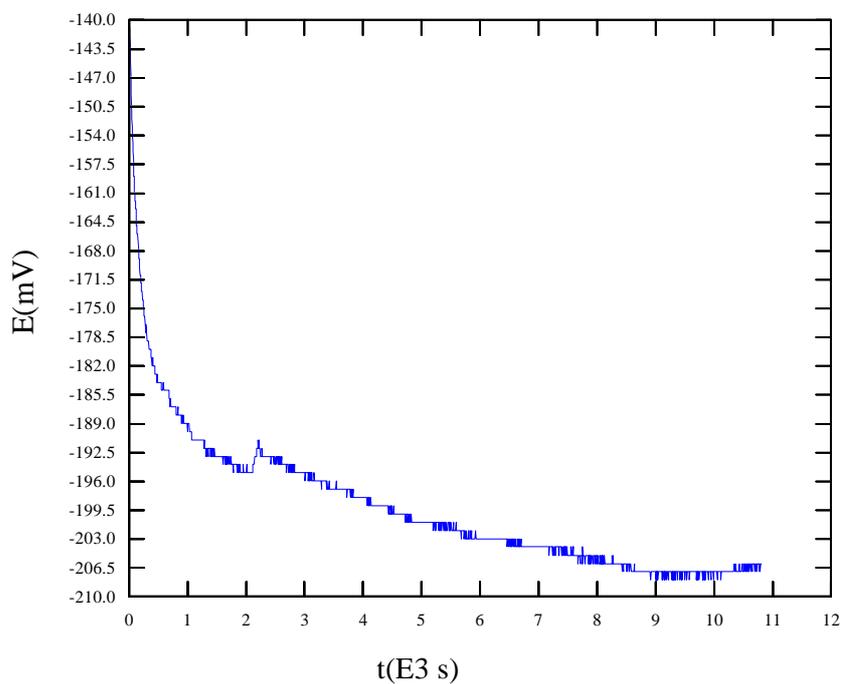


Figura A.1.5: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 05

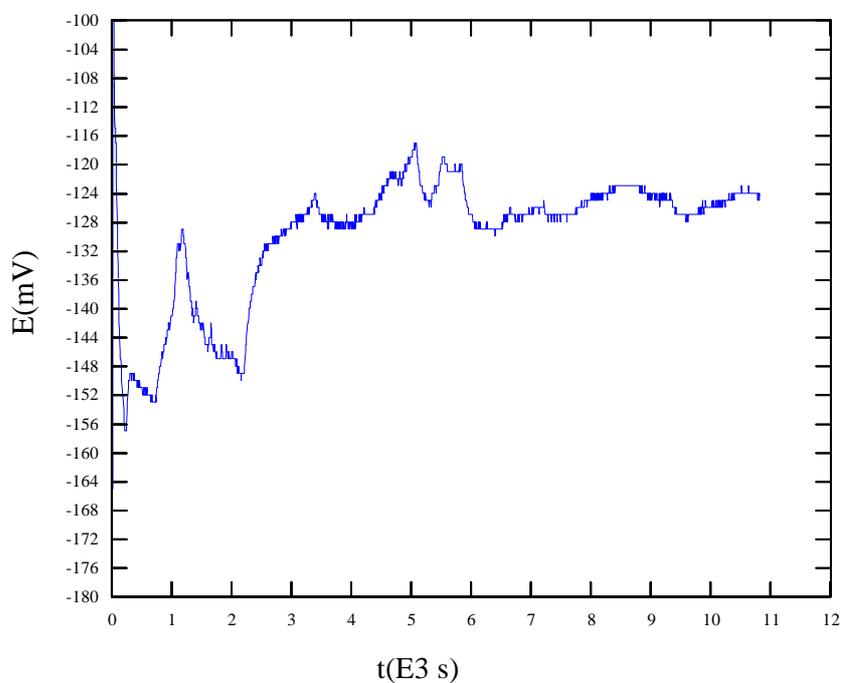


Figura A.1.6: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 06

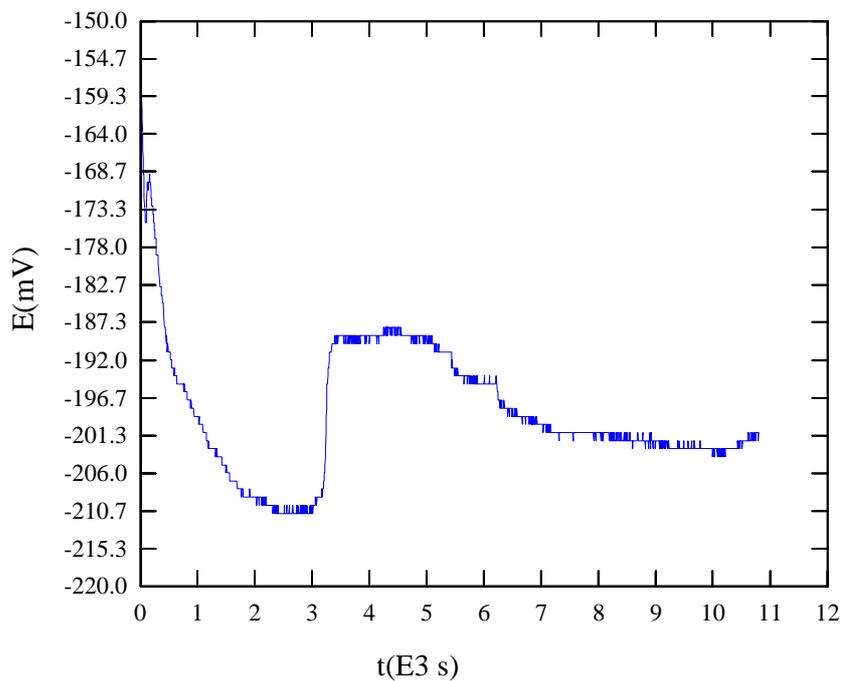


Figura A.1.7: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 07

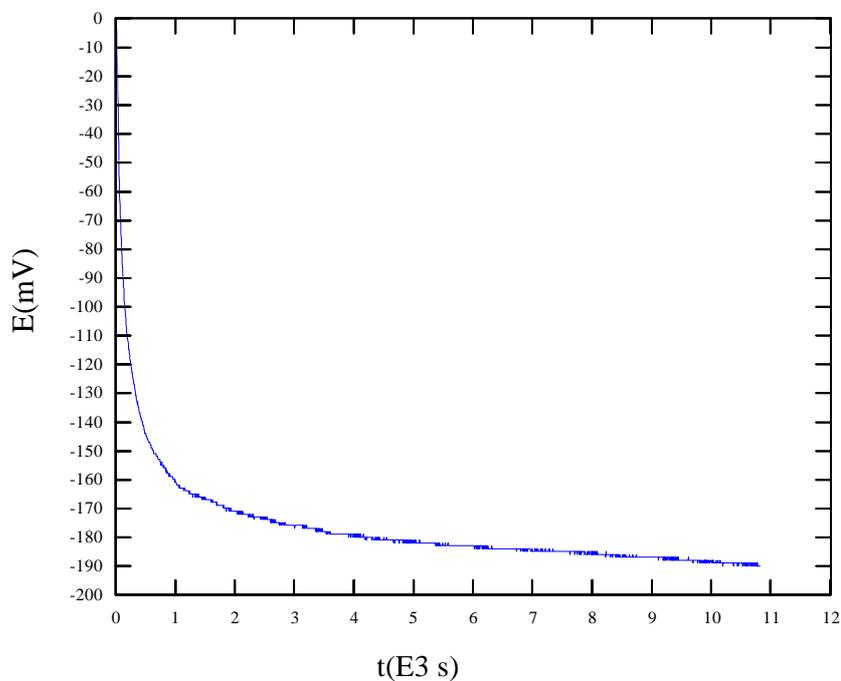


Figura A.1.8: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 08

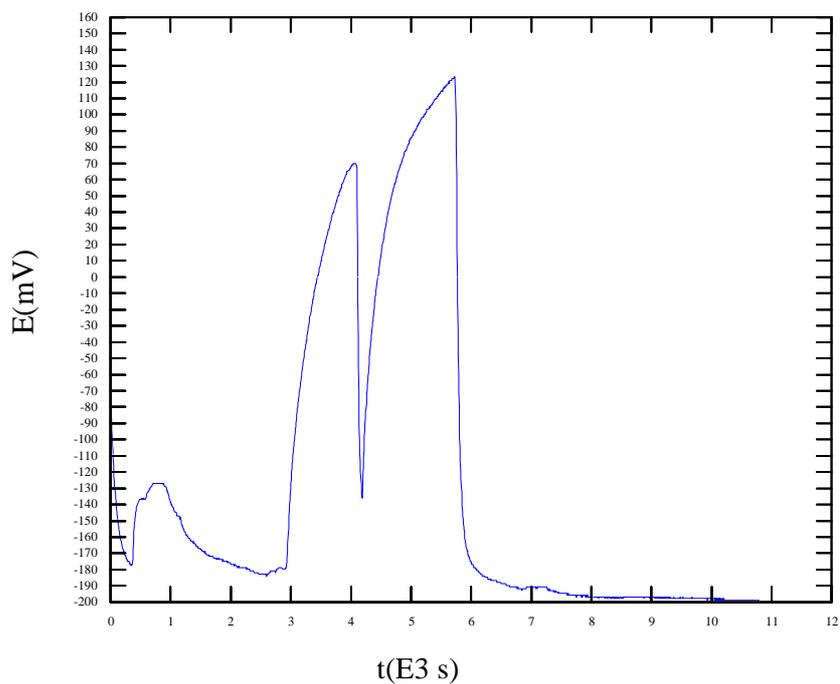


Figura A.1.9: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 09

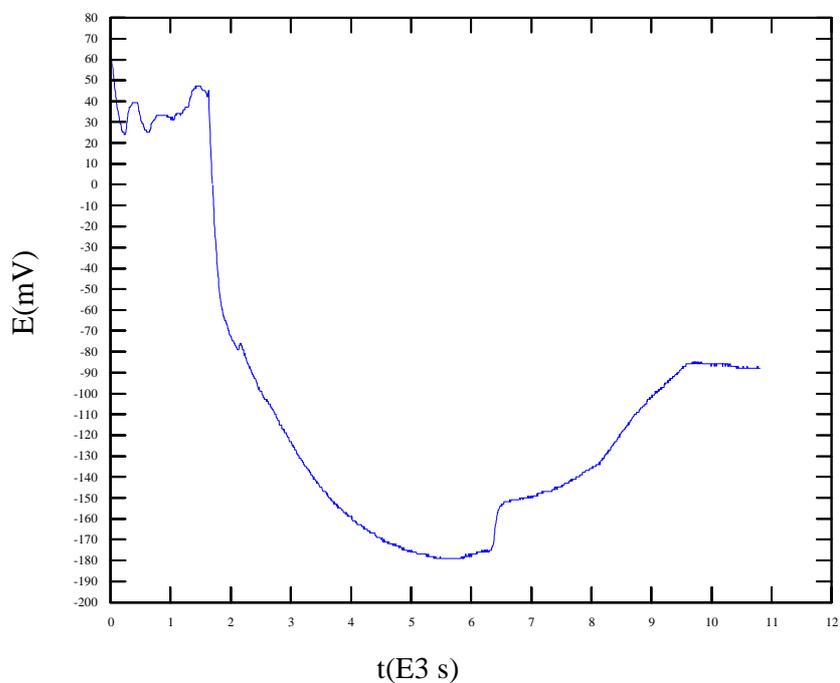


Figura A.1.10: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 10

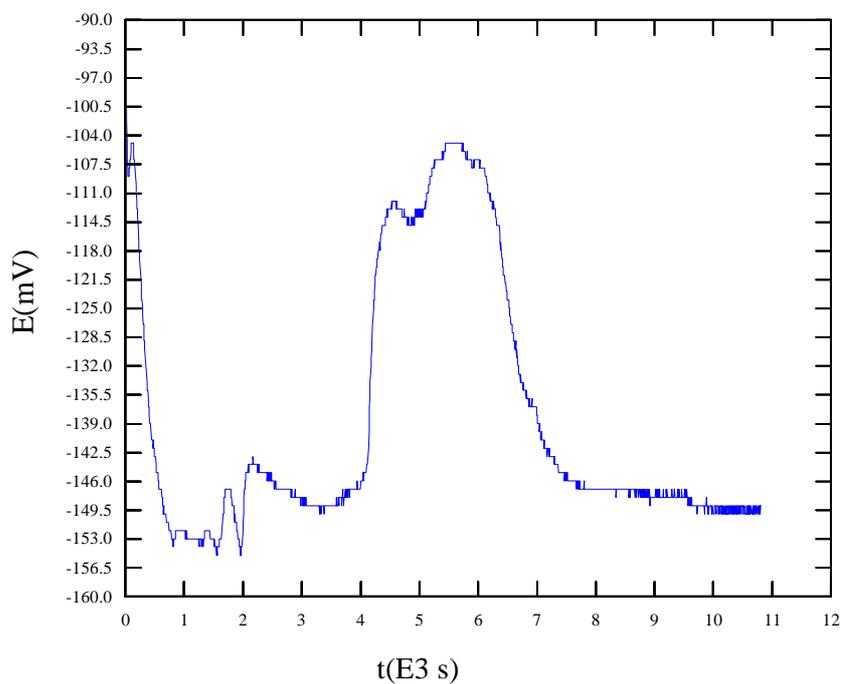


Figura A.1.11: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 11

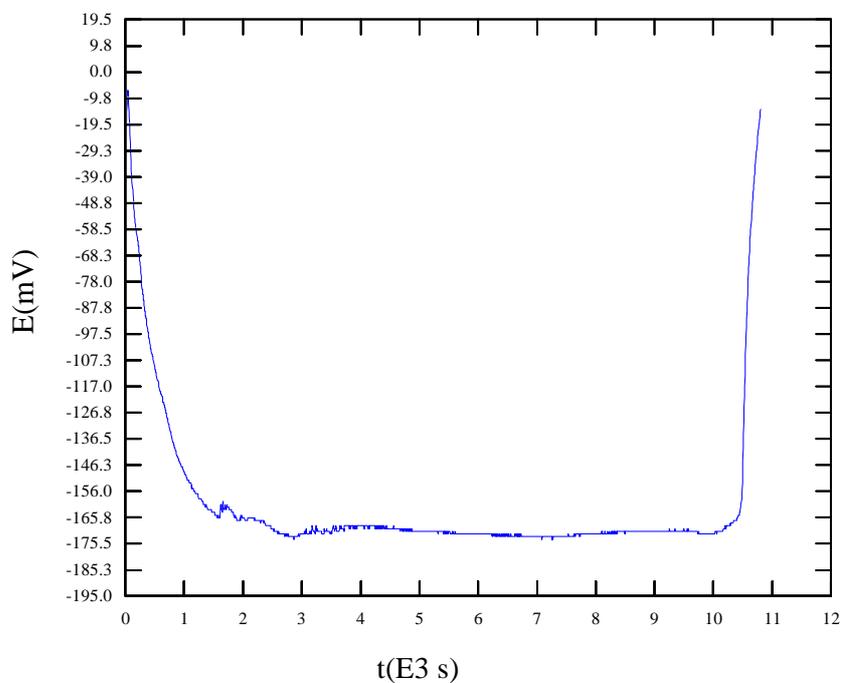


Figura A.1.12: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 12

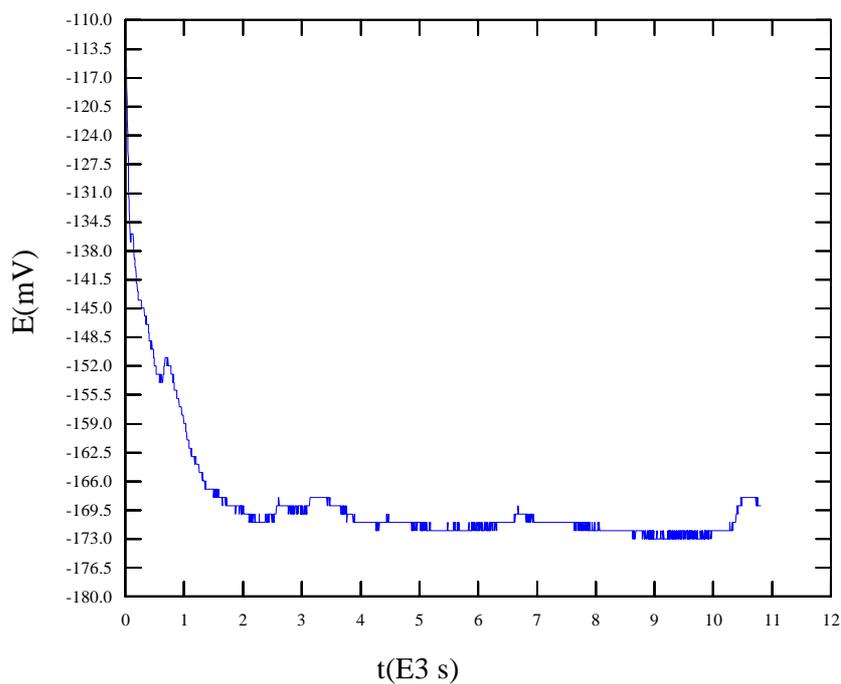


Figura A.1.13: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 13

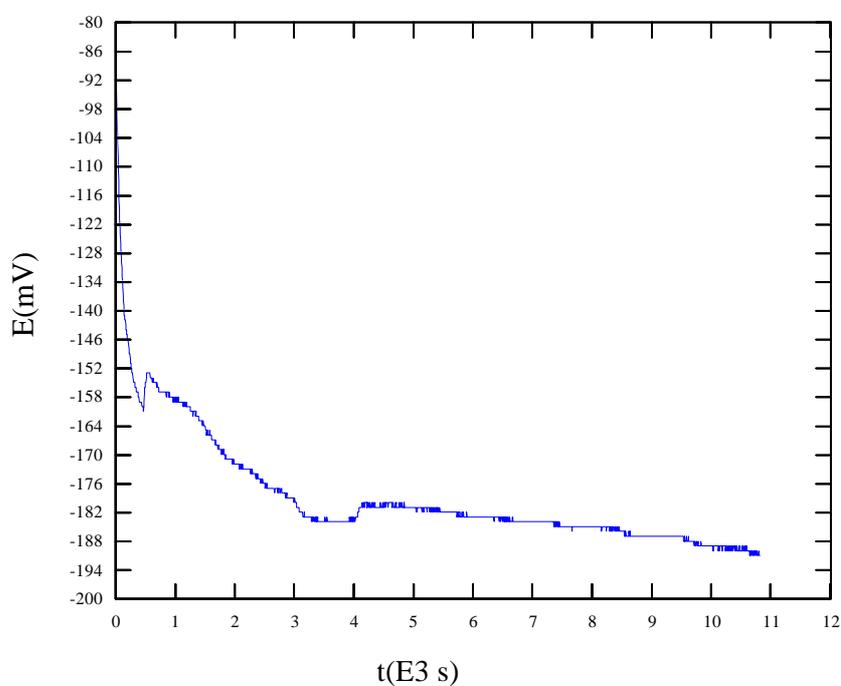


Figura A.1.14: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 14

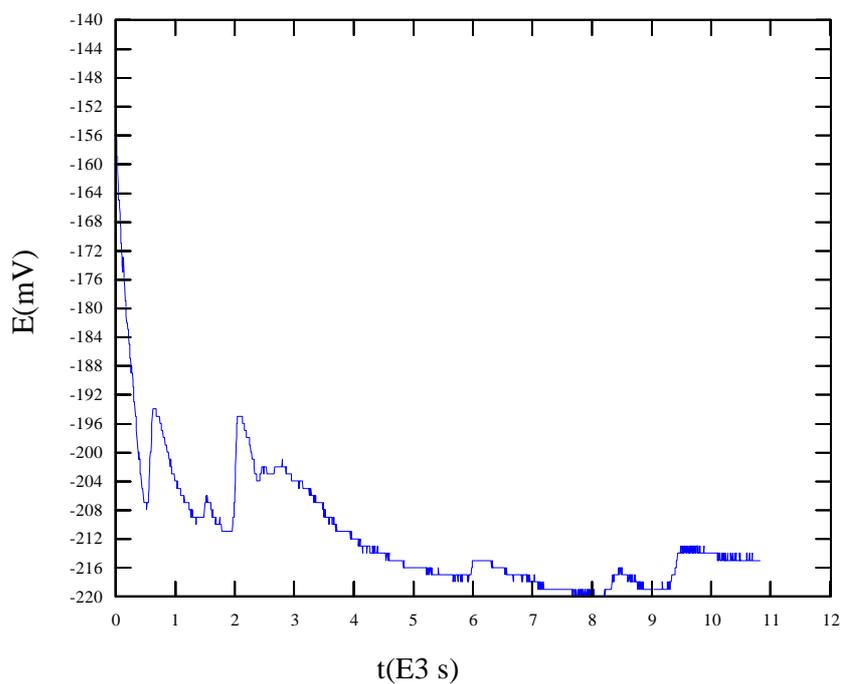


Figura A.1.15: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 15

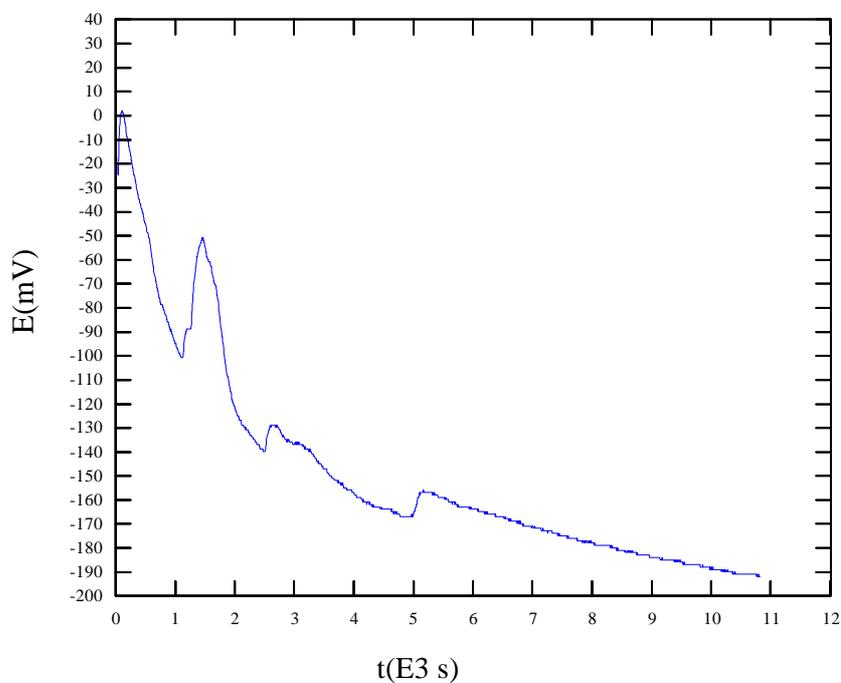


Figura A.1.16: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 16

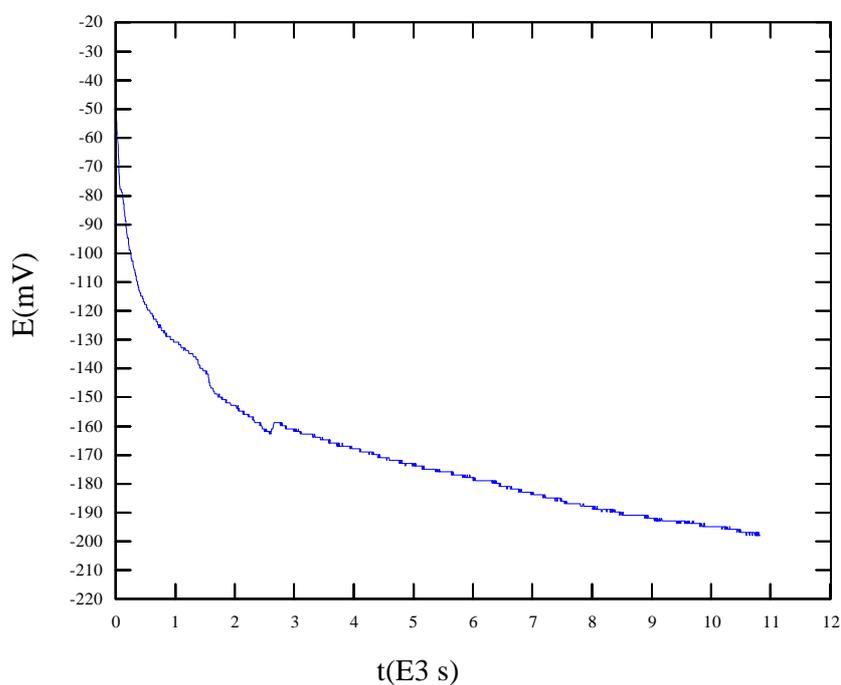


Figura A.1.17: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 18

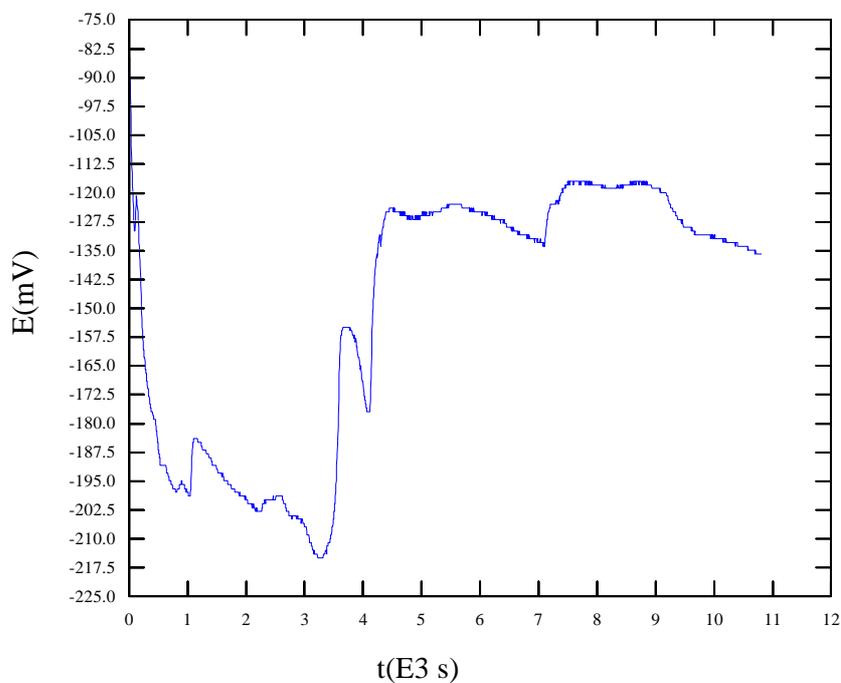


Figura A.1.18: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 19

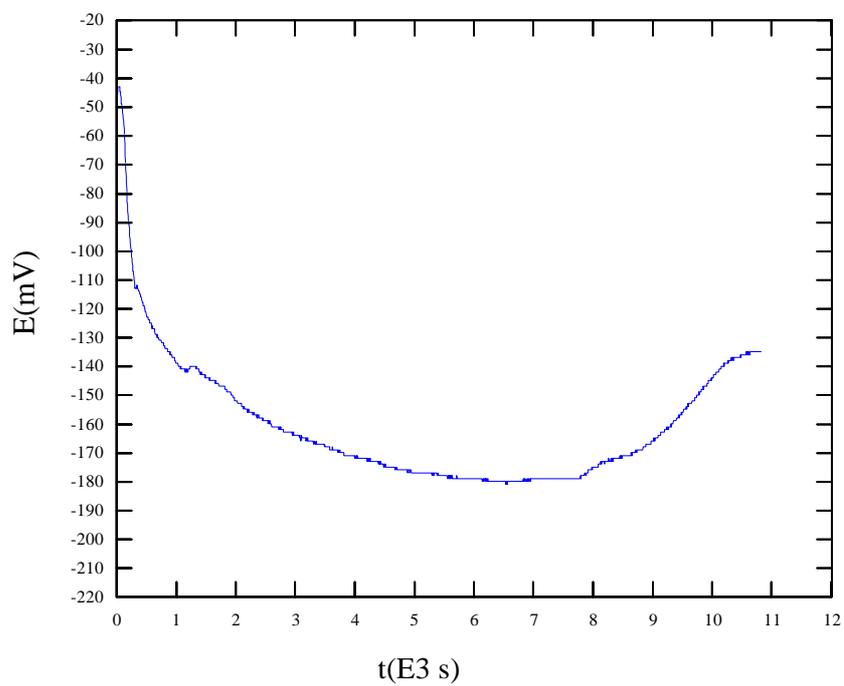


Figura A.1.19: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 20

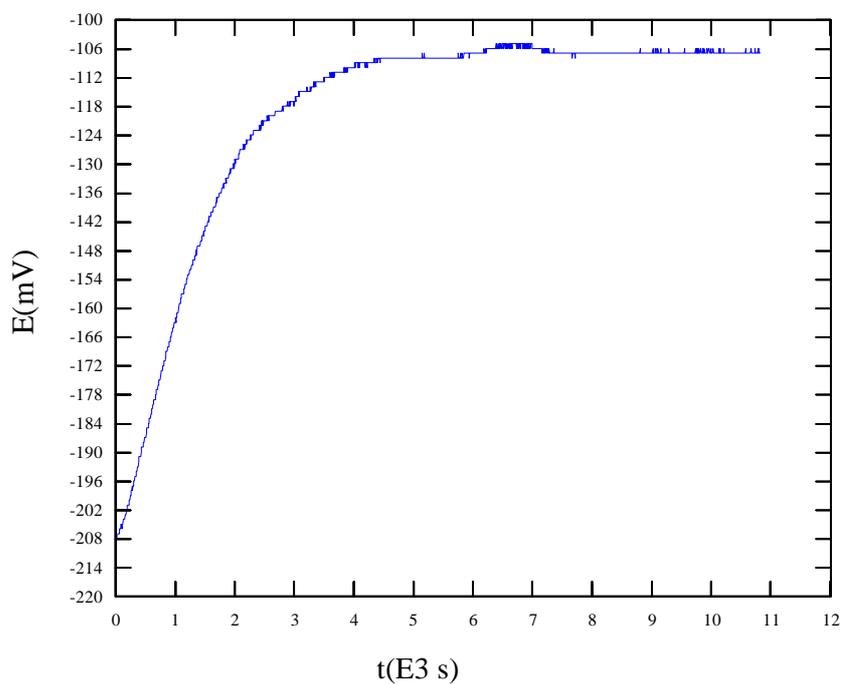


Figura A.2.1: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 01

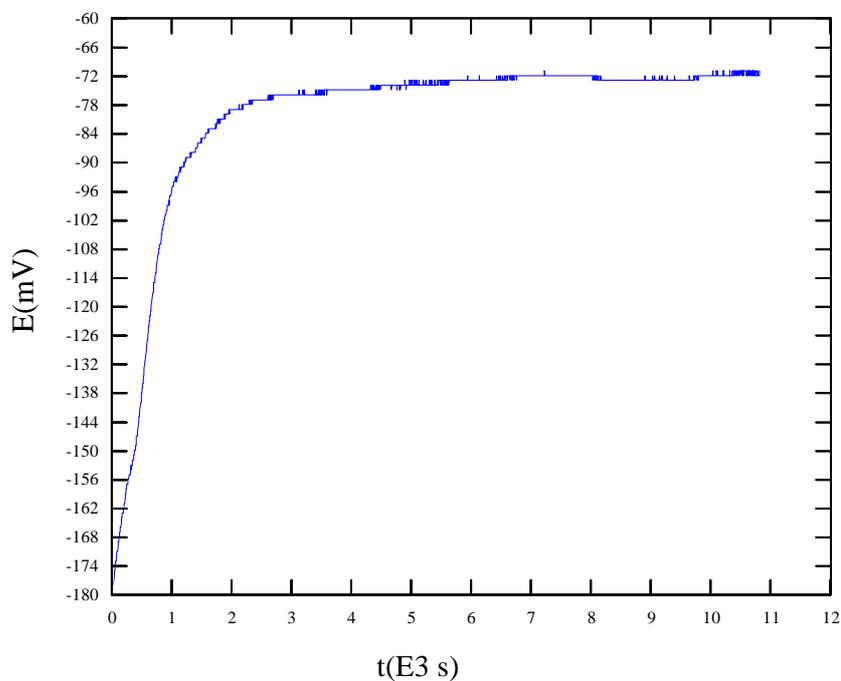


Figura A.2.2: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 02

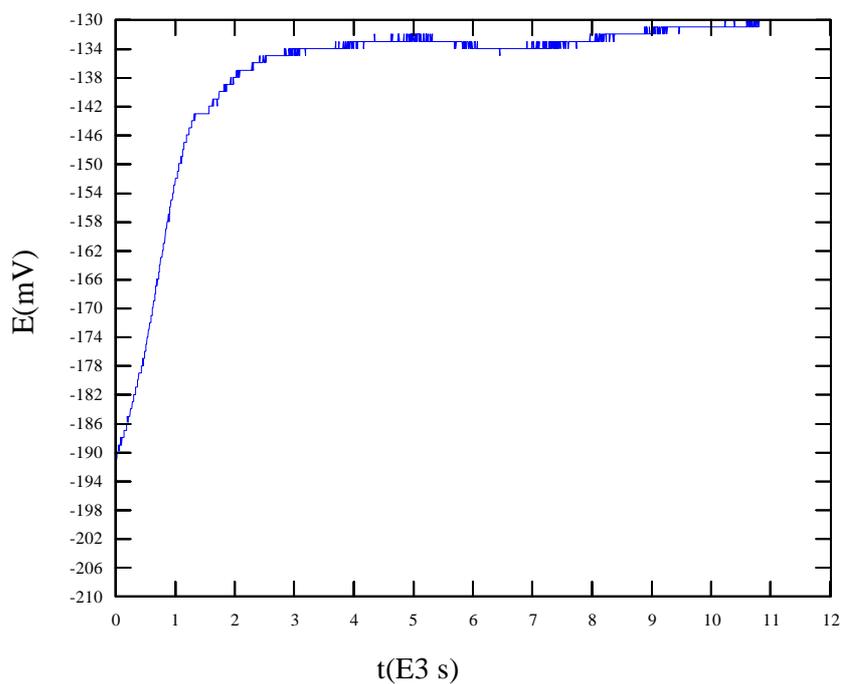


Figura A.2.3: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 03

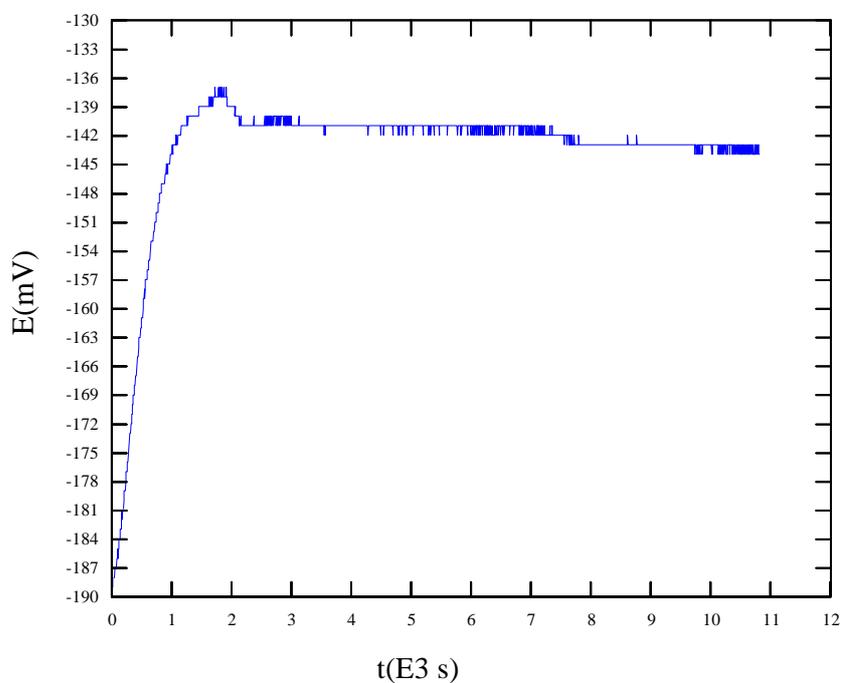


Figura A.2.4: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 04

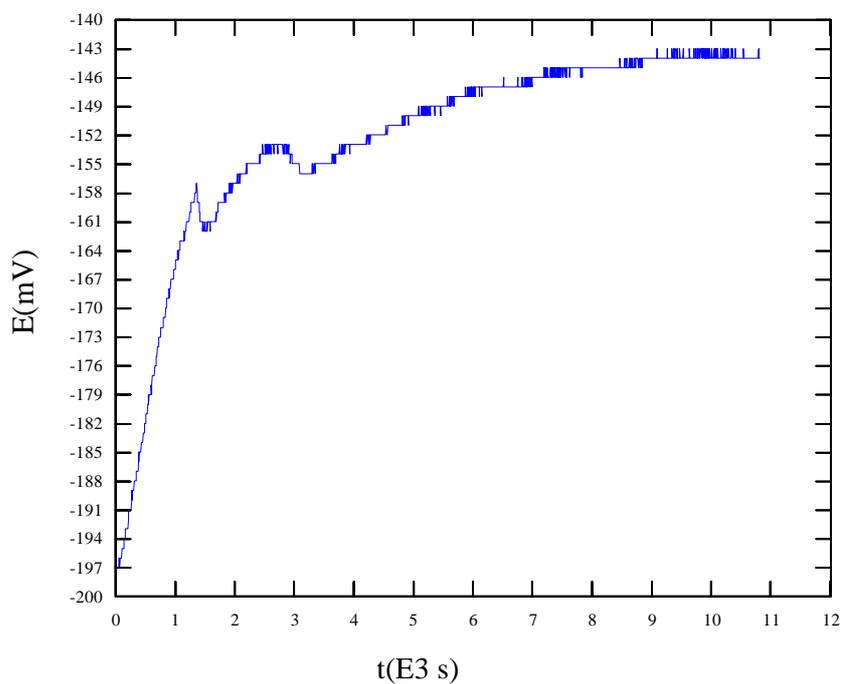


Figura A.2.5: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 05

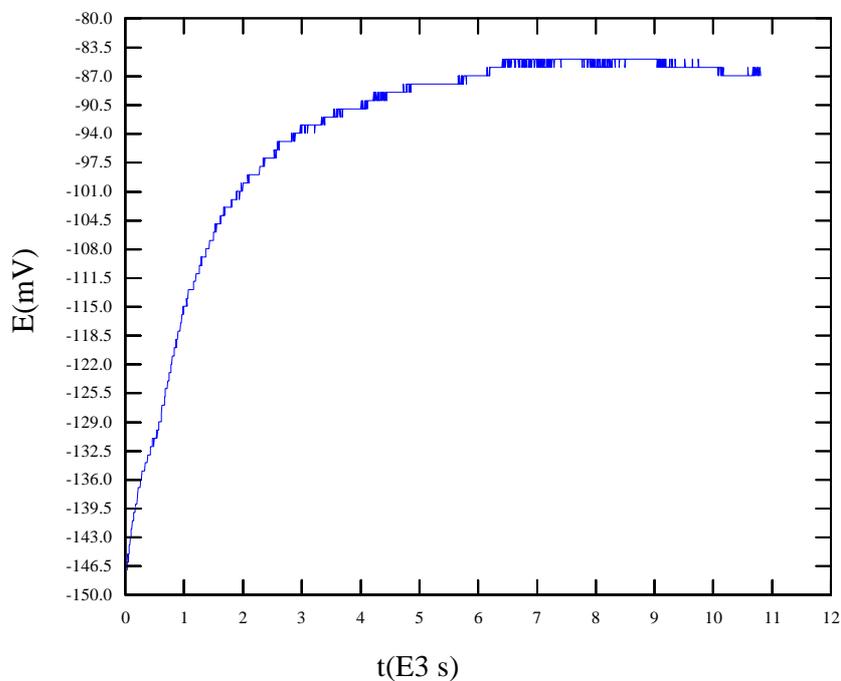


Figura A.2.6: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 06

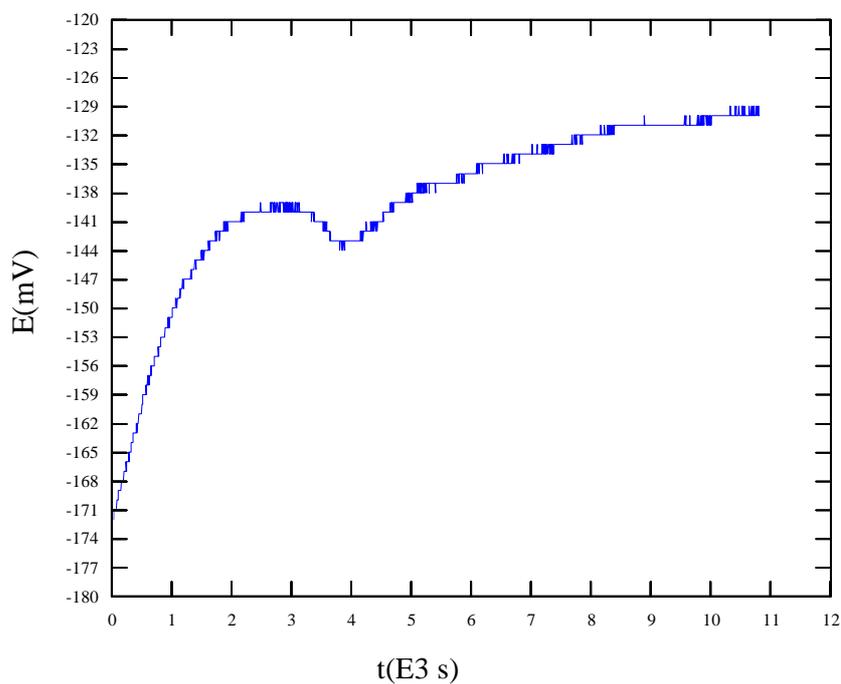


Figura A.2.7: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 07

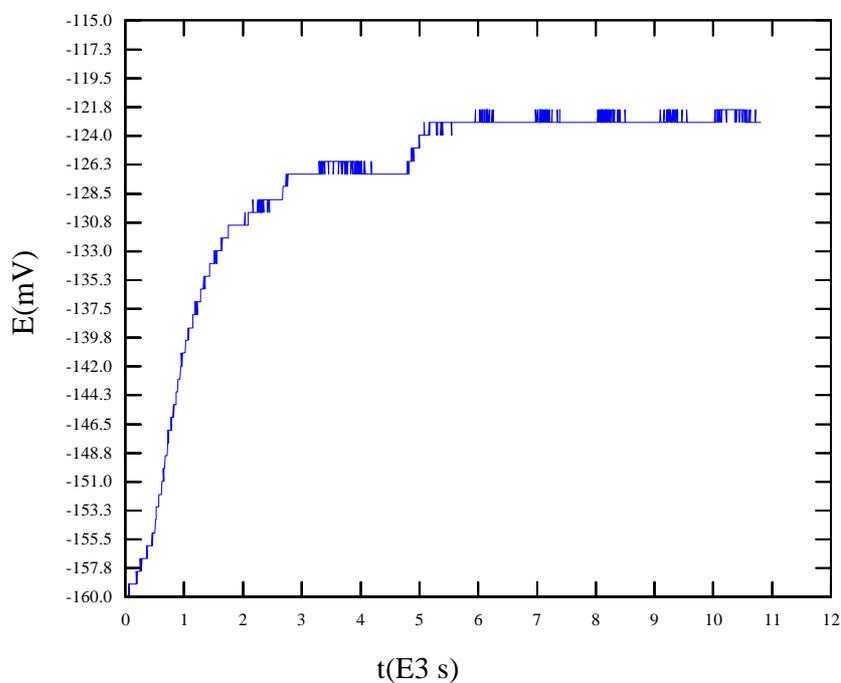


Figura A.2.8: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 08

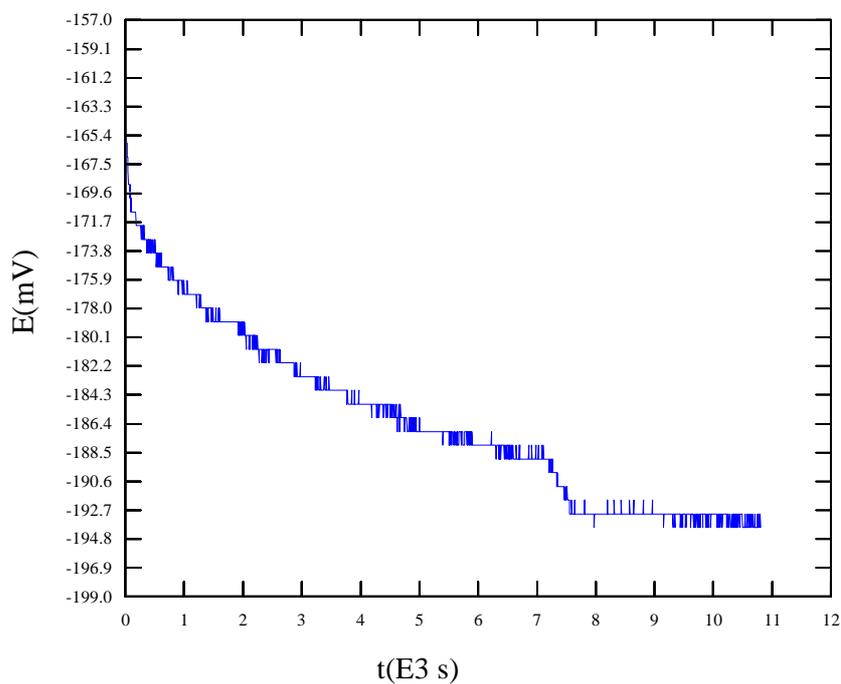


Figura A.2.9: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 09

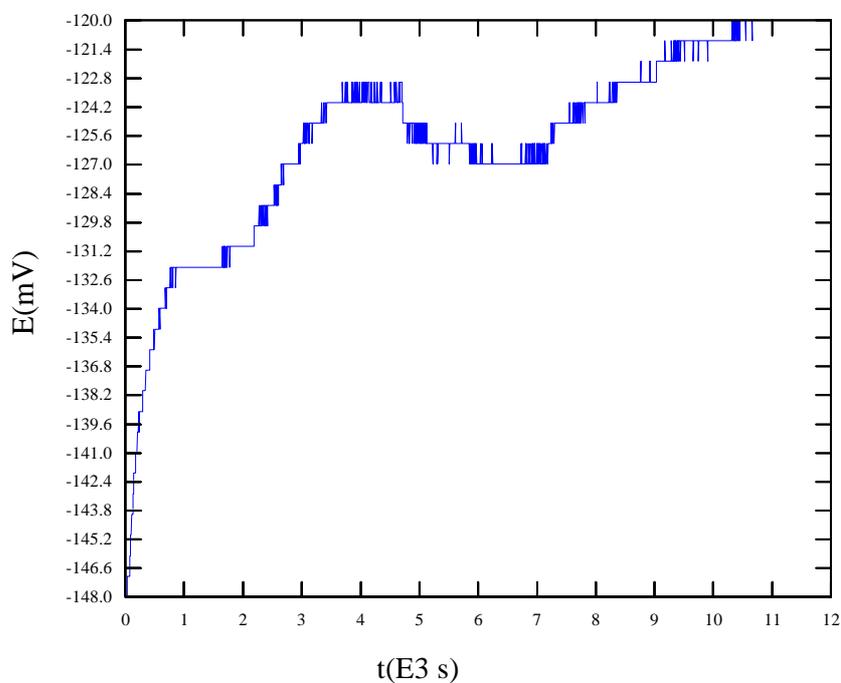


Figura A.2.10: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 10

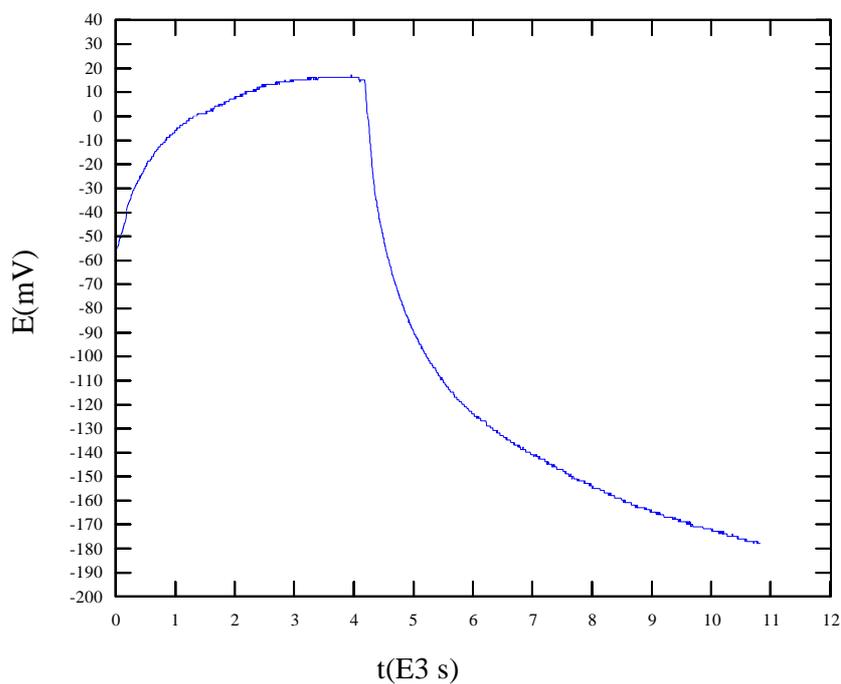


Figura A.2.11: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 11

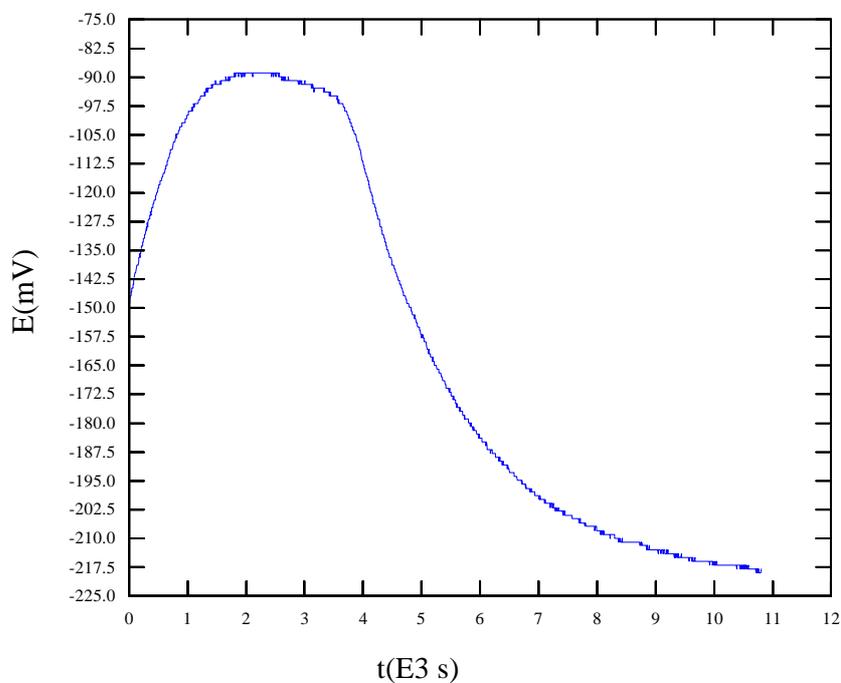


Figura A.2.12: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 12

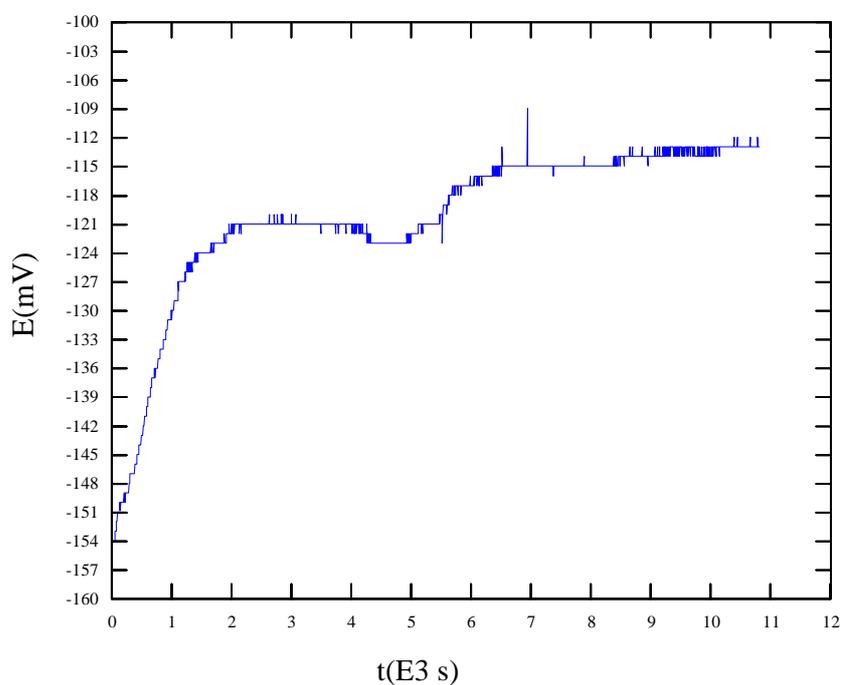


Figura A.2.13: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 13

