



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Instituto Politécnico

Victor Hugo Guzzo Garcia

Modelagem computacional da corrosão por pites em aço inoxidável: efeito do potencial e de inclusões de MnS

Nova Friburgo
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Victor Hugo Guzzo Garcia

Modelagem computacional da corrosão por pites em aço inoxidável: efeito do potencial e de inclusões de MnS

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadores: Prof. Antônio José da Silva Neto
Prof. Ivan Napoleão Bastos

Nova Friburgo
2009

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

G216 Garcia, Victor Hugo Guzzo.
Modelagem computacional da corrosão por pites em aço
inoxidável: efeito do potencial e de inclusão de MnS / Victor
Hugo Guzzo Garcia. - 2009.
87 f.: il.

Orientadores: Antônio José da Silva Neto e Ivan Napoleão
Bastos.

Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) -
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Corrosão eletrolítica – Simulação por computador - Teses.
2. Aço inoxidável – Corrosão - Teses. 3. Simulação
(Computadores) - Teses. 4. Modelos matemáticos - Teses. 5.
Corrosão puntiforme – Modelos matemáticos – Teses. I. Silva
Neto, Antônio José da. II. Bastos, Ivan Napoleão. III.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico.
IV. Título.

CDU 620.19:669.14:519.6

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

Assinatura

Data

Victor Hugo Guzzo Garcia

**Modelagem computacional da corrosão por pites em aço inoxidável: efeito
do potencial e de inclusões de MnS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós -
Graduação em Modelagem Computacional do
Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do
Rio de Janeiro.

Aprovada em 31 de agosto de 2009

Banca examinadora:

Prof. Antônio José da Silva Neto, Ph.D.(Orientador)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico

Prof. Ivan Napoleão Bastos, D.Sc.(Orientador)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico

Prof. Leôncio Diógenes Tavares Câmara, D.Sc.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico

Prof. José Antonio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.
Universidade Federal do Rio de Janeiro / COPPE

Nova Friburgo
2009

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à
minha esposa, Maraiza, por
me emprestar nosso tempo
para “curtir” com as
equações diferenciais.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus por permitir que eu alcance mais esta etapa em minha vida, me concedendo tudo aquilo que preciso e o que não preciso.
- Aos meus pais por me mostrarem os caminhos corretos permitindo chegar até aqui.
- Agradeço a minha esposa, Maraiza, por me acompanhar e apoiar neste trabalho desde quando apenas era uma proposta de projeto de graduação.
- Agradeço aos meus orientadores, Antônio José da Silva Neto e Ivan Napoleão Bastos por confiarem em mim e acreditarem na minha capacidade ainda que tudo parecesse perdido.
- Agradeço ao Instituto Politécnico e a Universidade do Estado do Rio de Janeiro pelo conhecimento adquirido durante o período do Mestrado. Aos seus funcionários que contribuíram e contribuem para o desenvolvimento dos alunos, direta e indiretamente
- Por fim, agradeço a CAPES pela bolsa concedida durante os estudos.

"Terminar o momento, encontrar o final da jornada em cada passo do caminho, viver o maior número de boas horas, é sabedoria."

Ralph Waldo Emerson

RESUMO

GARCIA, Victor Hugo Guzzo. Modelagem computacional da corrosão por pites em aço inoxidável: efeito do potencial e de inclusões de MnS. 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2009.

Nesta dissertação, é apresentada uma rotina computacional para modelar a corrosão por pites em aço inoxidável baseada em modelos matemáticos existentes que levam em consideração efeitos determinísticos e estocásticos. Como contribuição, modificações baseadas em resultados experimentais foram inseridas no modelo, com o objetivo de avaliar a influência de inclusões de MnS na matriz metálica, locais típicos de maior nucleação de pites. Foi modelado também o efeito do potencial de aplicado verificando-se assim a sua influência na formação de pites e a determinação da faixa possível para o potencial de pite.

A modelagem consiste da avaliação espaço-temporal da nucleação, com a possibilidade de visualização da evolução de pites metaestáveis e estáveis, além do transiente de corrente anódica gerado pelo processo.

Os resultados são apresentados em termos da avaliação das variáveis de maior influência na suscetibilidade de formação de pites, tais como concentração de espécies agressivas, dano à camada passiva e queda no potencial ôhmico, o que possibilita estudos futuros para se obter formas mais eficientes de combate à corrosão por pites.

Palavras-chave: *Corrosão eletrolítica – Simulação por computador; Aço inoxidável – Corrosão; Simulação (Computadores); Modelos matemáticos; Corrosão puntiforme – Modelos matemáticos.*

ABSTRACT

In this work is presented a computational routine to model pitting corrosion of stainless steel based on pre-existing mathematical models that take into account deterministic and stochastic effects. As contribution, modifications based on experimental results were inserted, evaluating the influence of MnS inclusions on metal surface, a typical site of major pitting nucleation. Applied potential effect was modeled, thus, it was possible to verify its influence on pitting formation and the possible range of pitting.

The model consists on spatio-temporal evaluating of nucleation process, with visualization of metastable and stable pitting evolution and the anodic current transient.

The results are presented in terms of variables with greatest influence on the susceptibility of pitting formation, such as concentration of aggressive species, passivity layer damage and ohmic potential drop, allowing future studies to obtain more efficient ways to combat pitting corrosion

Keywords: Electrolytic corrosion – Computer simulation; Stainless steel – Corrosion; Computer simulation; Mathematical models; Pitting corrosion - Mathematical models.

LISTA DE FIGURAS

	Folha
Figura 1.1: Aspecto da uma típica corrosão por pites	18
Figura 1.2: Agrupamentos de Pites	19
Figura 2.1: Região catódica em torno de pite em um aço inoxidável superduplex UNS S32750 exposto a 70.000 ppm de cloreto a 90 °C	24
Figura 2.2: Reações durante o processo de nucleação do pite	25
Figura 2.3: Curva de polarização anódica característica de metais passiváveis....	27
Figura 2.4: Morfologias de precipitados em um aço inoxidável DIN 1.4305.....	28
Figura 3.1: Parcelas responsáveis pelo transporte dos íons solubilizados na nucleação de um pite e suas direções de atuação	31
Figura 3.2: Pico e decaimento da corrente anódica gerada na nucleação de um pite para valores típicos experimentais	33
Figura 3.3: Taxa de geração de pites normalizada em relação à taxa máxima para coeficientes de referência	37
Figura 3.4: Inclusão alongada de <i>MnS</i> encontrada em aço-carbono	38
Figura 4.1: Discretização do domínio espacial.....	40
Figura 4.2: Malha de diferenças finitas bidimensional.....	41
Figura 4.3: Comportamento do transiente de corrente encontrado na simulação computacional.....	44
Figura 4.4: Função ξ para diferentes abordagens e sua comparação com dados existentes	46

Figura 4.5:	Número de pites metaestáveis nucleados em função do potencial aplicado para um aço inoxidável 302 após 600 s de exposição	48
Figura 4.6:	Fluxograma do algoritmo empregado nas simulações	52
Figura 5.1:	Instantâneos da nucleação acumulada de pites metaestáveis	55
Figura 5.2:	(a) Transiente de corrente obtidos com os valores de referência e condições básicas; (b) Transientes experimentais.....	56
Figura 5.3:	Registro da quantidade acumulada de pites metaestáveis durante o tempo avaliado.....	57
Figura 5.4:	Variabilidade dos resultados obtidos para o número acumulado de pites metaestáveis, durante o tempo de avaliação.	58
Figura 5.5:	Influência da camada limite de difusão	59 - 61
Figura 5.6:	Efeito do coeficiente de contribuição da queda de potencial ôhmico	63 - 65
Figura 5.7:	Efeito da queda de potencial ôhmico nas adjacências de um pite estável.....	67
Figura 5.8:	Queda de potencial ôhmico nas adjacências de um pite estável	68
Figura 5.9:	Efeito da taxa máxima de geração de pites metaestáveis	69 - 71
Figura 5.10:	Efeito de pites estáveis	73
Figura 5.11:	Variabilidade do número de pites, gerados ao longo do tempo, considerando a formação de pites estáveis	74
Figura 5.12:	Efeito de inclusões de <i>MnS</i>	75 - 76
Figura 5.13:	Relação entre a densidade de inclusões e a densidade de pites nucleados.....	77
Figura 5.14:	Relação entre a taxa máxima de geração de pites e o potencial aplicado para o modelo calibrado	78

Figura 5.15: Comparação entre os resultados experimentais e os resultados numéricos para a relação entre o potencial aplicado e a densidade de pites nucleados. 79

LISTA DE SIMBOLOS

E_{pit}	Potencial de pite [V]
E_c	Potencial de corrosão [V]
E	Potencial aplicado [V]
$C(x, y, t)$	Concentração local de espécies agressivas na superfície metálica [mol/cm ³]
$C^s(x, y, t)$	Concentração local de espécies agressivas na solução [mol/cm ³]
D	Coeficiente de difusão das espécies na camada limite [cm ² /s]
δ	Espessura da camada limite de difusão [cm]
$G_{i, reac}$	Termo fonte de geração de pites
$I(t - t_0)$	Corrente anódica em função do tempo [A]
I_{corte}	Máxima corrente anódica obtida [A]
$I_{estável}$	Máxima corrente anódica obtida para um pite estável [A]
t_0	Instante de ativação de um pite [s]
τ	Constante de tempo para decaimento da corrente anódica [s]
ε	Valência do íon metálico
F'	Constante de Faraday [96485,34 C/mol]
A_{pite}	Área de um pite [cm ²]
$s(x, y, t)$	Dano à camada passiva []
k	Taxa de repassivacao da camada passiva
v	Taxa de ruptura da camada passiva

Γ	Constante de tempo para repassivacao da camada passiva [s]
μ	Constante de tempo para taxa de ruptura da camada passiva [mol.s]
$\phi(d,t)$	Queda de potencial ôhmico [V]
d	Distância de um ponto ao centro de um pite [cm]
$\xi(d)$	Função forma para queda do potencial ôhmico
M	Efeito memória
α_c	Coeficiente de sensibilidade da taxa de nucleação, à concentração [1/mol]
α_s	Coeficiente de sensibilidade da taxa de nucleação ao dano, à camada passiva [adimensional]
α_ϕ	Coeficiente de sensibilidade da taxa de nucleação, ao potencial [1/V]
w	Taxa de nucleação de pites [eventos/cm ² .s]
$w_{\max}$	Taxa máxima de nucleação de pites [eventos/cm ² .s]
M_0	Primeiro fator de sensibilidade da taxa de nucleação de pites
H	Segundo fator de sensibilidade da taxa de nucleação de pites
A_{inc}	Área total de inclusões [cm ²]
η_{inc}	Número relativo de inclusões [adimensional]
$w_{\max, \text{inc}}$	Taxa máxima de nucleação de pites em locais contendo inclusões [eventos/cm ² .s]
Ω	Domínio numérico espacial
L_x	Dimensão do eletrodo na direção x [cm]

L_y	Dimensão do eletrodo na direção y [cm]
Δx	Dimensão do elemento infinitesimal na direção x [cm]
Δy	Dimensão do elemento infinitesimal na direção y [cm]
Δt	Elemento infinitesimal em relação ao tempo [s]
(i, j)	Coordenadas de um ponto na malha computacional
n	Instante de tempo na malha computacional
ρ_{pites}	Densidade média de pites segundo a norma [pites/cm ²]
$\rho_{inclusões}$	Densidade média de inclusões [inclusões/cm ²]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 CORROSÃO POR PITES	22
2.1 Mecanismos de formação de pites	22
2.2 Pites estáveis.....	25
2.3 Potencial de pite.....	26
2.4 Efeito de inclusões.....	27
3 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA	30
3.1 Concentração de espécies	30
3.2 Corrente anódica.....	32
3.3 Termo de geração	34
3.4 Camada passiva	34
3.5 Queda do potencial Ôhmico	35
3.6 Taxa de geração de pites.....	36
3.7 Inclusões de MnS	38
3.8 Potencial Aplicado	39
4 IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA	40
4.1 Método de Diferenças Finitas.....	40
4.2 Resolução das equações acopladas	41
4.3 Corrente anódica.....	43
4.4 Termo de geração	44
4.5 Taxa de geração de pites.....	44
4.6 Queda no potencial ôhmico	45

4.7 Inclusões de MnS	47
4.8 Potencial aplicado	48
4.9 Considerações.....	49
4.10 Algoritmo	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1 Modelo Base	54
5.2 Influência da espessura da camada limite de difusão, δ	58
5.3 Influência da queda de potencial ôhmico, ϕ	62
5.4 Influência da taxa máxima de geração de pites, $w_{\max}$	68
5.5 Influência de pites estáveis	72
5.6 Influência de inclusões de MnS	75
5.7 Potencial aplicado	77
6 CONCLUSÕES	81
7 TRABALHOS FUTUROS.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

1 INTRODUÇÃO

Acompanhando a história da espécie humana, é fácil observar a maneira com que o homem interage de diferentes formas com a natureza, desde sua origem. Dentre os vários tipos de interação, pode-se destacar a maneira como aquele extrai desta toda matéria-prima que julga ser necessária à sua sobrevivência na forma de alimentação, conforto ou lazer.