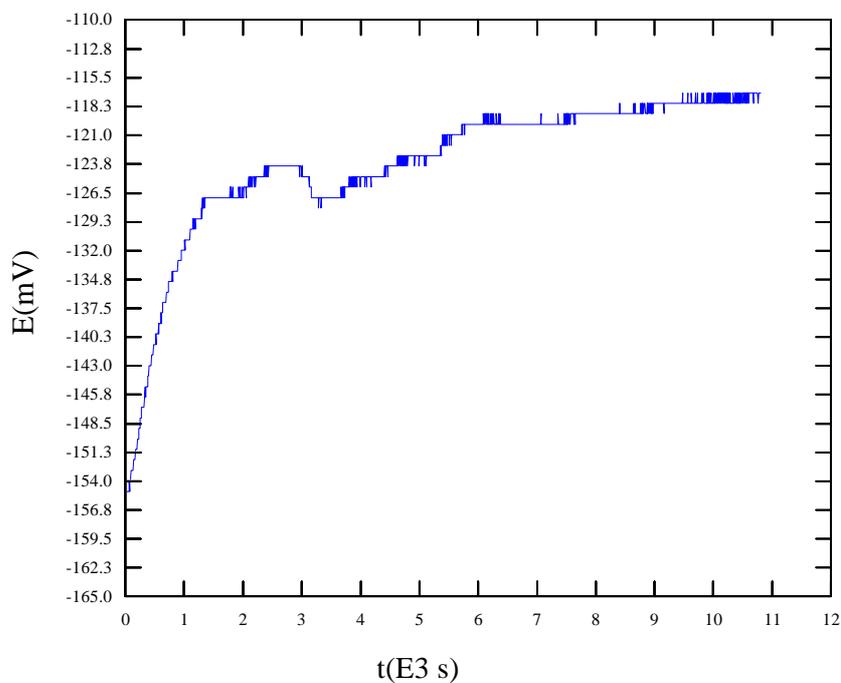


Figura A.2.14: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 14

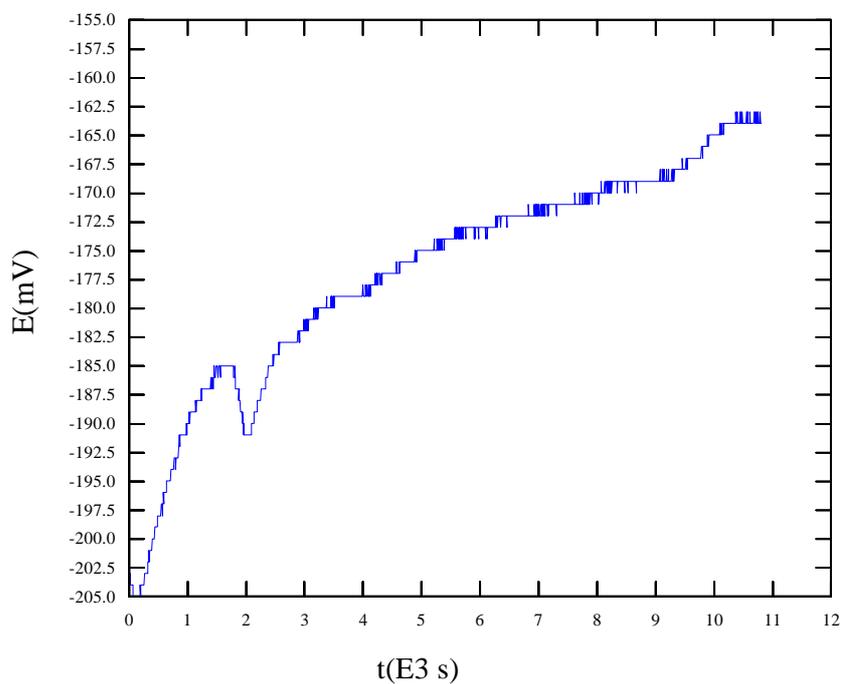


Figura A.2.15: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 15

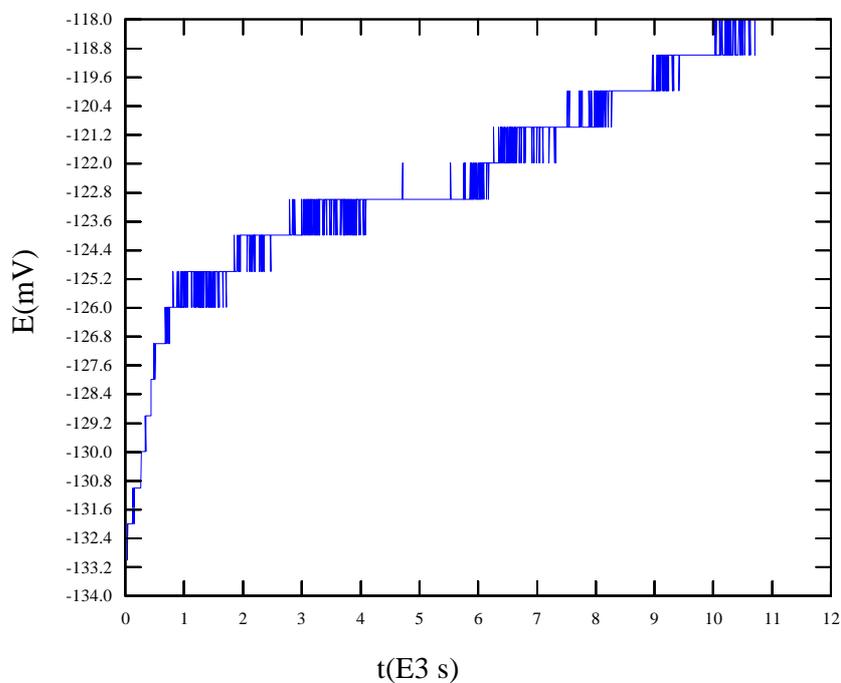


Figura A.2.16: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 16

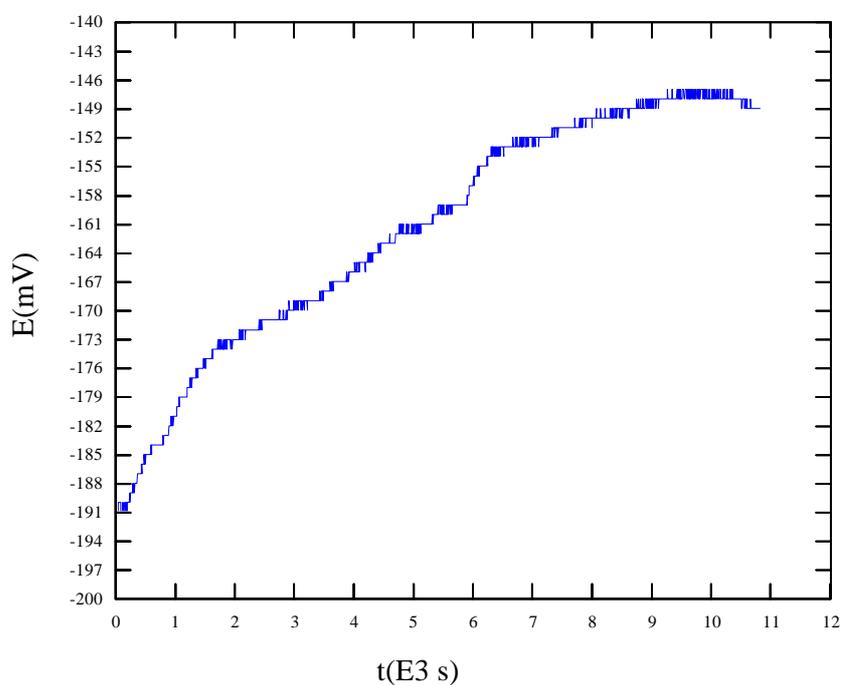


Figura A.2.17: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 17

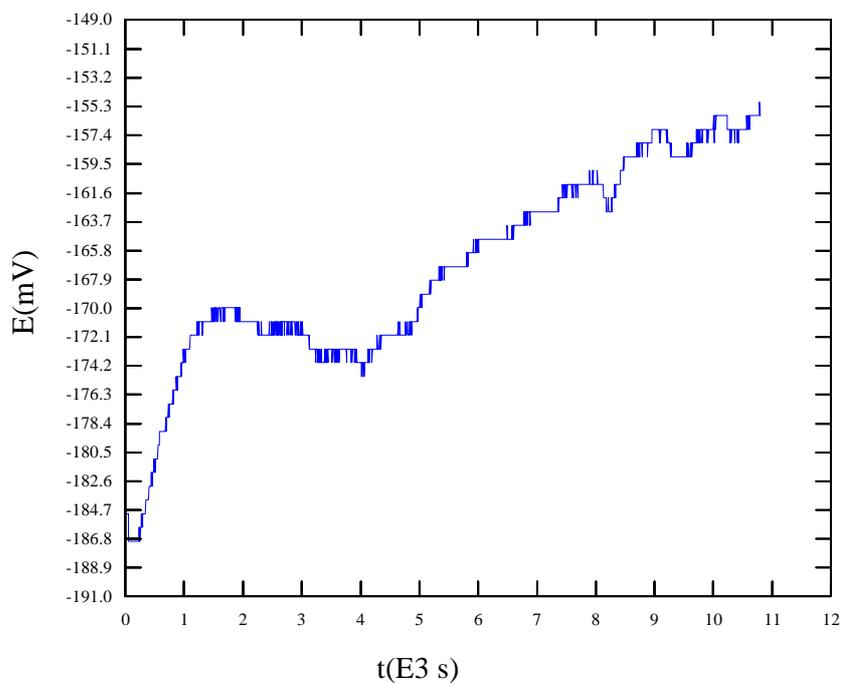


Figura A.2.18: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 18

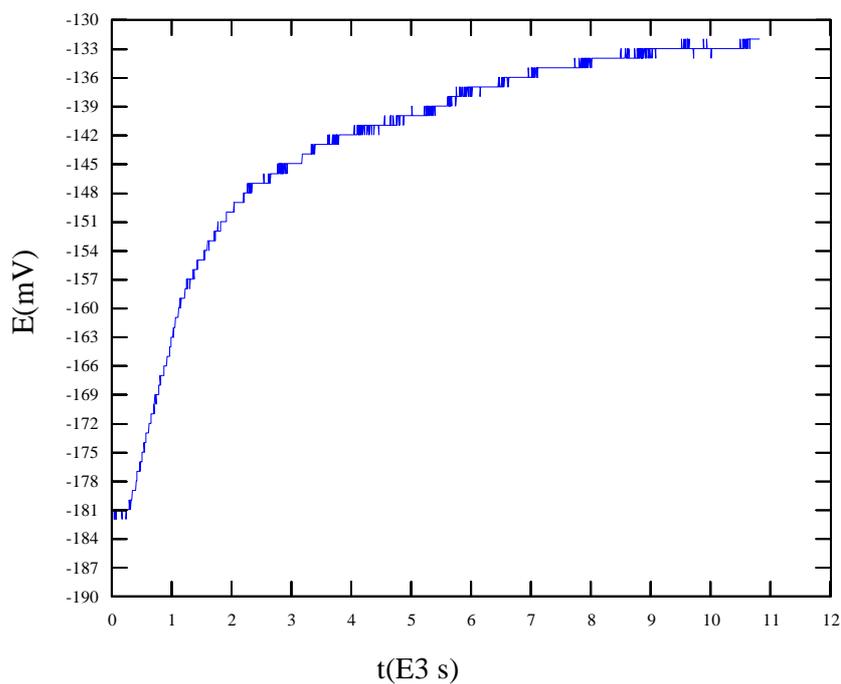


Figura A.2.19: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 19

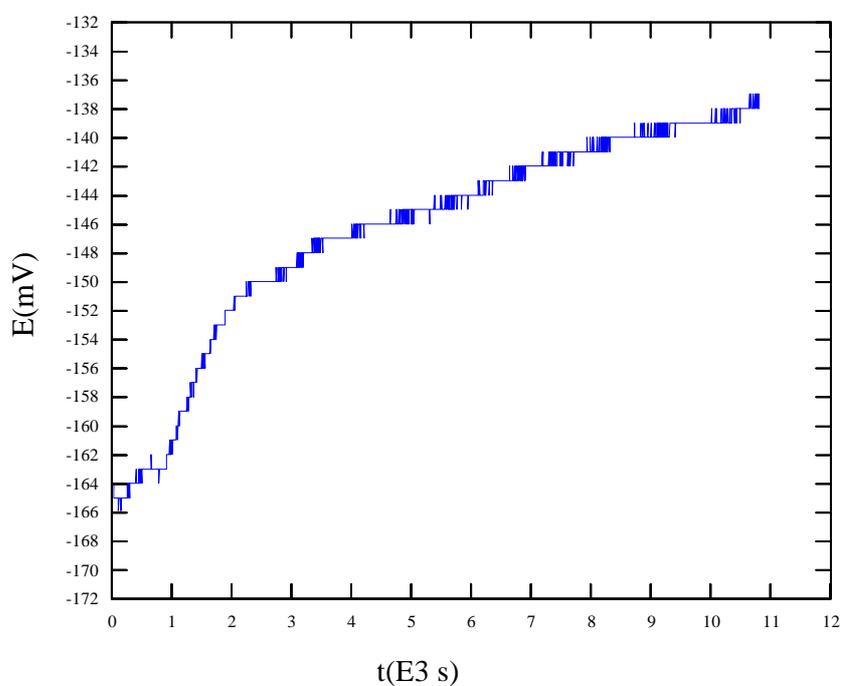


Figura A.2.20: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 20

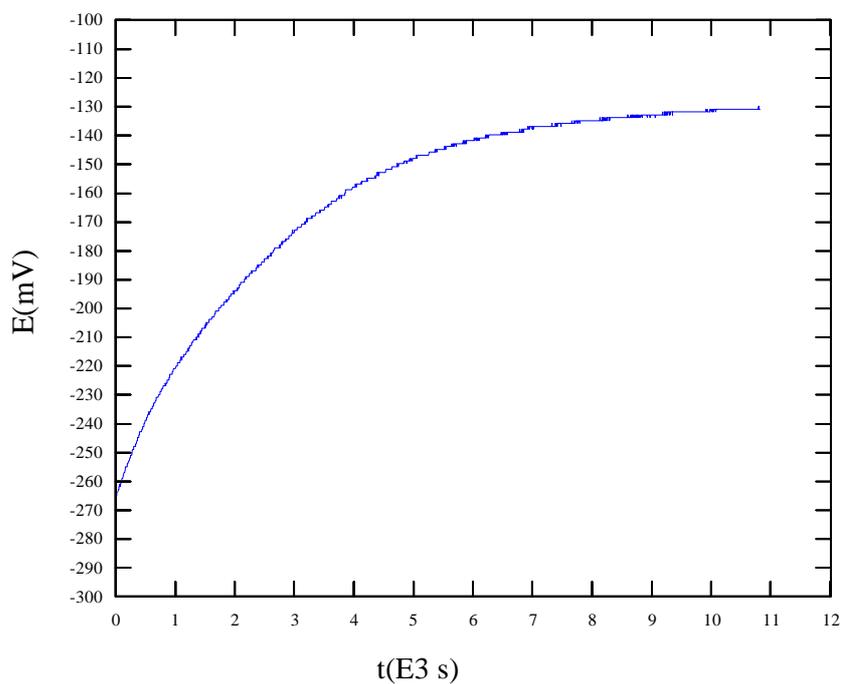


Figura A.3.1: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 01

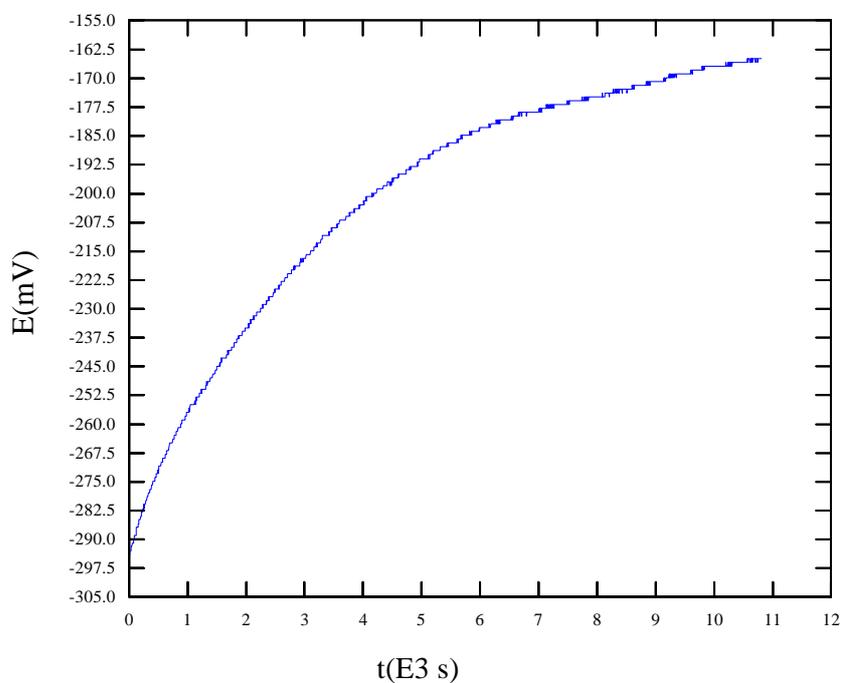


Figura A.3.2: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 02

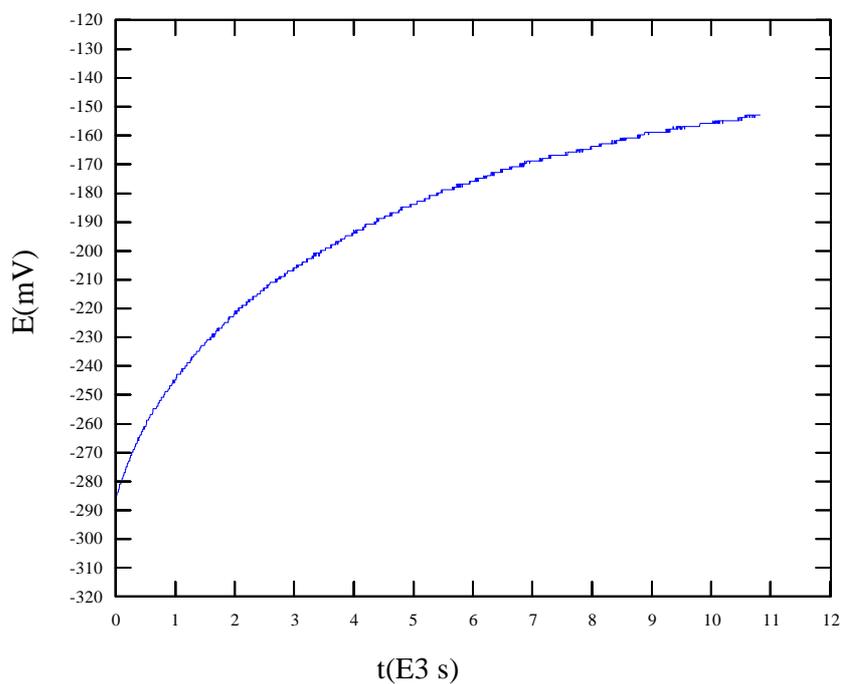


Figura A.3.3: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 03

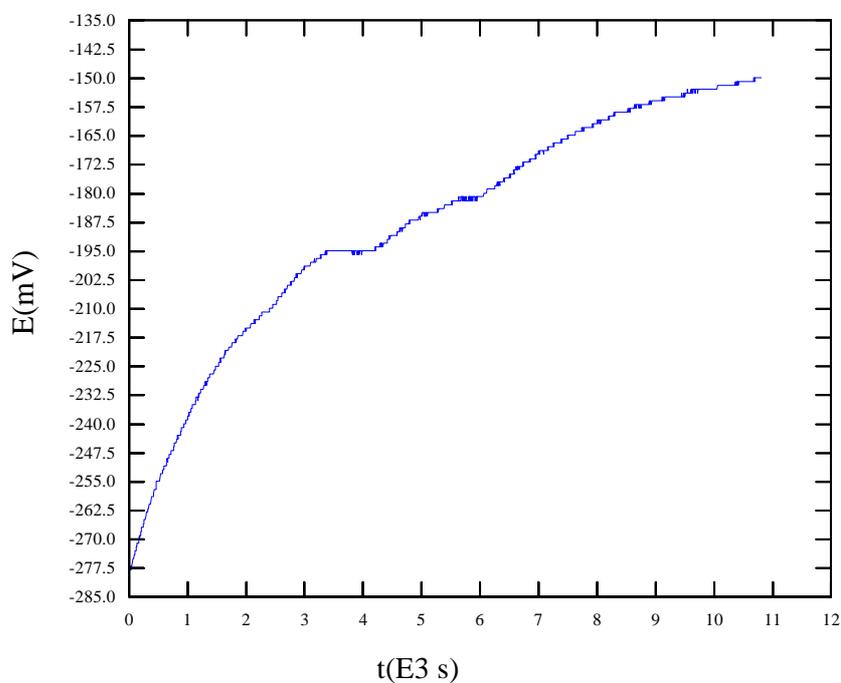


Figura A.3.4: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 04

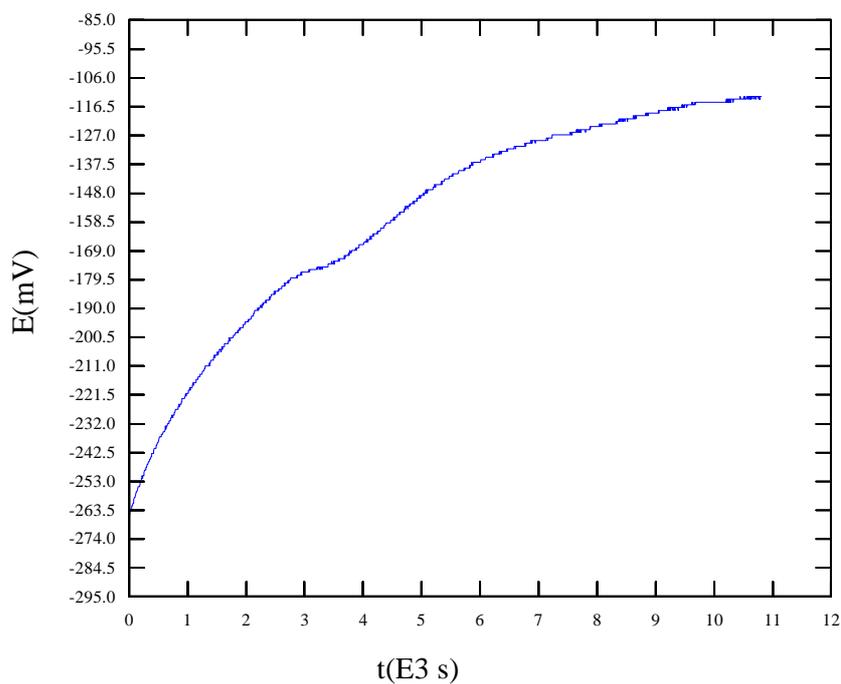


Figura A.3.5: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 05

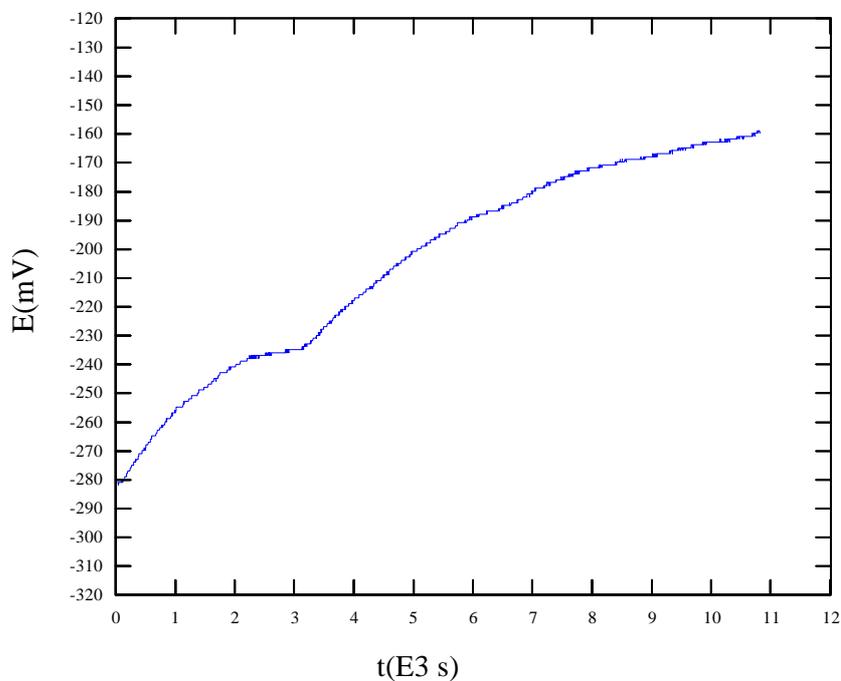


Figura A.3.6: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 06

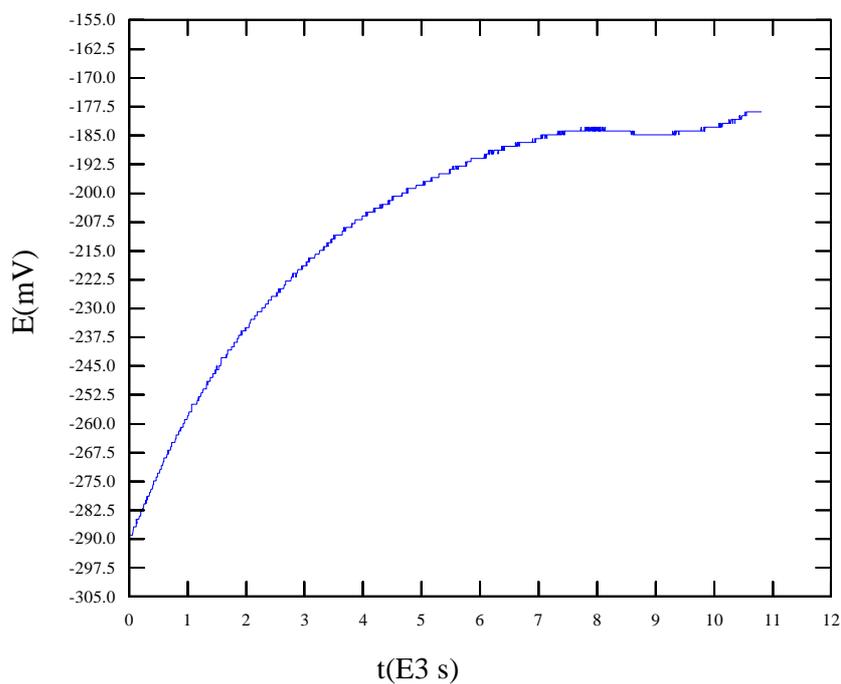


Figura A.3.7: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 07

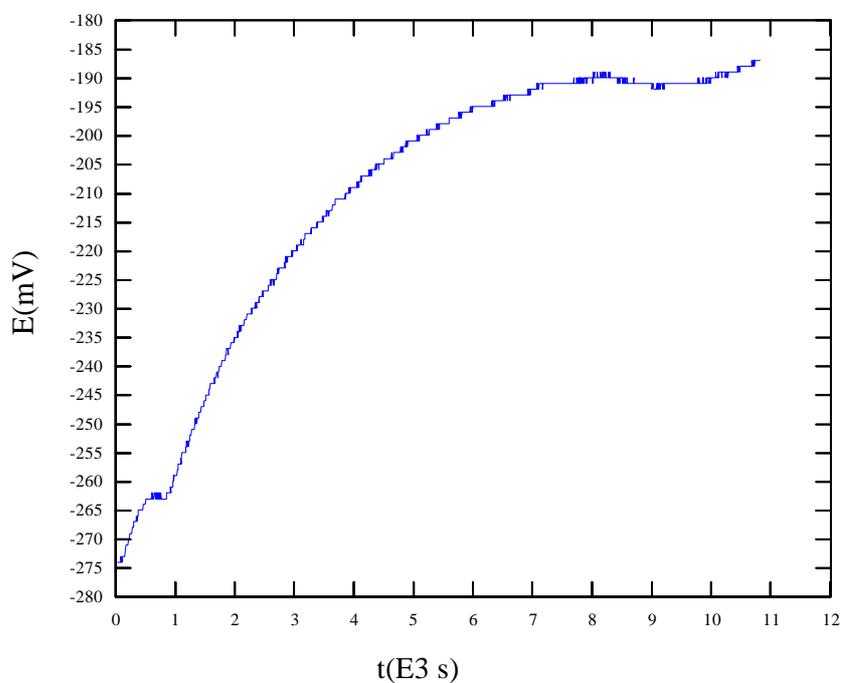


Figura A.3.8: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 08

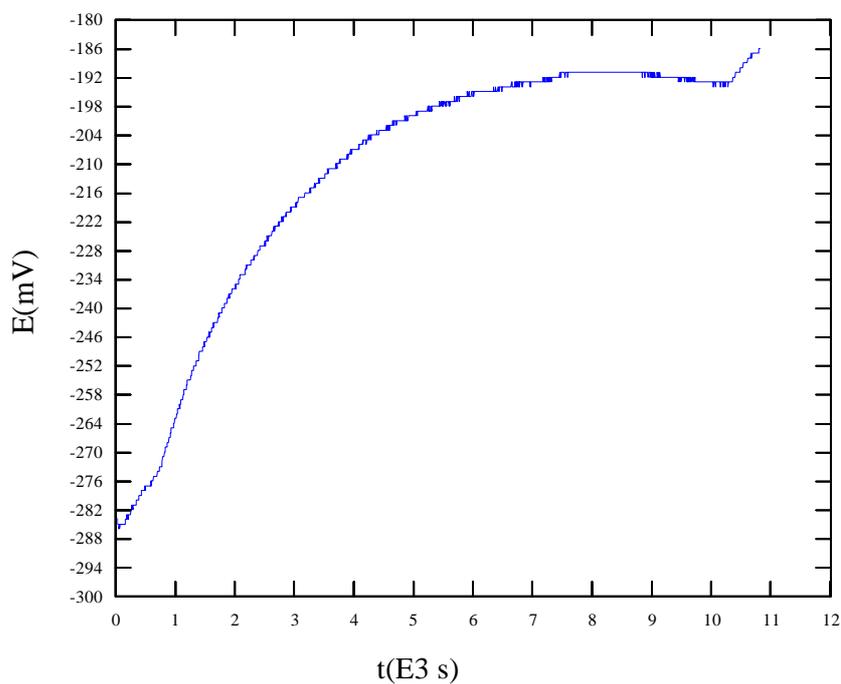


Figura A.3.9: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 09

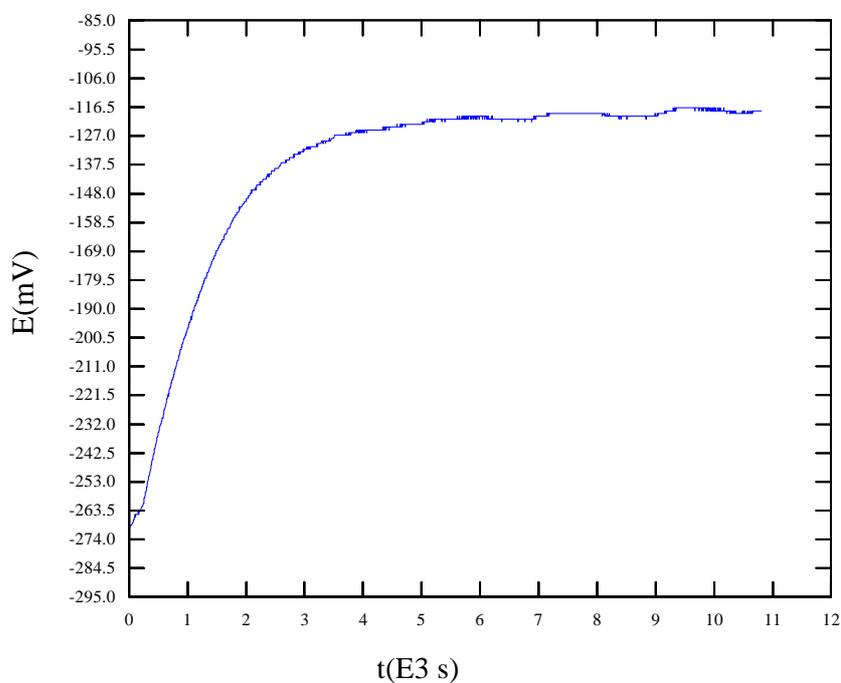


Figura A.3.10: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 10

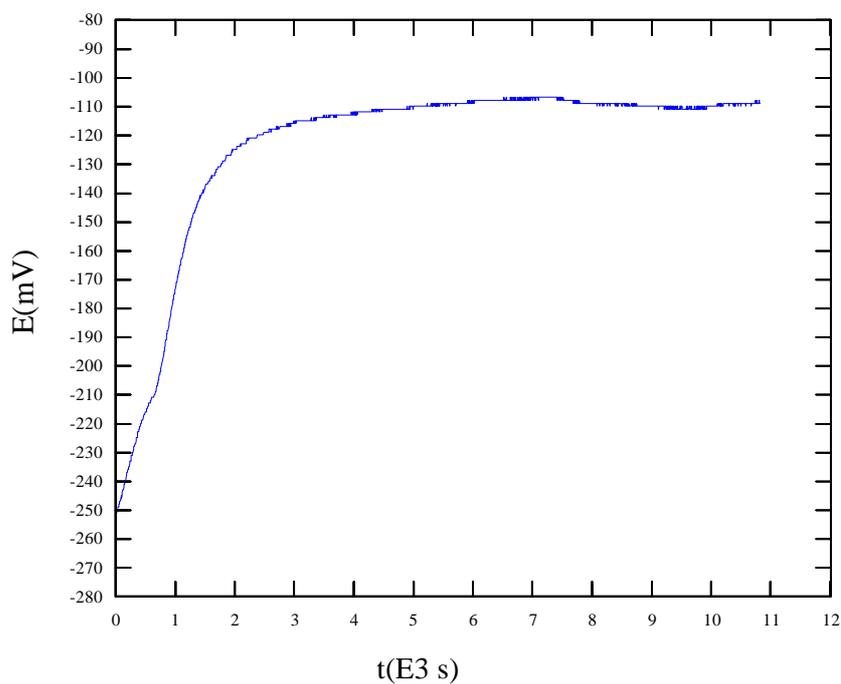


Figura A.3.11: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 11

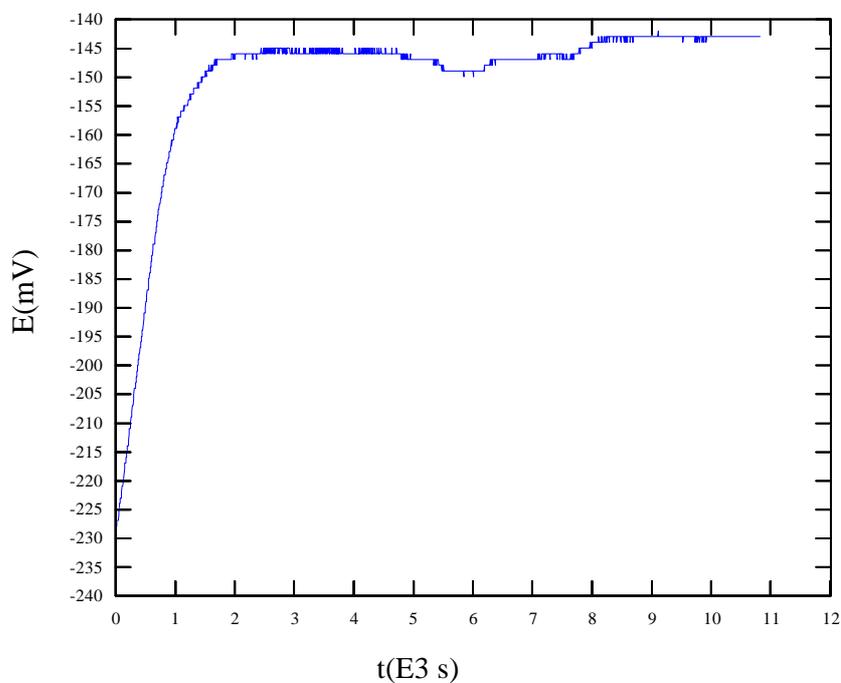


Figura A.3.12: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 12

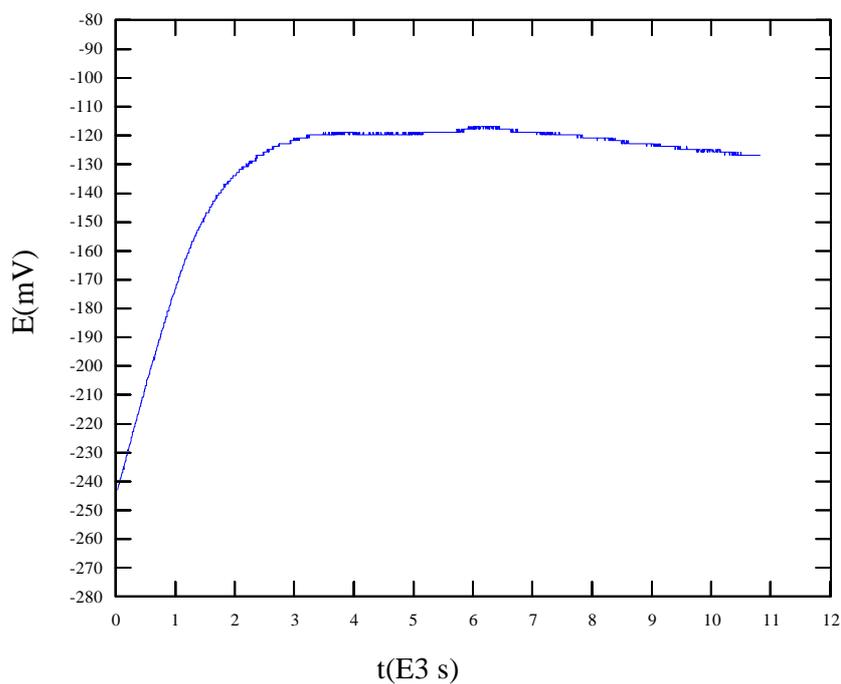


Figura A.3.13: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 13

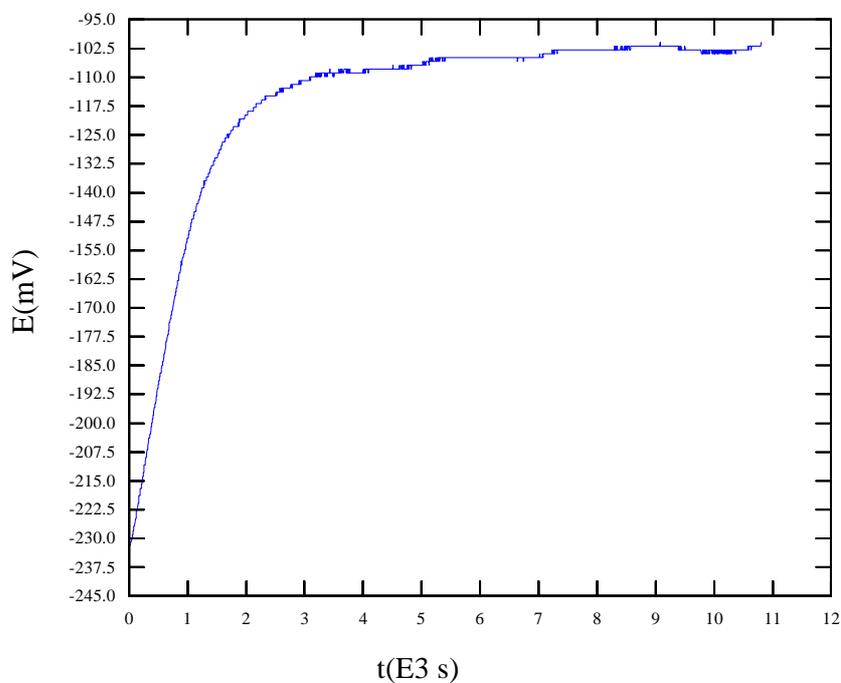


Figura A.3.14: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 14

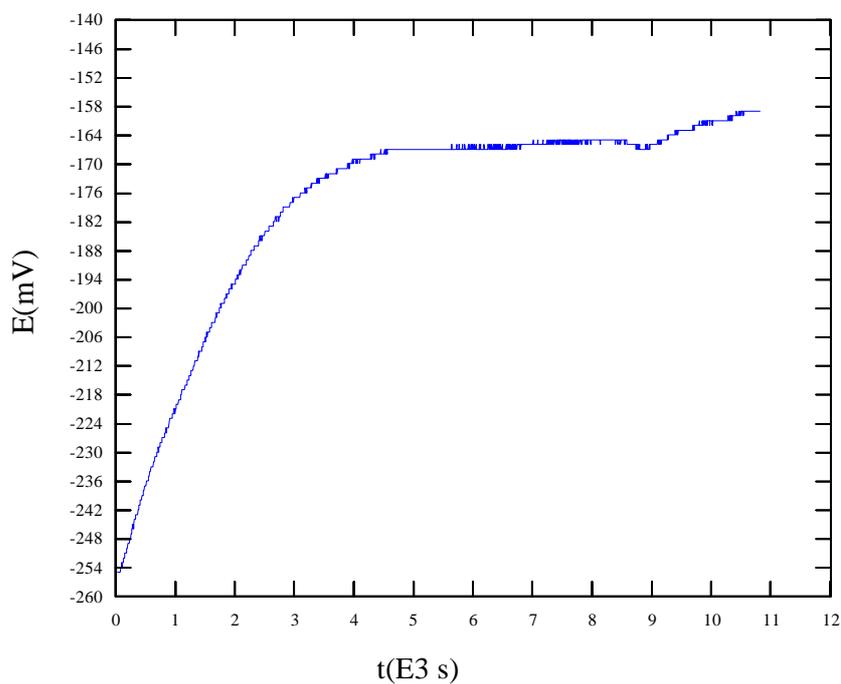


Figura A.3.15: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 15

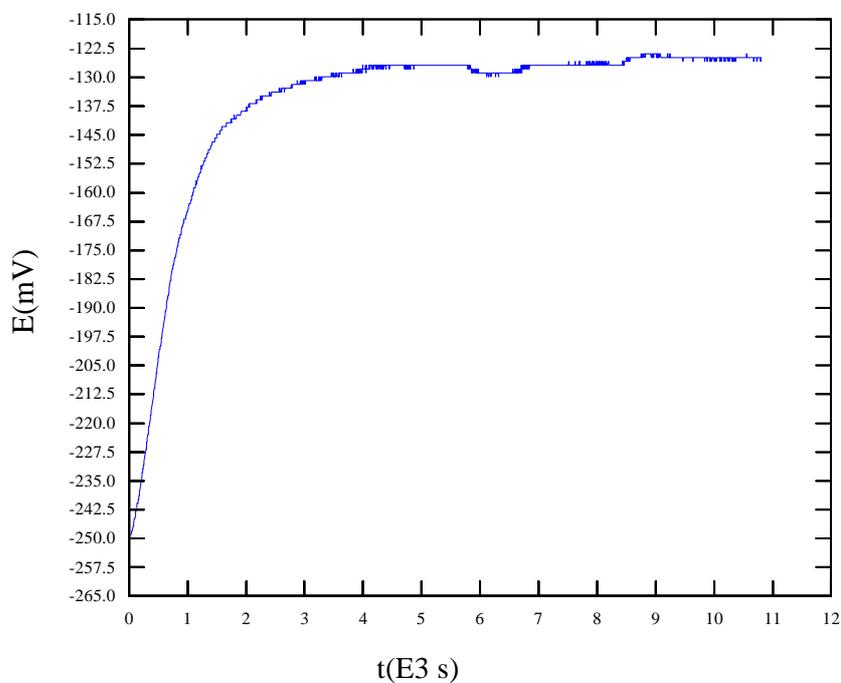


Figura A.3.16: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 16

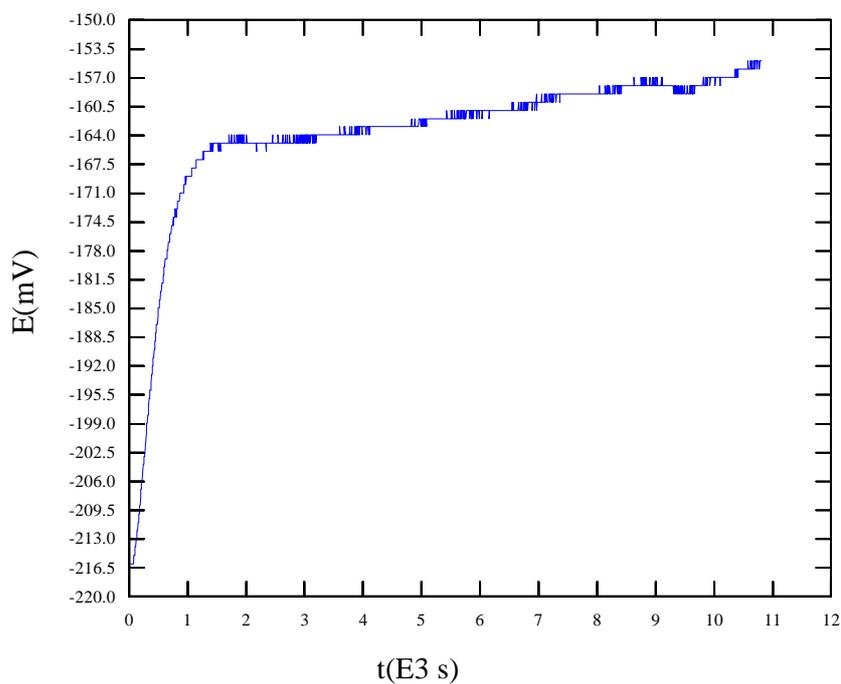


Figura A.3.17: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 17

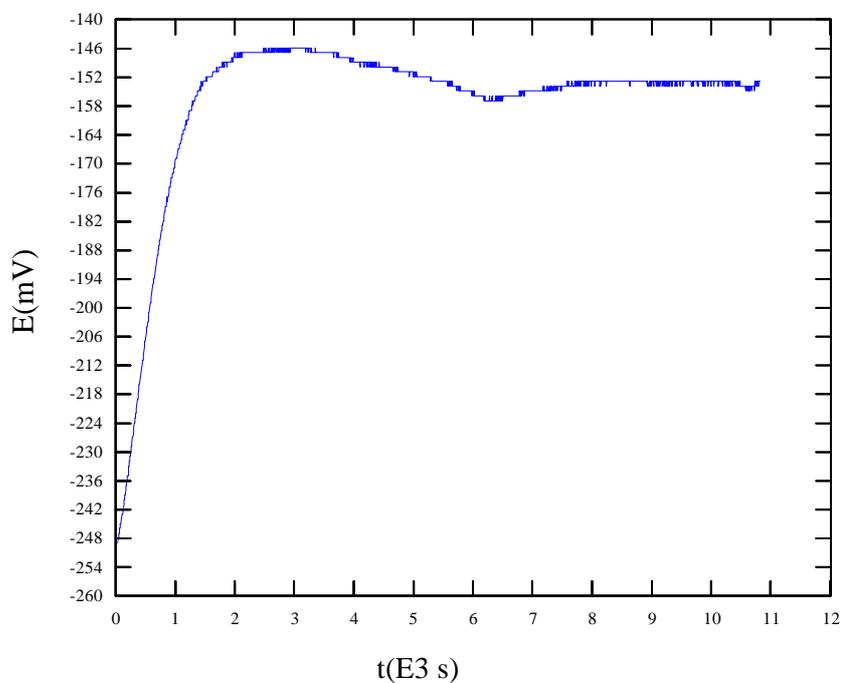


Figura A.3.18: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 18

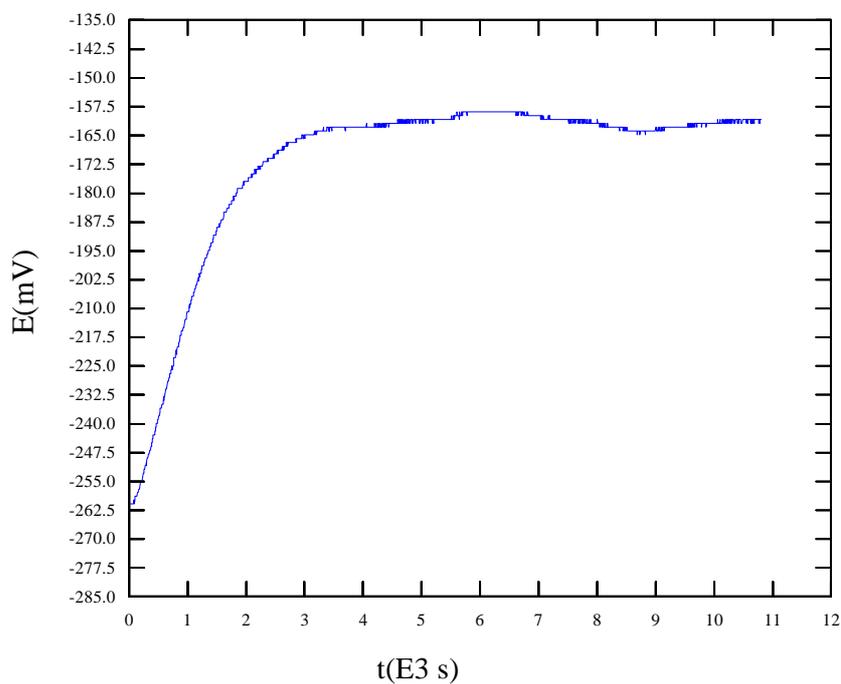


Figura A.3.19: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 19

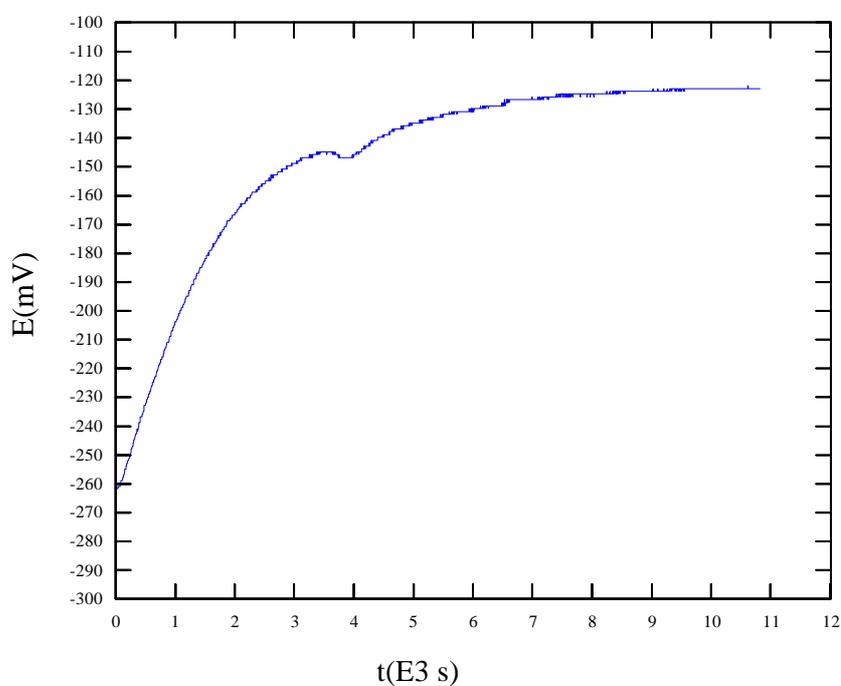


Figura A.3.20: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração dourada, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 20