Relacionando os inúmeros tipos de matéria-prima ou material, talvez nenhum outro grupo tenha se destacado mais do que os metais, dada sua versatilidade adaptando-se a todo tipo de aplicação. Hoje se pode observar o uso dos metais desde simples aplicações domésticas, passando por equipamentos industriais, aplicação estrutural e chegando a aplicações de alta tecnologia, com o emprego de ligas de alto desempenho.

Juntamente com o emprego dos metais no dia-a-dia do ser humano, observa-se também sua preocupação em entender e estabelecer meios de se evitar o processo de corrosão que, pode ser definido como uma forma de deterioração de um material, incluindo-se o grupo dos metais e suas ligas, em função da interação deste com o meio em que se encontram.

À medida que aplicações mais complexas vão surgindo, maior a necessidade de controle sobre este fenômeno, visto que a corrosão acarreta, na grande maioria dos casos, efeitos indesejáveis na aplicação originalmente concebida, tais como a redução na resistência mecânica, contaminação do meio, desgaste, etc. A partir das alterações provocadas pela corrosão, instalações ou equipamentos, por exemplo, sujeitam-se ao risco de acidentes e grandes perdas econômicas, caracterizadas nas seguintes formas, dentre outras:

- Manutenção
- Reposição de equipamentos e componentes
- Perdas de produção
- Superdimensionamento de equipamentos e estruturas
- Danos ao meio-ambiente

Como um breve dimensionamento, estima-se que os custos decorrentes de corrosão somente na indústria de exploração e produção de óleo e gás nos Estados

Unidos seja em torno de U\$\$ 1,372 bilhões conforme dados de 2001 (FEDERAL HIGHWAY ADMINISTRATION - USA, 2001).

A corrosão pode se manifestar sob variadas formas, o que irá conferir diferentes características no comportamento do equipamento ou componente que esteja submetido a este processo. Neste trabalho tratar-se-á especificamente de um tipo de corrosão conhecida como corrosão por pites.

A corrosão por pites é um tipo de corrosão localizada, de natureza eletroquímica. Ocorre em diversos metais, sendo característica principal daqueles formadores de película passiva, como no caso dos aços inoxidáveis. A camada passiva é uma fina película aderida à superfície do metal, decorrente da reação entre os elementos de liga presentes no substrato metálico e moléculas de água presentes no ambiente. Possui espessuras da ordem de nanômetros, sendo esta película a responsável por propiciar maior resistência à corrosão generalizada nos aços inoxidáveis.

Este tipo de corrosão ocorre a partir de imperfeições, danos mecânicos ou inclusões na camada passiva do metal, que permitem a penetração de íons agressivos que irão interagir com os íons metálicos do material. Devido à reatividade química, estes haletos podem substituir elementos da película, tais como o OH^- gerando uma grande solubilização de íons metálicos, o que faz com que o potencial eletroquímico no interior do pite se torne mais ativo.

Todo o processo de corrosão por pites ocorre em áreas reduzidas, da ordem de milímetros quadrados e grandes profundidades, o que o torna temível, dado que na maioria dos casos, sua identificação visual não é possível ou a utilização de métodos tradicionais de inspeção, como a avaliação da perda de espessura ou massa não indica sua formação. O resultado desta característica é que quando identificada, a corrosão por pites já se encontra avançada, comprometendo assim o desempenho do componente ou equipamento.

A característica marcante da corrosão por pites em aços inoxidáveis refere-se ao fato de que este processo geralmente ocorre na presença de anions dos quais se pode destacar o íon cloreto. Encontrar-se-á pites comumente em estruturas marinhas ou naquelas que mantêm contato com a água do mar, rica neste tipo de componente. Além disto, o processo de corrosão em águas marinhas é caracterizado por baixas temperaturas, baixa quantidade de oxigênio, presença de

CO_2 e H_2S , microorganismos e alta concentração de sais dissolvidos (PICON et al., 2008).

Cientes deste fato, empresas de grande porte, tais como as do ramo de exploração e produção de petróleo e gás, mantêm interesse constante em formas de se amenizar os efeitos da corrosão por pites.

A Fig. 1.1 mostra o aspecto visual de um equipamento submetido à corrosão por pites.



Figura 1.1: Aspecto de uma típica corrosão por pites
(KAWASAKIMOTORCYCLE, 2009)

Atualmente, o interesse em se estudar este tipo de corrosão tem aumentado, principalmente no campo da modelagem computacional. Estudos vêm sendo realizados no intuito de se obter modelos matemáticos que descrevam o processo de nucleação e propagação de pites, acreditando-se que avanços sejam obtidos incorporando-se resultados da análise experimental de ruído eletroquímico aos modelos existentes.

Embora alguns modelos divirjam em suas formulações, algumas considerações, comuns a todos, já foram identificadas e caracterizam o processo de

corrosão. Acredita-se que a corrosão por pites seja um evento estocástico, embora também se observe, experimentalmente, que pites nucleados influenciem na geração de novos pites na região em seu entorno, caracterizando que o processo não seja inteiramente aleatório, mas em parte determinístico, conforme pode ser exemplificado na Fig. 1.2, que mostra a formação de *clusters* de pites em contraste com áreas passivadas.

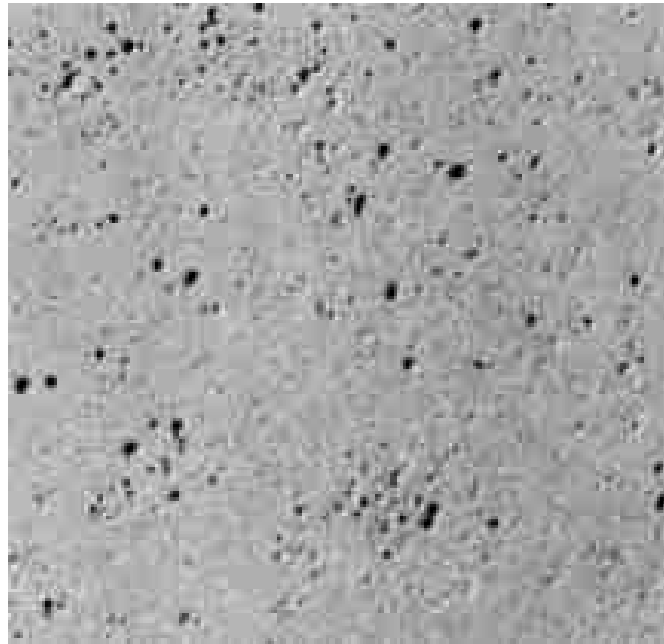


Figura 1.2: Agrupamentos de Pites (METALLURGICAL CONSULTANTS, 2009)

Shibata (1996) apresentou um modelo baseado na análise estatística para a corrosão por pites baseado na avaliação da distribuição de parâmetros como o potencial de pite, E_{pit} , e a formação de pites ao longo do tempo, permitindo assumir, em geral, que a nucleação de pites ocorra de forma aleatória espacial e temporalmente.

Dentre os estudos existentes, a principal corrente refere-se ao modelo físico proposto por Punckt et al. (2004), que trata a nucleação de pites como um fenômeno de cooperação, que resulta em interações entre pites metaestáveis. A partir deste modelo físico, estudos estão sendo desenvolvidos, no intuito de se obter relações matemáticas que descrevam o processo.

A partir dos modelos propostos, estudos posteriores mostraram que a nucleação e propagação de pites apresentam características antagônicas em suas diferentes fases. Laycock et al.(2005) combinaram um modelo determinístico e um modelo puramente estocástico para o processo de nucleação de pites. Neste modelo o método de Monte Carlo foi utilizado para comparar este modelo com dados experimentais para aços inoxidáveis 304 e 316.

A nucleação de pites é acompanhada por curtos e transientes de pequena intensidade de corrente associados à dissolução do metal. Observa-se que a nucleação de pites e suas características, como sua frequência de aparecimento e o transiente de corrente, demonstram variar em função de alguns importantes parâmetros, tais como o potencial aplicado, a temperatura e a concentração de espécies agressivas no meio ao qual o metal está submetido (MIKHAILOV et al., 2009), além da queda ôhmica local e inclusões no metal base.

Hudson et al. (2005) propõem um modelo matemático que leva em consideração as mudanças provocadas pela nucleação de pites em suas adjacências e seu efeito na nucleação de efeitos subseqüentes. Neste caso, relações de dependência para a concentração de íons agressivos, queda ôhmica e dano da camada passiva foram estabelecidas.

Outra característica abordada nos métodos desenvolvidos se deve ao fato de que alguns pites podem passar do estado de metaestáveis para estáveis. Laycock e Newman (1997) apresentaram um modelo para o processo de corrosão por pites que leva em consideração a evolução de um pite para o estado estável, baseado na evolução da densidade de corrente medida. O potencial aplicado foi avaliado e pôde-se chegar a uma relação entre o potencial aplicado e a frequência de pites obtida.

Esta dissertação tem por objetivo modelar computacionalmente, através do método de diferenças finitas e a partir dos modelos conhecidos, a corrosão por pites em aço inoxidável, levando-se em consideração alguns parâmetros de influência no processo.

A partir deste trabalho, espera-se dar continuidade ao estudo de forma a explorar o assunto, além de realizarem-se novas implementações adequando a modelagem computacional a novas formas de interação entre os pites.

Como forma de testar as várias vertentes de estudo, várias hipóteses levantadas por cada modelo foram concatenadas ao longo este trabalho. Como uma

primeira linha de raciocínio, tomou-se como base, o método que leva em consideração a variação da concentração de espécies agressivas, no caso o íon Cl^- como meio de se avaliar a nucleação e propagação espaço-temporal dos pites metaestáveis (PUNCKT et al., 2004).

Posteriormente foi adotada uma função de correlação e teste baseado na distribuição de Poisson (HUDSON et al., 2005) para se obter a evolução estocástica de nucleação de pites.

Como primeira contribuição, estabeleceu-se a partir de dados computacionais (LAYCOCK e NEWMAN, 1997) uma relação entre o potencial de pite, E_{pit} , aplicado e a taxa de nucleação durante o tempo simulado. Os resultados permitem avaliar o dano à camada passiva e o comprometimento do material

Outra contribuição se dá através de uma correlação obtida para a dependência da queda ôhmica, com a distância em relação à localização do pite, o que denota uma influência local do pite para futuras gerações em sua vizinhança. Diferentes dependências com relação à distância foram testadas, como por exemplo, uma dependência exponencial ou linear.

Por fim, foi incluída no modelo, a análise da influência de inclusões de MnS típicas dos processos de laminação para este tipo de aço, confirmando a tendência à geração de pites na interface entre essas inclusões e o metal base.

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos. Inicialmente, a partir do capítulo dois, se abordará de maneira geral, o processo físico da corrosão por pites de forma a se entender o mecanismo base que levou à determinação dos modelos propostos. Posteriormente será apresentado o modelo matemático em questão. No capítulo quatro o método de diferenças finitas e suas principais características serão apresentados. O modelo computacional será introduzido e as diferentes variações e contribuições no modelo serão detalhadas. Com a aplicação da modelagem computacional, diferentes resultados serão apresentados no capítulo cinco, de forma a se comparar de que maneira cada variável física influencia o comportamento do processo. Os resultados são então comparados com simulações de outros autores como forma de validação do método.