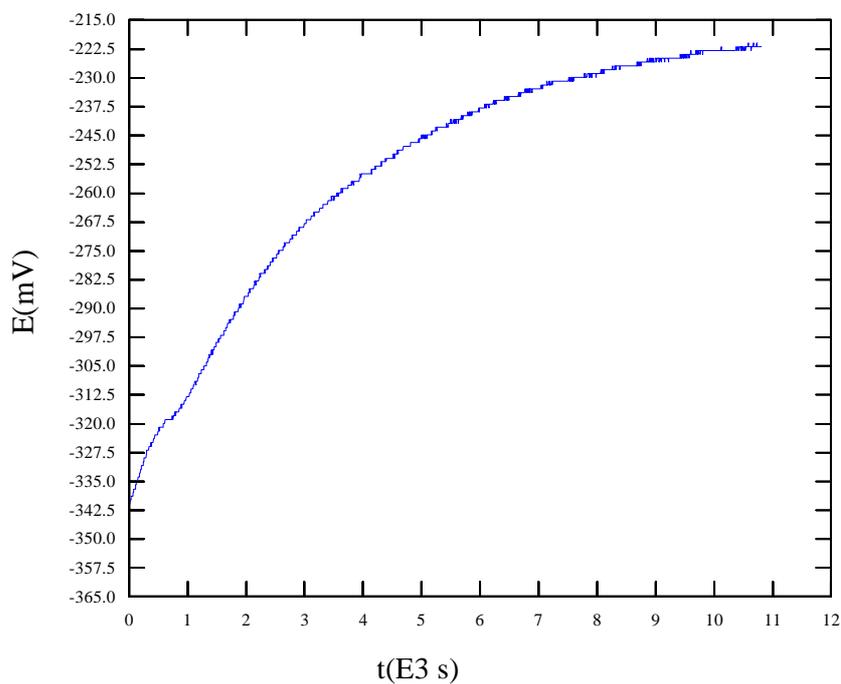


Figura A.4.1: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 01

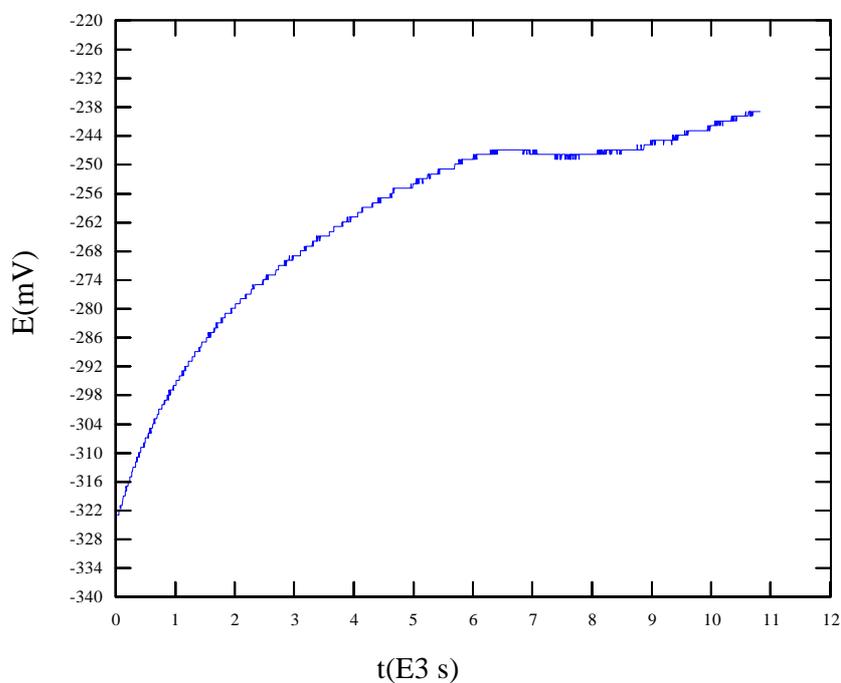


Figura A.4.2: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 03

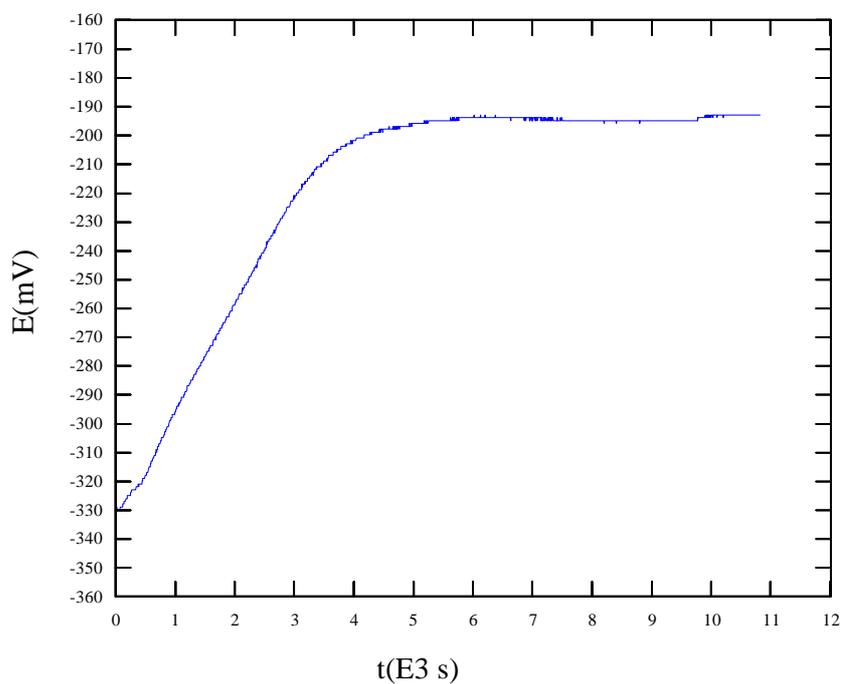


Figura A.4.3: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 04

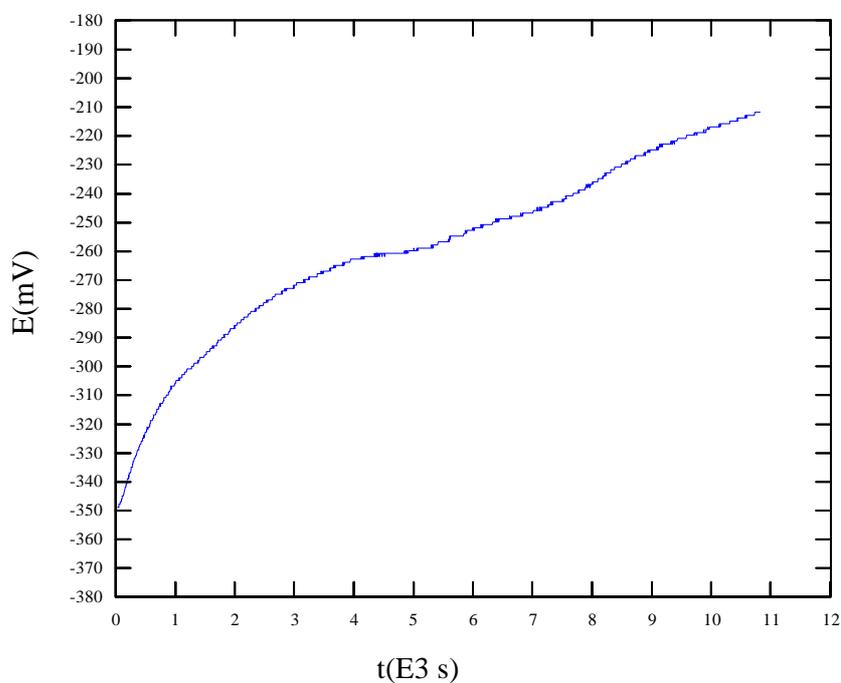


Figura A.4.4: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 05

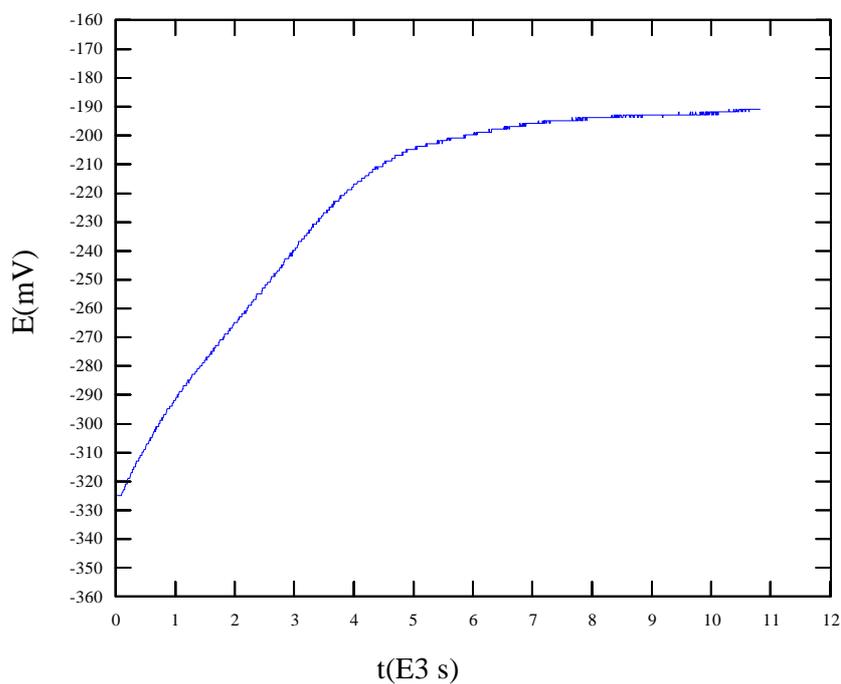


Figura A.4.5: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 06

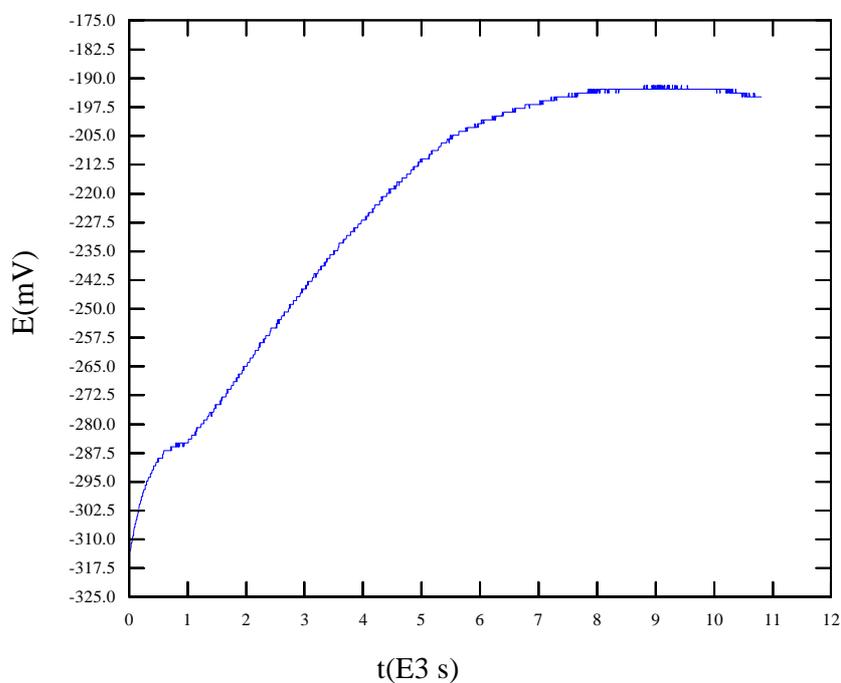


Figura A.4.6: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 07

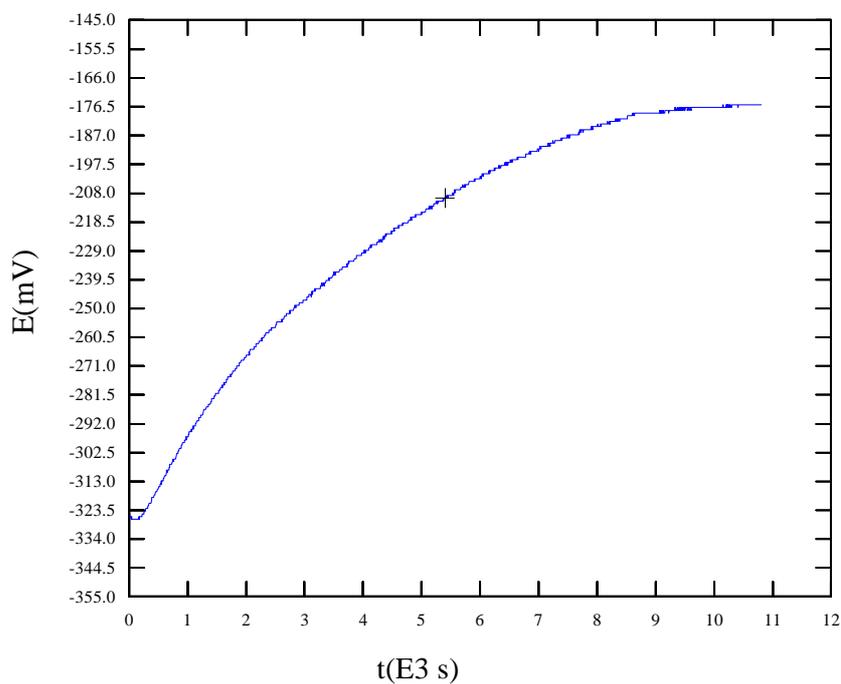


Figura A.4.7: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 08

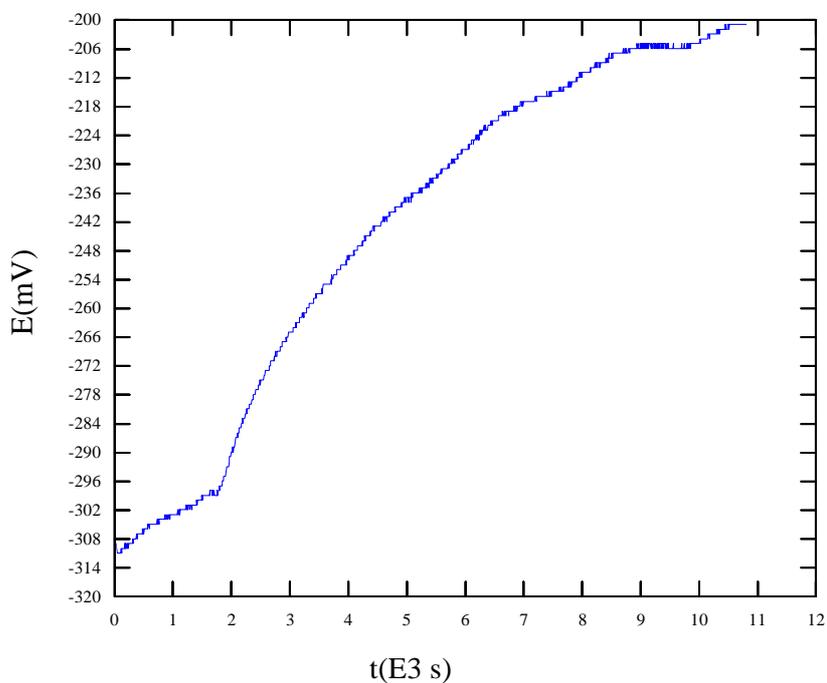


Figura A.4.8: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 09

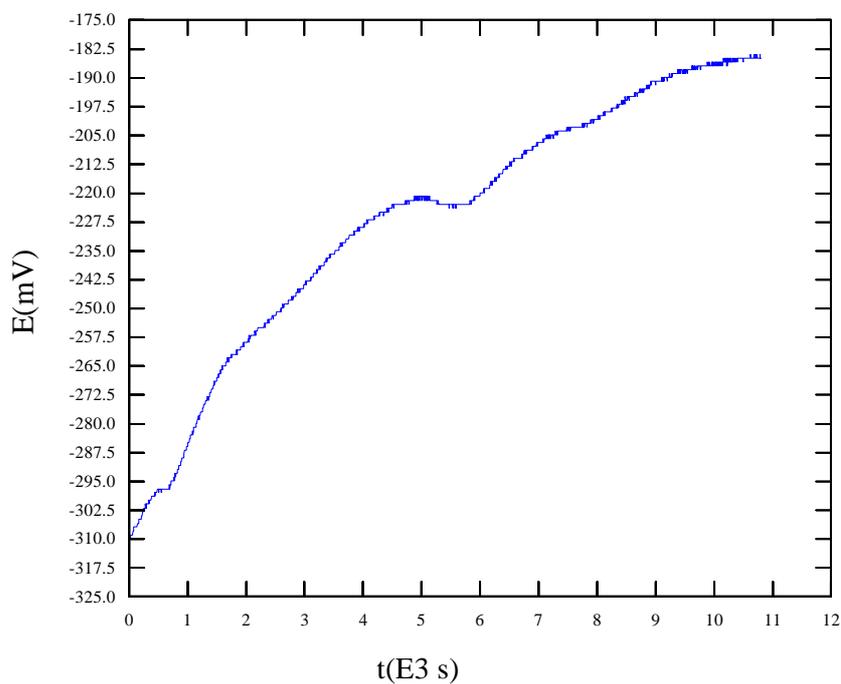


Figura A.4.9: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 10

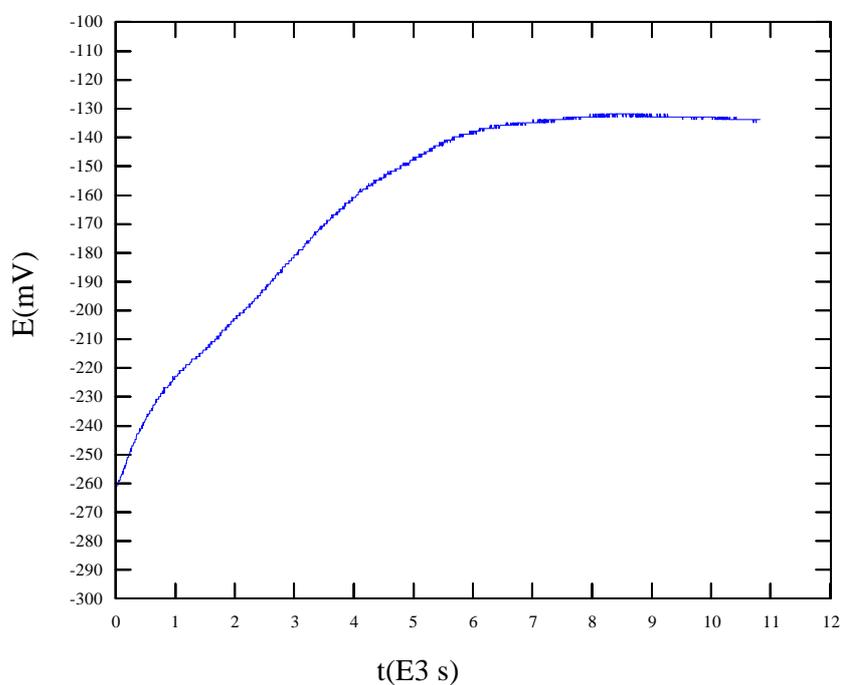


Figura A.4.10: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 11

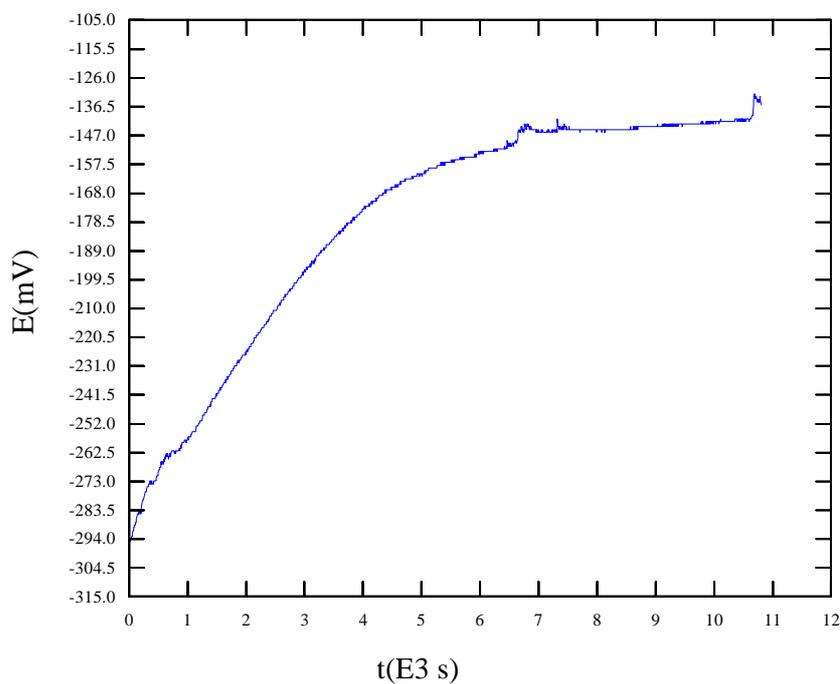


Figura A.4.11: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 12

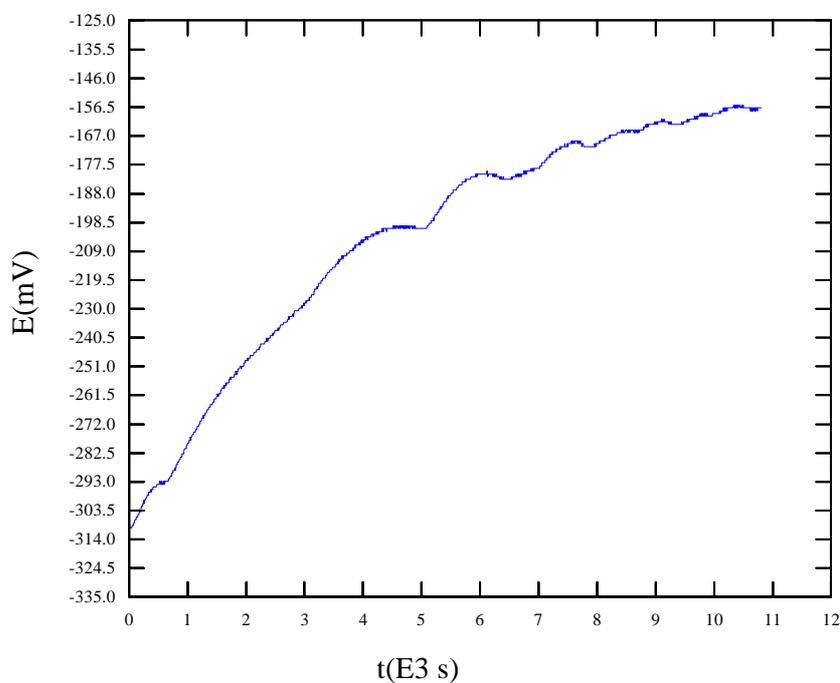


Figura A.4.12: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 13

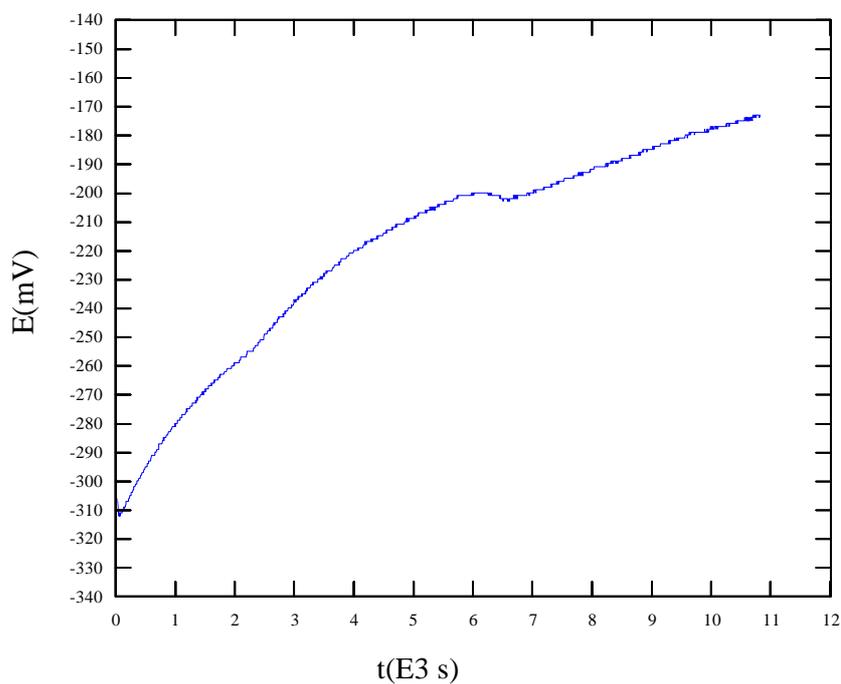


Figura A.4.13: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 14

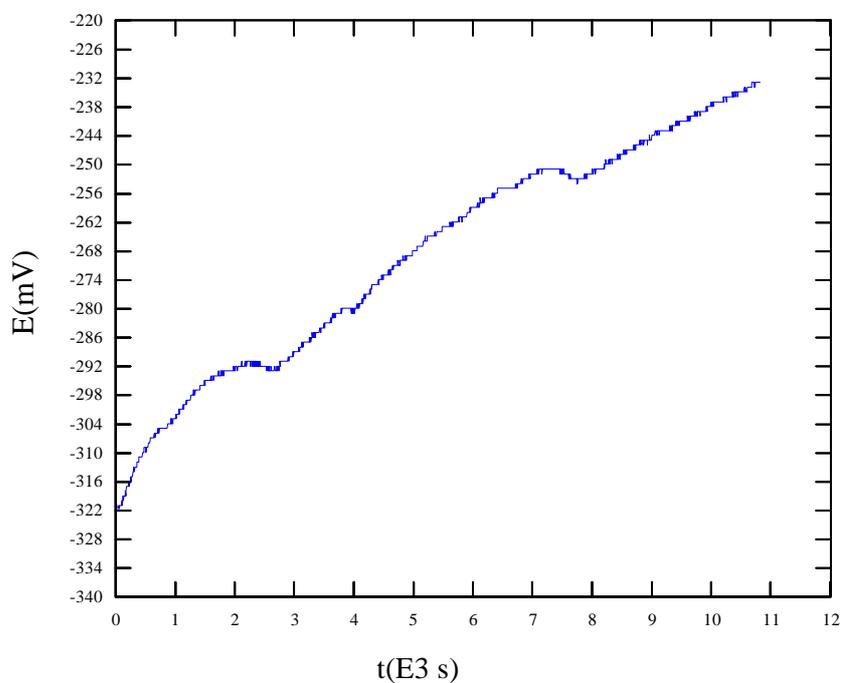


Figura A.4.14: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 15

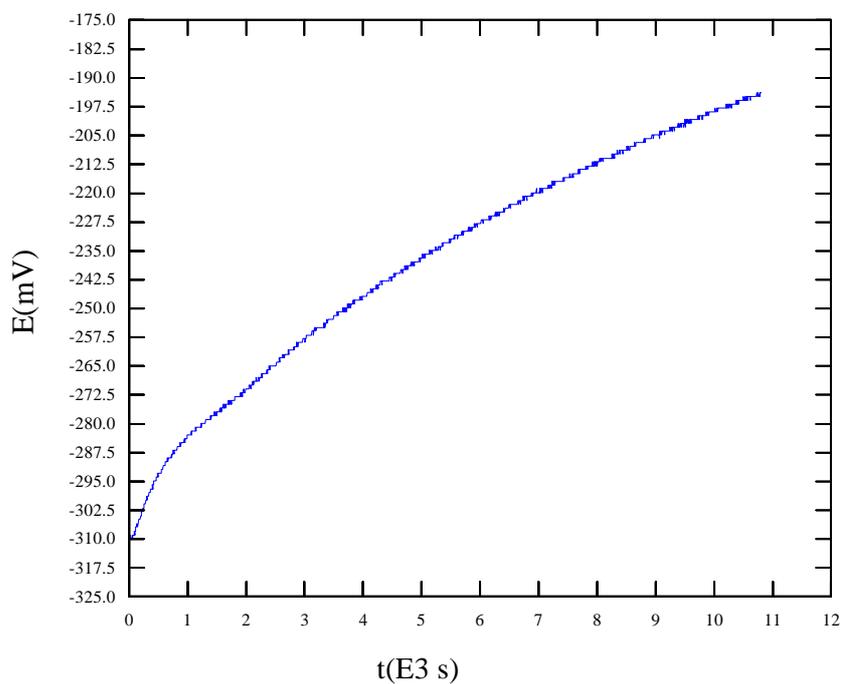


Figura A.4.15: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 16

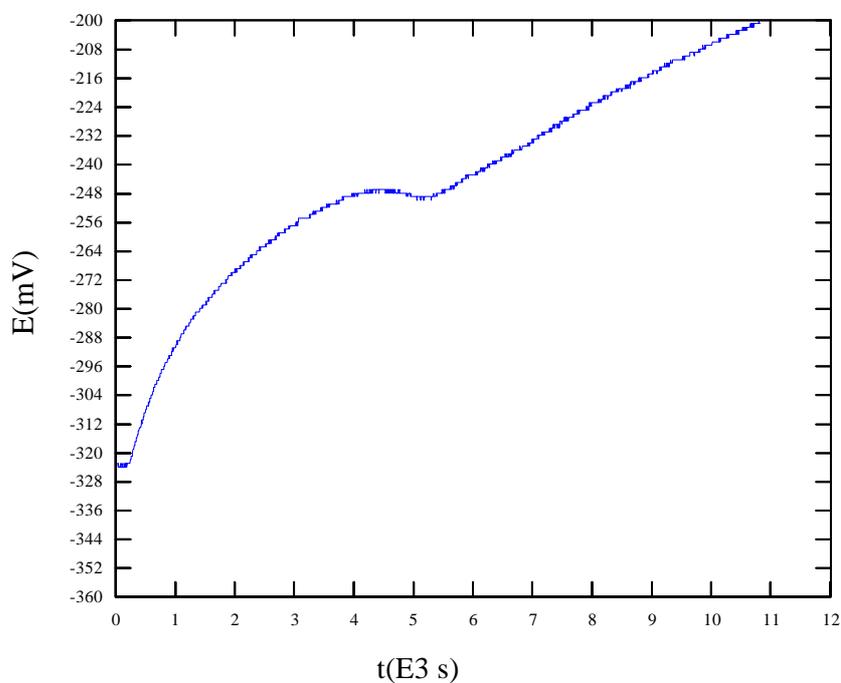


Figura A.4.16: Curva potencial vs. tempo para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 17

ANEXO B

CURVAS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA

B.1 - AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 - SUBSTRATO

B.2. AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 - COR AZUL

B.3. AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 - COR DOURADA

B.4. AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 - COR VERDE

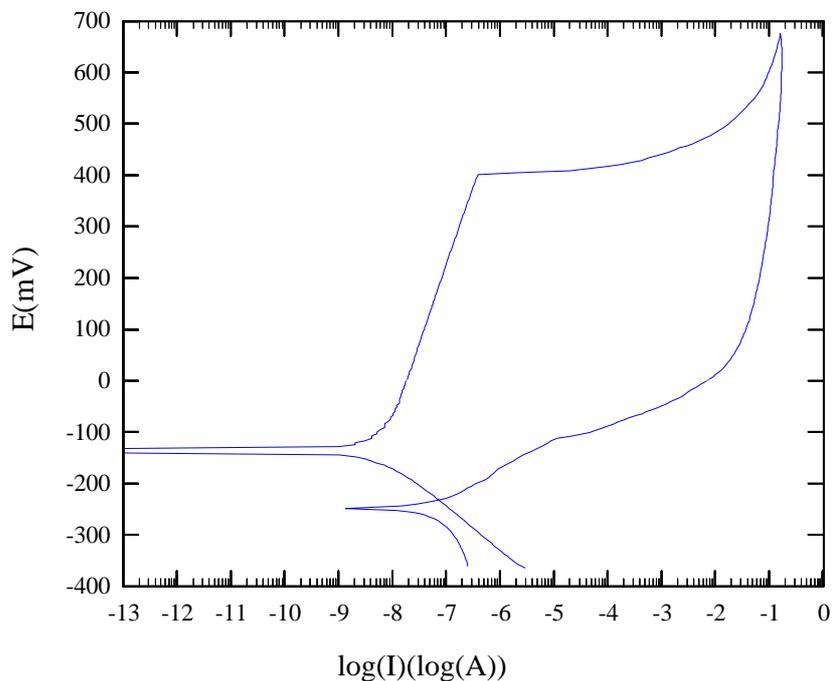


Figura B.1.1: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 01

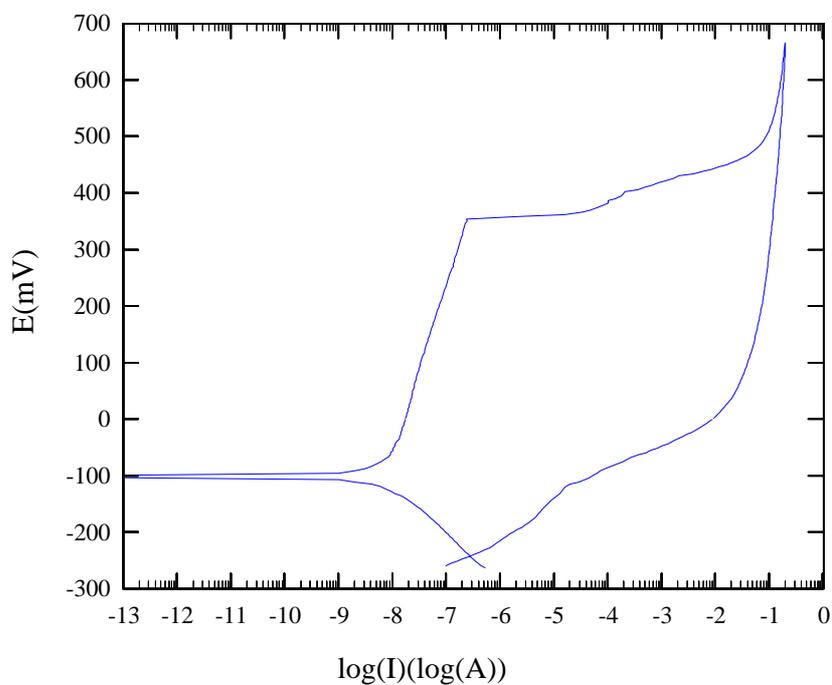


Figura B.1.2: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 02

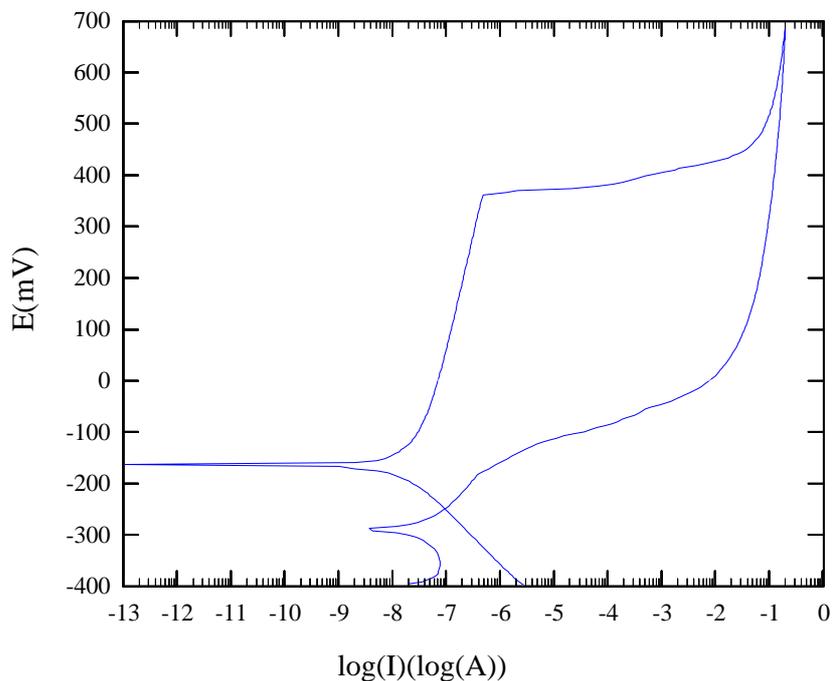


Figura B.1.3: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 03

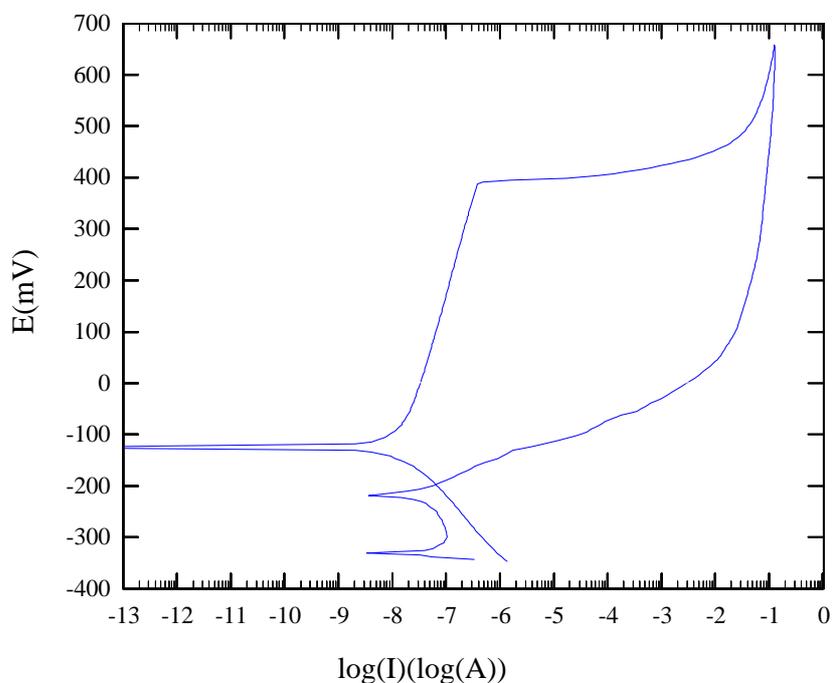


Figura B.1.4: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 04

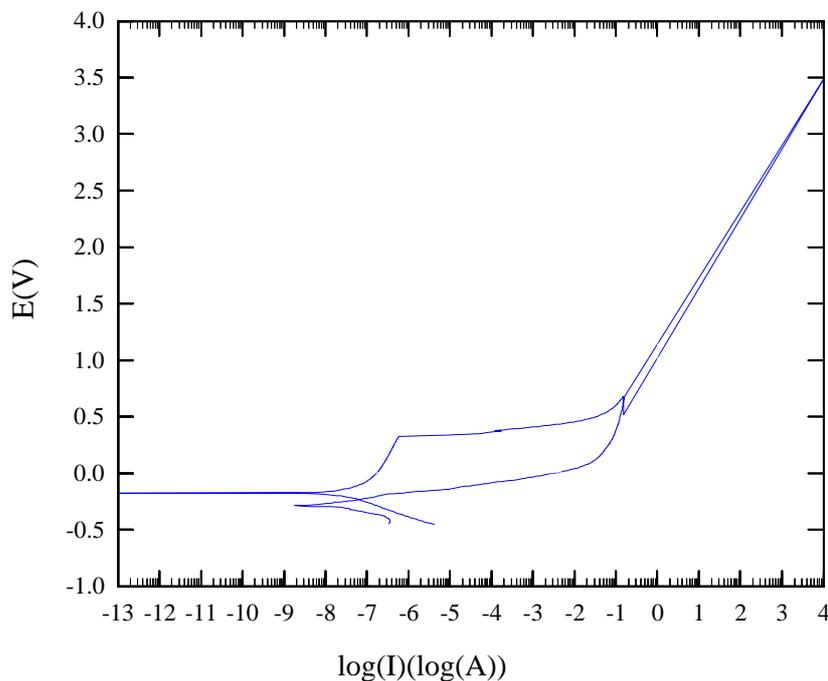


Figura B.1.5: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 05

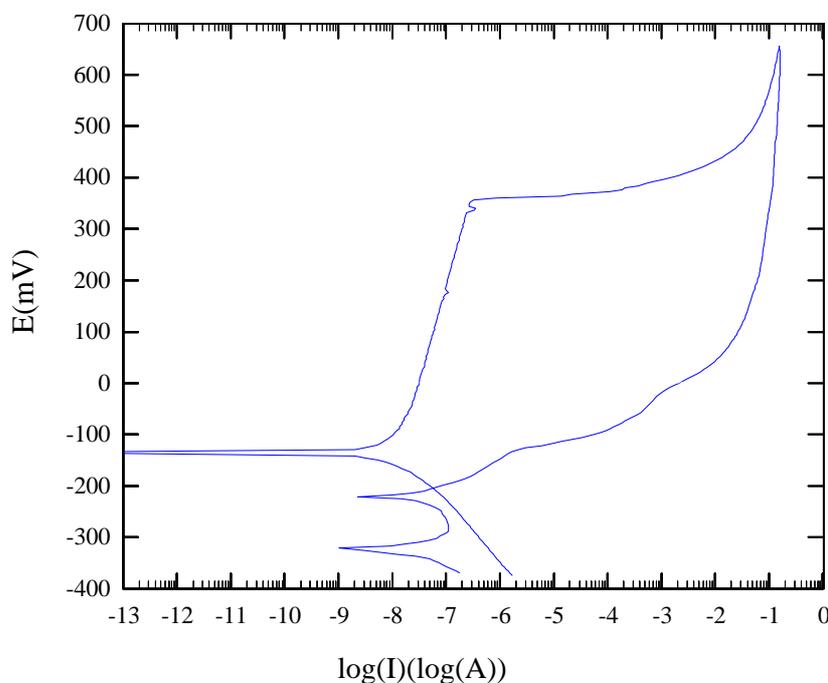


Figura B.1.6: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 06

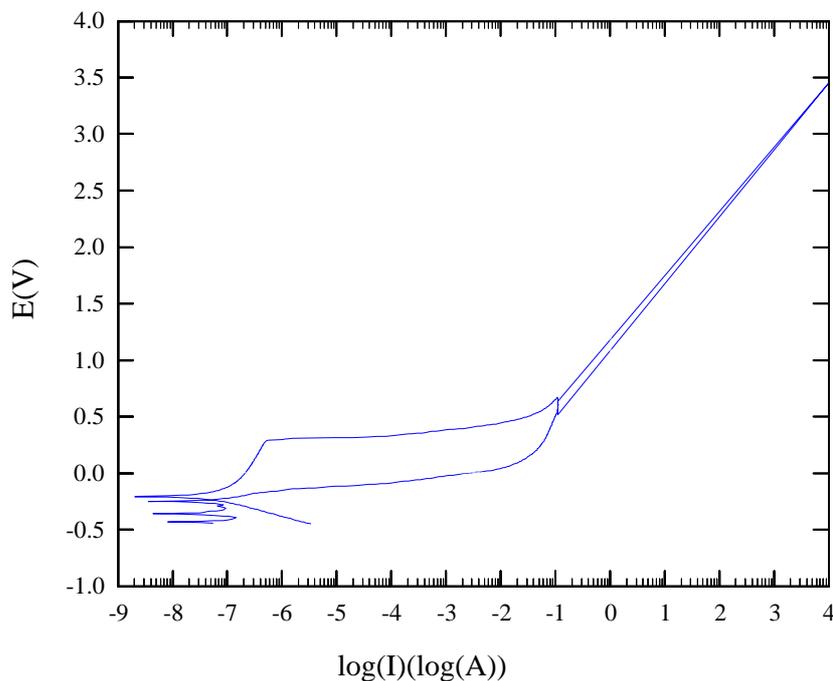


Figura B.1.7: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 07

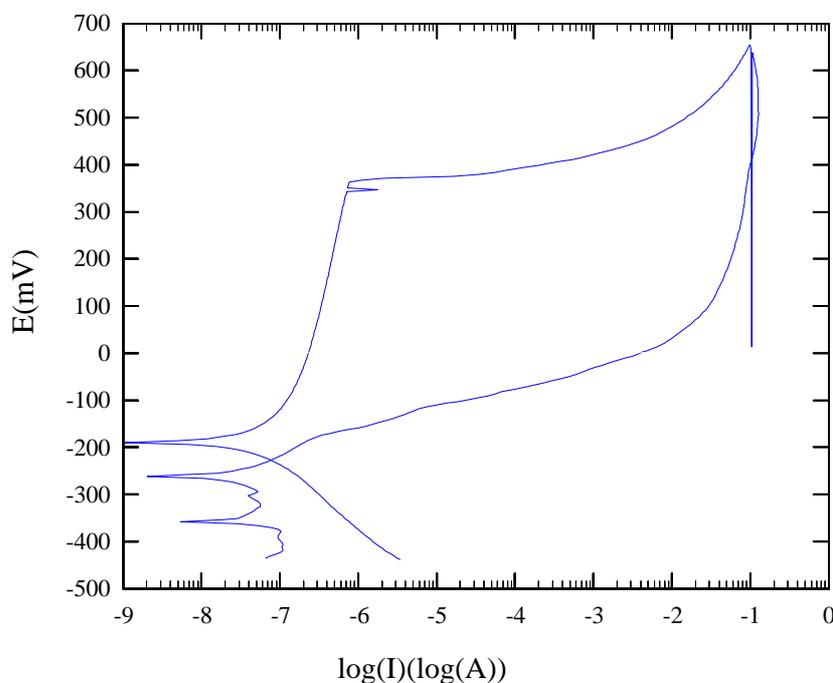


Figura B.1.8: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 08

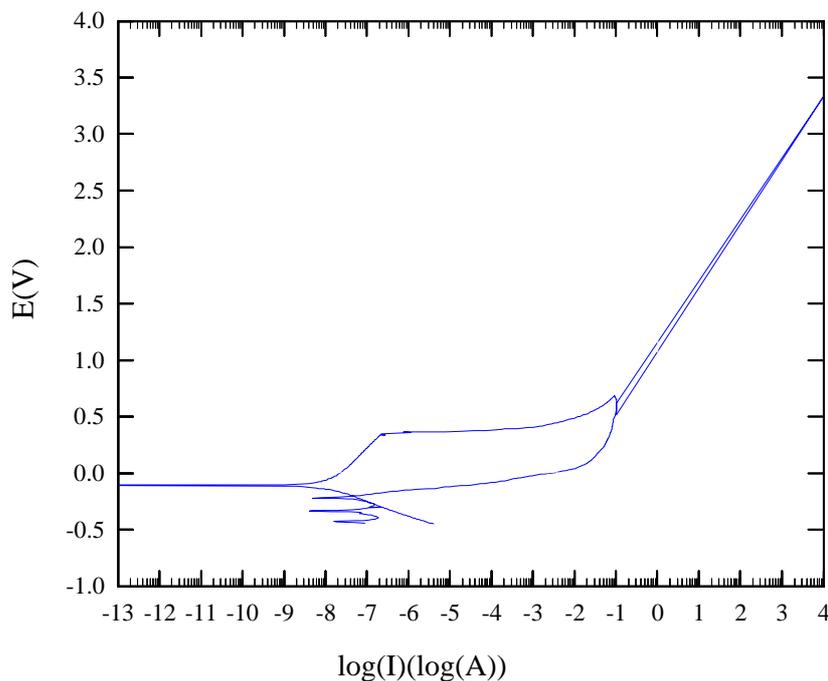


Figura B.1.9: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 09

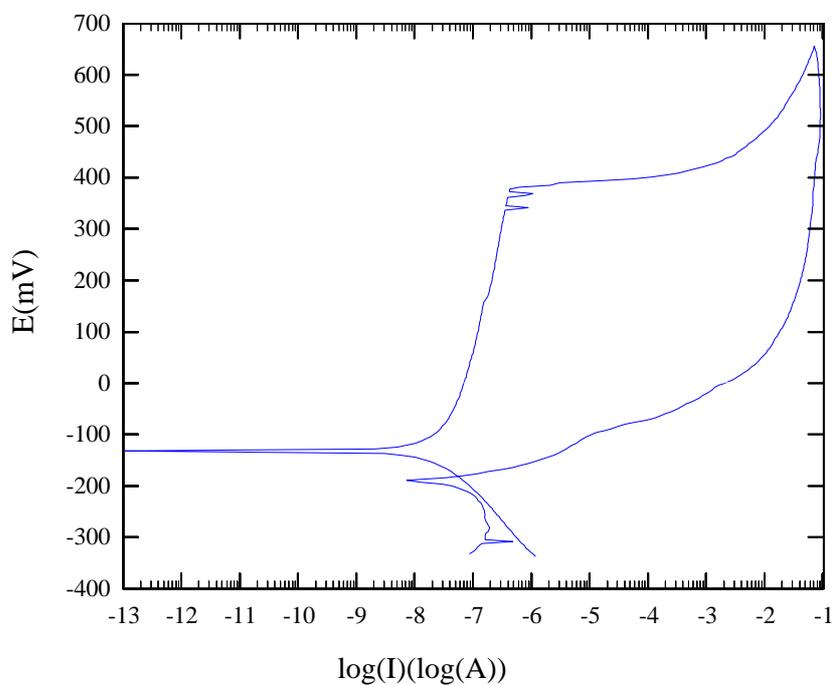


Figura B.1.10: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 10

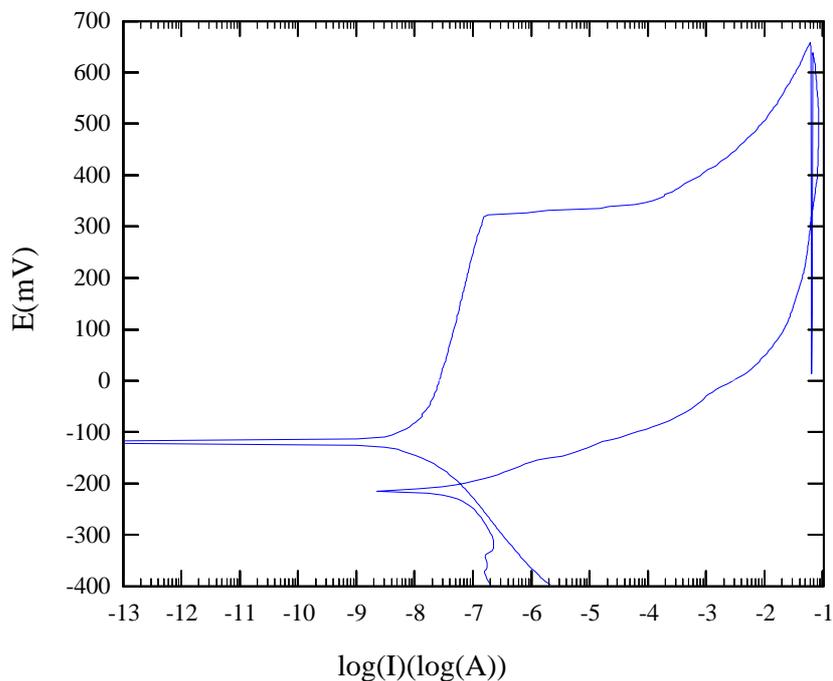


Figura B.1.11: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 11

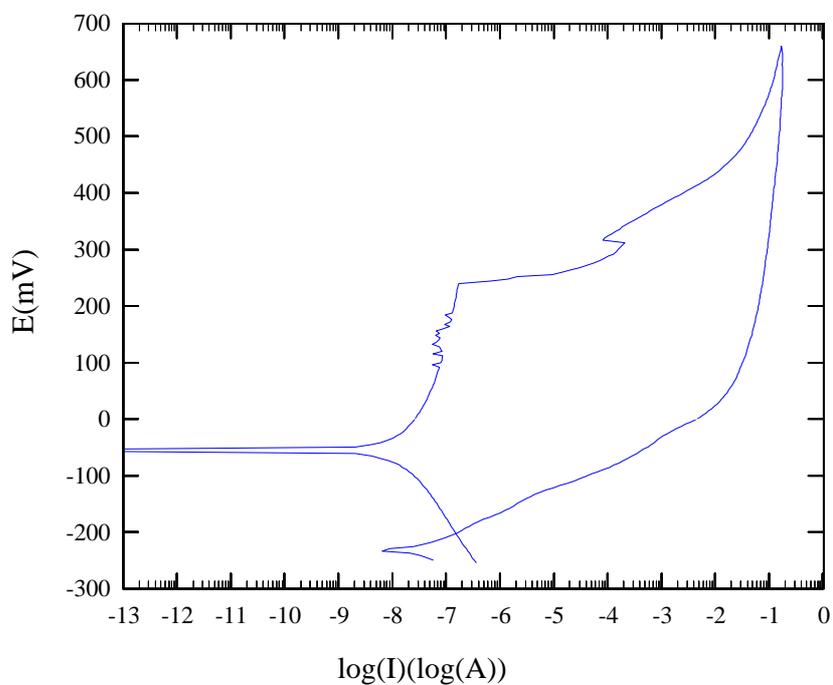


Figura B.1.12: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 12

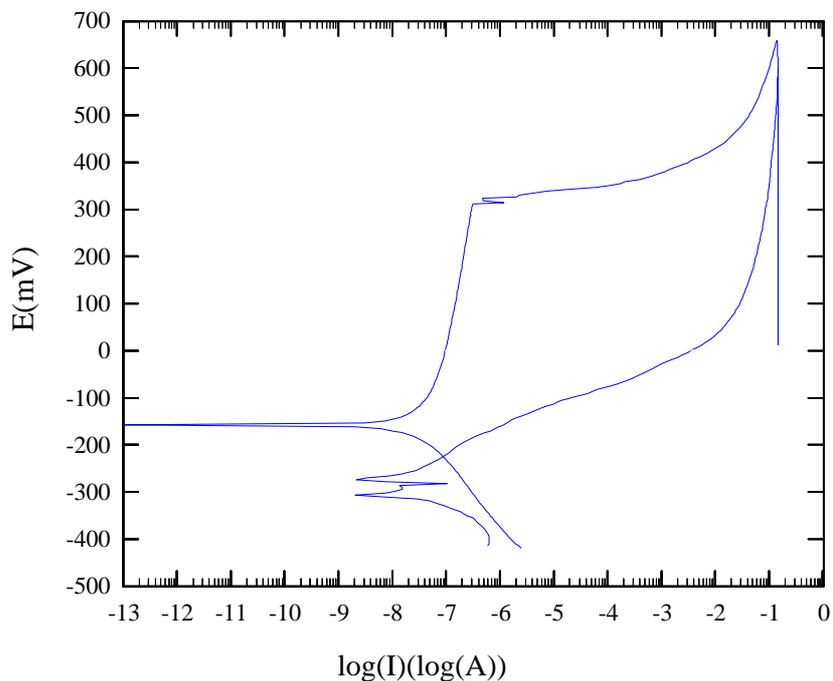


Figura B.1.13: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 13

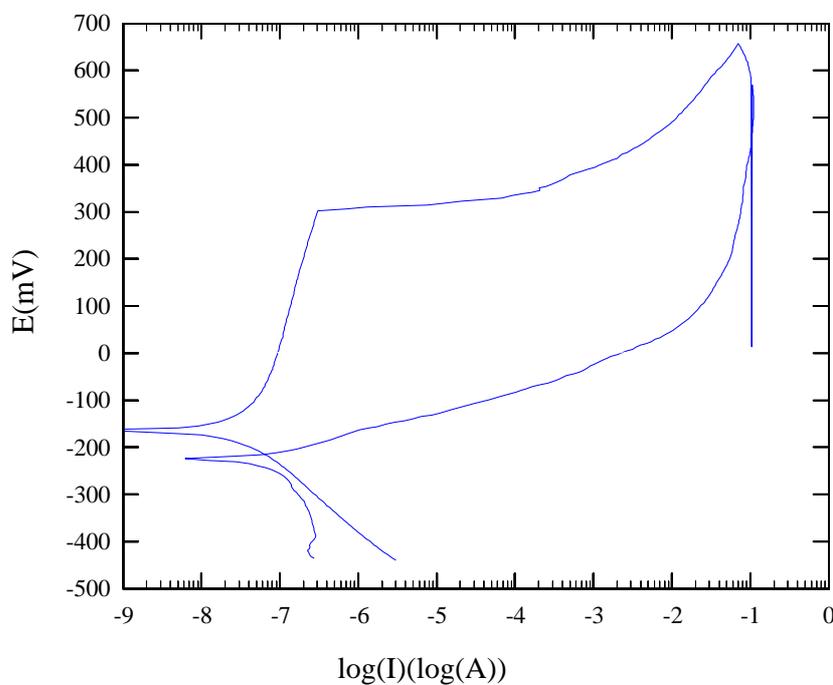


Figura B.1.14: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 14

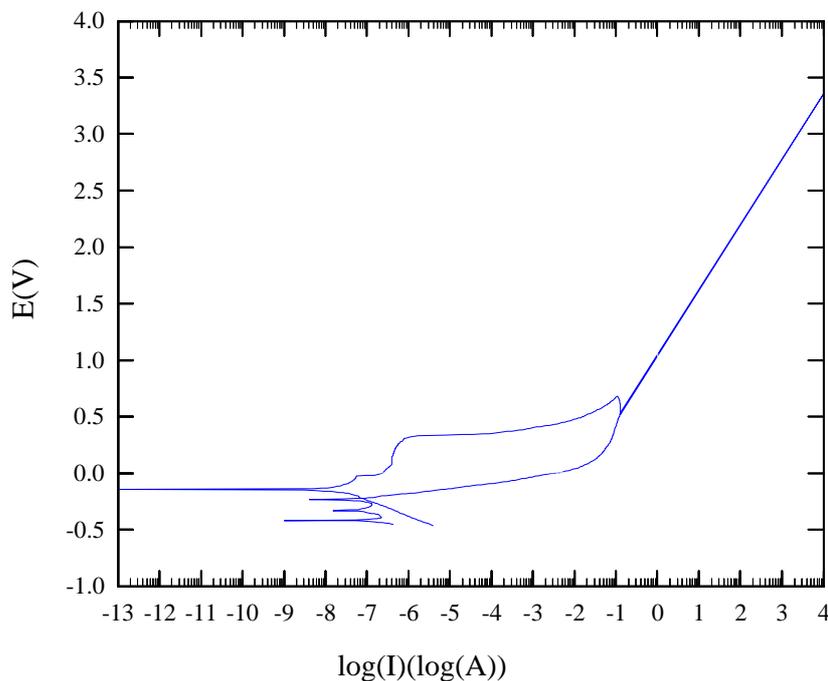


Figura B.1.15: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 15

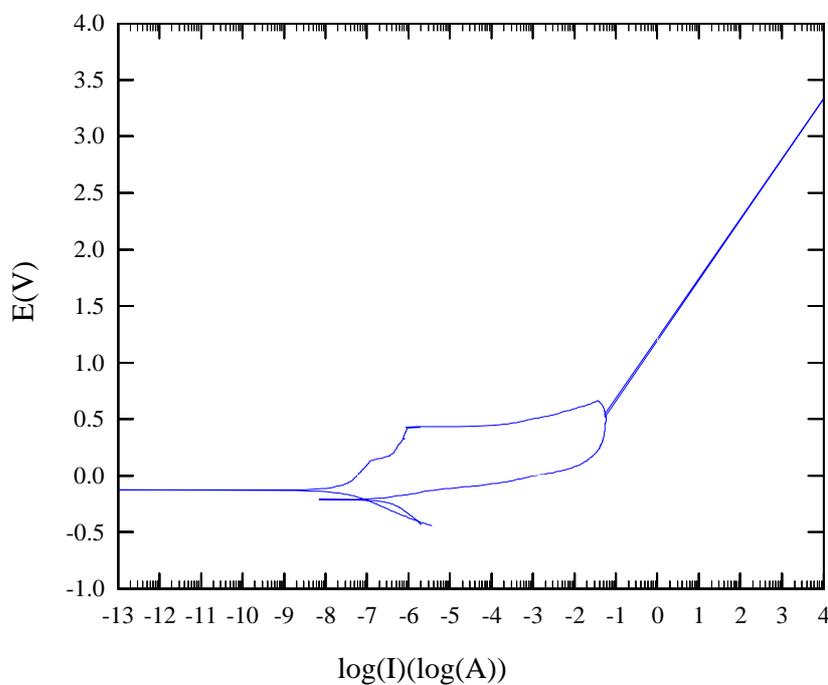


Figura B.1.16: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 16

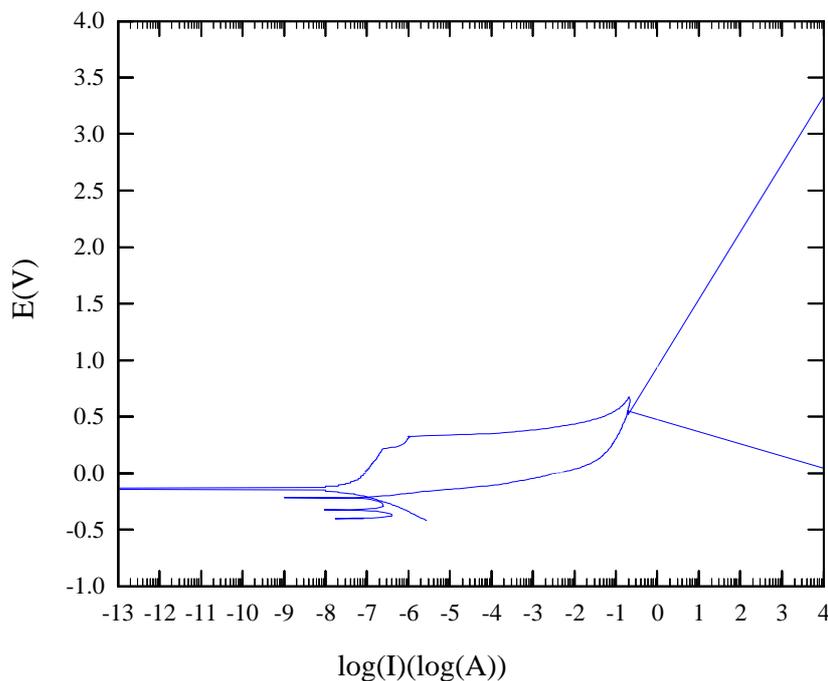


Figura B.1.17: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 17

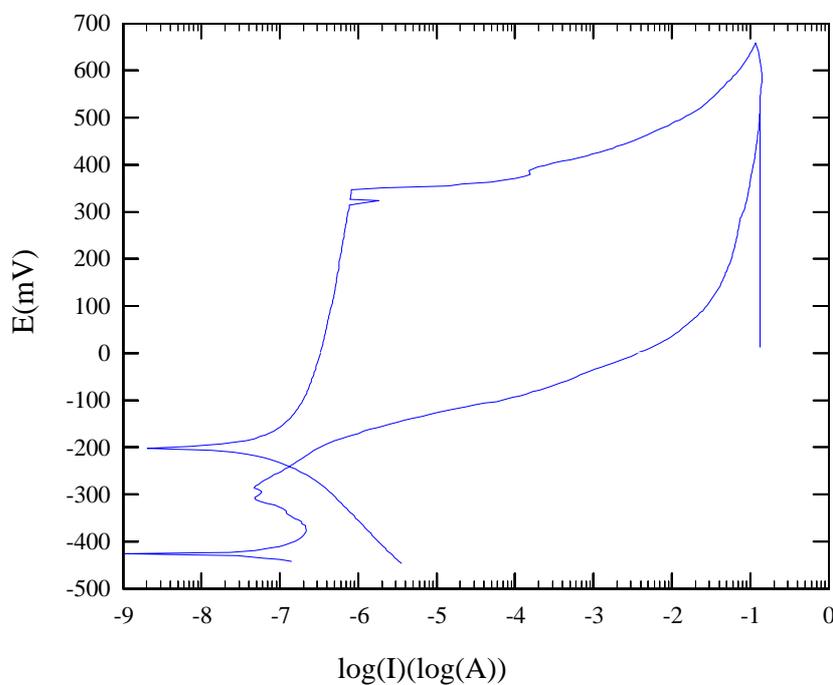


Figura B.1.18: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 18

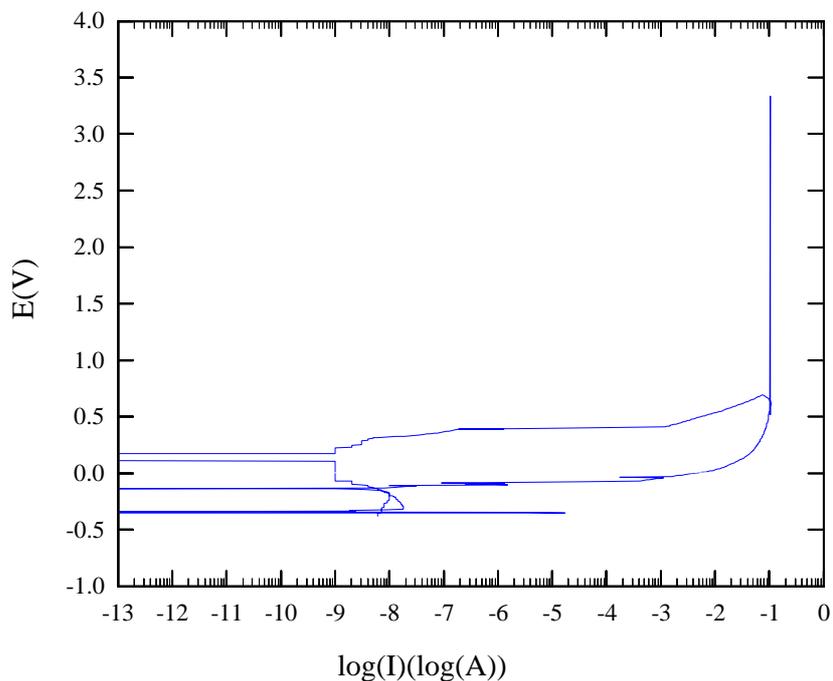


Figura B.1.19: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 19