Por fim, conclusões e avaliações para abordagens futuras serão apresentadas no capítulo seis, tendo como base os resultados obtidos.

2 CORROSÃO POR PITES

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada, muitas vezes considerada uma das mais perigosas formas de corrosão, dada a sua dificuldade de identificação no estágio inicial devido à manifestação como cavidades de pequena área superficial e grandes profundidades.

Os aços inoxidáveis, ao contrário do que se imagina, são suscetíveis a este tipo de corrosão sob determinadas condições. Esta característica se deve ao fato deste tipo de liga ser formadora de película passivadora.

A película passivadora caracteriza-se por uma fina camada protetora (da ordem de poucos átomos de profundidade) que se adere à superfície do metal conferindo às ligas Fe / Cr , resistência à corrosão generalizada (uniforme), como no caso dos aços inoxidáveis. A formação se dá pela reação química natural e espontânea, envolvendo os elementos de liga (ferro, cromo entre outros) e o oxigênio presente na atmosfera, formando uma película de óxidos ou hidróxidos em uma estrutura complexa ao menos bi-camada, podendo ser multi-camada (STREHBLOW,1995).

Em geral esta camada pode ser danificada devido a ações mecânicas, porém observa-se que para alguns aços inoxidáveis a película apresenta-se altamente resistente, com altas taxas de repassivação, desde que em contato com o meio oxidante.

2.1 Mecanismos de formação de pites

O processo de corrosão por pites está relacionado diretamente à quebra deste filme em inclusões, discordâncias ou contornos de grão em pequenos pontos, expondo o metal ao meio agressivo nestes locais. Muitas teorias são apresentadas para o mecanismo da corrosão por pites, e atualmente ainda não se chegou a um consenso.

Para a ocorrência de pites se faz necessário que o metal esteja submetido à presença de íons agressivos tais como cloreto, brometo e tiosulfato. Para os aços inoxidáveis austenísticos, objetos de estudo deste trabalho, os íons cloreto preponderam no processo de corrosão por pites, principalmente em estruturas marítimas.

Strehblow (1995) propõe que o mecanismo de corrosão por pites aconteça em diferentes e complexas fases que englobam

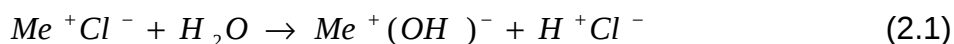
1. A quebra da camada passiva e nucleação do pite
2. Crescimento
3. Repassivação da camada protetora.

Para que ocorra a nucleação de um pite é necessário que ocorra uma pequena falha na camada, permitindo o contato direto entre pequenas áreas da superfície com o eletrólito. Duas teorias são aceitas para explicar como a camada passiva pode ser rompida:

Em casos não-estacionários, ou seja, onde acontecem mudanças no potencial aplicado, observa-se que pequenas e repentinas mudanças no potencial causam stress na película devido a mudanças químicas tais como a redução de Fe(III) para Fe(II). Consequentemente vários danos da ordem de nanômetros são causados à camada, ainda que de curta duração dado à capacidade de regeneração da mesma.

Para o caso de processos estacionários, a teoria aceita mostra que os íons agressivos, por possuírem grande reatividade química, podem substituir os íons da película, tais como o OH^- e o H^+ , o que acarreta uma grande solubilização de íons Fe^{2+} .

A fase de crescimento do pite é entendida como fruto do processo autocatalítico gerado pelo processo de solubilização do Fe^{2+} que faz com que o potencial eletroquímico no interior de um pite se torne mais baixo. De forma a manter-se a eletroneutralidade, íons cloretos migram para a região interna do pite combinando-se com os íons metálicos adsorvidos, respeitando a seguinte relação:



onde Me representa o metal base, neste caso o Fe . Os íons de hidrogênio e cloreto têm sua concentração aumentada estimulando novamente o processo de dissolução dos íons metálicos, com a redução do pH e aumento da agressividade do meio.

Como resultado deste processo, após a dissolução do metal, ocorre a liberação de elétrons que irão ser transportados pelo interior do metal e se dirigirão

para a região em torno do pite, possibilitando a ocorrência de reações de redução do oxigênio, em meios aerados, formando íons OH^- através de reação catódica. Este fato ocasiona a formação de uma região em torno do pite protegida contra a corrosão e que pode ser observada na Fig. 2.1.

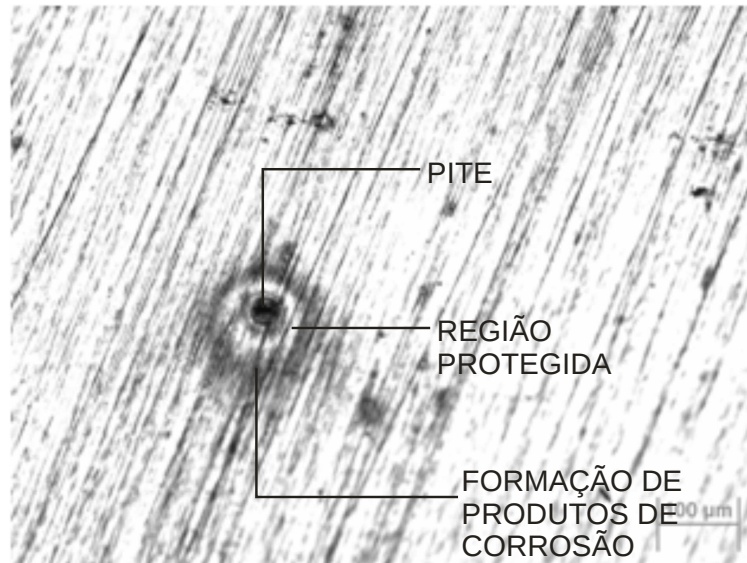


Figura 2.1: Região catódica em torno de pite em um aço inoxidável superduplex UNS S32750 exposto a 70.000 ppm de cloreto a 90 °C (BASTOS, 2008)

Este comportamento é regido pelas seguintes reações:



A cinética do processo de nucleação e crescimento do pite pode ser observado na Fig. 2.2.

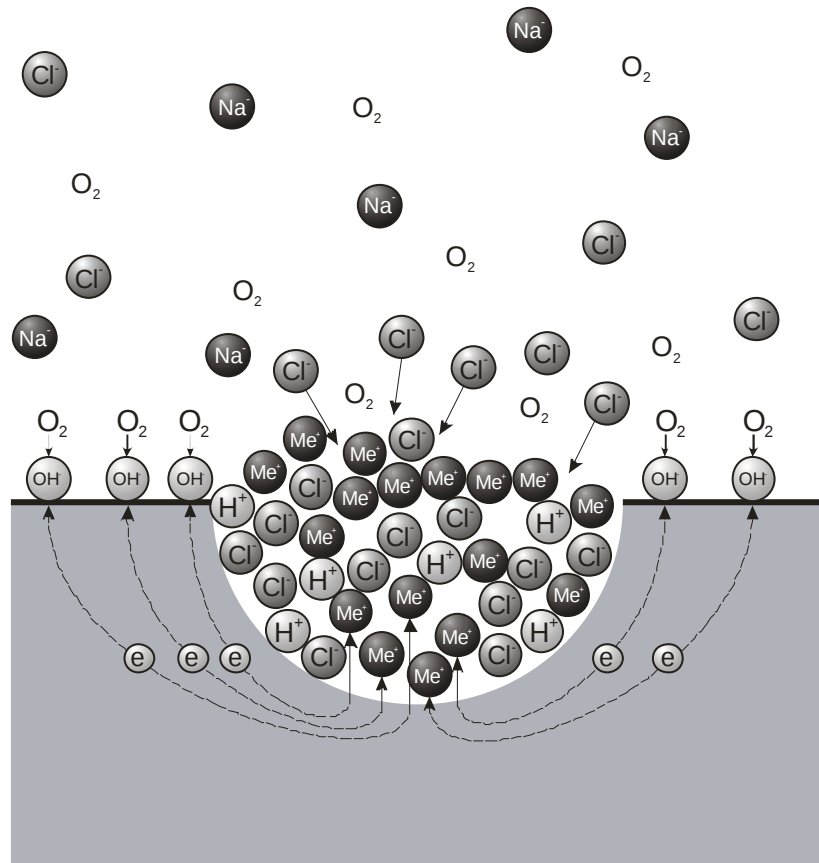


Figura 2.2: Reações durante o processo de nucleação do pite. Adaptado de (ASM, 1996)

2.2 Pites estáveis

Durante o crescimento de um pite, é possível que este entre em uma fase de estabilização, tendo como consequência a não repassivação e um dano permanente ao material. Muitos são os fatores que podem levar a este efeito, dependendo do estágio de desenvolvimento em que se encontra a nucleação.

A determinação do efeito mais atuante nesta fase também irá depender de características peculiares a cada situação. Por exemplo, a queda de potencial ôhmico no interior de um pite, considerando sua geometria semi-esférica, pode estabilizá-lo quando este possui dimensões relativamente grandes ($\text{raio} > 2,4\text{ mm}$), o que não ocorre com pites de dimensões menores ($\text{raio} \approx 1\mu\text{m}$) (STREHBLOW, 1995).

Estima-se que o acúmulo de íons de metal dissolvido pelo processo auto-catalítico, na vizinhança do pite provoque sua estabilização. No caso dos aços inoxidáveis, a película de sal Cr(III) formada, dissolve-se muito lentamente na água, o que provoca a formação de produtos de corrosão que impedem a repassivação da camada passiva.

Aplicando-se potenciais positivos suficientemente altos, ocorre um aumento na intensidade da dissolução de íons metálicos para o eletrólito e consequentemente uma formação de maior quantidade de produtos de corrosão.

Além deste efeito, estudos demonstram que outros fatores, ainda que em menor intensidade e frequência, podem contribuir para a estabilização de pites nucleados, tais como a presença de bolhas de hidrogênio que causam efeitos semelhantes àqueles provocados por pites de geometria maior.

2.3 Potencial de pite

Uma importante questão a ser considerada no estudo de corrosão por pites diz respeito às curvas de polarização anódica obtidas de ensaios em laboratório, que ajudam a identificar sistemas passiváveis. Em curvas de polarização típicas, observam-se fases distintas no processo de polarização a partir do potencial de corrosão do metal em estudo, E_c , (GENTIL, 2007), quais sejam:

1. Processo de ativação
2. Polarização por concentração
3. Passivação
4. Ruptura do filme passivo com consequente formação de pites

A ruptura do filme passivo ocorre a um determinado valor de potencial conhecido por potencial de pite, E_{pit} . Uma curva de polarização anódica típica é apresentada na Fig. 2.3. Para o estudo de corrosão por pites é interessante se avaliar a faixa de potencial para o qual o metal está passivo, ou seja, não ocorre corrosão localizada ou a probabilidade de ocorrência é muito pequena.

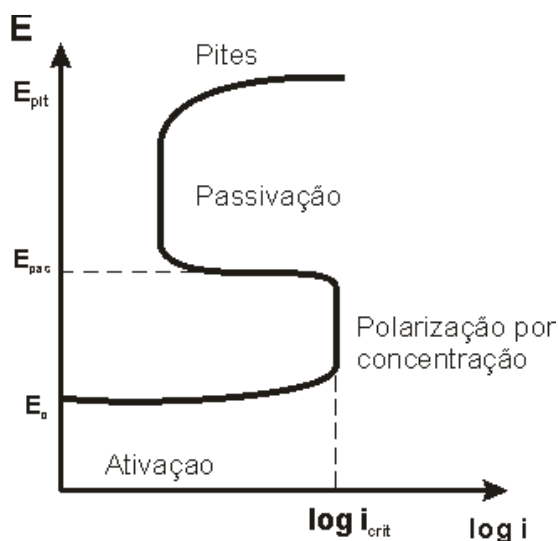


Figura 2.3: Curva de polarização anódica característica de metais passiváveis (GENTIL, 2007)

O potencial de pite é um importante fator a ser avaliado para determinar a melhor forma de proteção que poderá ser aplicado a uma situação específica. Entretanto, em sistemas reais formam-se pites mesmo em potenciais inferiores aos de pite, e nestas faixas de potencial a nucleação obedece a uma distribuição aleatória. Durante este trabalho, a partir de dados experimentais, procurou-se estimar uma relação entre o potencial aplicado e o número de pites formados.