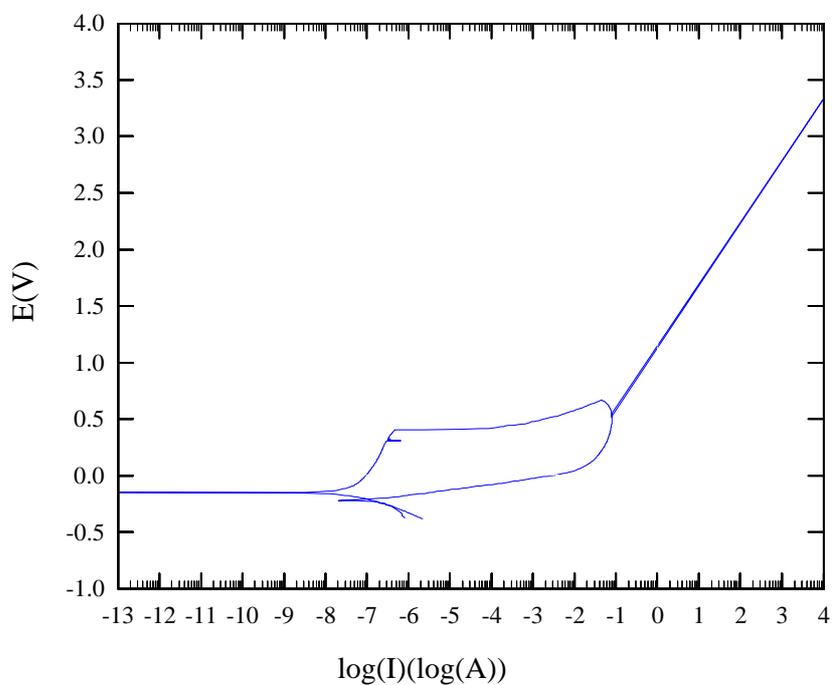


Figura B.1.20: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 20

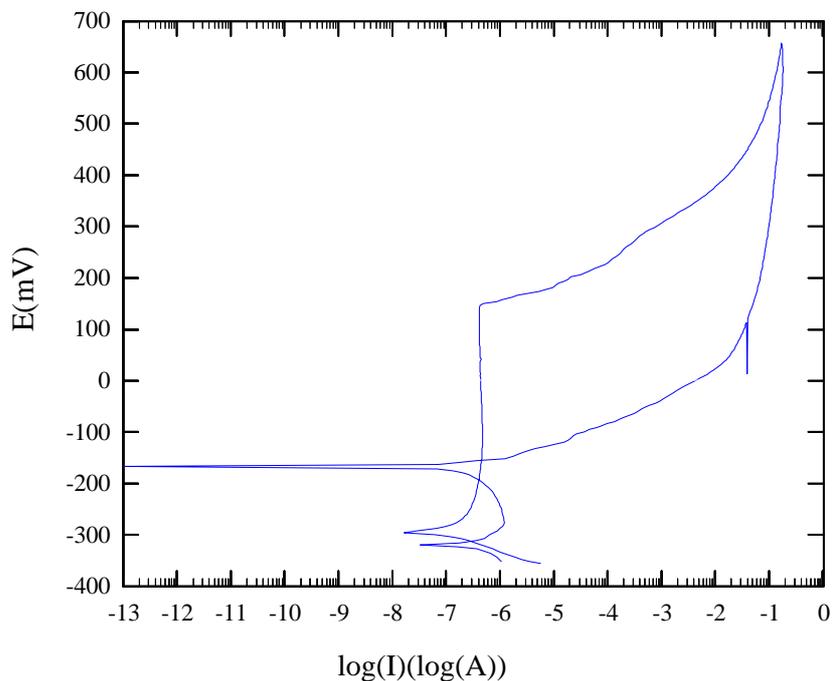


Figura B.2.1: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 01

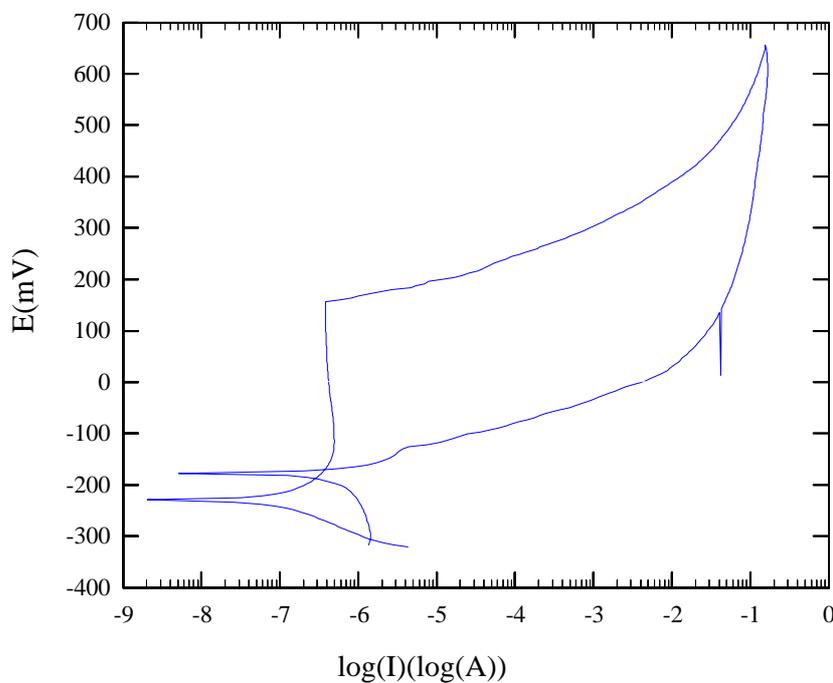


Figura B.2.2: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 02

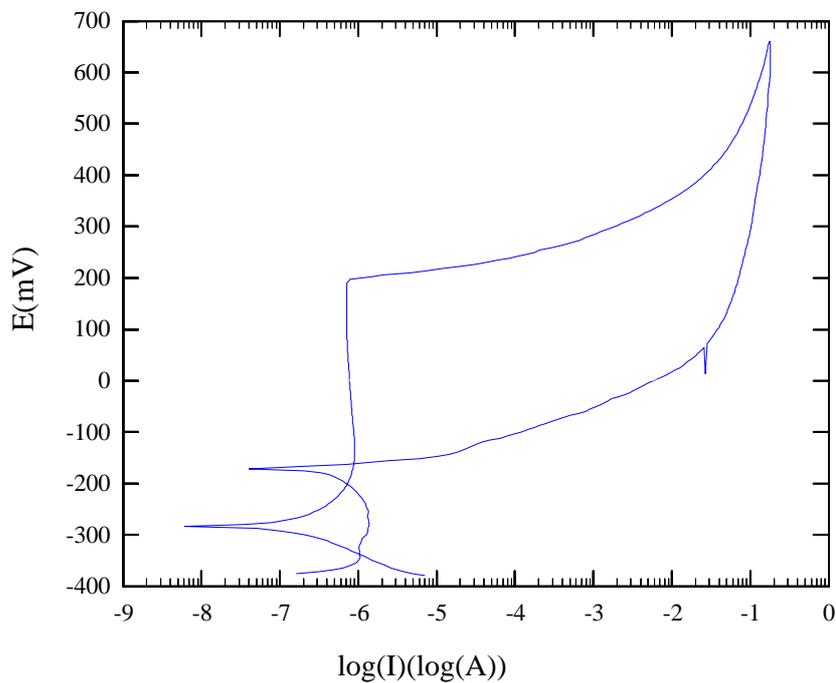


Figura B.2.3: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 03

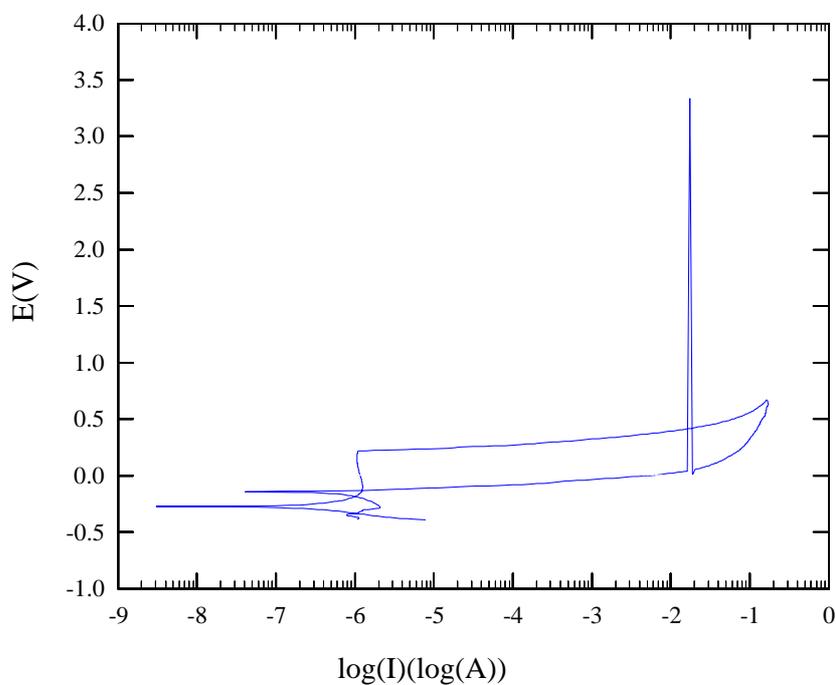


Figura B.2.4: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 04

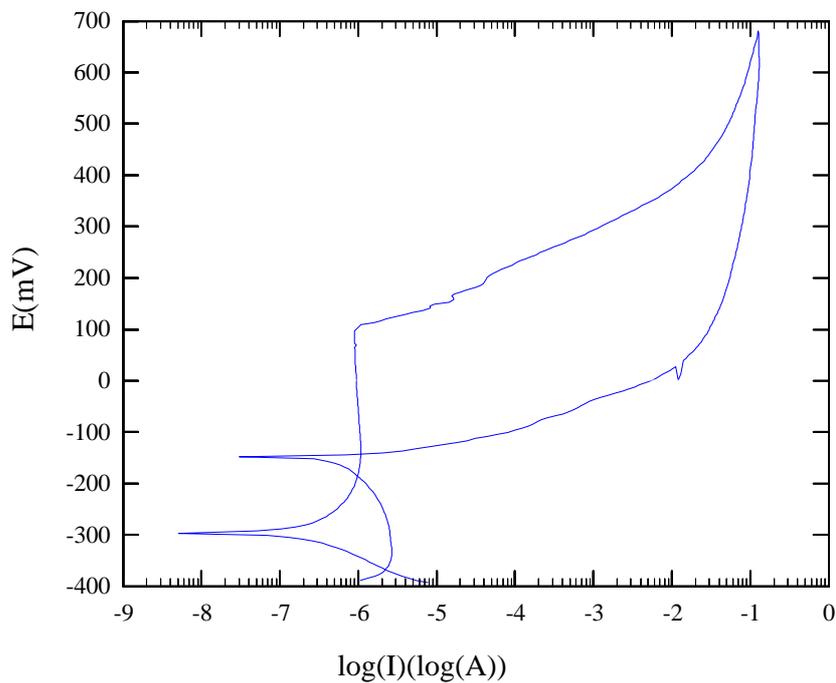


Figura B.2.5: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 05

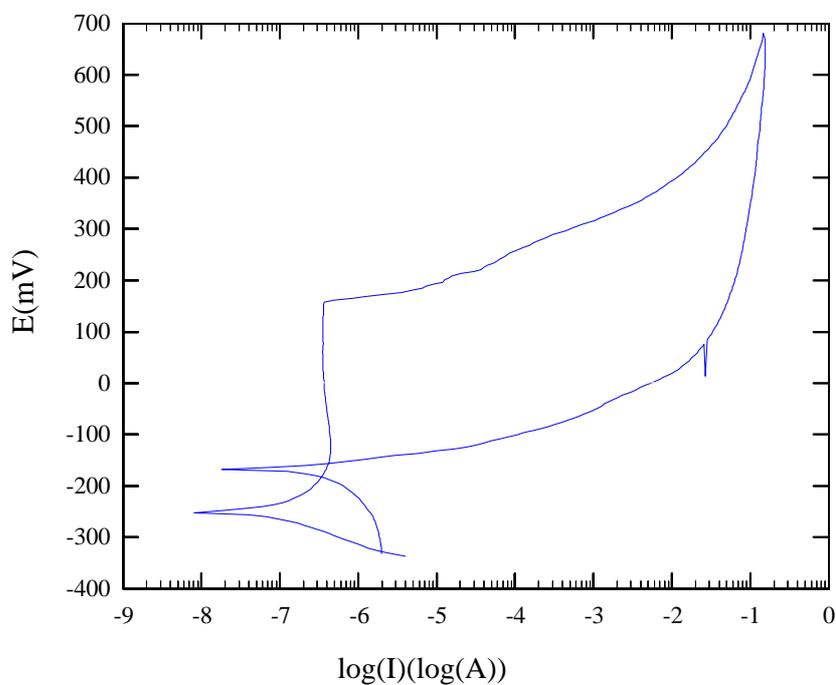


Figura B.2.6: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 06

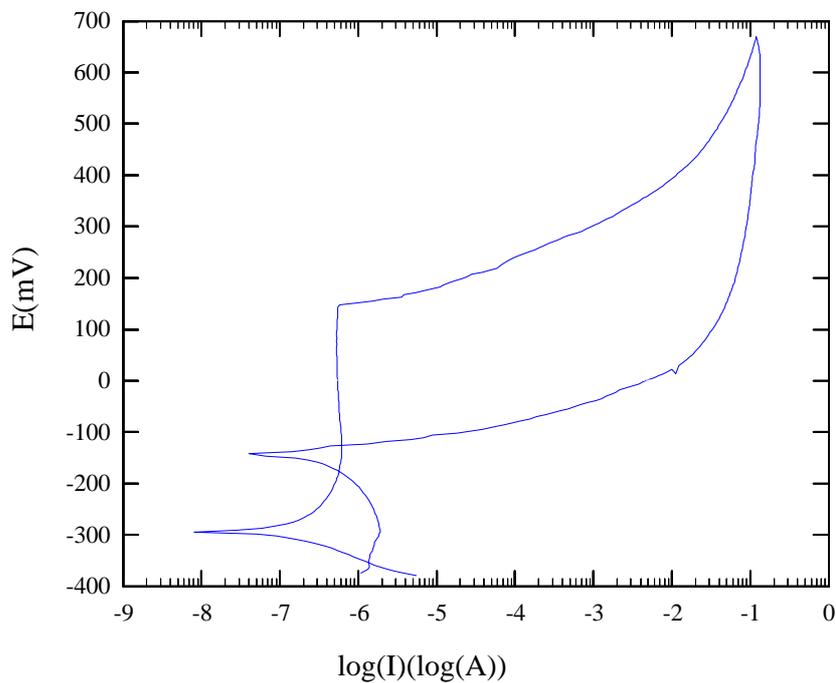


Figura B.2.7: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 07

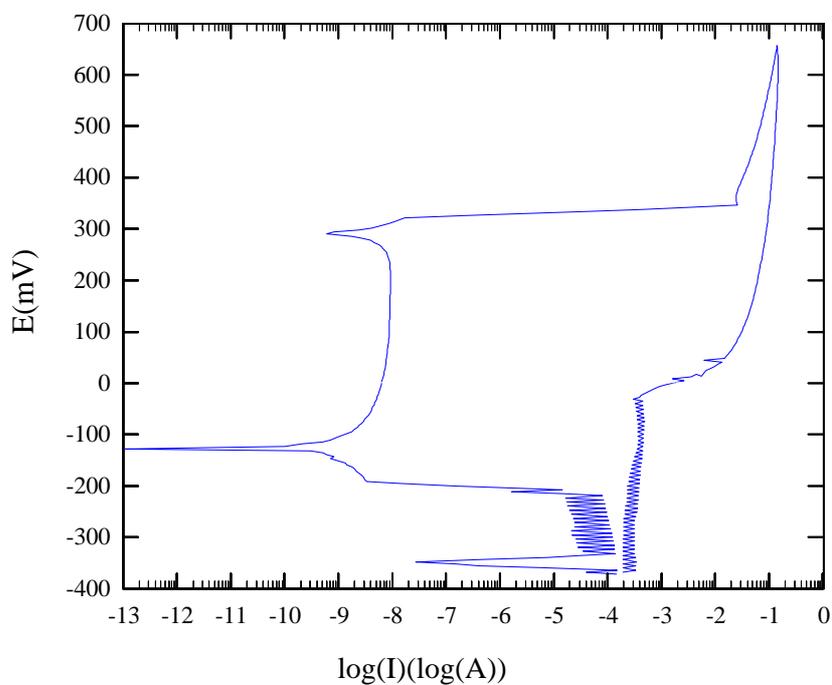


Figura B.2.8: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 08

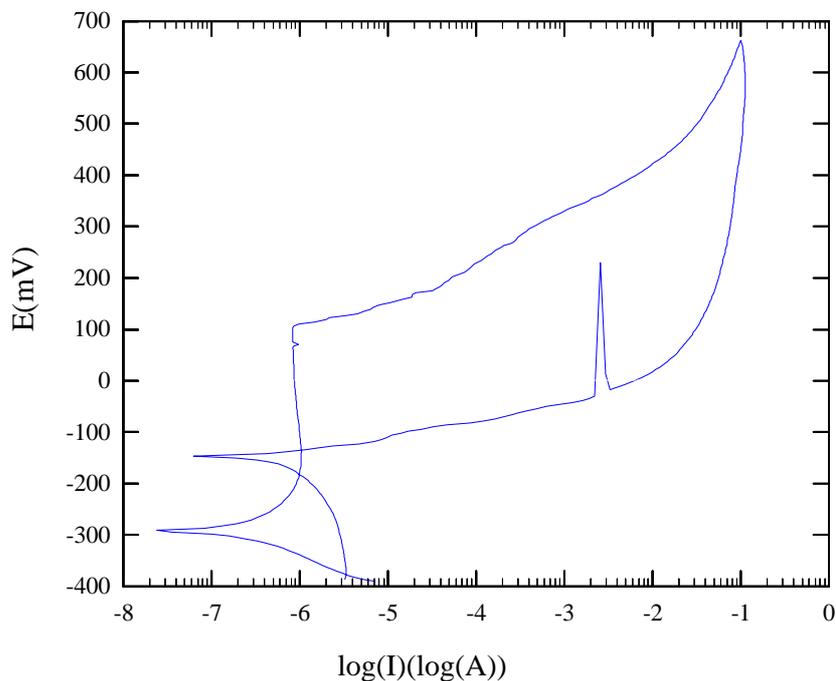


Figura B.2.9: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 09

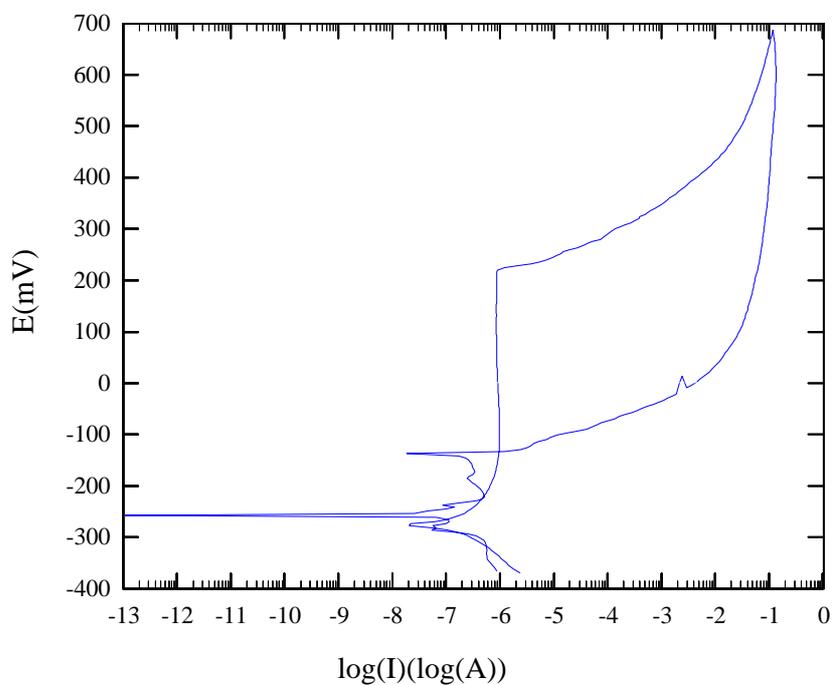


Figura B.2.10: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 10

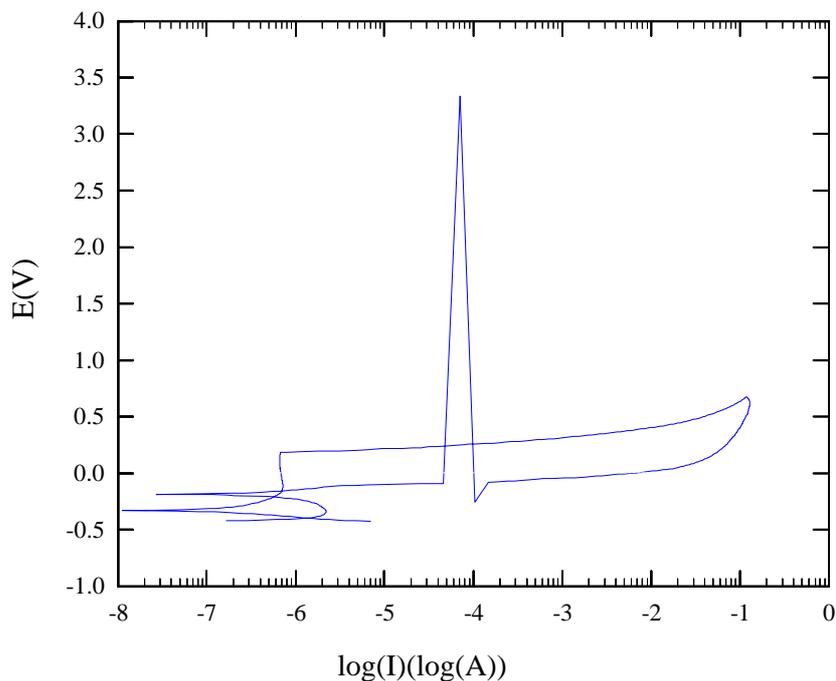


Figura B.2.11: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 11

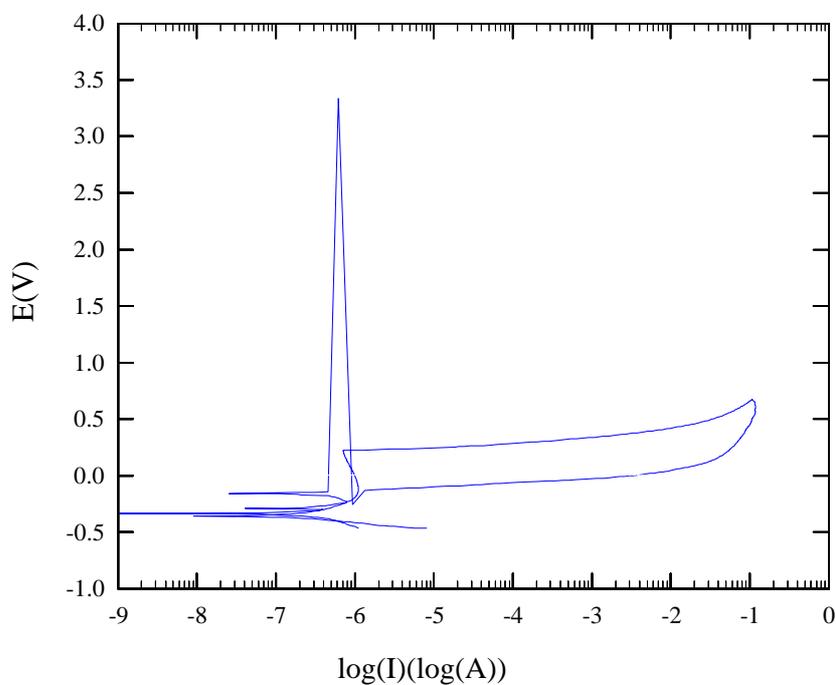


Figura B.2.12: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 12

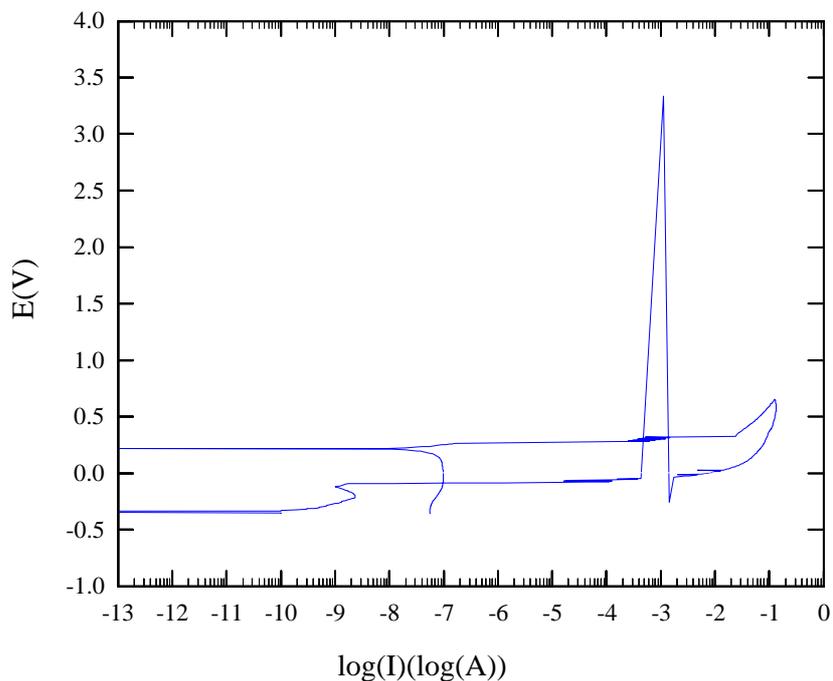


Figura B.2.13: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 13

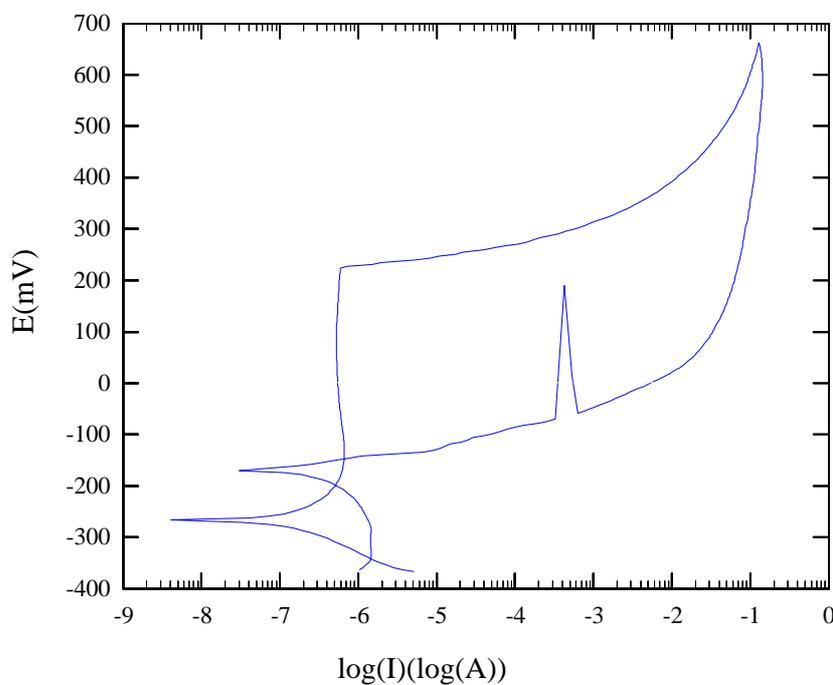


Figura B.2.14: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 14

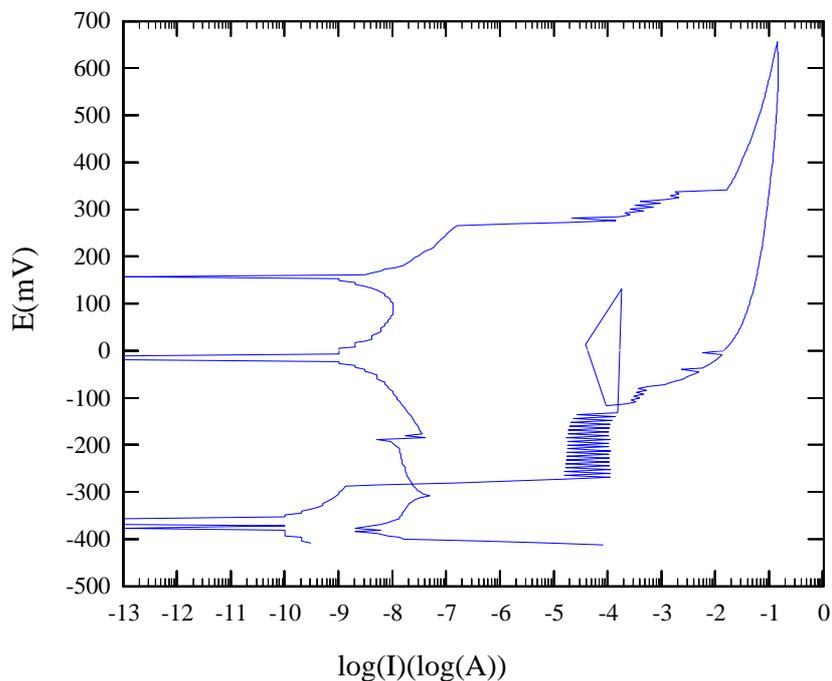


Figura B.2.15: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 15

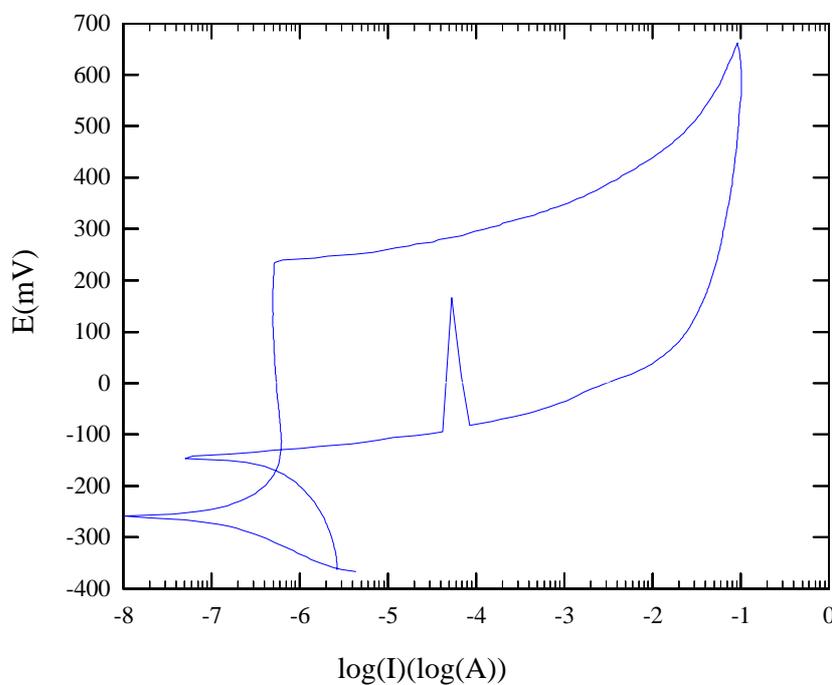


Figura B.2.16: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 16

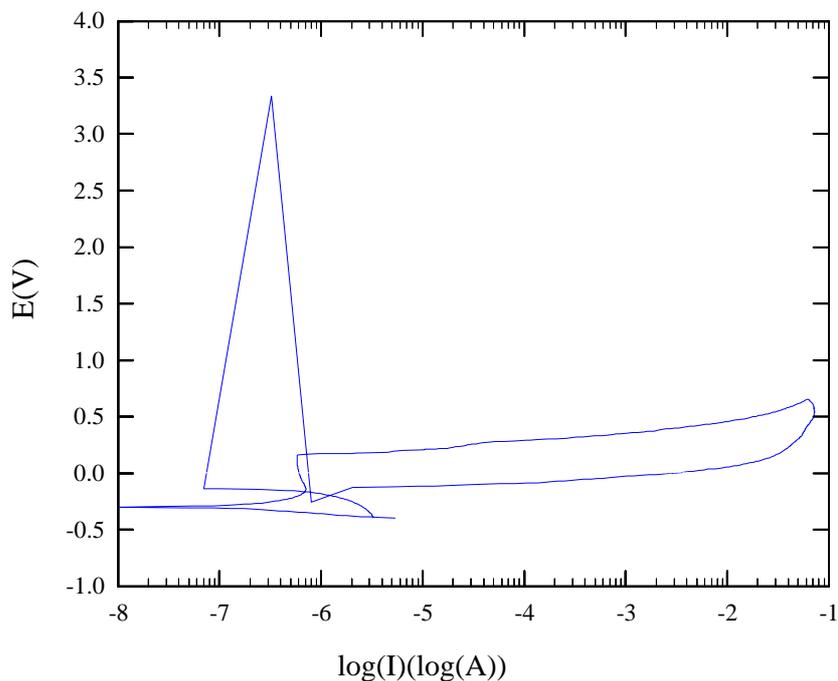


Figura B.2.17: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 17

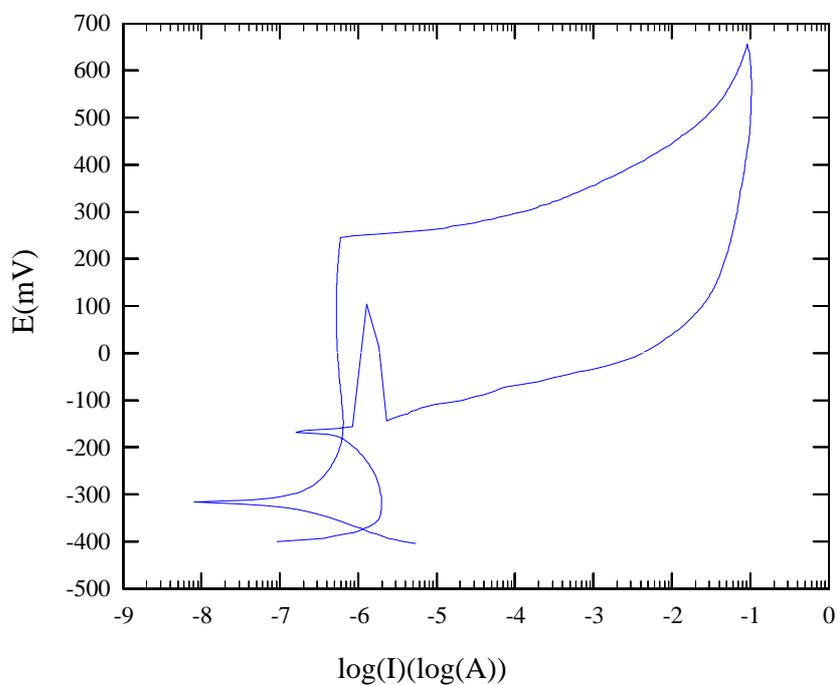


Figura B.2.18: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 18

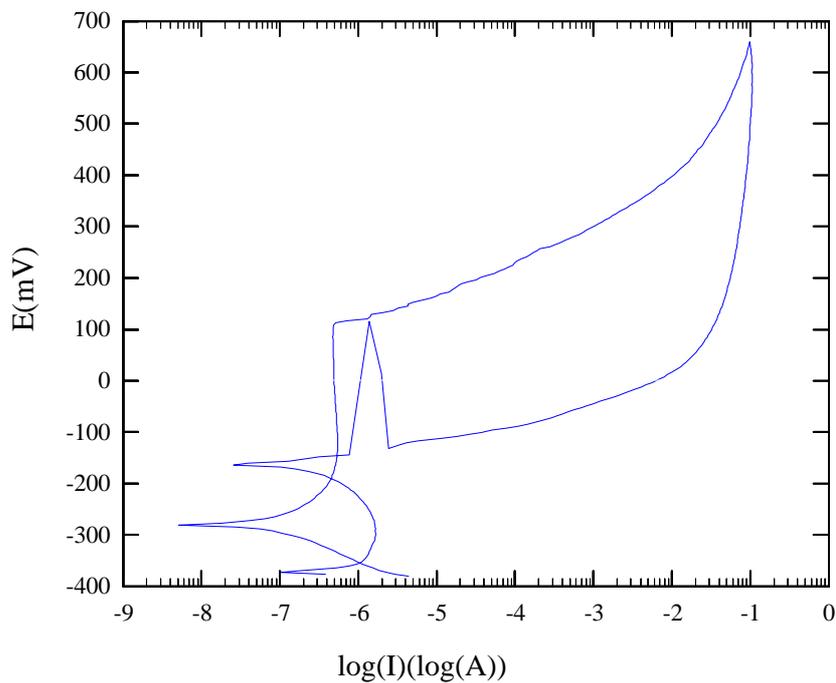


Figura B.2.19: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 19

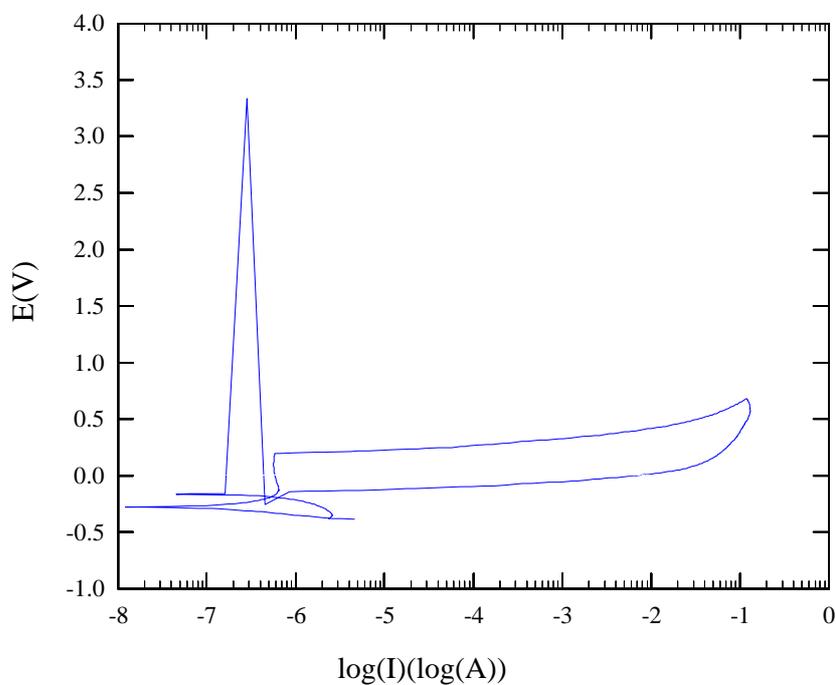


Figura B.2.20: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - substrato - coloração azul, em NaCl 3,5% p/v, à uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 20