2.4 Efeito de inclusões

É sabido que inclusões de MnS desempenham um importante papel no processo de nucleação de pites em aços inoxidáveis, e por isso estes precipitados têm sido objeto de vários estudos (SCHMUKI et al., 2004, VIGNAL et al., 2004). Dentre as principais formas de interferência que estas inclusões podem desempenhar, pode ser destacado o fato de que diferenças entre os coeficientes de expansão térmica com o metal base podem provocar tensões resultando em pequenos danos na camada passiva na região de fronteira da inclusão com o metal. Acredita-se também que a existência de inclusões de MnS provoquem descontinuidades na camada passiva expondo o metal base diretamente ao contato com o meio agressivo ocorrendo a corrosão por pites. Métodos eletroquímicos de

transiente de corrente vêm demonstrando o papel das inclusões na fase de nucleação (BAROUX apud. MARCUS et al., 1995, BASTOS et al., 2008).

Pites podem nuclear em diferentes locais de uma inclusão de MnS . Verificações experimentais mostram que, geralmente, o pite surge na fronteira entre a inclusão e o metal base. Porém também se observa que pites podem se formar na cavidade deixada após a dissolução de íons da inclusão. É consenso que a morfologia de formação do pite depende da composição, tamanho e forma da inclusão. A Fig. 2.4 ilustra as diferentes formas de dissolução encontradas, o que irá gerar diferentes modos de ataque.

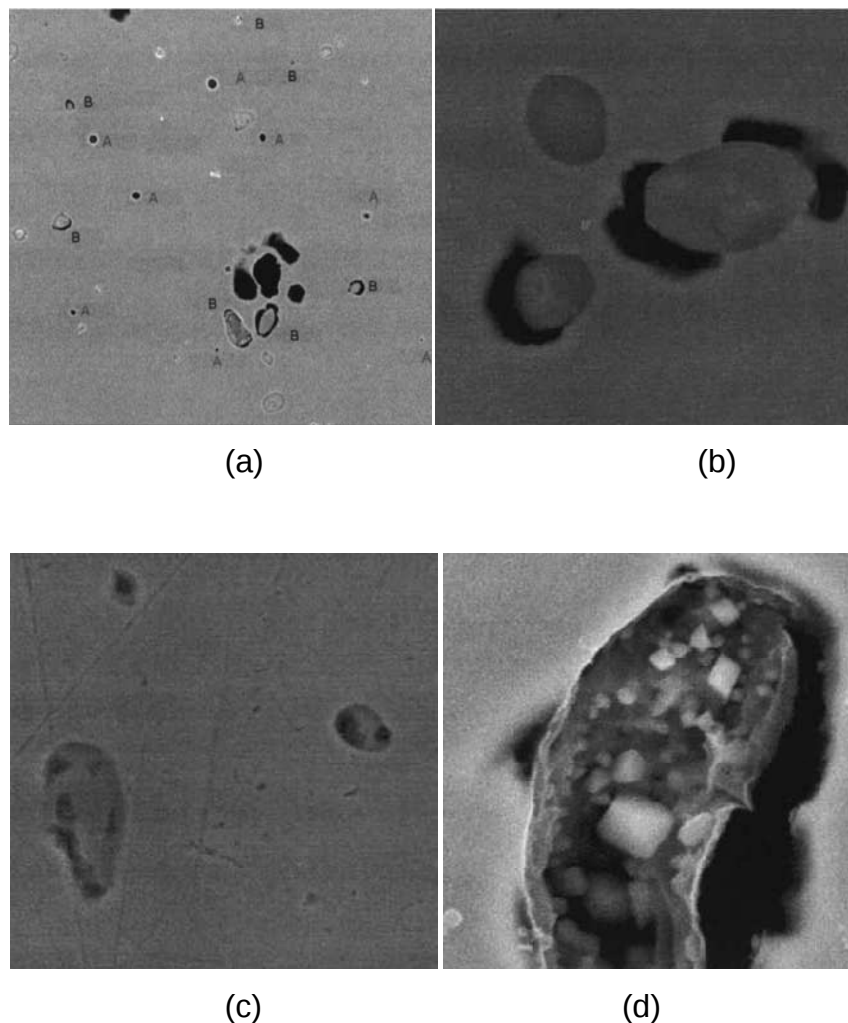


Figura 2.4: Morfologias de precipitados em um aço inoxidável DIN 1.4305. (a) vista geral da superfície, (b) dissolução na fronteira da inclusão, (c) dissolução no interior da inclusão, (d) morfologia mista (SCHMUKI et al., 2004)

No presente estudo, procurou-se incluir o efeito de inclusões de MnS no modelo matemático proposto, de forma a se observar o comportamento e a evolução da nucleação de pites. Não foi levado em consideração o tipo de morfologia apresentada, somente a relação entre a taxa de nucleação de pites e a densidade de inclusões.

3 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

Muitas teorias para o processo de nucleação e crescimento de pites foram propostas, porém ainda não existe consenso sobre os reais mecanismos envolvidos. Assume-se que os avanços futuros nos estudos, se dêem através da simulação baseada em formulações matemáticas que visem explicar e reproduzir o processo.

A principal linha de estudo adotada atualmente baseia-se na proposição matemática feita por Punckt et al.(2004) que leva em consideração um modelo espaço-temporal de nucleação e desenvolvimento de pites metaestáveis. Esta proposição leva em conta efeitos determinísticos, relacionados à cooperação entre pites caracterizando uma “memória” no processo, e efeitos estocásticos. Desde então este grupo de pesquisadores tem publicado diversos trabalhos nesta linha.

Todo o modelo baseia-se na teoria de que a concentração local de íons agressivos caracteriza atividade de corrosão localizada, ou seja, avaliando-se como a distribuição da concentração de íons agressivos varia no espaço e no tempo, é possível determinar a atividade de corrosão, também local e temporalmente.

Além disto, o modelo busca relacionar estes efeitos com a evolução do dano da camada passiva e também com a queda ôhmica local.

3.1 Concentração de espécies

Neste estudo, adotam-se como espécie agressiva os íons cloretos, porém na prática, outros haletos poderão ser observados.

Com uma adaptação da equação do transporte de massa, propõe-se uma variação espaço-temporal da concentração de íons metálicos na camada limite de difusão, para uma determinada localização (x, y) , com comportamento geral determinado pela Eq. 3.1. Efeitos de convecção não são levados em consideração.

$$\frac{\partial C(x, y, t)}{\partial t} = -\frac{2D}{\delta^2} (C^s(x, y, t) - C(x, y, t)) + D \left(\frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial y^2} \right) + \frac{2}{\delta} G_{i, reac} \quad (3.1)$$

Neste caso $C^s(x, y, t)$ representa a concentração na solução e $C(x, y, t)$ representa a concentração na superfície metálica.

O primeiro termo do lado direito da Eq. 3.1 determina a forma com que os íons são difundidos no sentido normal à superfície do metal, para a solução na qual o metal está em contato. D representa o coeficiente de difusão da espécie na camada limite e δ representa a espessura da camada limite de difusão (condições hidrodinâmicas).

Fica claro, neste termo que a difusão dos íons metálicos para a solução promove uma queda na taxa de nucleação de pites, já que, de acordo com as teorias estudadas e a equação, promove a redução da concentração de espécies agressivas na superfície do metal. Assim, supõe-se que os íons metálicos migrem como espécies neutras como $FeCl_2$ embora isto não fique claramente assumido nos trabalhos publicados por outros autores.

O segundo termo do lado direito contabiliza a difusão de espécies paralelamente à superfície metálica, ou seja, no plano xy . Este termo é responsável pela característica determinística do modelo, visto que representa a influência que um pite nucleado, e consequentemente a solubilização de mais espécies, irá exercer sobre sua vizinhança. A presença do coeficiente de difusão neste termo mostra a forma com que sua variação, como no caso de uma solução submetida a um fluxo (no caso de tubulações, ou correntes marítimas, por exemplo) pode afetar esta influência. A Fig. 3.1 esquematiza espacialmente, em corte, a contribuição de cada termo.

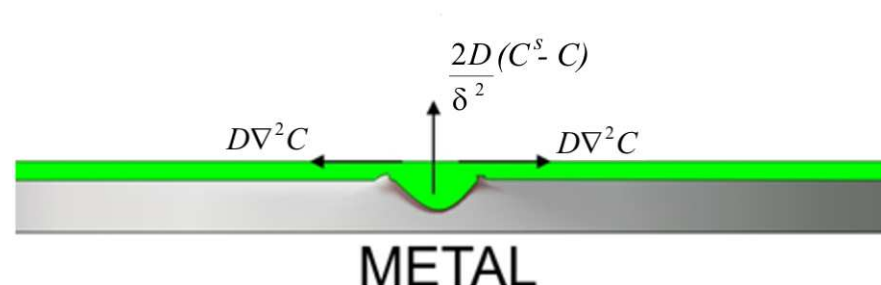


Figura 3.1: Parcelas responsáveis pelo transporte dos íons solubilizados na nucleação de um pite e suas direções de atuação

O terceiro termo da equação, chamado “termo de geração” está relacionado à reação proporcionada pela nucleação de um pite. Está diretamente relacionada à corrente anódica liberada quando ocorre a solubilização dos íons metálicos, conforme já exposto.

Assumindo-se que todos os íons Me^{n+} solubilizados reajam com o cloreto, pode-se aplicar, então, a Eq. 3.1 a estes íons, o que de modo simplificado representa a reação de hidrólise envolvida. Entende-se que sua concentração na solução, isto é, $C_{Me^{n+}}^s(x, y, t)$ seja nula. Logo, suprimindo-se os índices, a Eq. 3.1 é reescrita como

$$\frac{\partial C(x, y, t)}{\partial t} = -\gamma C(x, y, t) + D \nabla^2 C(x, y, t) + \frac{2}{\delta} G_{i, reac} \quad (3.2)$$

onde

$$\gamma = \frac{2D}{\delta^2} \quad (3.3)$$

3.2 Corrente anódica

Ao ocorrer a quebra local da camada passiva, com a solubilização de íons do metal base, um pico de corrente anódica da ordem de microamperes é gerado. Pela análise do transiente de corrente, aplicando-se técnicas de ruído eletroquímico então, pode-se observar a evolução temporal da corrosão por pites.

O pico de corrente gerado pela nucleação de um pite pode assumir diversas formas. Neste trabalho usou-se o modelo em que um rápido pico de corrente é emitido no momento da nucleação, seguido de um decaimento exponencial (HUDSON et al., 2005) que representa a cinética de repassivação.

A corrente emitida pode ser expressa, então, da seguinte forma

$$I(t - t_0) = \begin{cases} 0 & t < t_0 \\ I_{corte} \exp\left[-\frac{(t - t_0)}{\tau}\right] & t \geq t_0 \end{cases} \quad (3.4)$$

Na Eq. 3.4, I_{corte} , é a máxima corrente obtida e pode ser determinada experimentalmente. Esta equação determina o valor da corrente anódica gerada, a cada instante de tempo t durante seu decaimento desde o instante de nucleação definido pelo tempo t_0 . A constante τ é a constante de tempo para o decaimento que de forma simplificada controla a velocidade do decaimento e para este modelo, representa também o tempo de vida ativa de um pite.

A seguir é apresentada uma representação de como se comporta o decaimento da corrente, a partir da nucleação de um pite no instante $t = 4s$, tomando-se como base $I_{corte} = 10^{-7} A$ e $\tau = 1s$, valores estes, obtidos em análises experimentais (PUNCKT et al., 2004). Nota-se que em transientes de ruído eletroquímico não se emprega densidade de corrente, mas corrente, pois a área de onde se origina a corrente é desconhecida.