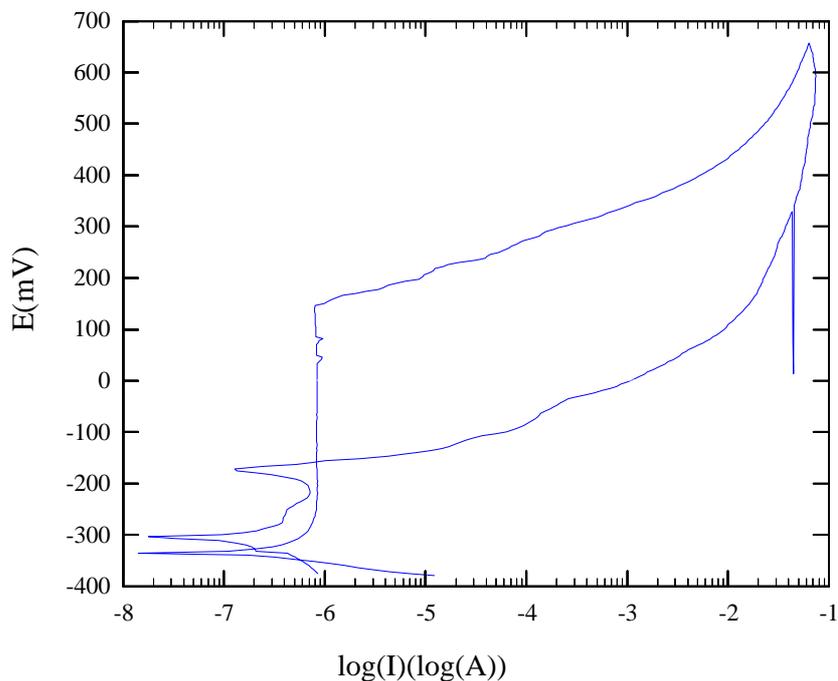


Figura B.3.1: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 01

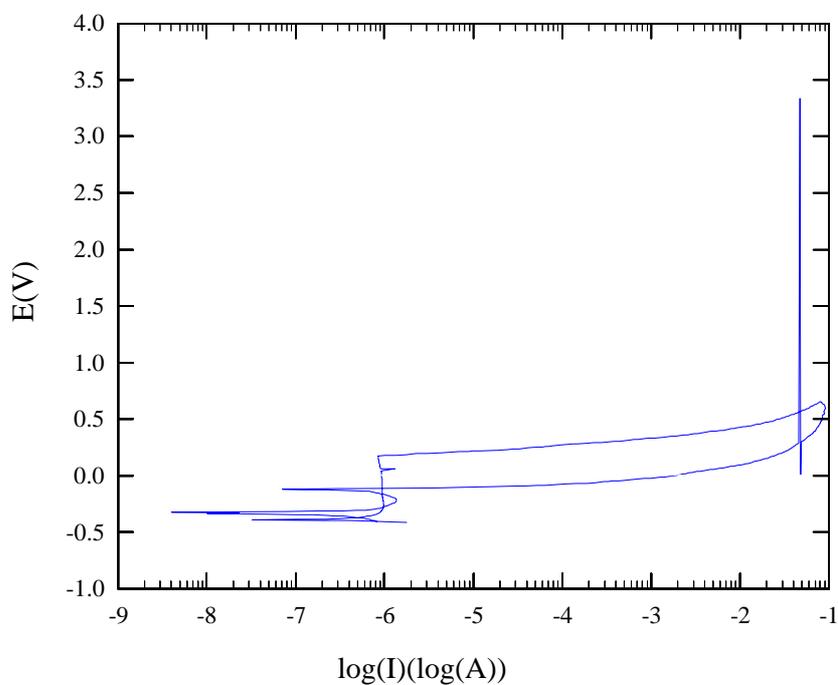


Figura B.3.2: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 02

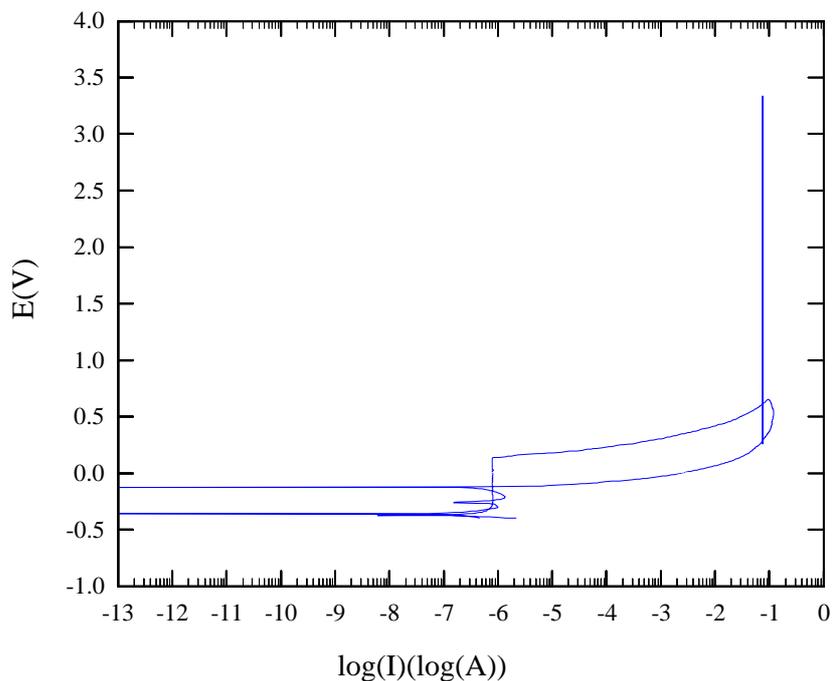


Figura B.3.3: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 03

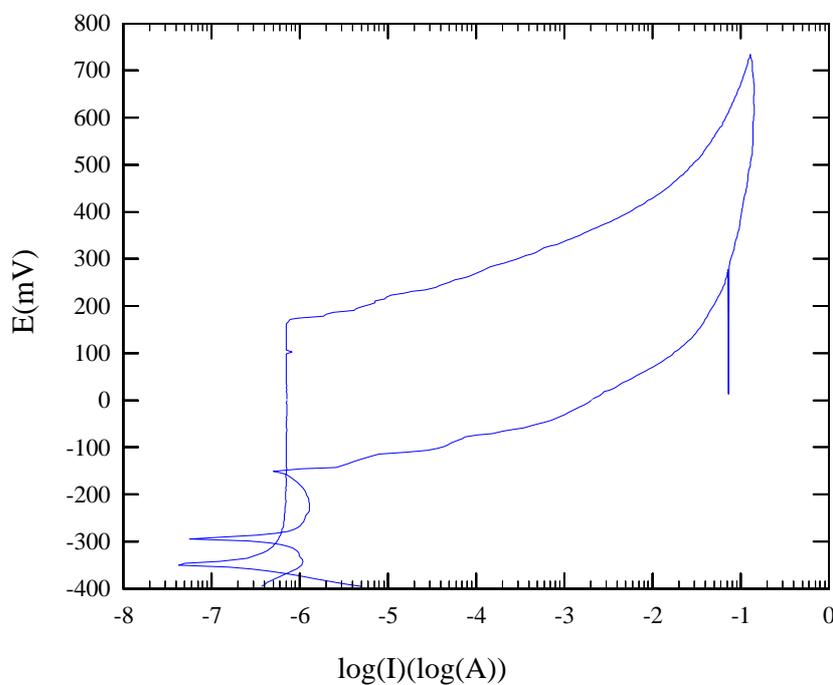


Figura B.3.4: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 04

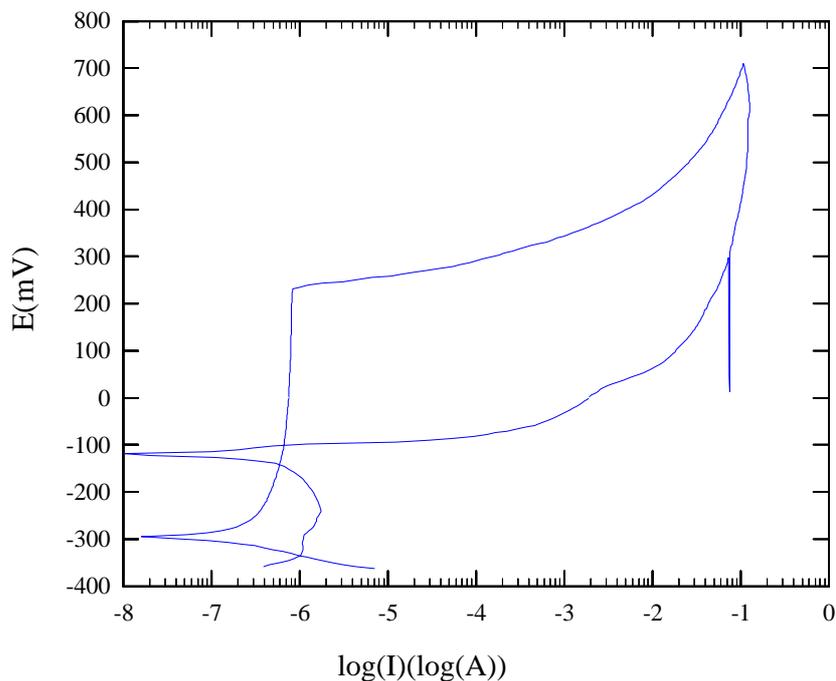


Figura B.3.5: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 05

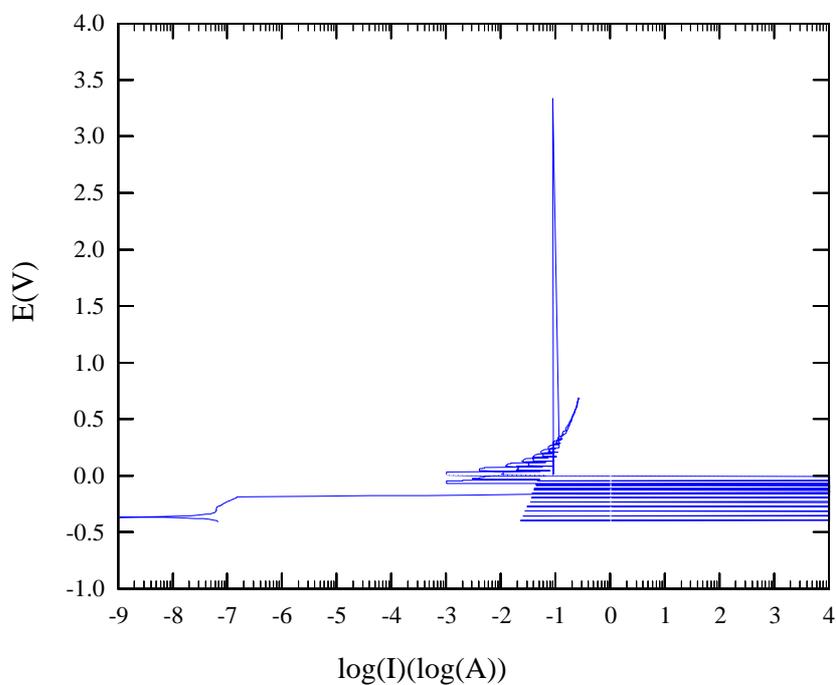


Figura B.3.6: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 06

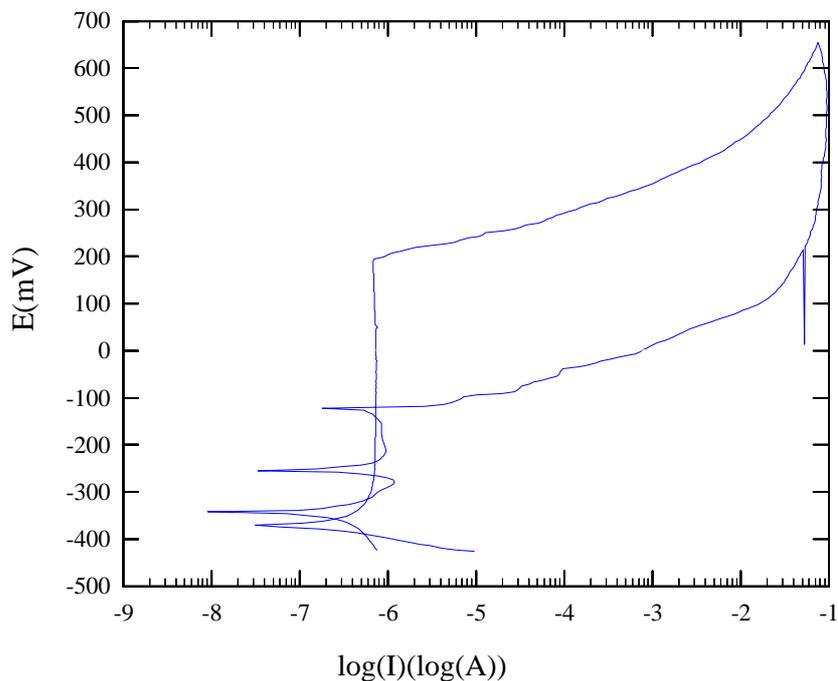


Figura B.3.7: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 07

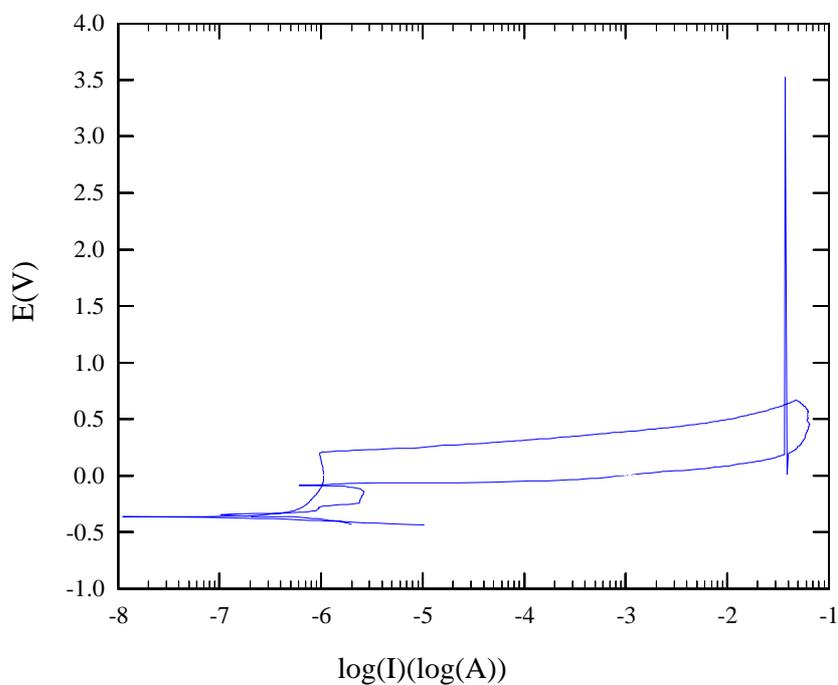


Figura B.3.8: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 08

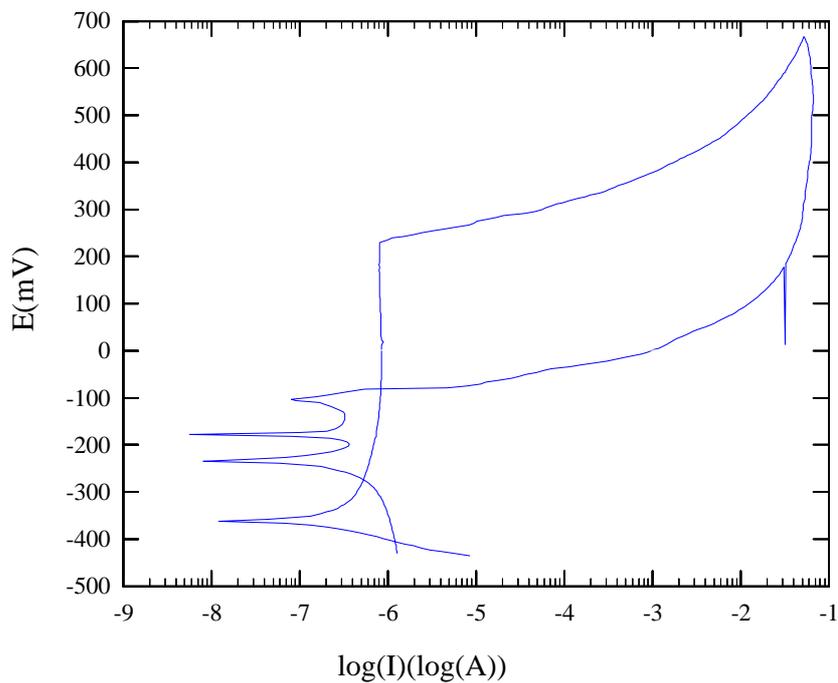


Figura B.3.9: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 09

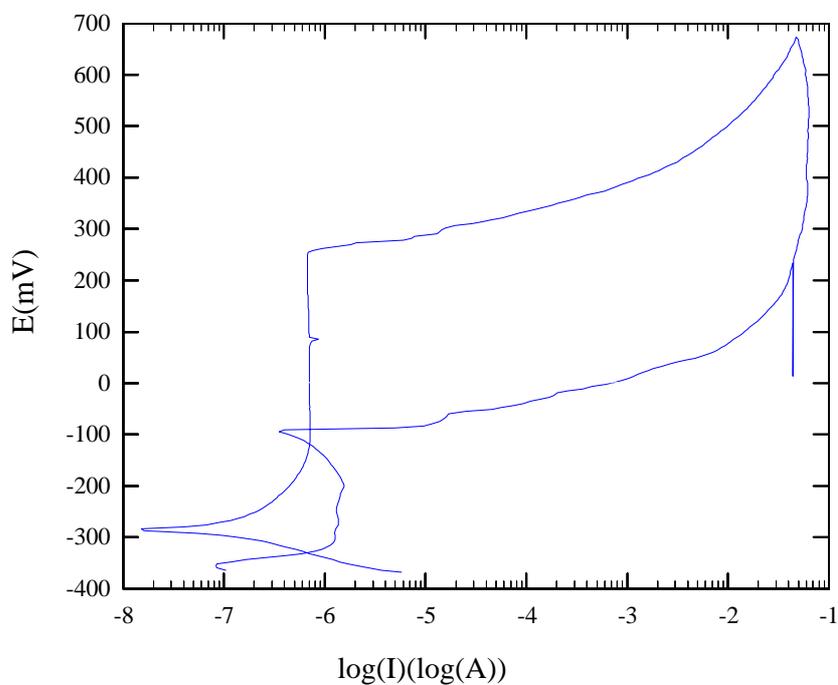


Figura B.3.10: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 10

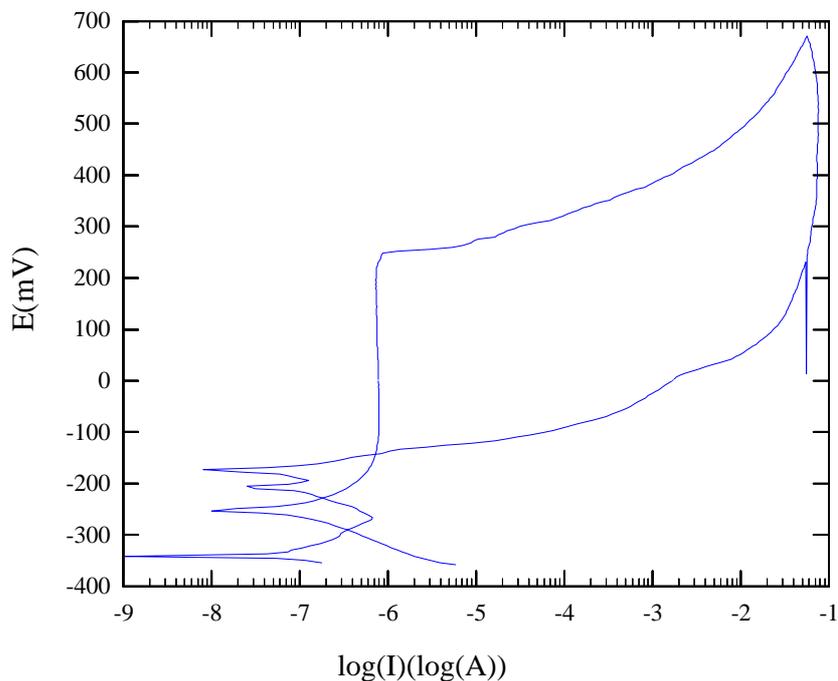


Figura B.3.11: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 11

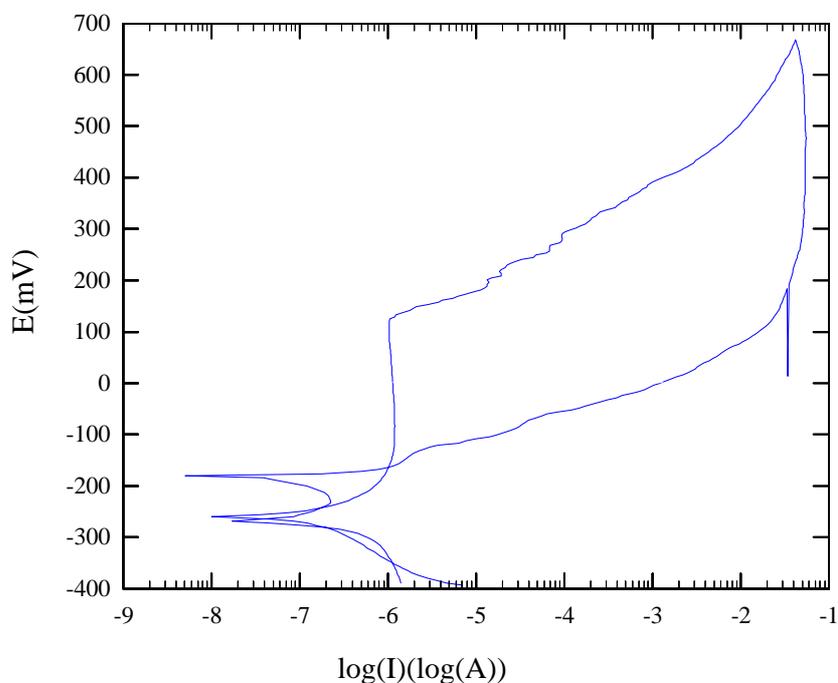


Figura B.3.12: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 12

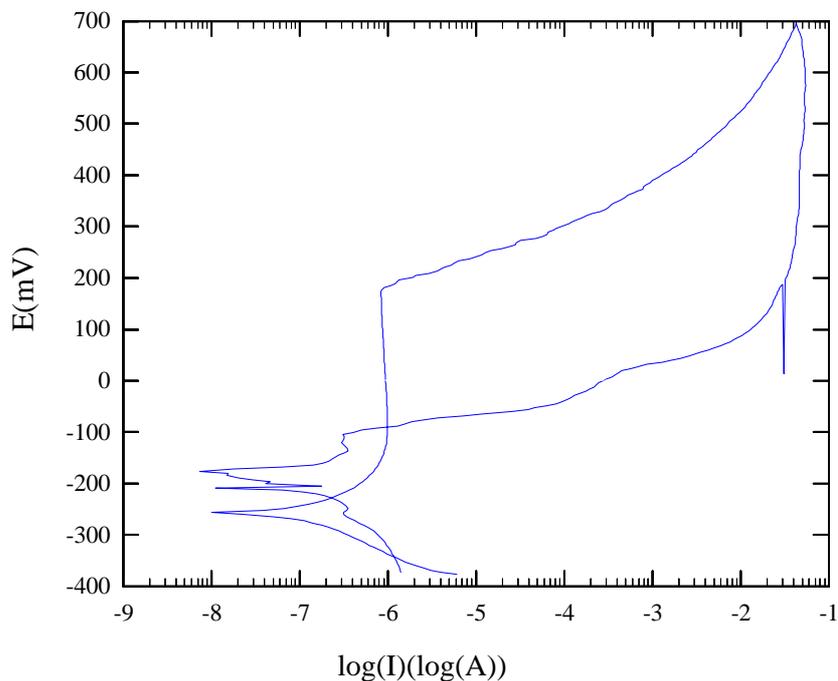


Figura B.3.13: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 13

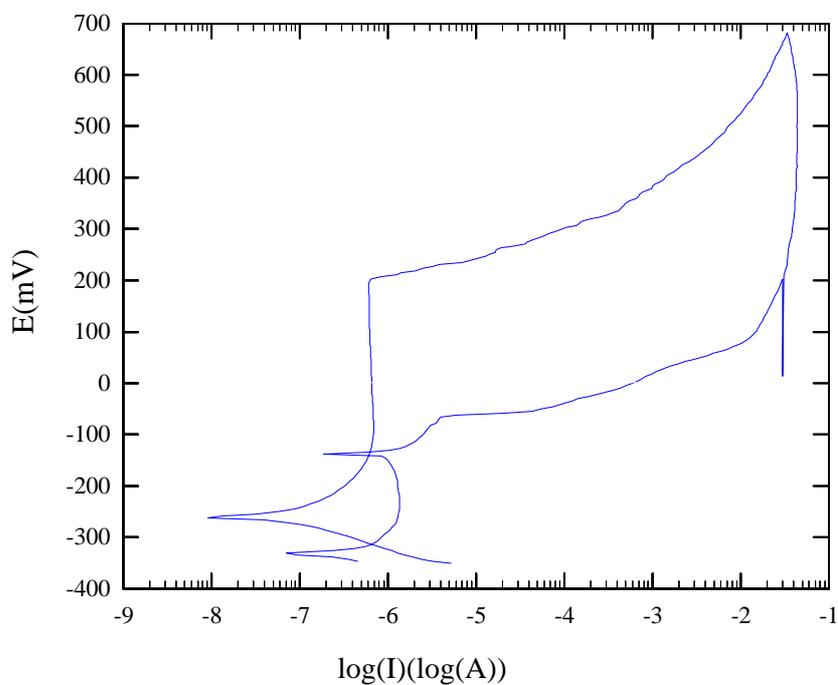


Figura B.3.14: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 14

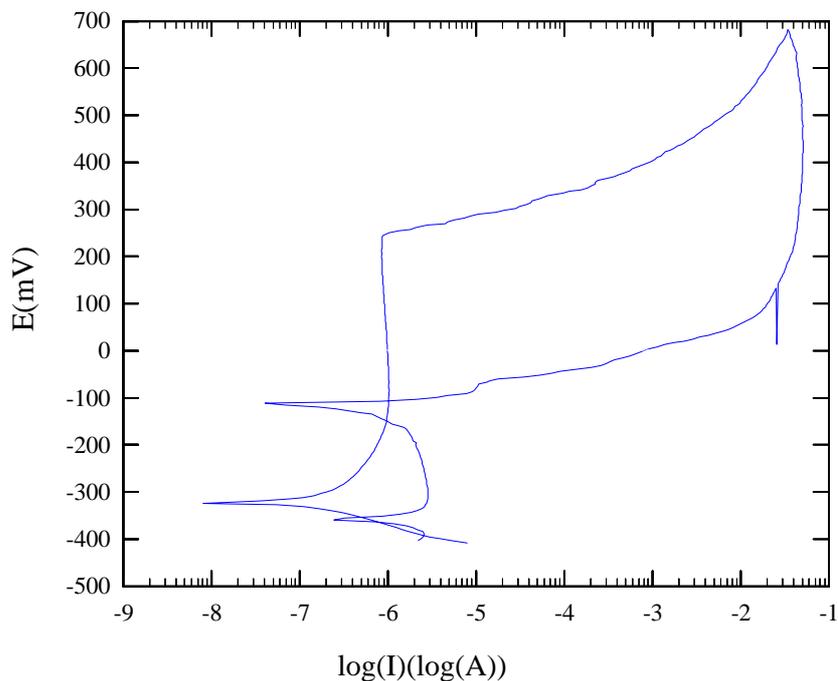


Figura B.3.15: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 15

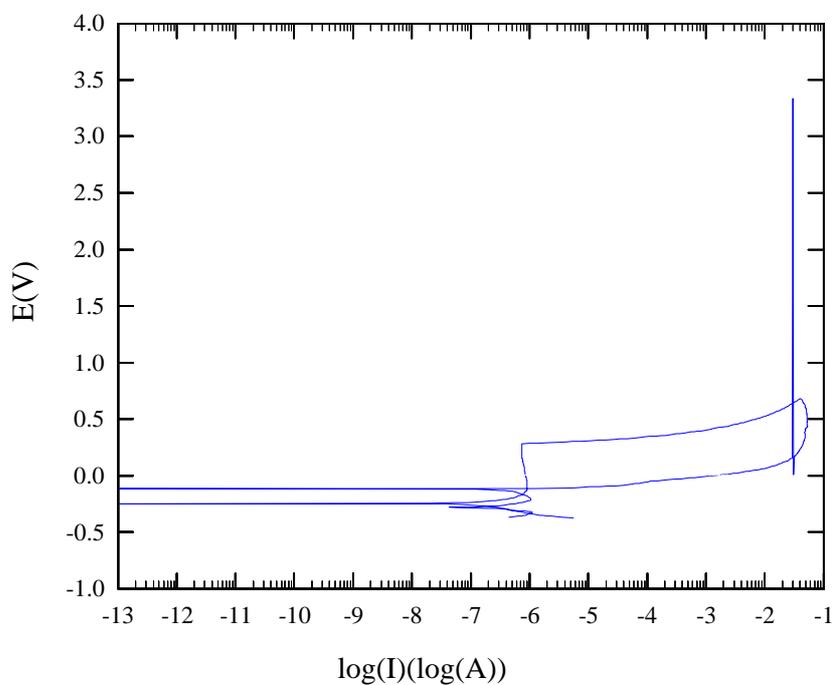


Figura B.3.16: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 16

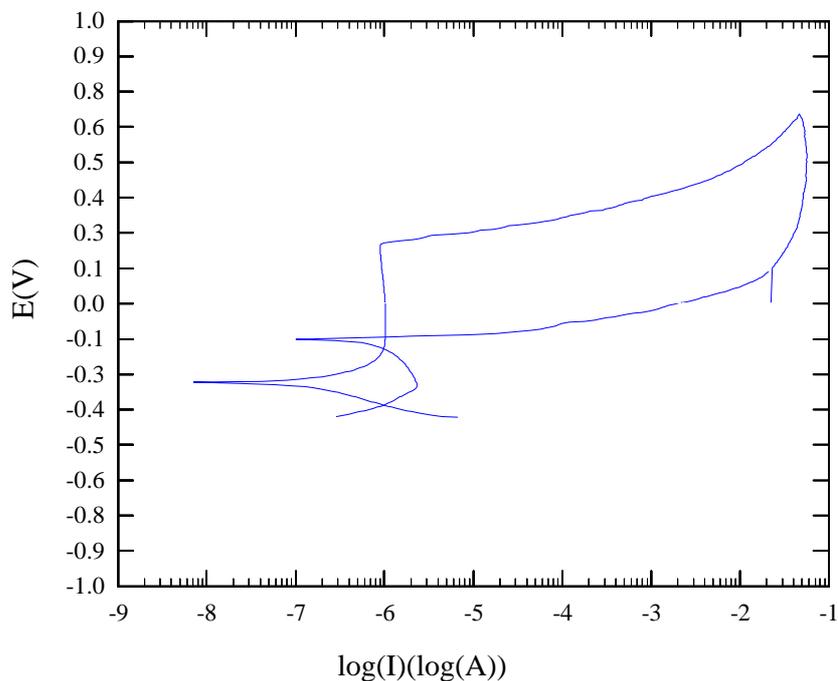


Figura B.3.17: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 17

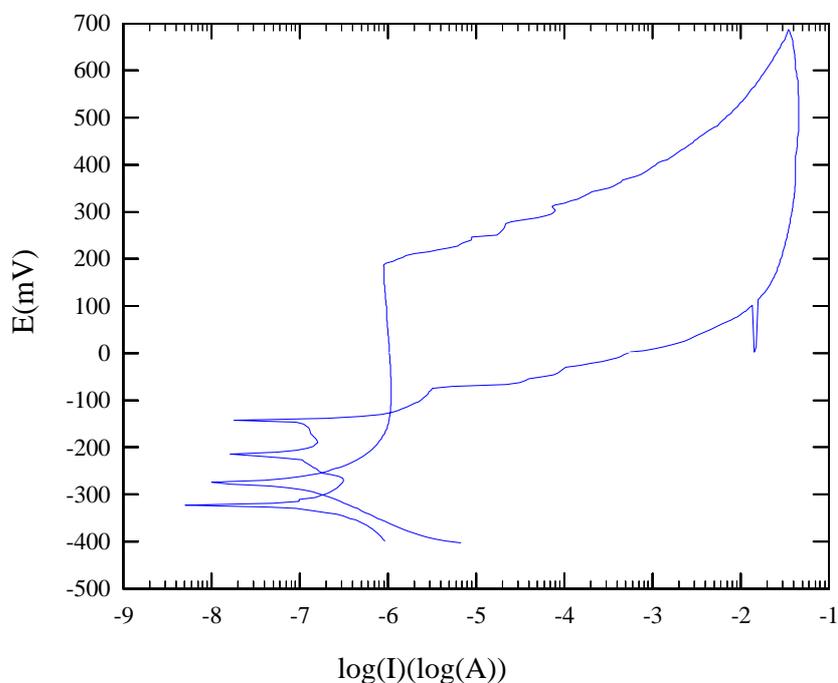


Figura B.3.18: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 18

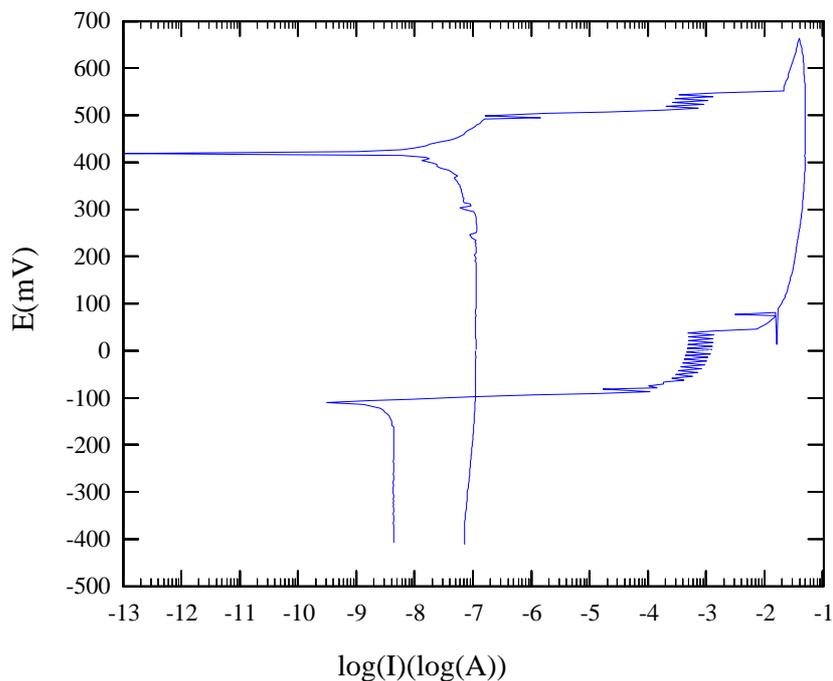


Figura B.3.19: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 19

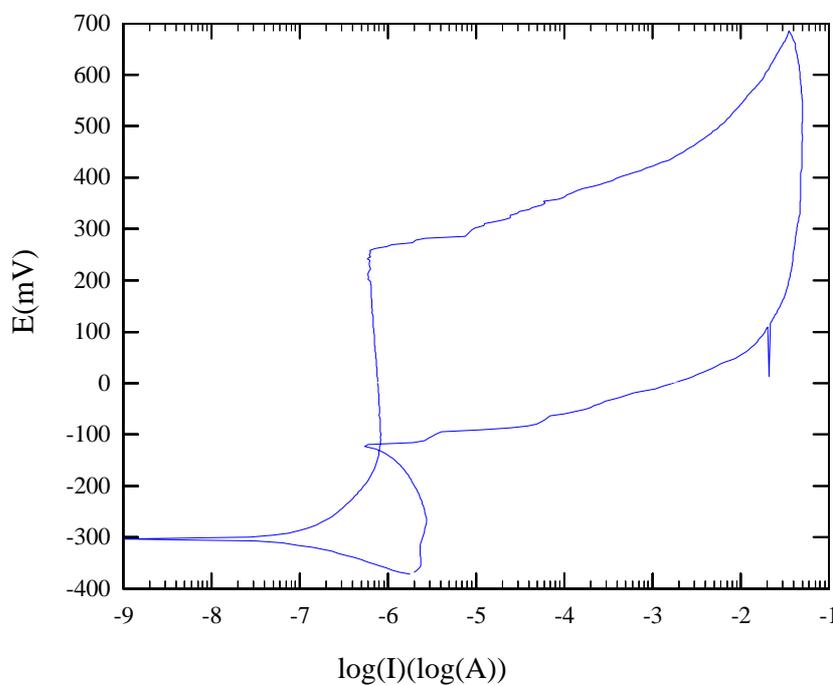


Figura B.3.20: Curva de polarização cíclica: aço inoxidável ABNT 304 - substrato - dourado, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 1 mV/s, meio não aerado - TESTE 20