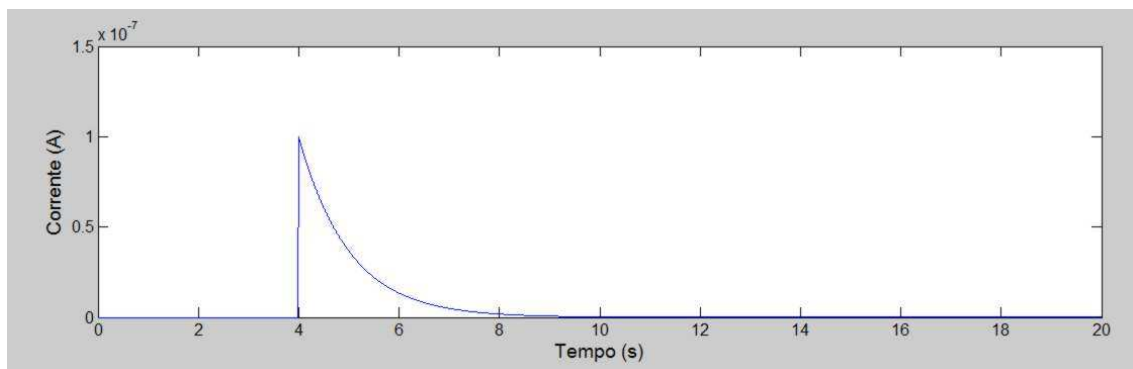


Figura 3.2: Pico e decaimento da corrente anódica gerada na nucleação de um pite para valores típicos experimentais

Em uma análise mais abrangente observa-se que reações catódicas locais, dentro do pite, provocam a redução desta corrente anódica, porém este modelo não leva este fato em consideração permitindo a simplificação do estudo.

Em geral, para efeitos de simulação, como a geração de corrente local concentra-se em uma área reduzida, as medições são feitas tomando-se por base a

densidade de corrente média, que considera a corrente total dividida pela área do eletrodo.

3.3 Termo de geração

Na Eq. 3.2, é observado um termo de geração, que como visto anteriormente, está diretamente relacionado às reações eletroquímicas que acontecem no pite. No modelo apresentado, uma proposta é feita no intuito de se relacionar este termo de geração à corrente anódica produzida, fruto destas reações. Assume-se, que

$$G_{i, reac} = \frac{I(x, y, t)}{\varepsilon F' A_{pite}} \quad (3.5)$$

Nesta expressão, ε é a valência do íon metálico (para o ferro oxidando a Fe^{2+} tem-se que $\varepsilon = 2$), F' é a constante de Faraday (96485 C/mol) e A_{pite} é a área de um pite.

A partir de todos estes elementos: efeitos de difusão, corrente anódica e termo de geração, tem-se uma relação que considera, de forma simplificada, todos os processos envolvidos na nucleação de pites, possibilitando sua modelagem.

3.4 Camada Passiva

Conforme já abordado, a camada passiva está suscetível a danos devido a vários fatores. Seu exato mecanismo de quebra ainda é objeto de muitos estudos. No modelo de Punckt et al. (2004) assume-se como principal característica, danos causados pela concentração de espécies agressivas, que no processo catalítico, tem sua concentração aumentada na formação de um pite.

Considera-se, então, que a taxa de dano à camada passiva, $s(x, y, t)$ é diretamente proporcional à concentração de espécies agressivas na superfície do metal. Leva-se em conta, também a capacidade de regeneração da camada passiva, ao entrar em contato com o oxigênio do meio, refazendo a camada de Cr_2O_3 , por exemplo. Propõe-se a seguinte expressão para a taxa com que a camada é danificada

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -ks + \nu C \quad (3.6)$$

onde

$$k = \frac{1}{\Gamma} \quad (3.7)$$

$$\nu = \frac{1}{\mu} \quad (3.8)$$

O dano s proposto é adimensional. Na Eq. 3.6, k e ν são as taxas com as quais a camada se repassiva e é danificada, respectivamente. Seus valores são obtidos das constantes de tempo Γ e μ que determinam a influência de cada fator.

Apesar de ocorrerem em escalas de tempo diferentes, ambos os processos: difusão de espécies agressivas determinada pela Eq. 3.2, que ocorre em tempos curtos, da ordem de tempo de vida de um pite metaestável, e o dano à camada passiva determinado pela Eq. 3.6, que ocorre em tempos maiores, ambos os efeitos devem ser levados em consideração e não podem ser avaliados separadamente.

A partir destes dados, é possível prever em cada ponto de um eletrodo, os efeitos de degradação e proteção da camada passiva e seu comportamento em relação à vizinhança, permitindo “prever” a possibilidade da ocorrência de pites.

3.5 Queda do potencial ôhmico

A distribuição do potencial em um pite demonstra uma complexa relação com sua geometria. De forma a simplificar a modelagem, este trabalho propõe uma relação baseada em dados simulados por outros autores (HUDSON et al., 2005) prevendo uma dependência entre o potencial ôhmico, ϕ e a distância ao centro de um pite, d , e sua evolução temporal. Esta relação é expressa por

$$\phi(d,t) = \frac{I(x,y,t)}{I_{\text{corte}}} \xi(d) \quad (3.9)$$

onde a função $\xi(d)$ pode assumir diferentes formas, como a forma linear, exponencial ou quadrática. Esta queda de potencial pode ser microscópica, quando se refere a microrregiões anódicas ou catódicas, em geral para sistemas não regulados; ou então em regiões maiores, quando no caso de polarização ou estruturas metálicas grandes e com diferenças de natureza eletroquímica entre elas.

3.6 Taxa de geração de pites

Após as considerações realizadas até este ponto, considera-se que os efeitos combinados de três elementos principais afetam a taxa de geração de pites metaestáveis. Em maior escala destacam-se a concentração de íons, o dano à camada passiva e por fim a queda do potencial ôhmico. Experimentos comprovam que os dois primeiros, a concentração e o dano à camada passiva, ao serem amplificados, atuam no sentido de aumentar a taxa de corrosão enquanto este último, a queda do potencial, no sentido de reduzir a taxa de corrosão por pites.

Assume-se que estas três grandezas possam ser combinadas linearmente (HUDSON et al., 2005). Esta combinação forma, então um efeito “memória”, M denotado por

$$M = \alpha_c C + \alpha_s S - \alpha_\phi \phi \quad (3.10)$$

onde os três coeficientes α_c , α_s e α_ϕ , determinam a magnitude ou sensibilidade com que cada fator contribui para a taxa de geração de pites metaestáveis, α_c para concentração de espécies, α_s para dano à camada passiva e α_ϕ para a queda de potencial ôhmico.

Brussamarelo et al.(2000) propõem uma função sigmoidal dependente do fator memória, a fim de determinar a taxa de geração de pites futuros, ou seja, a frequência com que ocorrem nucleações é diretamente dependente do fator memória (BRUSSAMARELO et al., 2000). Esta sigmóide é definida como

$$w = \frac{w_{\max}}{1 + \exp((M_0 - M)/H)} \quad (3.11)$$

onde w é a taxa de geração de pites [eventos por unidade de área por unidade de tempo], com $w_{\max}$ sendo a máxima taxa de geração possível. É importante salientar, que vários fatores que podem influenciar na taxa expressa na Eq. 3.11, são omitidos, tais como a temperatura e o pH da solução. Porém, podem ter seu efeito determinado experimentalmente e incorporados pelo fator $w_{\max}$. As variáveis M_0 e H são coeficientes de controle da função e também denotam características intrínsecas de cada processo, meio ou material.

Neste modelo, a forma sigmoidal é utilizada, assumindo-se que os eventos sigam uma distribuição homogênea de Poisson, ou seja, possuem probabilidade de ocorrência em um determinado intervalo de tempo independente do tempo decorrido do último evento, a uma taxa constante, neste caso, a taxa ou frequência de nucleação de pites.

A variação da taxa w normalizada, isto é $\frac{w}{w_{\max}}$, em função do termo “memória” para coeficientes $M_0 = 50$ e $H = 10$, valores de referência utilizados neste trabalho, pode ser observada na Fig. 3.3.

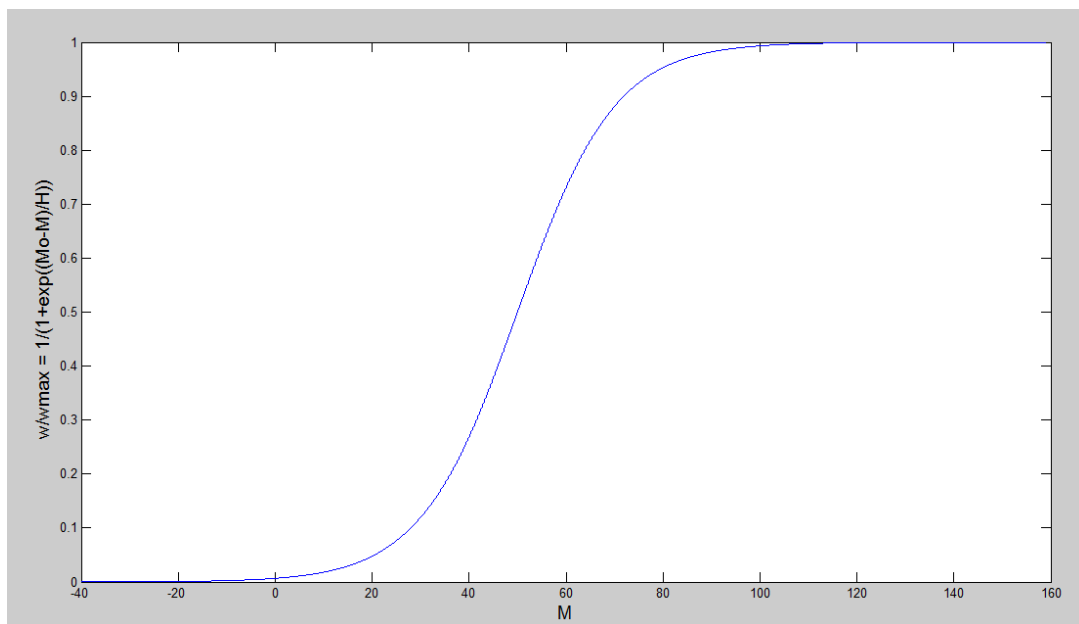


Figura 3.3: Taxa de geração de pites normalizada em relação à taxa máxima para coeficientes de referência

3.7 Inclusões de MnS

Hudson et al., (2007) propõem em seu modelo que inclusões de *MnS* estão uniformemente distribuídas na superfície metálica com densidade $\rho_{\text{inclusões}}$ (inclusões por unidade de área). Neste caso, consideram-se inclusões de formato globular, onde, no modelo proposto pelos autores, cada inclusão possui área superficial, equivalente à área de um pite, isto é, A_{pite} . Nesta dissertação adotou-se a avaliação de inclusões de *MnS* de forma alongada, tipicamente encontradas em aços que sofreram o processo de laminação. Sua morfologia característica pode ser observada na Fig. 3.4.

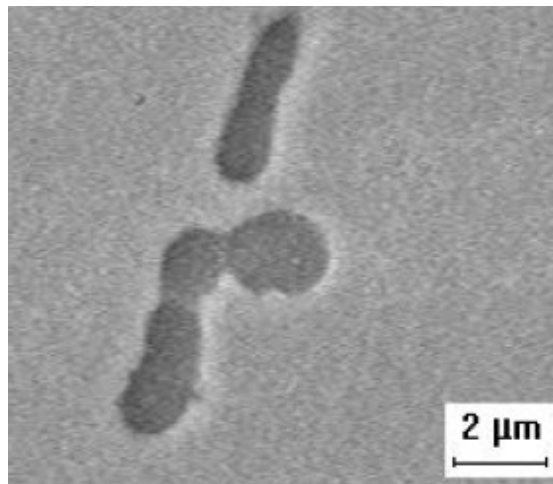


Figura 3.4: Inclusão alongada de *MnS* encontrada em aço-carbono (MAPELLI et al., 2002)

Para a simulação em questão, considera-se que uma inclusão alongada possui área equivalente a um número várias vezes maior que a área de um pite. Logo, a partir da área total de inclusões, A_{inc} , obtida de valores típicos encontrados empiricamente, estipula-se que o número relativo de inclusões, η_{inc} , seja

$$\eta_{\text{inc}} = \frac{A_{\text{inc}}}{A_{\text{pite}}} \quad (3.12)$$

Não se pretende neste modelo incorporar as relações complexas que demonstram os efeitos físicos e eletroquímicos que são provocados por uma inclusão. Desta forma, procurou-se adotar critério semelhante ao já citado no caso onde não há a existência de inclusões, propondo-se a seguinte relação para a taxa de geração de pites nos locais onde existam inclusões de MnS ,

$$w_{inc} = \frac{w_{max,inc} \eta_{inc}}{1 + \exp((M_0 - M) / H)} \quad (3.13)$$

O termo no numerador, $w_{max,inc}$, representa a taxa máxima de nucleação de pites nestes locais, determinada experimentalmente e dada pelo número de eventos prováveis por inclusão por unidade de tempo.

3.8 Potencial Aplicado

Os modelos existentes assumem que para um eletrodo submetido ao processo de corrosão, a dissolução anódica obedece a Lei de Tafel quando se aplica um potencial e o varia em análises experimentais (WILLIAMS et al., 1994). Estas análises permitem a determinação de importantes parâmetros relacionados ao processo de corrosão por pites.

Estudos mostram que a taxa de nucleação de pites é fortemente proporcional ao potencial aplicado. Além disso, ao atingir-se um primeiro valor de potencial, referente ao potencial de pite, o processo de nucleação pode ser inicializado, para pites metaestáveis, isto é, com tempo de vida limitado. Ao se atingir um segundo valor de potencial, existe a possibilidade de estabilização do processo, ou seja, a transição do estado metaestável para estável. Estes valores dependem de várias condições envolvidas no processo, como a geometria dos pites, o material, a preparação da superfície de teste, o método de varredura utilizado, e a concentração de espécies agressivas na solução, dentre outras. A causa física está simplificada explicada no item 2.3 desta dissertação

4 IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA

De forma a se implementar numericamente o modelo matemático proposto e todas as suas variações, utilizou-se, neste trabalho, o método de diferenças finitas, aplicado ao domínio espacial bidimensional Ω , que representa computacionalmente a superfície de um eletrodo de aço inoxidável com dimensões finitas, $L_x \times L_y$. Para tal, a superfície foi discretizada, isto é, o domínio espacial contínuo foi transformado em um domínio discreto através da divisão de toda a superfície em elementos de dimensão $\Delta x \Delta y$.

O comportamento numérico das variáveis envolvidas é então avaliado no domínio temporal, que representa a discretização do tempo contínuo e finito, t , em elementos Δt .

A discretização espacial pode ser mais bem entendida a partir da Fig. 4.1

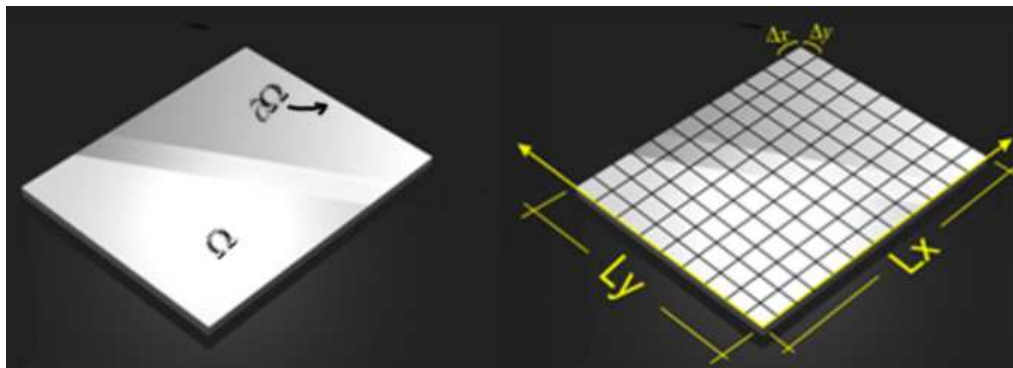


Figura 4.1: Discretização do domínio espacial Ω (GARCIA et al., 2006)

4.1 Método de Diferenças Finitas

O método de diferenças finitas tem se mostrado uma importante e eficiente ferramenta para solução de equações diferenciais empregadas na modelagem de problemas físicos. A formulação deste método procura aproximar as derivadas de uma equação diferencial pela expansão em série de Taylor em torno de um ponto (i, j) pertencente a uma malha semelhante à apresentada na Fig. 4.2 (caso bidimensional), com o intuito de transformar equações diferenciais em equações algébricas, de resolução mais simples, através da implementação computacional.

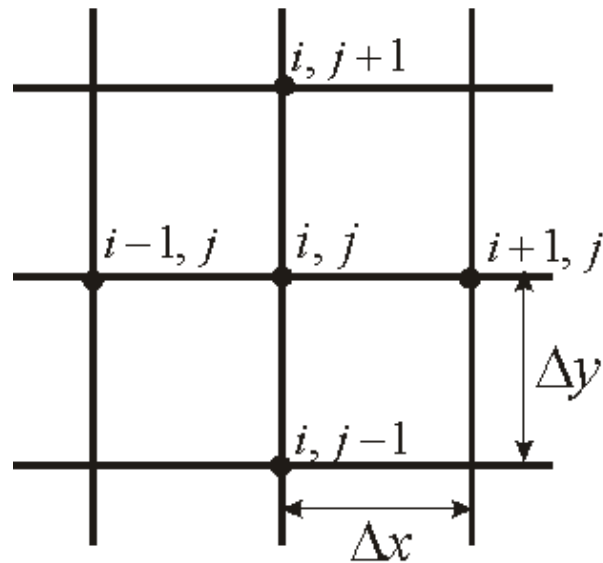


Figura 4.2: Malha de diferenças finitas bidimensional

Neste trabalho, com o emprego do método de diferenças finitas, foi possível uma aproximação para a solução das equações 3.2 e 3.6 utilizando-se uma formulação avançada no tempo e centrada no espaço (FTCS), obtendo-se então equações algébricas explícitas.

4.2 Resolução das equações acopladas

Para aplicação do método de diferenças finitas FTSC na resolução das equações acopladas 3.2, 3.6 e 3.11 (3.12), foram utilizadas como condições iniciais

- $C(x, y, t) = 0$, para qualquer (x, y) em Ω e $t = 0$
- $s(x, y, t) = 0$, para qualquer (x, y) em Ω e $t = 0$
- $C(x, y, t) = 0$, em $\partial\Omega$ e $0 \leq t \leq t_f$

Após a manipulação algébrica inerente ao método, obtém-se

$$C_{i,j}^{n+1} = C_{i,j}^n + \Delta t \left\{ -\chi C_{i,j}^n + \frac{D}{\Delta x^2} [C_{i-1,j}^n - 2C_{i,j}^n + C_{i+1,j}^n] + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{D}{\Delta y^2} [C_{i,j-1}^n - 2C_{i,j}^n + C_{i,j+1}^n] + \frac{2}{\delta} G_{i,j}^n(I, A_{p\acute{ite}}) \right\} \quad (4.1)$$

$$s_{i,j}^{n+1} = s_{i,j}^n + \Delta t (-ks_{i,j}^n + \nu C_{i,j}^n) \quad (4.2)$$

$$w_{i,j}^n = \frac{w_{\max}}{1 + \exp((M_o - \alpha_C C_{i,j}^n - \alpha_s S_{i,j}^n + \alpha_\phi \phi_{i,j}^n) / H)} \quad (4.3)$$

As Eq. 4.1 a 4.3 são válidas para

$$i=1,2,3..N_x+1 \quad j=1,2,3..N_y \quad n=1,2,3..N_t+1$$

onde N_x, N_y e N_t representam o número de intervalos em que são divididas as coordenadas x e y e o tempo total de avaliação t_f , respectivamente.

Avalia-se, então, o conjunto de equações a cada posição discreta (i, j) por meio de um ciclo de cálculos que varre toda a malha a cada instante numérico de tempo n . Para se iniciar o ciclo, verifica-se a necessidade de que pelo menos um pite seja gerado estocasticamente como forma de gatilho para o processo. Neste trabalho, optou-se pela geração inicial baseada em uma densidade determinada pela norma ASTM G 46-92 que define uma classificação para diferentes densidades de pites. Foi considerada a classificação A2, que define uma densidade média de pites ρ_{pites} , equivalente a 10 pites por cm^2 . Logo, para os parâmetros dimensionais adotados, é realizada a geração inicial e espontânea de três pites aleatoriamente distribuídos no espaço do domínio discreto Ω .

O ciclo é então iniciado e as gerações de pites futuras serão determinadas pelas relações estabelecidas no modelo matemático proposto.

4.3 Corrente anódica

Como o pico de corrente anódica é estabelecido toda a vez que há a geração de um pite, seu valor passa a ser calculado para todas as posições (i, j) onde um pite foi nucleado, no instante em que foi gerado t_0 e seu decaimento é acompanhado durante o tempo posterior. Para tal, estabelecem-se as seguintes expressões,

$$I_{i,j}^n = I_{corte} \exp \left[-\frac{(t - t_0)}{\tau} \right] \quad (4.4)$$

$$I_{i,j}^n = I_{estável} \quad (4.5)$$

A Eq. 4.4 é aplicável no caso de corrente anódica gerada por pites metaestáveis e a Eq. 4.5 é aplicável para o caso de pites estáveis, ou seja, a corrente permanece constante e tem seu valor máximo, $I_{estável}$ em todo o tempo avaliado.

O transiente de corrente para o instante discreto n pode ser então, apresentado da seguinte forma.

$$T_{corrente}^n = \sum_{k=1}^m I_k^n \quad (4.6)$$

onde I_k^n é a corrente anódica na posição (i, j) do k - ésimo pite ativo no instante n e m é o número de pites ativos neste instante.

A Fig. 4.3 mostra o comportamento tipicamente encontrado na solução numérica

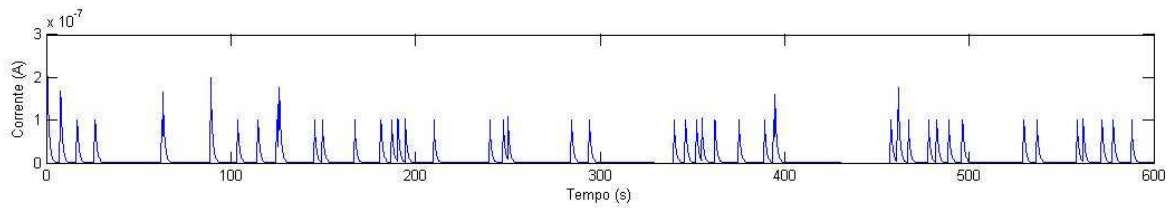


Figura 4.3: Comportamento do transiente de corrente encontrado na simulação computacional

4.4 Termo de geração

Aplicando-se as Eqs. 4.4 ou 4.5 à relação estabelecida na Eq. 3.5 é possível determinar o valor do termo de geração de pites no instante de tempo discreto n da seguinte maneira

$$G_{i,j}^n = \frac{I_{i,j}^n}{\varepsilon F' A_{pite}} \quad (4.7)$$

Para efeitos de modelagem, considera-se que todos os pontos, passíveis de nucleação, possuam tamanho igual. Neste trabalho adotou-se um elemento da malha computacional como sendo equivalente a um pite. Isto leva a determinação de que um pite possua área, A_{pite} , de dimensões $\Delta x \Delta y$.

4.5 Taxa de geração de pites

A partir da Eq. 4.3 é possível determinar a probabilidade de nucleação de um pite em uma posição (i, j) na superfície do eletrodo. Como observado anteriormente, a taxa média de nucleação de pites, w , segue uma distribuição homogênea de Poisson. Esta distribuição é bastante usada para o estudo de pites, embora Bertocci et al. (1990) tenham mostrado que isto não seja sempre verdadeiro. Para uma distribuição que segue este padrão tem-se que a probabilidade de ocorrência de k eventos em um intervalo de tempo determinado T , com taxa de ocorrência média Ψ (eventos por unidade de tempo) é dada por

$$P(k, T) = \frac{(\Psi T)^k e^{-\Psi T}}{k!} \quad (4.8)$$

Considerando-se o intervalo de tempo T muito pequeno, e a ocorrência de um único evento, a Eq. 4.8 pode ser aproximada por

$$P(k=1, T) = \Psi T e^{-\Psi T} \approx \Psi T \quad (4.9)$$

Aplicando os conceitos dados pelas Eqs. 4.8 e 4.9 à Eq. 4.3, a probabilidade para ocorrência de um pite de dimensões $\Delta x \times \Delta y$ na posição (i, j) e em um intervalo de tempo Δt é aproximadamente $w_{i,j} \Delta x \Delta y \Delta t$.