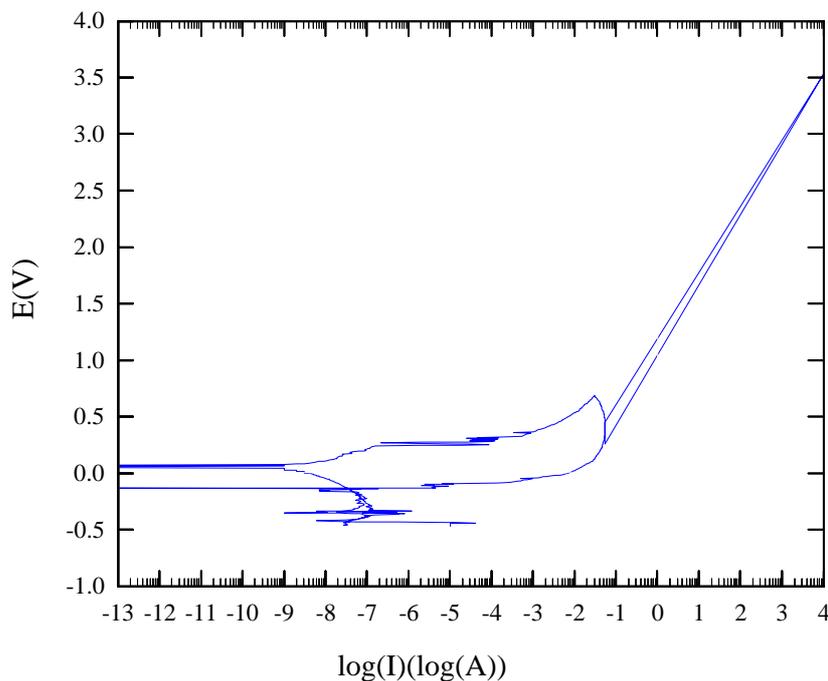


Figura B.4.1: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 01

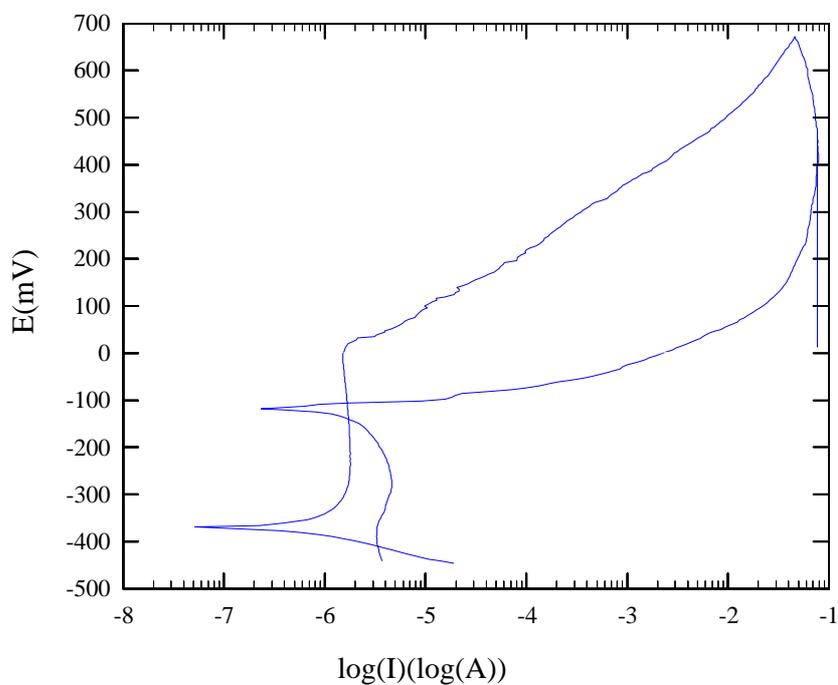


Figura B.4.2: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 02

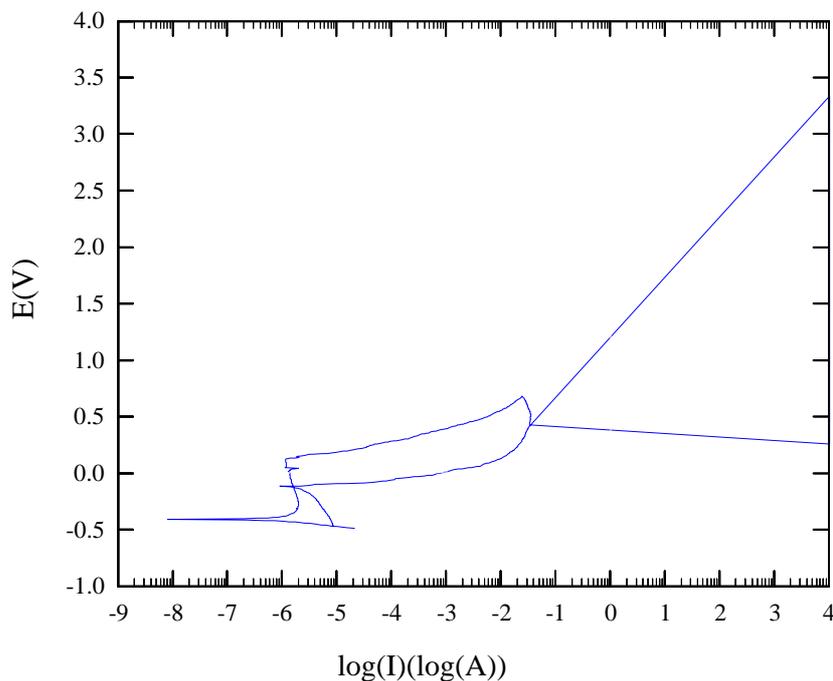


Figura B.4.3: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 03

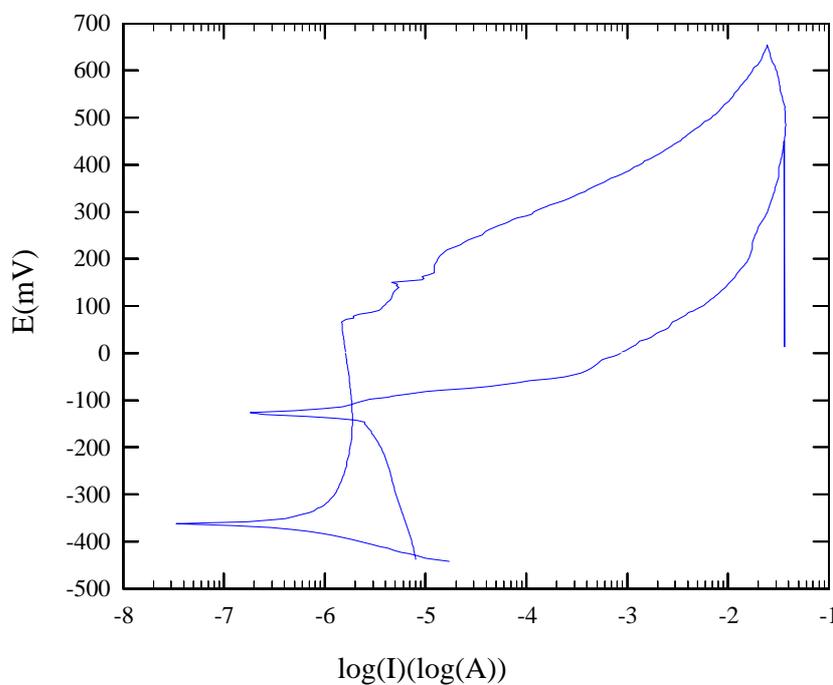


Figura B.4.4: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 04

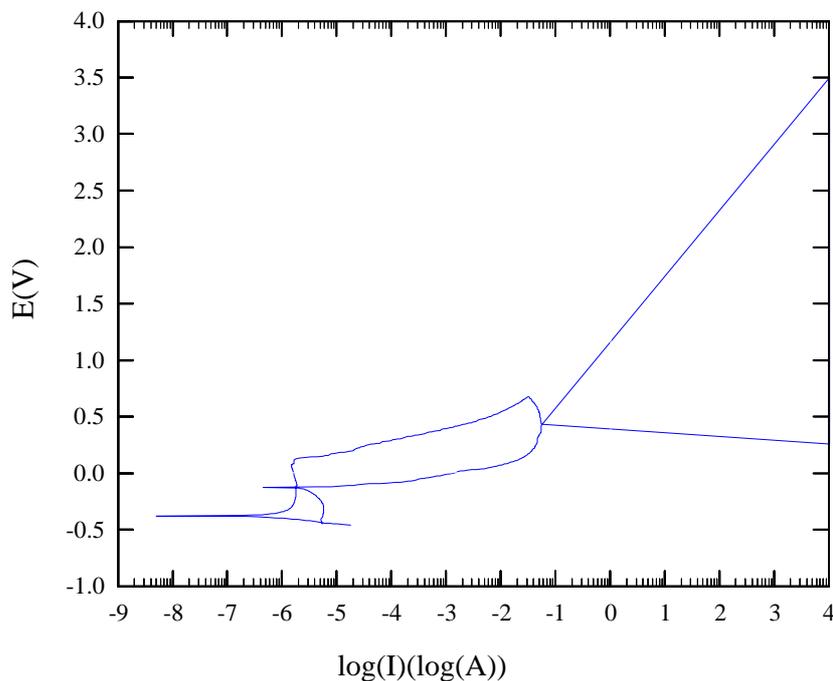


Figura B.4.5: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 05

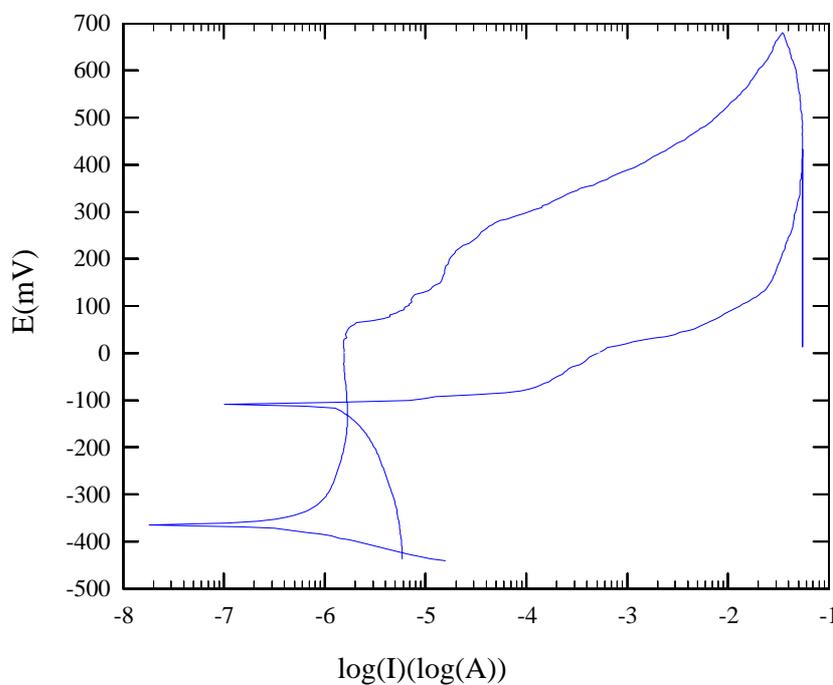


Figura B.4.6: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 06

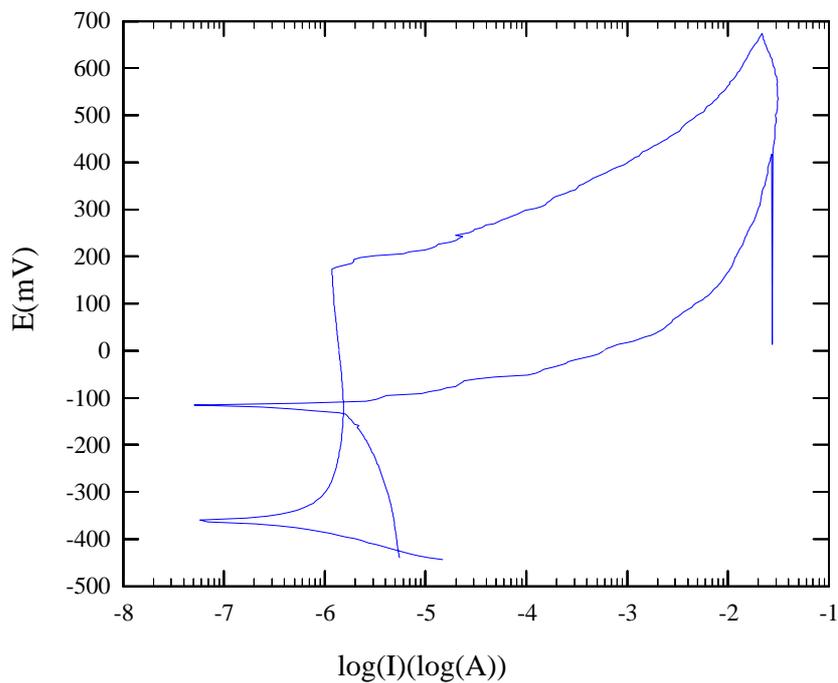


Figura B.4.7: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 07

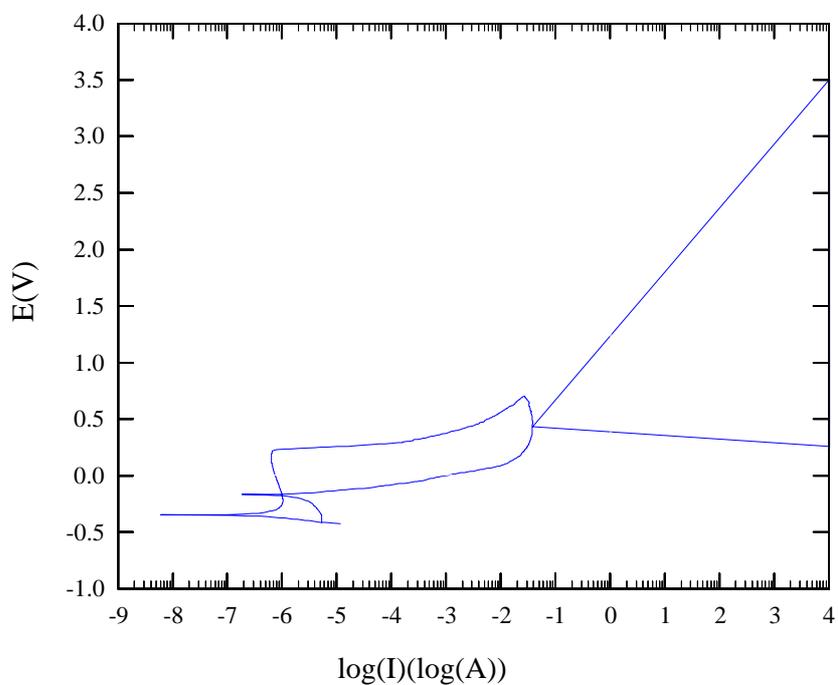


Figura B.4.8: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 08

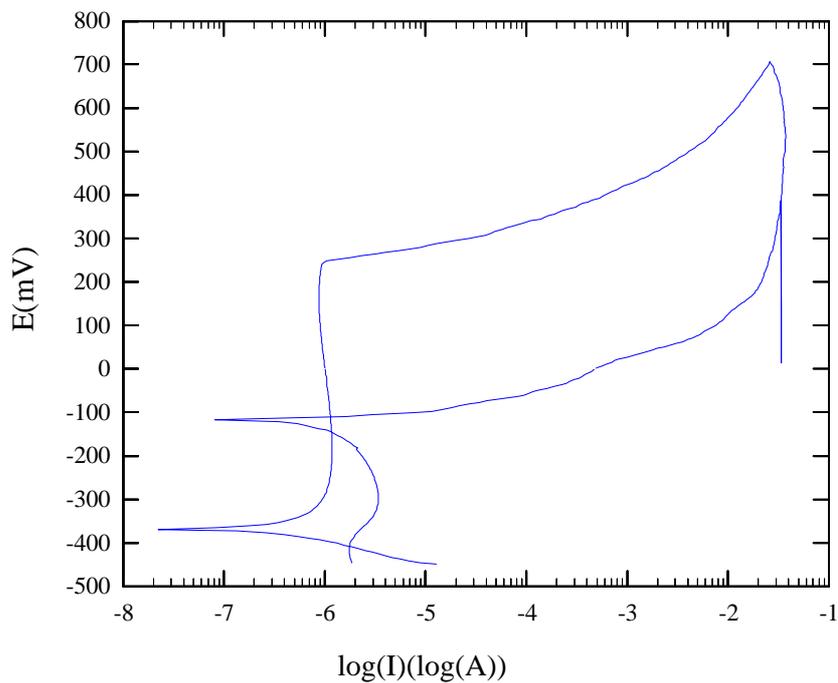


Figura B.4.9: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 09

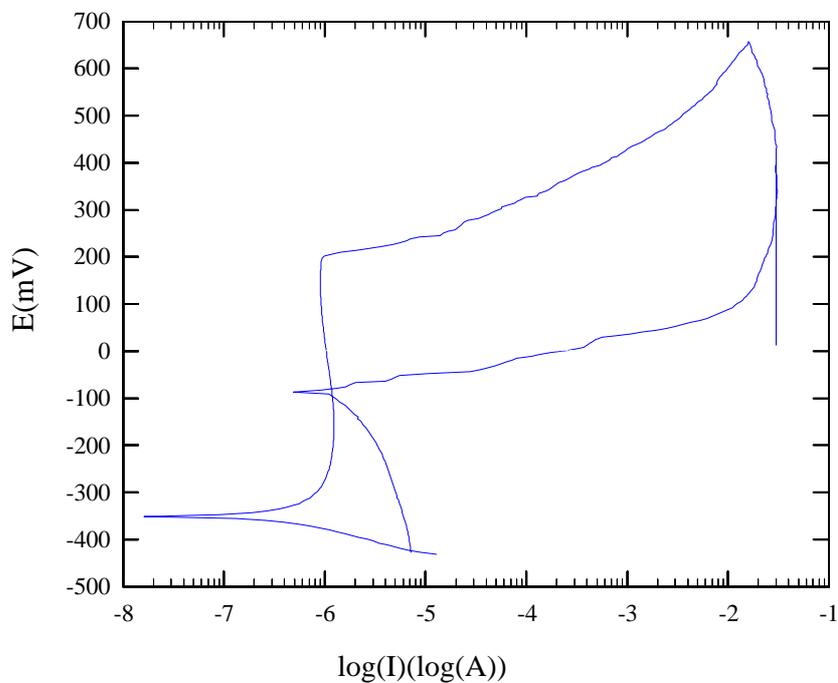


Figura B.4.10: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 10

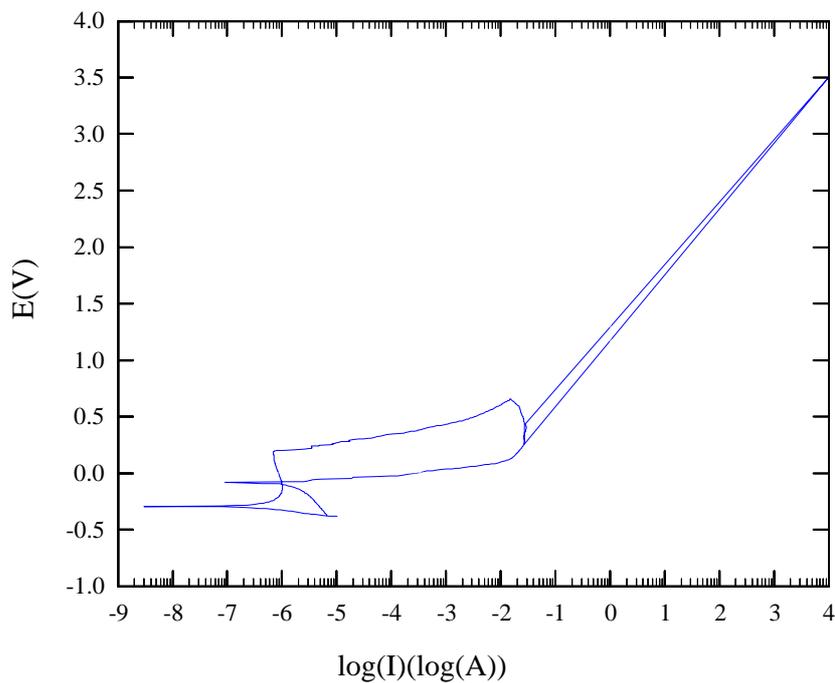


Figura B.4.11: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 11

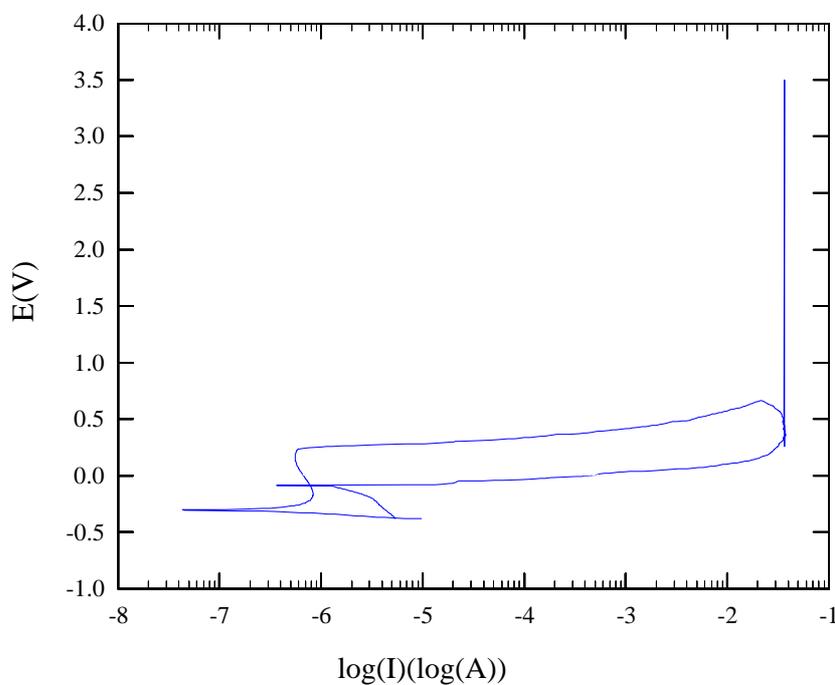


Figura B.4.12: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 12

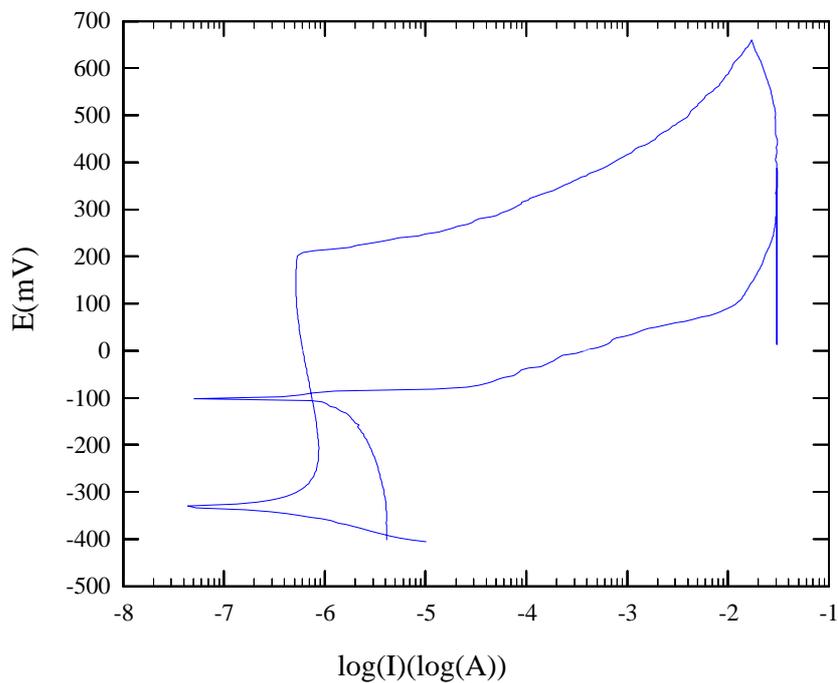


Figura B.4.13: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 13

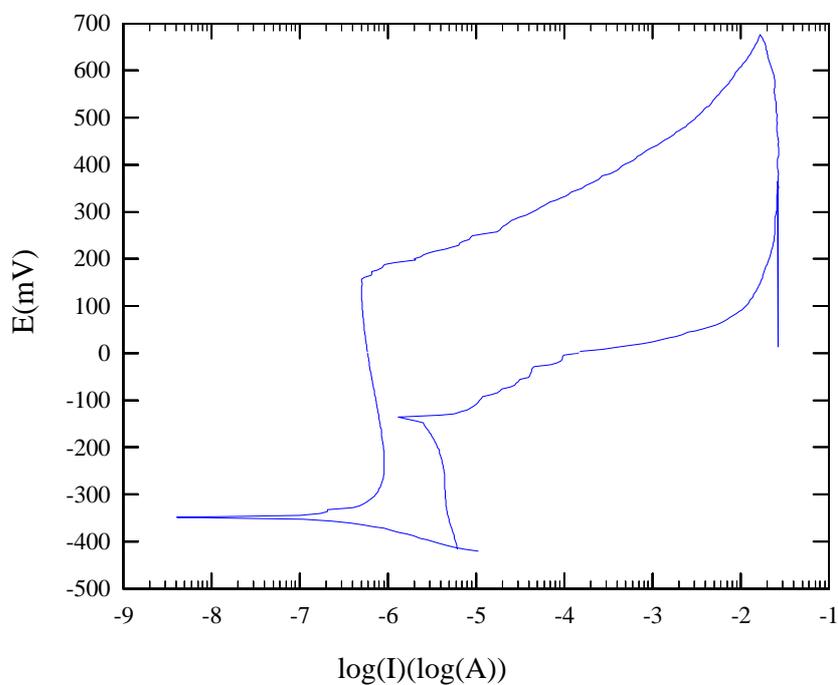


Figura B.4.14: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 14

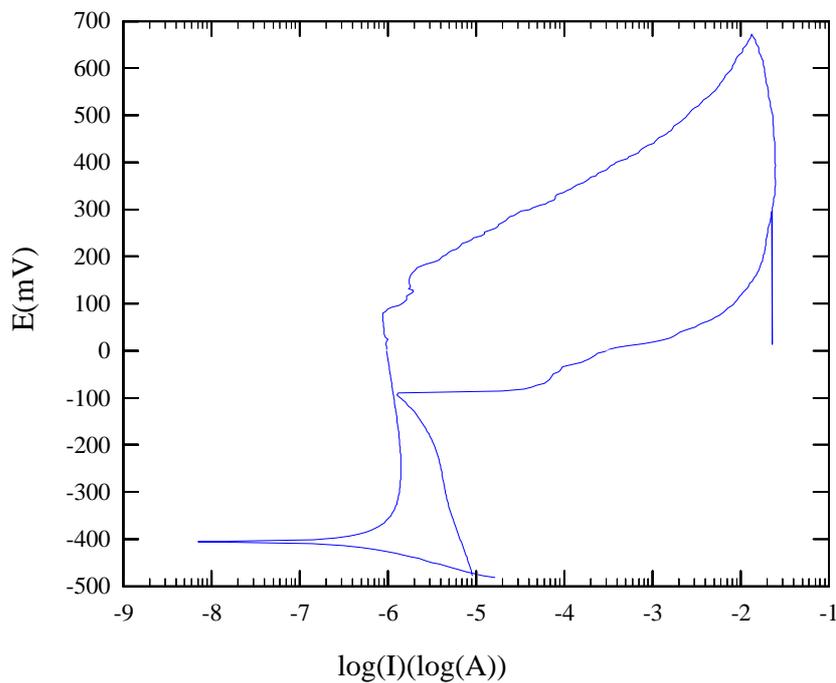


Figura B.4.15: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 15

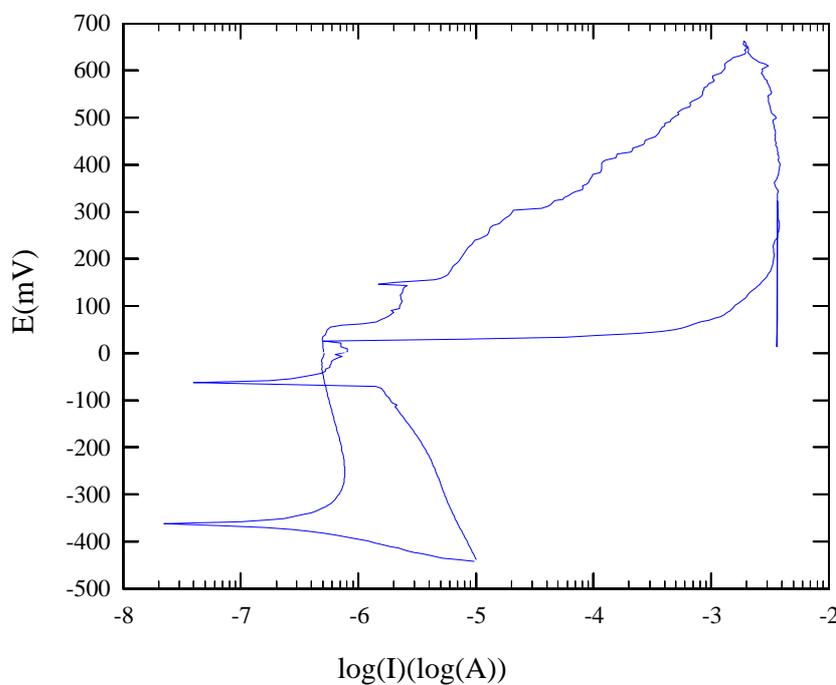


Figura B.4.16: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 16

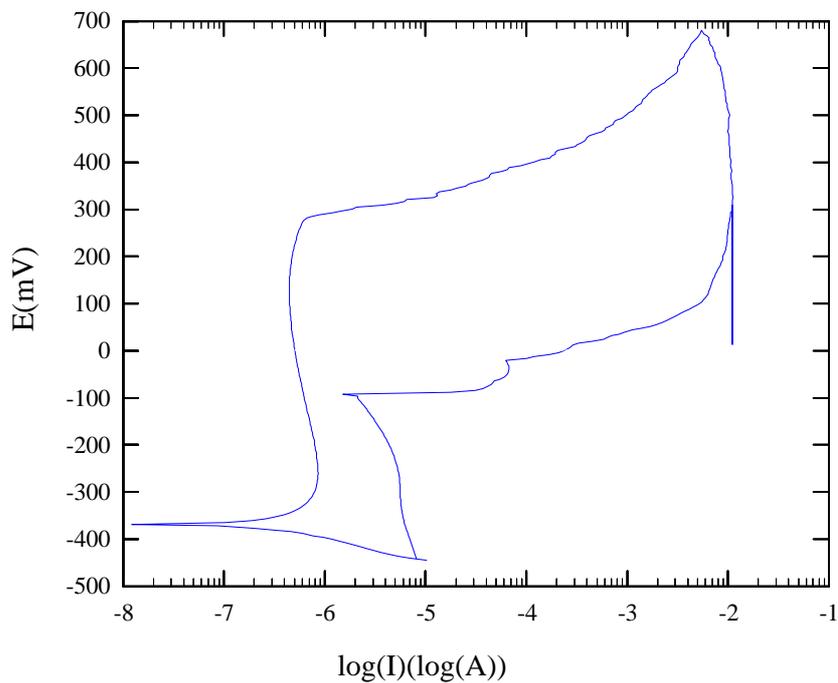


Figura B.4.17: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 17

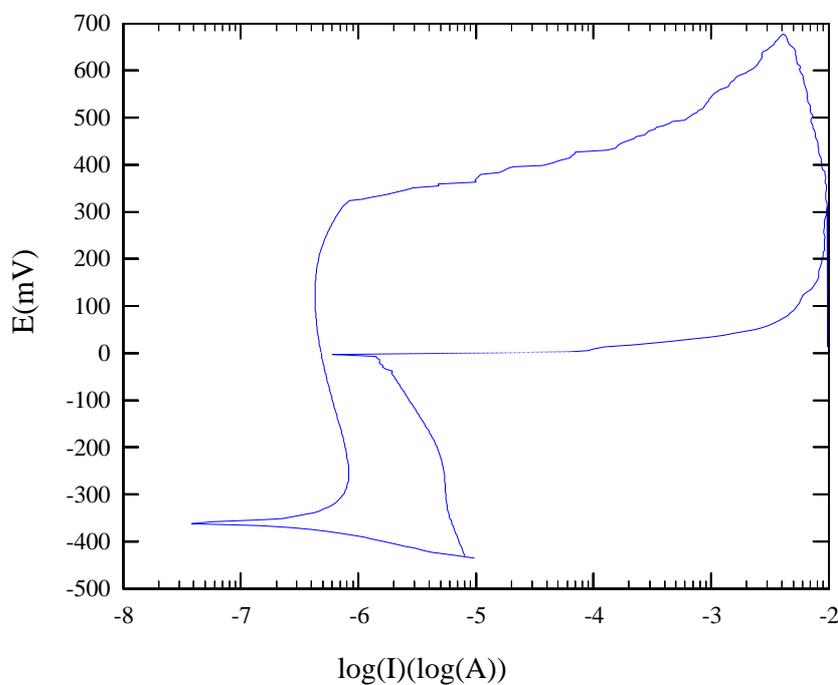


Figura B.4.18: Curva de polarização cíclica para aço inoxidável ABNT 304 - coloração verde, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente - TESTE 18

ANEXO C

ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística é uma ferramenta importante na tomada de decisão e verificação de resultados experimentais.

De um modo geral a idéia que se tem da estatística é de que seja uma coleção de números. A estatística representa um setor da matemática que se preocupa com a coleta, organização, apresentação e análise de dados, tornando-se uma ferramenta indispensável para os campos científicos. Durante o levantamento de dados de laboratório, em pesquisas de corrosão eletroquímica, por exemplo, freqüentemente aparecem resultados que, aparentemente, não representam, de forma aceitável, o que realmente está ocorrendo na instalação e progresso do processo corrosivo⁽²⁸⁾.

A análise estatística foi realizada fazendo-se uso da estatística descritiva básica, teste de normalidade e de rejeição de resultados.

C.1. Estatística descritiva

A pergunta que mais se apresenta para um pesquisador é: “*O que acontecerá se esta experiência for repetida?*”. Certamente será obtido um valor X_2 diferente do valor X que, via de regra, poderá ser diferente do valor fornecido pela primeira experiência. Tal variação ocorre porque alguns fatores que alteram a medida de X não são completamente controlados e, às vezes, até totalmente desconhecidos pelo experimentalista. A estatística descritiva nos fornece ferramentas que nos mostram como superar este tipo de questão e como representar os dados experimentais obtidos.

C.1.1. Média

De acordo com o método dos mínimos quadrados tem-se o seguinte postulado: “O valor mais provável, \bar{x} , de uma grandeza X é obtido a partir de uma série de medidas de x_i , com $i = 1, 2, \dots, N$, escolhendo-se o valor que minimiza a soma dos quadrados dos desvios destas medidas^(29,30). Matematicamente, tem-se:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{C.1})$$

De um modo geral, quanto maior o número de medidas, menor será o desvio com relação ao valor verdadeiro. Entretanto, a magnitude do erro residual que permanece na média não diminui na razão do número de medidas, mas na razão da raiz quadrada do tamanho amostral⁽²⁸⁾.

C.1.2. Desvio padrão

O desvio padrão de uma determinada classe de dados é avaliado conforme o tamanho da amostra. Para amostras relativamente grandes tem-se:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (\text{C.2})$$

Para amostras de tamanhos menores, geralmente inferiores a 10 observações, utiliza-se a seguinte expressão:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{C.3})$$

- Onde se tem:
- σ = desvio padrão populacional;
 - x_i = i -ésimo valor avaliado;
 - \bar{x} = média amostral.
 - n = tamanho amostral

O desvio padrão da média, σ_m , pode ser definido por⁽²⁹⁾:

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{C.4})$$

C.1.3. Coeficiente de variação

O coeficiente de variação (CV) informa sobre a homogeneidade dos resultados obtidos. Um valor de 10 pode ser significativo se a observação típica for 100, porém, insignificante se o valor observado for igual a 10000. Deste modo tem-se:

$$CV (\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (C.5)$$

Onde se tem s como sendo o desvio padrão amostral. Em termos do erro padrão da média, o coeficiente de variação pode ser escrito como:

$$CV (\%) = \frac{s}{\bar{x} \times \sqrt{n}} \times 100 \quad (C.6)$$

C.1.4. Mediana

A mediana (M_d) procura avaliar o centro de um conjunto de valores, ordenados crescentemente, no sentido de ser o valor que divide a distribuição ao meio, deixando 50% dos valores menores de um lado e 50% dos valores maiores de outro lado. Por ser uma medida de tendência central, ao contrário da média, a mediana não sofre influência dos valores extremos das medidas. Isto a torna a medida de localização preferida em situações onde existem valores muito distantes dos demais. Normalmente é usada em lugar da média, em situações onde a distribuição de probabilidade dos dados não é simétrica. Pode ser calculada de acordo com o tamanho da amostra, como se segue.

C.1.4.1. *n* par

Quando o tamanho da amostra é um número par, a mediana é definida como a média aritmética dos valores centrais da distribuição de dados, tomada em ordem crescente de valores, como mostra a equação seguinte:

$$M_d = \frac{\frac{n}{2} + \left[\frac{n}{2} + 1 \right]}{2} \quad (\text{C.7})$$

Por exemplo: seja a seqüência 3, 5, 7, 8; então a mediana será: $(5+7)/2$, igual a 6. Aqui a mediana é diferente da média dos valores. O valor da média para estes dados é 5,75.

C.1.4.2. *n* ímpar

Quando o tamanho da amostra é ímpar a mediana pode ser determinada por:

$$M_d = \frac{n+1}{2} \quad (\text{C.8})$$

Por exemplo: seja a seqüência 1, 2, 3, 4, 5; então a mediana será igual a 3. Note que, neste caso, a mediana é igual à média destes valores, isto é, 3.

C.1.5. Coeficiente de Kurtosis

O coeficiente de Kurtosis, K , mede a assimetria de uma distribuição de probabilidade normal. Se o valor de K é claramente diferente de zero (0), então a distribuição de probabilidade é mais achatada ou mais “pontaguda” que a distribuição de probabilidade normal. O coeficiente de Kurtosis da distribuição de probabilidade normal é zero (0). O valor de K pode ser obtido através da expressão seguinte:

$$K = \frac{[n \times (n+1) \times M_4 - 3 \times (M_2)^2 \times (n-1)]}{[(n-1) \times (n-2) \times (n-3) \times s^4]} \quad (\text{C.9})$$

Onde se tem:

- $M_j = \sum (x_i - \bar{x})^j$

- n = é o número de casos válidos
- σ^4 = raiz quarta do desvio padrão populacional

C.2. Teste de normalidade

O teste de normalidade permite verificar a suposição de que uma amostra de interesse tenha sido extraída de uma distribuição de probabilidade normal e denominado como *gráfico de probabilidade normal*⁽³¹⁾. Considerando-se que foi feito um estudo com uma série de amostras $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, arranjados em ordem crescente, apresentando-se uma probabilidade $P(z \leq z_i) = \Phi(z_i)$ tal que a relação seguinte seja válida:

$$P(z \leq z_i) = \frac{i - 0,5}{n} \quad (C.10)$$

Onde se tem z a variável normal reduzida. Esta relação mostra a probabilidade associada à variável z , tal que a média de z é zero e tenha desvio padrão 1, isto é, $z \approx N(0,1)$, que se lê: *A variável z apresenta distribuição de probabilidade normal com média zero e desvio padrão 1*. Desta forma, determinando-se a probabilidade, para cada valor amostral obtido, pode-se determinar o valor de z correspondente, em tabelas apropriadas. Em seguida, traça-se um gráfico (Z vs. parâmetro estudado: E_{corr} , I_{corr} , R_{corr} , E_{pito} , E_{pro}) e determina-se o valor do coeficiente de correlação linear (r) da reta obtida. Quanto mais próximo de 1 ou de -1 estiver o valor de r , melhor será o ajuste dos dados e pode-se afirmar que as amostras estudadas foram retiradas de uma população que apresente distribuição de probabilidade normal⁽³¹⁾.

Um dos testes mais usados para verificar a normalidade de uma amostra é o teste de Kolmogorov - Smirnov^(32,33). Este teste é uma prova não - paramétrica aplicável a uma ou duas amostras para comprovar que, em:

- **Uma amostra:** é o grau de concordância entre a distribuição acumulada de valores observados de um conjunto com os dados teóricos esperados, também chamado de *teste de aderência*;

- **Duas amostras:** se ambos os conjuntos de dados foram retirados da mesma população ou de populações com a mesma distribuição cumulativa, também é chamado de *teste de independência*.

No presente estudo, o software estatístico utilizado foi o “*NCSS Jr. 6.0 .21 – Versão Demo*”⁽³⁴⁾ de onde obteve-se os valores dos testes de normalidade.

C.3. Teste de rejeição de resultados

É freqüente, em uma série de observações, a ocorrência de um resultado que difira marcadamente dos demais. Ora, um resultado semelhante pode afetar consideravelmente, o cômputo da média e, então, cabe-nos resolver se o mesmo deve ser ou não ser considerado. Se o resultado discrepante puder ser atribuído a um erro determinado, a rejeição será absolutamente correta. Porém, quando se tem um resultado aparentemente normal, para o qual não se encontra uma causa definida, nada autoriza a priori a rejeição do resultado duvidoso.

Os critérios estatísticos usam o critério da diferença significativa. A justificativa para a rejeição de um resultado discrepante é que uma diferença muito grande entre qualquer resultado e os demais, de uma série de medições, não ocorra com freqüência elevada. Em um trabalho sobre estatística simplificada para um pequeno número de observação, Dixon⁽³⁵⁾ descreve um teste muito simples: o teste de desvio padronizado dos valores extremos, Q_r , como critério de rejeição para séries de medidas com $n \leq 25$.

Chama-se Q_r o valor absoluto da razão existente entre a diferença entre o resultado duvidoso e seu vizinho mais próximo, para a amplitude total, com $(n-1)$ graus de liberdade. Matematicamente, é definido por:

$$Q_r = \text{abs} \left(\frac{X_1 - (X_{n-1} \text{ ou } X_{n+1})}{X_n - X_1} \right) \quad (\text{C.11})$$

A tabela C.1 apresenta alguns valores de Q_r em função do tamanho da amostra e da distribuição de probabilidade de aceitação do resultado experimental.

TABELA C.1 – Coeficiente de rejeição, Q_r , em função do tamanho da amostra e da probabilidade de aceitação dos resultados

Número Amostra	Probabilidade de aceitação dos resultados (%)						
	40	60	80	90	96	98	99
15	0,353	0,402	0,472	0,525	0,579	0,616	0,647
16	0,338	0,386	0,454	0,507	0,559	0,595	0,624
17	0,325	0,373	0,438	0,490	0,542	0,577	0,605
18	0,314	0,361	0,424	0,475	0,527	0,561	0,589
19	0,304	0,350	0,412	0,462	0,514	0,547	0,575
20	0,295	0,340	0,401	0,450	0,502	0,535	0,562

FONTE: Dixon⁽³⁵⁾

Assim, se for encontrado um valor experimental de $Q_r = 0,567$, então, considerando-se 96% de confiança nos resultados experimentais obtidos, analisando-se um tamanho amostral $n = 18$ amostras; verifica-se que o valor de Q_r tabelado é, para esta suposição, igual a **0,527**. Como o valor tabelado é inferior ao valor experimental calculado pode-se afirmar com 96% de certeza que o dado correspondente a $Q_r = 0,567$ deve ser eliminado quando forem realizados os cálculos referentes à análise estatística descritiva. Por outro lado, considerando-se 99% de confiabilidade nos resultados, os valores experimentais correspondentes a $Q_r = 0,567$ devem ser mantidos nos cálculos da estatística descritiva, pois o valor de Q_r tabelado é maior do que o valor experimental.

C.4. Teste t de Student

Quando dispomos de uma amostra pequena ($n < 30$), não temos a garantia de que a distribuição amostral da média se aproxima de uma distribuição normal. Porém, se a variável em estudo tiver uma distribuição razoavelmente simétrica, parecida com uma

normal, a teoria estatística mostra que é possível construir estimativas intervalares para a média populacional, μ , usando-se a distribuição desenvolvida por William S. Gosset, comumente denominada de *distribuição t de Student*^(36,37). Gosset adotou o nome de Student quando desenvolveu, no início deste século⁽³⁷⁾, uma estatística adequada a tamanhos amostrais inferiores a 30. Naquela oportunidade, Gosset trabalhava em uma cervejaria na Irlanda e, como os proprietários desta cervejaria não queriam que seus empregados publicassem qualquer tipo de informação, ele passou a ser conhecido com o pseudônimo de Student. Para a utilização do teste t é necessário admitir que:

- A variável observacional tenha, na população, de onde foi colhida a mostra, distribuição normal;
- Não existe uma única distribuição t , mas, uma família. Para cada n (tamanho amostral) existe uma distribuição específica e, conseqüentemente, uma curva específica;
- À medida que n cresce, t tende a Z (a variável normal reduzida) para tamanhos amostrais superiores a 30.

O valor do número t de Student pode ser calculado através da seguinte equação:

$$t = \frac{\bar{x} - m}{s / \sqrt{n}} \quad (\text{C.12})$$

Identifica-se na equação (C.12):

- μ = média populacional;
- s = desvio padrão amostral;
- n = tamanho amostral;
- \bar{x} = média amostral.

Para se obter o valor de t , basta calcular os graus de liberdade $(n-1)$, fixar o nível de confiança desejado e usar uma tabela de distribuição t de Student adequada, amplamente encontrada na literatura^(29,36-38). Esta estatística é usada para a realização do teste de hipótese em uma amostra independente⁽³⁸⁾.