Numericamente, a cada nó, ou posição (i, j) , a probabilidade de ocorrência de pites é calculada e então é gerado um número aleatório que permite avaliar se naquele instante e naquela posição um pite será nucleado. Caso o valor do número aleatório seja menor do que a probabilidade de geração, então um pite é gerado.

4.6 Queda no potencial ôhmico

Para o cálculo da probabilidade de geração de um pite em uma posição (i, j) e instante n quaisquer, previsto no item anterior a partir da Eq. 4.3, se faz necessária a determinação do valor do potencial ôhmico em cada posição, dependente da distância entre esta posição e cada pite ativo em n .

A modelagem numérica da Eq. (3.9) é apresentada sob a seguinte forma,

$$\phi_{i,j}^n = \sum_{k=1}^m \frac{I_k^n}{I_{corte}} \xi_k \quad (4.10)$$

onde m é a quantidade de pites ativos no instante n , I_k é a corrente anódica do k – ésimo pite ativo e ξ_k é uma função forma, dependente da distância linear, d , entre a posição avaliada e a posição do k – ésimo pite ativo.

Baseado em resultados obtidos por Hudson et al. (2005), propõe-se para este modelo numérico, a variação da função ξ sob as formas linear, exponencial e quadrática, de forma a observar seus efeitos. Ajustando os dados, tem-se então.

$$\xi_{linear}(d) = 4 - 1,0 \cdot 10^4 d + 0,25 \quad (4.11a)$$

$$\xi_{quadrática}(d) = 4,19 \cdot 10^4 d^2 - 6,02 \cdot 10^4 d + 0,25 \quad (4.11b)$$

$$\xi_{exponencial}(d) = 0,25e^{(-4 \cdot 10^5 \cdot d)} \quad (4.11c)$$

A Fig. 4.4 mostra a comparação entre as aproximações obtidas pelo modelo e aquelas obtidas por Hudson et al. (2005).

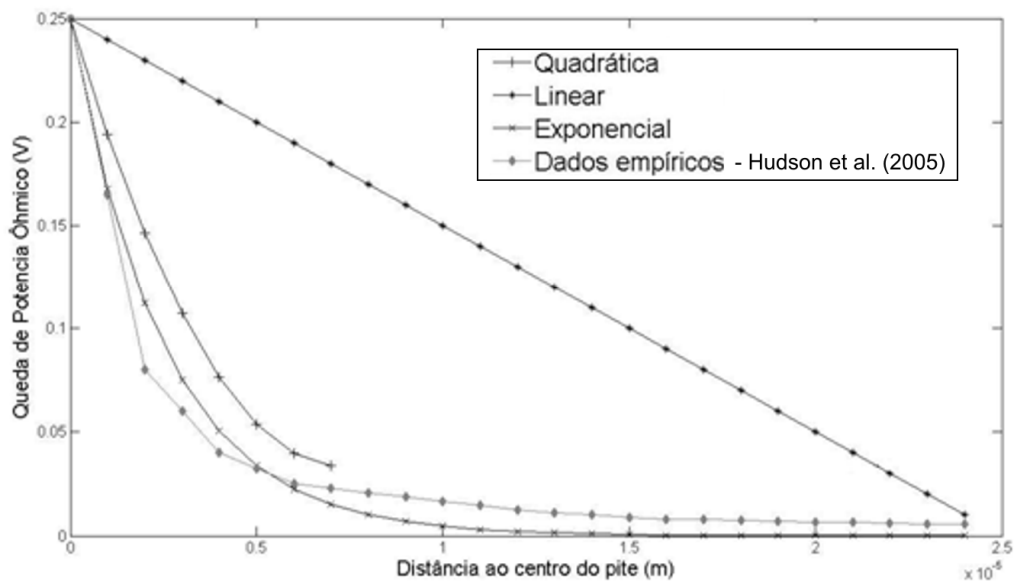


Figura 4.4: Função ξ para diferentes abordagens e sua comparação com dados existentes

4.7 Inclusões de MnS

Para o cálculo dos efeitos provocados por inclusões de *MnS*, inicialmente se faz necessário a determinação das regiões onde elas estão localizadas. Neste modelo, conforme citado anteriormente, admitiu-se inclusões de forma alongada devido a efeitos de laminação.

Propõem-se para efeito de cálculo, três inclusões paralelas entre si e em relação ao eixo x . O comprimento e a localização das inclusões são obtidos aleatoriamente, através de números gerados numericamente. Adotou-se como largura das inclusões (dimensão y), o valor equivalente ao raio de um pite, ou seja, Δy . Logo, para uma inclusão k com início na posição (i, j) e término na posição $(i + \theta, j)$, tem-se que sua área é determinada por

$$A_{k,inc} = \Delta y(\theta - i)\Delta x \quad (4.12)$$

Calcula-se, então, a área total de inclusões, A_{inc} ,

$$A_{inc} = \sum_{k=1}^3 A_{k,inc} \quad (4.13)$$

O número relativo de inclusões, η_{inc} , é obtido por meio da Eq. 3.12. A Eq.4.3 é reescrita da seguinte maneira

$$w_{i,j,inc}^n = \frac{w_{max,inc} \eta_{inc}}{1 + \exp((M_o - \alpha_C C_{i,j}^n - \alpha_s S_{i,j}^n + \alpha_\phi \phi_{i,j}^n) / H)} \quad (4.14)$$

De posse do dado empírico relativo à taxa máxima de nucleação de pites por inclusão por unidade de tempo, $w_{max,inc}$, aplica-se a avaliação numérica da Eq. 3.13 de forma semelhante ao aplicado para a taxa de nucleação de pites para locais onde não há inclusões. Dessa forma, aplicando os conceitos das Eqs. 4.8 e 4.9, se obtém que a probabilidade para ocorrência de um pite de dimensões $\Delta x \times \Delta y$, na posição

(i, j) contendo uma inclusão, em um intervalo de tempo Δt é aproximadamente $w_{i,j,inc} \Delta x \Delta y \Delta t$. Novamente um número aleatório é gerado permitindo avaliar se naquele instante de tempo e posição, um pite irá ser gerado ou não.

4.8 Potencial aplicado

Williams et al., (1994) apresentaram resultados experimentais, utilizando o método de varredura potenciostática, que relacionam a taxa de geração de pites metaestáveis [eventos por unidade de área por unidade de tempo] com o potencial aplicado para diferentes variações de aços inoxidáveis da família 300. Laycock e Newman (1997) também apresentam resultados referentes ao número de pites metaestáveis nucleados em função do potencial aplicado para corpos de prova de aço inoxidável 302 submetidos a uma solução a 1 M de cloreto de sódio. Estes resultados podem ser observados na Fig. 4.5.

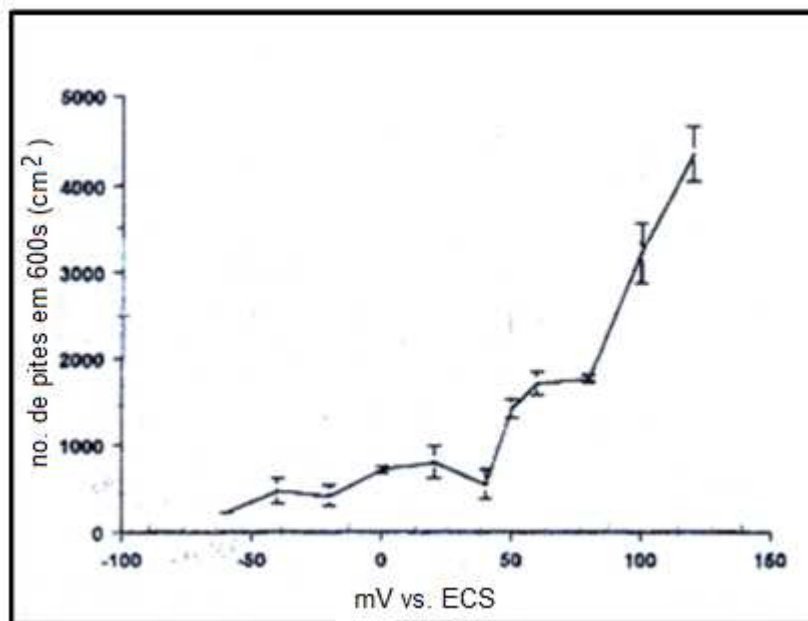


Figura 4.5: Número de pites metaestáveis nucleados em função do potencial aplicado para um aço inoxidável 302 após 600 s de exposição
(Adaptado de LAYCOCK et al., 1997)

Nestes resultados verifica-se que para as condições estudadas, ocorre um crescimento elevado na taxa de nucleação de pites a partir de valores de potencial aplicado superiores a 40 mV com referência ao eletrodo de calomelano saturado. Observa-se também que o gráfico aponta uma relação de crescimento exponencial.

Foi aproximada uma curva, baseada nos resultados apresentados na Fig. 4.5 e na minimização do erro quadrático médio, definindo a Eq. 4.15.

$$\text{número de pites}(t = 600s) = 602,33\exp(0,0148E) \quad (4.15)$$

Esta dissertação tem por objetivo, utilizando os resultados apresentados, “calibrar” o modelo computacional proposto, apresentando uma relação entre o potencial aplicado e a taxa máxima de nucleação de pites. Para tal, tendo em vista toda a proposição matemática realizada até o momento, procurou-se estabelecer uma relação de dependência do tipo

$$w_{\max} = a.\exp(b.E) \quad (4.16)$$

onde a e b são parâmetros a serem ajustados computacionalmente e E é o potencial aplicado em miliVolts em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

4.9 Considerações

O método de diferenças finitas exige um grande esforço computacional na medida em que se fazem sucessivas varreduras em toda a malha computacional a cada iteração. Portanto, a determinação dos parâmetros de discretização, ou seja, o refino da malha seja espacial ou temporal, influencia no tempo de simulação.

Uma importante fase da modelagem deste problema é que prejudica consideravelmente o trabalho computacional, exigindo maiores tempo de execução, se dá com a avaliação da Eq. 4.10, onde é necessária a determinação da influência que cada pite ativo exerce em cada posição (i, j) avaliada. De forma a minimizar este efeito, e levando-se em consideração que a Eq. 4.10 é diretamente dependente da corrente anódica na posição do pite ativo, e que esta por sua vez decai com o tempo, assumiu-se neste trabalho que, ao alcançar um patamar mínimo no valor da

corrente durante seu decaimento, o pite em questão não é mais levado em consideração, visto que o potencial exercerá influência desprezível, conforme observado nas simulações. Adotou-se por padrão, que, ao alcançar valor equivalente a 5% de $I_{corrente}$ o pite seja desativado.

4.10 Algoritmo

Para resolução do problema matemático proposto, e por conseguinte o modelo computacional, foi desenvolvida uma rotina de cálculo que representa estes modelos

Esta rotina pode ser sintetizada da seguinte forma:

- A superfície é dividida em $N_x \times N_y$ elementos, gerando $(N_x + 1) \times (N_y + 1)$ nós sendo as possíveis posições (i, j) de nucleação de um pite.
- São determinadas aleatoriamente a área e a localização das inclusões de MnS .
- As etapas subsequentes são traduzidas em um ciclo que irá se repetir a cada passo de tempo n até que se atinja o tempo de avaliação desejado t_f .
- A cada iteração, um número aleatório β_1 é gerado, se $\beta_1 \leq 0,5$ existe a possibilidade de nucleação de um pite naquele instante de tempo, o que por si só não garante sua ocorrência.
- Como “gatilho do processo”, ocorre a geração inicial de pites, em posições aleatórias, baseada na quantidade definida pela norma ASTM G 46-92, classificação A2, previamente calculada em função da área do eletrodo.
- São calculados, então, a concentração, a corrente, o potencial e o dano à camada passiva para cada posição (i, j) respeitando as equações envolvidas. Inicialmente, isto é, em $t=0$, estes valores são iguais a zero.
- A taxa de geração de pite é determinada a partir dos dados obtidos, levando-se em consideração se a posição avaliada faz parte ou não de uma inclusão.
- Calcula-se a probabilidade de geração de pite seguindo a distribuição de Poisson e então, se naquele instante de tempo existe a possibilidade de geração de pites determinada por β_1 , um novo número aleatório $\beta_{i,j}$ é gerado para cada posição

e comparado com a probabilidade de geração de pites $w_{i,j}\Delta x\Delta y\Delta t$. Caso $\beta_{i,j} < w_{i,j}\Delta x\Delta y\Delta t$, então um pite é gerado na posição (i, j) .