Suponhamos que se deseje comparar dois tipos de tratamentos superficiais, influência da espessura de um filme de óxido, etc. Seja \bar{x}_1 , a média amostral do tratamento número 1 e, \bar{x}_2 , a média amostral do tratamento 2, obtidas segundo a avaliação de dois espaços amostrais, n_1 e n_2 , respectivamente. Uma estimativa do desvio padrão médio pode ser obtido através da seguinte expressão, onde x e y representam valores experimentais obtidos nos espaços amostrais, n_1 e n_2 , respectivamente:

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x}_1)^2 - \sum (y - \bar{x}_2)^2}{(n_1 + n_2 - 2)}} \quad (C.13)$$

Particularmente, quando se utiliza o critério de Student, a expressão (C.12) pode ser escrita na seguinte forma:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_m} \times \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}} \quad (C.14)$$

Logo, resume-se em um teste de hipótese usual, em que se deseja testar duas populações distintas e verificar se as médias amostrais representam estas e se são igualmente válidas. Matematicamente temos:

$$H_0 \text{ (hipótese nula) : } m_1 = m_2 \quad (C.15)$$

$$H_1 \text{ (hipótese alternativa) : } m_1 \neq m_2$$

Caso o valor de t calculado for maior do que o valor tabelado, rejeita-se a hipótese nula (H_0), de que μ_1 seja igual a μ_2 , ou seja, se uma espessura δ_1 , por exemplo, é igual a δ_2 , em favor de uma hipótese alternativa (H_1)⁽²⁸⁾.

$$|t_{\text{calculado}}| > t_{\text{tabelado}}(n_1 + n_2 - 2; 1 - \frac{\alpha}{2}) \quad (\text{C.16})$$

ANEXO D

PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS EXPERIMENTAIS

TABELA D.1 – Parâmetros eletroquímicos para o substrato

MATERIAL: Aço inoxidável 304 (substrato) $\rho = 7,77 \text{ g,cm}^{-3}$ Eq. Wt.= 25,91 g						
Teste Número	Potencial (mV)				Icorr ($\mu\text{A/cm}^2$)	Rcorr (mpy)
	Ecorr (e_t)	Ecorr(cle)	Epro	Epite		
1	-115	-133,01	-249	400	0,0063	0,0027
2	-15	-96,9	-	353	0,01	0,0043
3	-152	-166,56	-290	360	0,02	0,0086
4	-97	-116,62	-220	390	0,0193	0,0083
5	-206	-178,5	-288	325	0,0389	0,0167
6	-124	-127,76	-222	356	0,0182	0,0078
7	-201	-207,68	-251	305	0,0715	0,0307
8	-189	-188,52	-264	368	0,1027	0,0441
9	-199	-105,89	-220	360	0,0121	0,0052
10	-87	-127,95	-189	380	0,0359	0,0154
11	-149	-110,88	-215	322	0,0196	0,0084
12	-4	-54,1	-234	240	0,0212	0,0091
13	-169	-155,62	-275	320	0,0533	0,0229
14	-190	-163,3	-224	300	0,0603	0,0259
15	-214	-134,95	-236	330	0,0172	0,0074
16	-193	-126,8	-215	430	0,0421	0,0181
17	-170	-138,08	-220	320	0,0389	0,0167
18	-197	-199,43	-300	346	0,1956	0,0840
19	-137	-343	-	-	-	-
20	-135	-147,52	-220	400	0,0536	0,0230

TABELA D.2 – Parâmetros eletroquímicos para o substrato com filme verde

MATERIAL: Aço inoxidável 304 (substrato verde) $\rho = 5,35 \text{ g,cm}^{-3}$ Eq. Wt.= 25,91g						
Teste Número	Potencial (mV)				Icorr ($\mu\text{A/cm}^2$)	Rcorr (mpy)
	Ecorr (e_t)	Ecorr(c/c)	Epro	Epite		
1	-221	-460,71	-150	268	0,0920	0,0574
2	-196	-370,69	-120	20	1,5379	0,9593
3	-237	-413,49	-120	120	1,5212	0,9489
4	-193	-361,72	-128	150	1,1903	0,7425
5	-211	-389,02	-130	130	1,4372	0,8965
6	-191	-366,7	-110	65	0,9305	0,5804
7	-194	-362,05	-116	180	1,0162	0,6339
8	-176	-359,87	-170	225	0,9492	0,5921
9	-200	-375,41	-118	248	0,9853	0,6135
10	-182	-357,07	-88	200	0,9705	0,6054
11	-134	-292,77	-84	190	0,8003	0,4992
12	-135	-310,3	-89	240	0,7528	0,4696
13	-156	-335,85	-102	203	0,8163	0,5092
14	-171	-345,04	-	190	0,6884	0,4294
15	-232	-402,89	-90	80	1,1094	0,6920
16	-193	-364,66	-63	50	0,7472	0,4661
17	-195	-367,73	-	280	0,5603	0,3495
18	-185	-370,14	-	320	0,5649	0,3524
19	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-

TABELA D.3 – Parâmetros eletroquímicos para o substrato com filme ouro

MATERIAL: Aço inoxidável 304 (substrato verde) $\rho = 5,35 \text{ g,cm}^{-3}$ Eq. Wt.= 25,91g						
Teste Número	Potencial (mV)				Icorr ($\mu\text{A/cm}^2$)	Rcorr (mpy)
	Ecorr (e_t)	Ecorr(cle)	Epro	Epite		
1	-130	-334,65	-175	145	0,1801	0,1123
2	-164	-400,77	-120	170	0,5591	0,3486
3	-152	-380,95	-130	130	0,4247	0,2648
4	-149	-351,98	-150	174	0,3496	0,218
5	-113	-294,42	-120	230	0,2019	0,1259
6	-	-370,91	-	-	0,0545	0,034
7	-177	-372,7	-123	196	0,3650	0,2276
8	-186	-365,9	-90	200	0,3268	0,2038
9	-185	-363,74	-104	232	0,2532	0,1579
10	-118	-283,72	-92	260	0,1698	0,1059
11	-108	-252,28	-174	248	0,2561	0,1597
12	-143	-259,11	-181	130	0,2673	0,1667
13	-127	-256,58	-176	170	0,1836	0,1145
14	-101	-259,36	-140	202	0,1286	0,0802
15	-158	-322,41	-112	245	0,2194	0,1368
16	-125	-248,11	-120	278	0,2200	0,1372
17	-154	-279,74	-128	210	0,2412	0,1504
18	-153	-275,38	-144	190	0,1987	0,1239
19	-161	423,28	-110	490	0,0284	0,0177
20	-122	-301,99	-120	260	0,1626	0,1014

TABELA D.4 – Parâmetros eletroquímicos para o substrato com filme azul

MATERIAL: Aço inoxidável 304 (substrato azul) $\rho = 5,35 \text{ g,cm}^{-3}$ Eq. Wt.= 25,91 g						
Teste Número	Potencial (mV)				Icorr ($\mu\text{A/cm}^2$)	Rcorr (mpy)
	Ecorr (e_t)	Ecorr(cle)	Epro	Epite		
1	- 106	-297,02	-170	150	0,1902	0,1186
2	-72	-228,31	-178	154	0,1617	0,1008
3	-130	-282,69	-172	196	0,2906	0,1812
4	-143	-275,68	-145	210	0,4624	0,2883
5	-143	-296,06	-149	100	0,4059	0,2531
6	-87	-250,38	-169	156	0,1371	0,0855
7	-129	-293,83	-142	146	0,2149	0,1340
8	-125	-283,69	-135	214	0,3249	0,2026
9	-141	-290,92	-147	108	0,4752	0,2963
10	-120	-274,44	-138	220	0,5204	0,3245
11	-179	-330,53	-190	180	0,1804	0,1125
12	-219	-358,49	-160	220	0,2078	0,1296
13	-	278,77	-	-	-	0,0032
14	-117	-264,89	-171	225	0,2409	0,1502
15	-	-	-	-	-	-
16	-117	-258,31	-144	235	0,2242	0,1398
17	-148	-299,44	-138	156	0,2306	0,1438
18	-155	-315,28	-168	245	0,2204	0,1374
19	-131	-279,61	-166	110	0,1527	0,0952
20	-137	-278,78	-168	190	0,2066	0,1288

Onde se tem:

E_t = Potencial vs. tempo, c l c = calculado pelo método de Stern-Geary, mpy = milésimo de polegadas por ano, mV = milivolts

D.1. Distribuição de freqüência dos resultados experimentais

A Figura D.1 apresenta os gráficos de distribuição de freqüência para os valores dos potenciais de corrosão obtidos, pela rotina PARCalc, para as amostras ensaiadas.

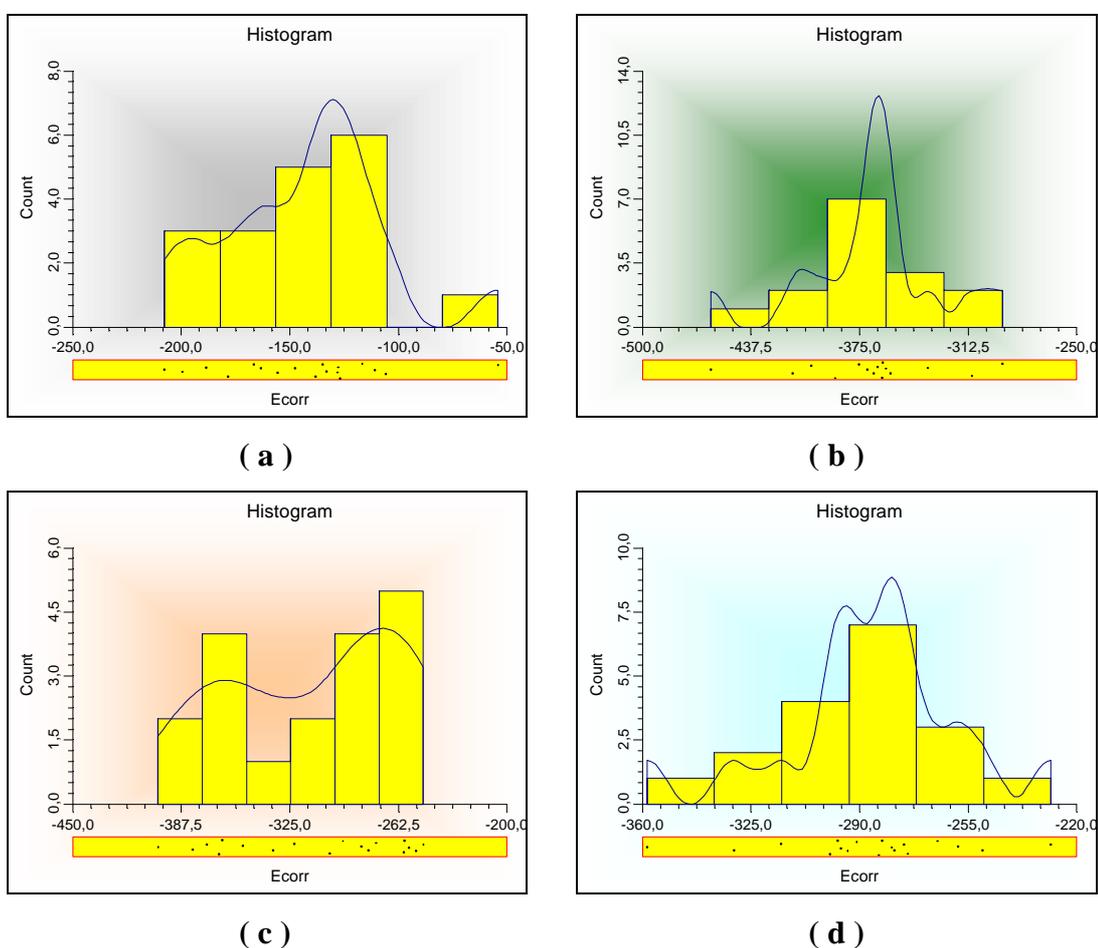


Figura D.1: Distribuição de freqüência para o potencial de corrosão: (a) substrato, (b) substrato com filme verde, (c) substrato com filme dourado, (d) substrato com filme azul, em curvas de polarização cíclica, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

De um modo geral, de acordo com os gráficos apresentados na Figura D.1, observa-se que o potencial de corrosão das amostras ensaiadas apresentam distribuição normal com maior ou menor grau de assimetria.

A Figura D.2 apresenta a distribuição de frequência para a densidade de corrente de corrosão das amostras ensaiadas neste trabalho.

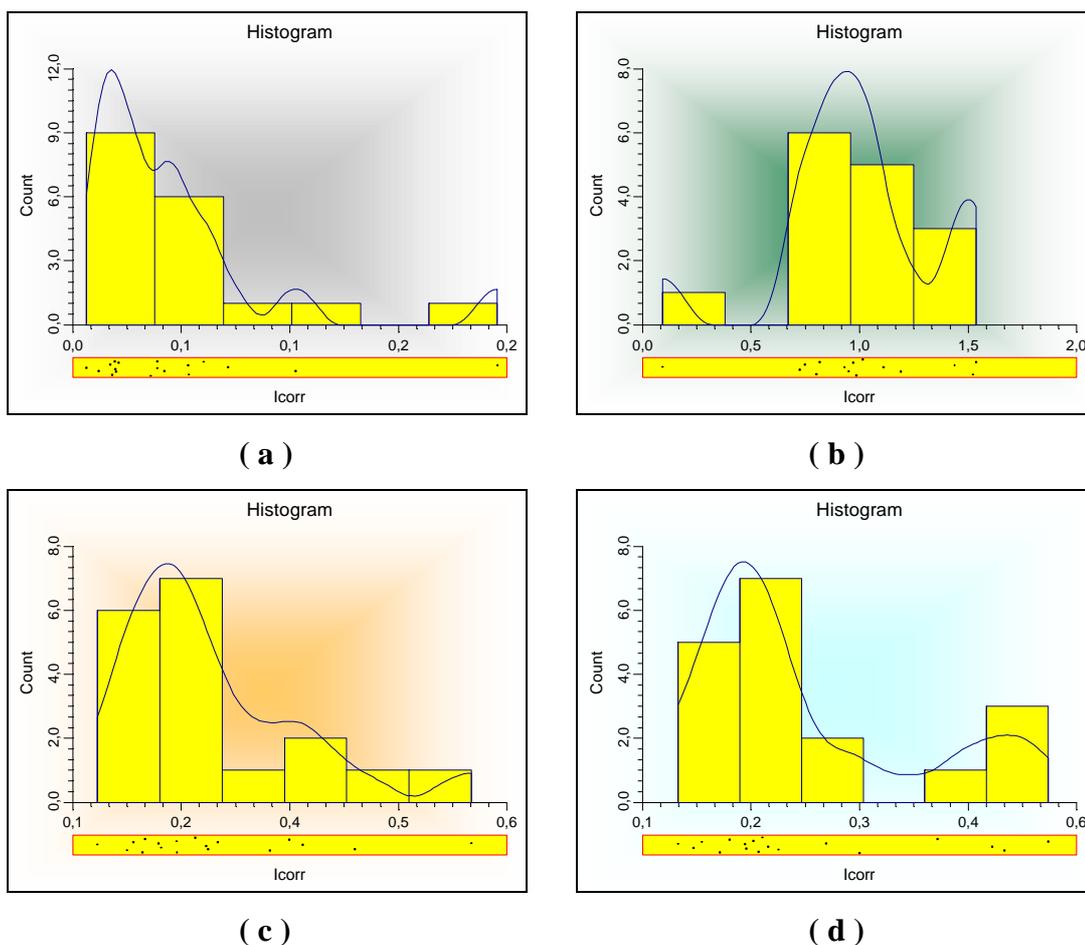


Figura D.2: Distribuição de frequência para a densidade de corrente de corrosão: (a) substrato, (b) substrato com filme verde, (c) substrato com filme dourado, (d) substrato com filme azul, em curvas de polarização cíclica, em NaCl 3,5% p/v, a temperatura ambiente

Observa-se a densidade de corrente de corrosão segue a distribuição normal, com ligeira assimetria para a direita.

A Figura D.3 apresenta a distribuição de frequência para a taxa de corrosão das amostras estudadas neste trabalho.

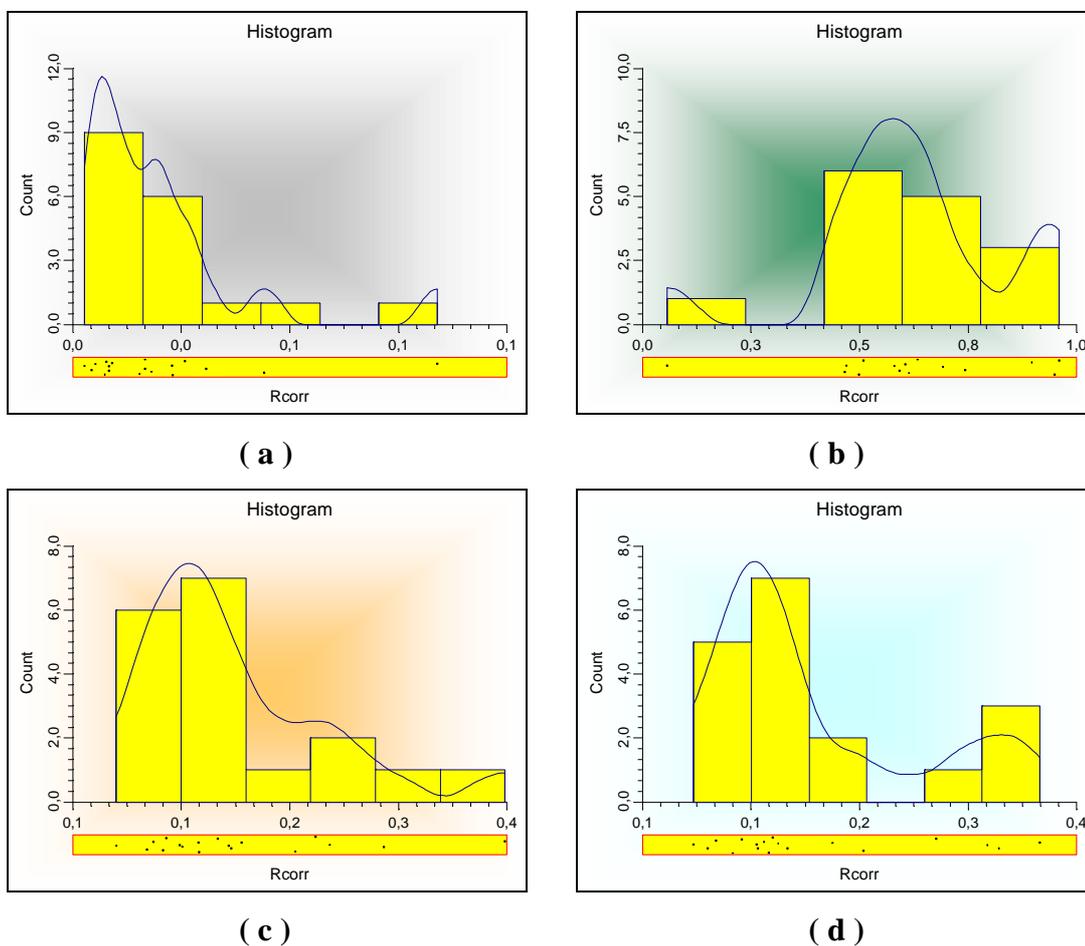


Figura D.3: Distribuição de frequência para a taxa de corrosão: (a) substrato, (b) substrato com filme verde, (c) substrato com filme dourado, (d) substrato com filme azul, em curvas de polarização cíclica, em NaCl 3,5% p/v, a temperatura ambiente

Nota-se que o efeito observado para a densidade de corrente de corrosão, na Figura D.3, se repete para a taxa de corrosão. Isto era de se esperar pois existe uma dependência linear entre a taxa de corrosão e a densidade de corrente de corrosão, que pode ser representada, na forma resumida como: $R_{corr} = k I_{corr}$.

A Figura D.4 apresenta a distribuição de frequência para o potencial de pite das amostras estudadas neste trabalho.

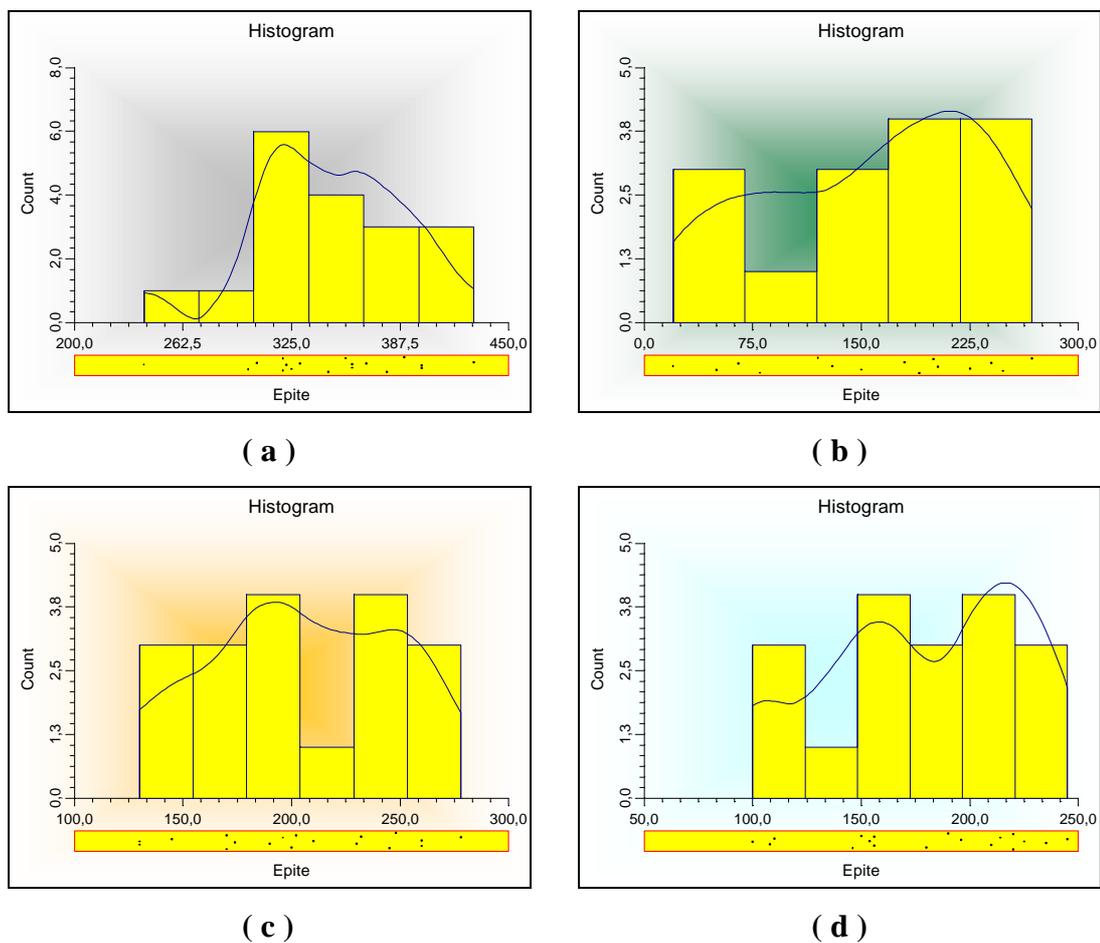


Figura D.4: Distribuição de frequência para o potencial de pite: (a) substrato, (b) substrato com filme verde, (c) substrato com filme dourado, (d) substrato com filme azul, em curvas de polarização cíclica, em NaCl 3,5% p/v, a temperatura ambiente

Observa-se que o potencial de pite apresenta distribuição normal achatada, com cerca de 95% de probabilidade.

A Figura D.5 apresenta a distribuição de frequência para o potencial de proteção de pite das amostras estudadas neste trabalho.

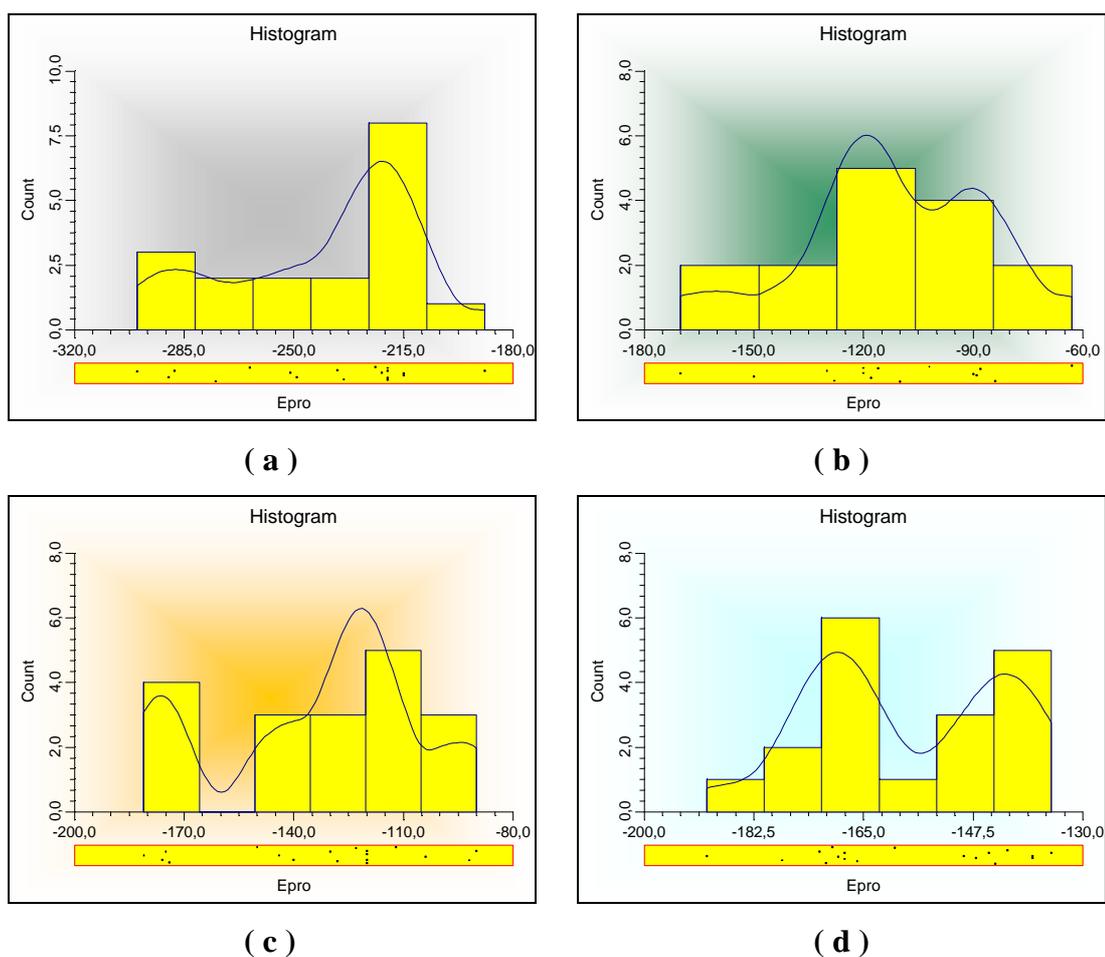


Figura D.5: Distribuição de frequência para o potencial de proteção de pite: (a) substrato, (b) substrato com filme verde, (c) substrato com filme dourado, (d) substrato com filme azul, em curvas de polarização cíclica, em NaCl 3,5% p/v, a temperatura ambiente

A Figura D.5 mostra que o potencial de proteção dos pite apresenta distribuição de frequência normal, com cerca de 95% de confiança.

As Figuras D.1 a D.5 sugerem que os parâmetros eletroquímicos, em sua maioria, não pertencem exclusivamente a uma distribuição de probabilidade normal, mas sim, em uma família de distribuição, como poder ser evidenciado pela linha curva de distribuição de frequência sobreposta ao gráfico de barra, mostrando que há, pelo menos, duas variâncias distintas em cada ramo do gráfico⁽³⁷⁾.

D.2. Teste de normalidade

Além dos gráficos de distribuição de frequência utiliza-se, via de regra, de curvas de normalidade, como ferramenta adicional para efetivamente ter-se uma conclusão definitiva de que os resultados experimentais obtidos são corretos e podem ser utilizados, na sua totalidade, na realização da estatística descritiva.

As Figuras D.6 a D.9, a seguir, apresentam os testes de normalidade para os parâmetros eletroquímicos avaliados, para todas as amostras ensaiadas, e retirados das curvas de polarização cíclica.

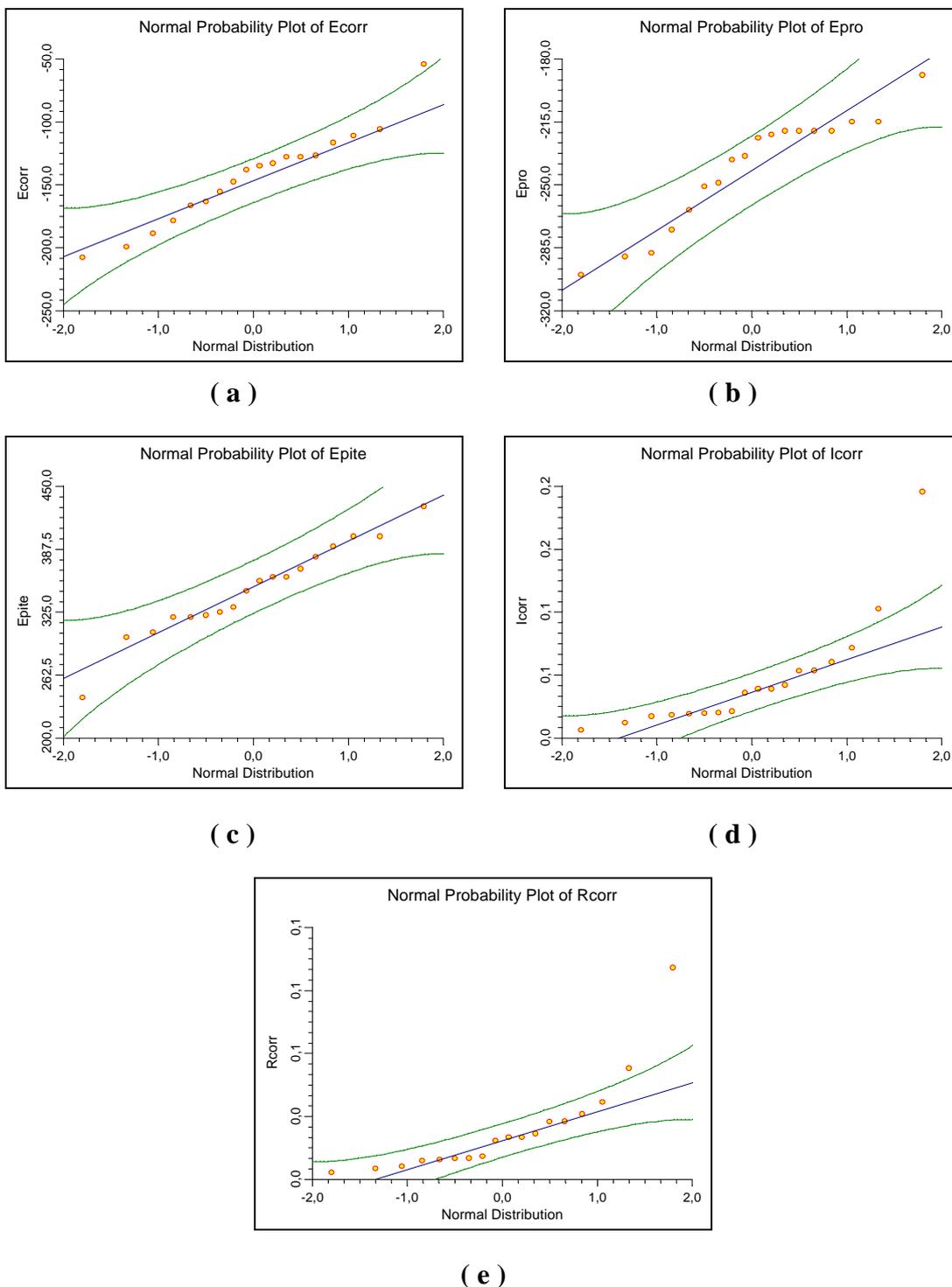


Figura D.6: Teste de normalidade para o aço inox 304 – substrato: (a) Ecorr, (b) Epro, (c) Epite, (d) Icorr e (e) Rcorr, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

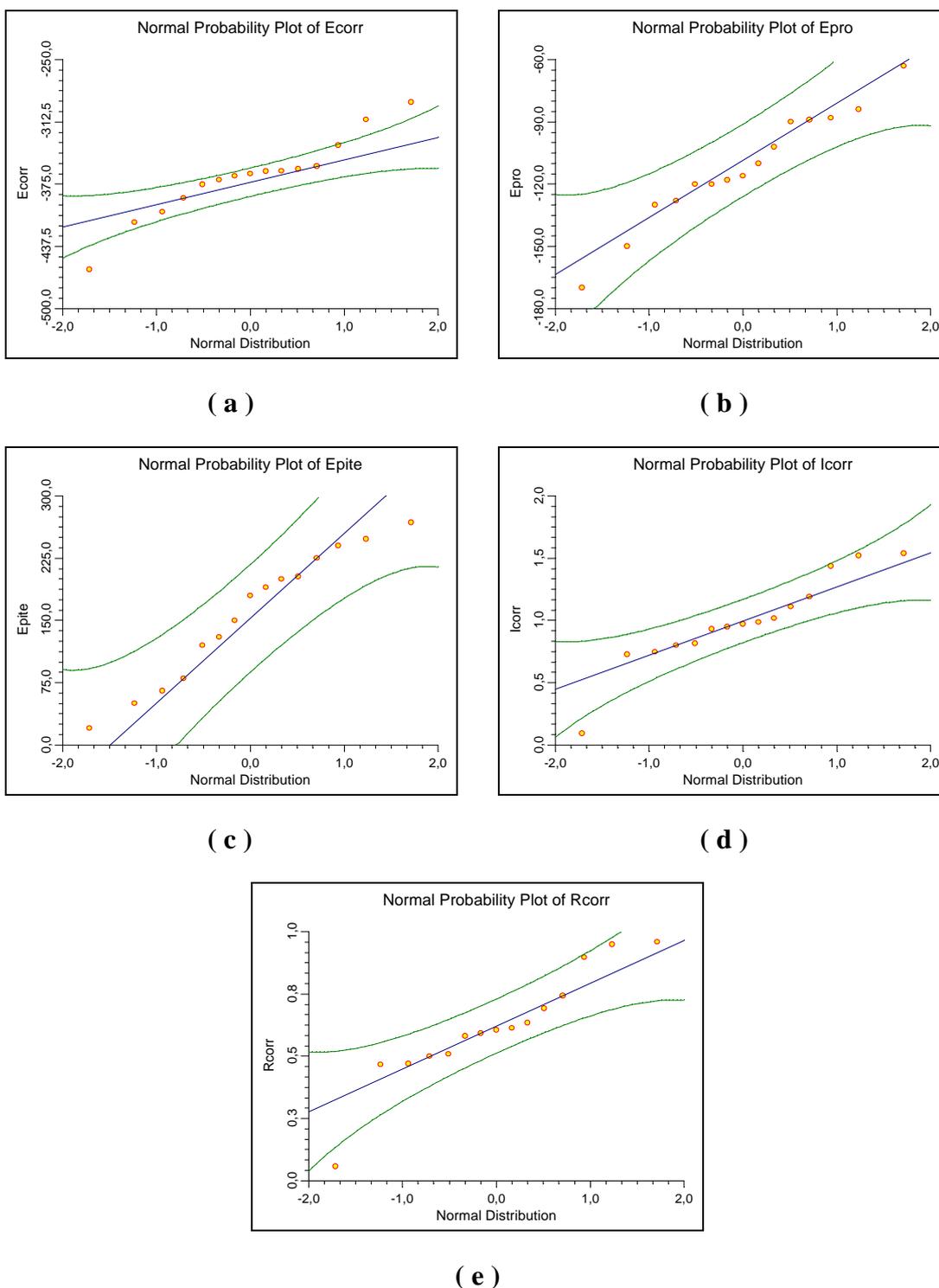


Figura D.7: Teste de normalidade para o aço inox 304 – substrato verde: (a) Ecorr, (b) Epro, (c) Epite, (d) Icorr e (e) Rcorr, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

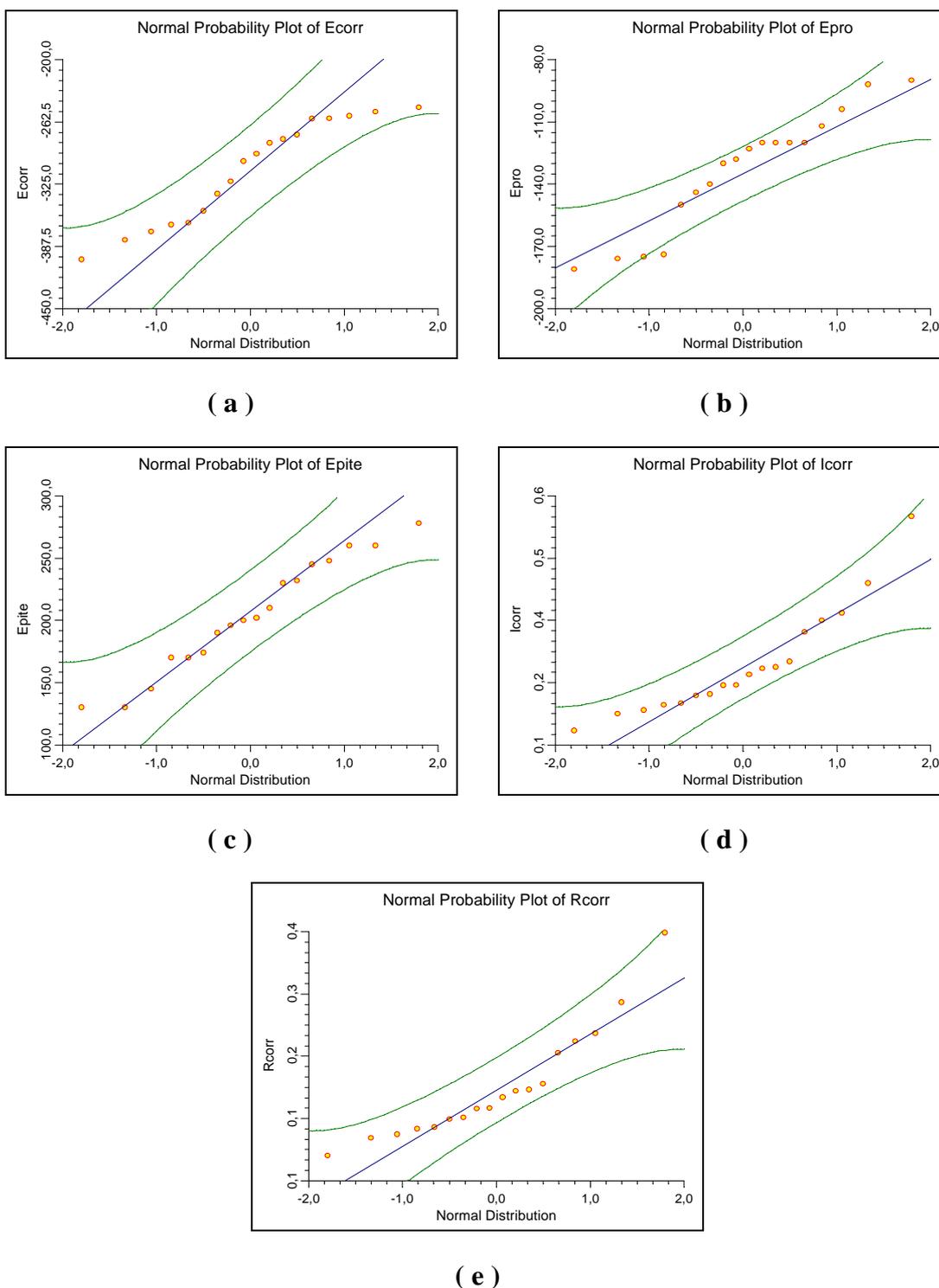
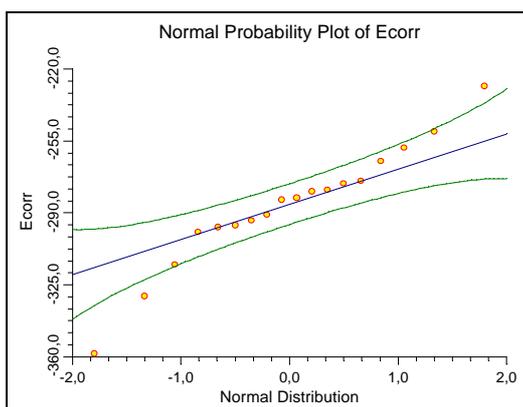
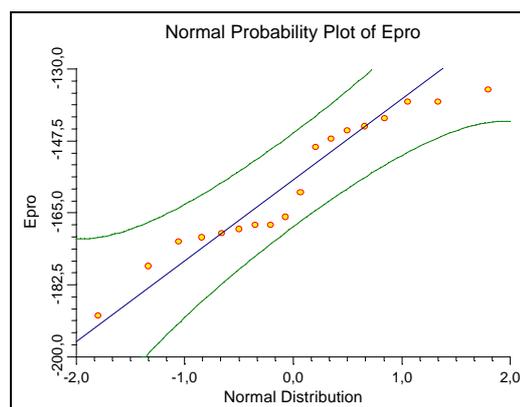


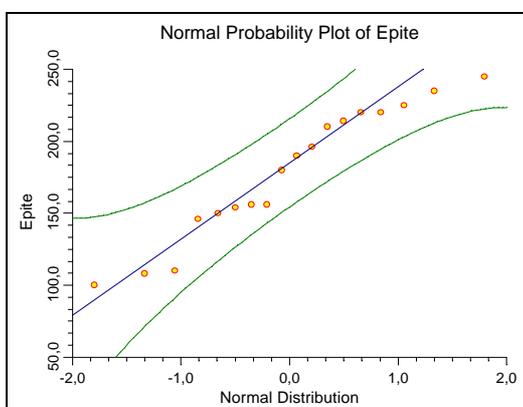
Figura D.8: Teste de normalidade para o aço inox 304 – substrato dourado: (a) Ecorr, (b) Epro, (c) Epite, (d) Icorr e (e) Rcorr, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente



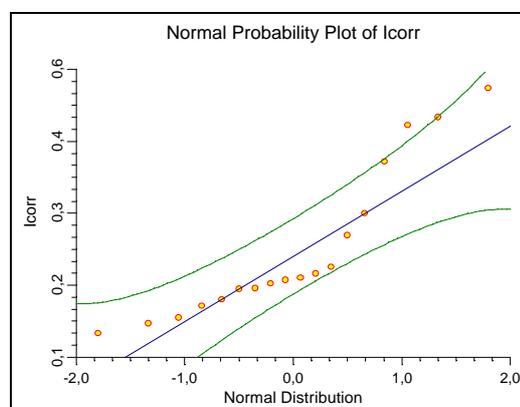
(a)



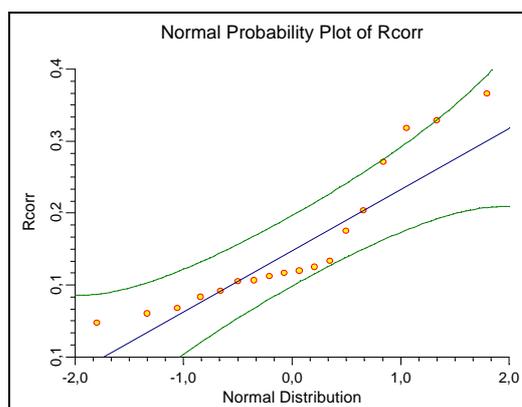
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura D.9: Teste de normalidade para o aço inox 304 – substrato azul: (a) Ecorr, (b) Epro, (c) Epite, (d) Icorr e (e) Rcorr, em NaCl 3,5% p/v, à temperatura ambiente

Observa-se nas Figuras D.6 a D.9 que todos os dados práticos obtidos nos ensaios, na sua grande maioria, estão localizados dentro do campo de aceitação (campo limitado pelas linhas curvas verdes) no qual os resultados apresentam distribuição normal com aproximadamente 95% de confiança.