- O tempo então é incrementado de Δt e o ciclo é reiniciado.

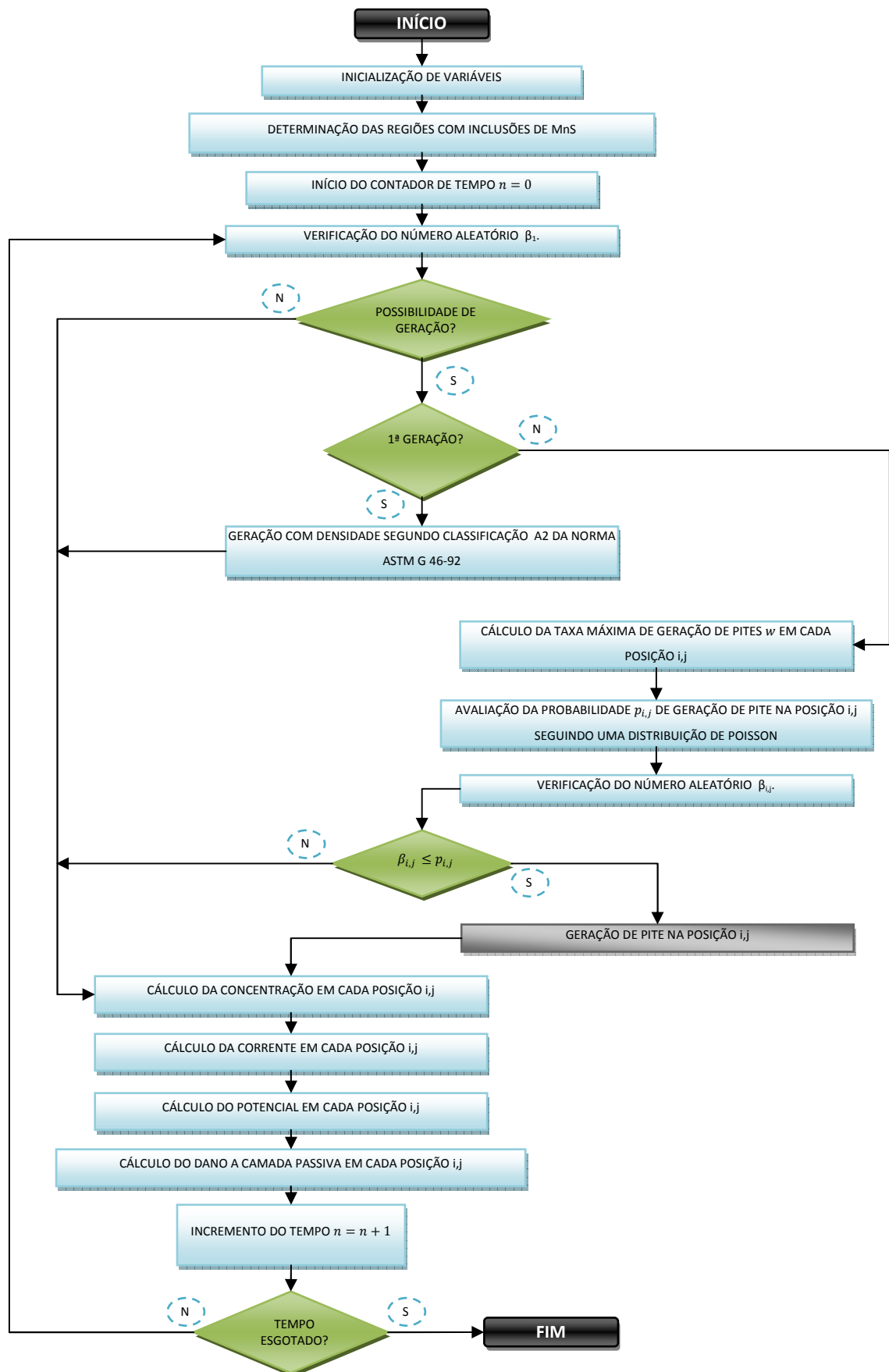


Figura 4.6: Fluxograma do algoritmo empregado nas simulações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho tem como objetivos principais validar o modelo matemático e suas variantes, bem como demonstrar a eficácia do método de diferenças finitas para a resolução do problema de modelagem do processo de corrosão por pites em aços inoxidáveis. Para tal, buscou-se promover alterações nos valores dos parâmetros envolvidos e visualizar a forma com que cada um altera o desenvolvimento do processo.

Alguns valores de referência, obtidos de estudos anteriores, foram utilizados como base para os cálculos (HUDSON et al, 2005, PUNCKT et al., 2004, SCHMUKI et al., 2004, BRUSSAMARELO, V., 2000). A Tabela 5.1 apresenta estes valores utilizados como base para as simulações.

Tabela 5.1: Valores de referência

Parâmetro	Descrição	Valor
L_x	Dimensão na coordenada x do Eletrodo	0,512 cm
L_y	Dimensão na coordenada y do Eletrodo	0,512 cm
N_x	Número de intervalos na coordenada x	200
N_y	Número de intervalos na coordenada y	200
t_f	Tempo total de avaliação	600s
N_t	Número de intervalos de divisão do tempo de avaliação	5000
D	Coeficiente de difusão	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
δ	Espessura da camada limite de difusão	$5,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$
$I_{\text{cor}}^{\text{te}}$	Máxima corrente anódica obtida	$1,0 \cdot 10^{-7} \text{ A}$
τ	Constante de tempo	1s
$\mathcal{E}$	Valência do íon Fe^{2+}	2
F'	Constante de Faraday	$94.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
A_{pite}	Área de um pite	$6,55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$

Tabela 5.1: Valores de referência (continuação)

Parâmetro	Descrição	Valor
k	Taxa de repassivação da camada passiva	$0,33.10^{-2} s^{-1}$
ν	Taxa de dano à camada passiva	$1,0 \frac{mol}{s}$
α_C	Coeficiente de contribuição da concentração	$8780,0 mol^{-1}$
α_s	Coeficiente de contribuição do dano à camada passiva	7210,0
α_ϕ	Coeficiente de contribuição da queda de potencial ôhmico	$400,0 V^{-1}$
w_{max}	Taxa máxima de geração de pites	$1000 \frac{eventos}{cm^2 s}$
M_0	Coeficiente de controle (Eq. 4.14)	50
H	Coeficiente de controle (Eq. 4.14)	10

5.1 Modelo Base

De forma a avaliar o comportamento do modelo base, os parâmetros de referência citados na Tabela 5.1 foram utilizados para uma simulação prévia. Nesta simulação foi desconsiderada a presença de inclusões. Também para efeito de modelagem básica, não foi admitido o surgimento de pites estáveis, ou seja, todos os pites nucleados durante o processo, são pites metaestáveis, com tempo de vida definido pelo decaimento da corrente.

Para a queda do potencial ôhmico, adotou-se a relação exponencial de influência, conforme expresso pela Eq. 4.11c.

A Fig. 5.1 mostra a evolução da nucleação de pites em instantes de tempo intermediários durante o período simulado. Os resultados mostrados refletem as nucleações acumuladas durante o tempo, ou seja, não são “instantâneos” da superfície metálica, pois não consideram o tempo de vida do pite.

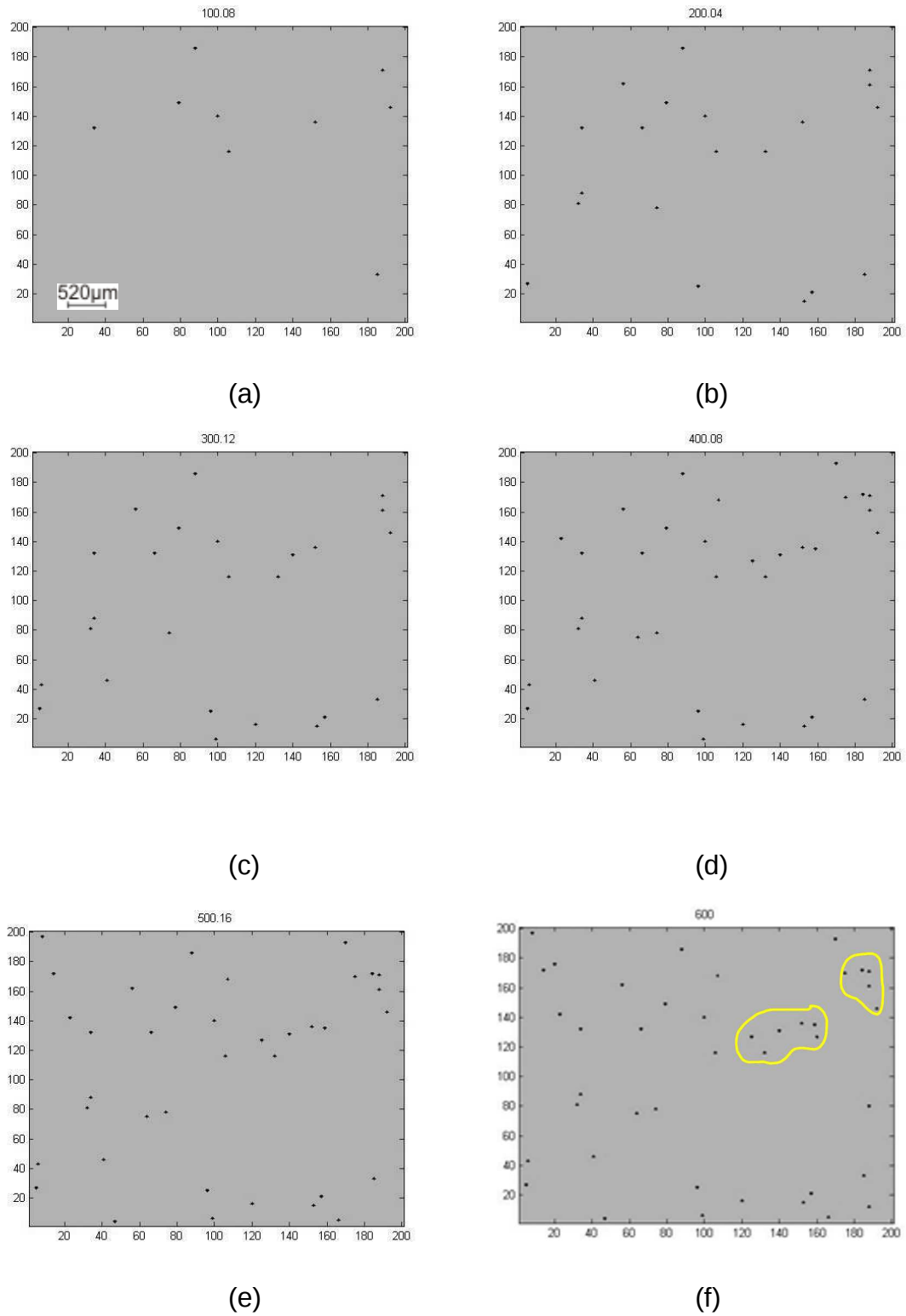
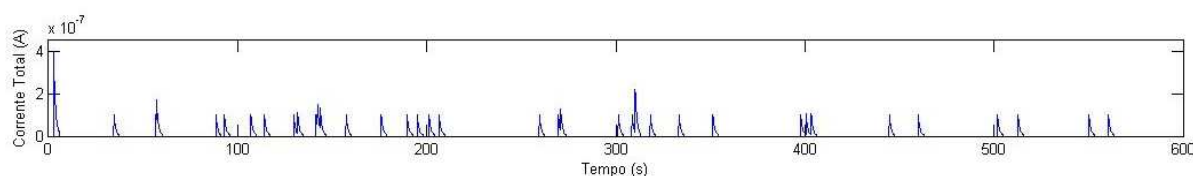


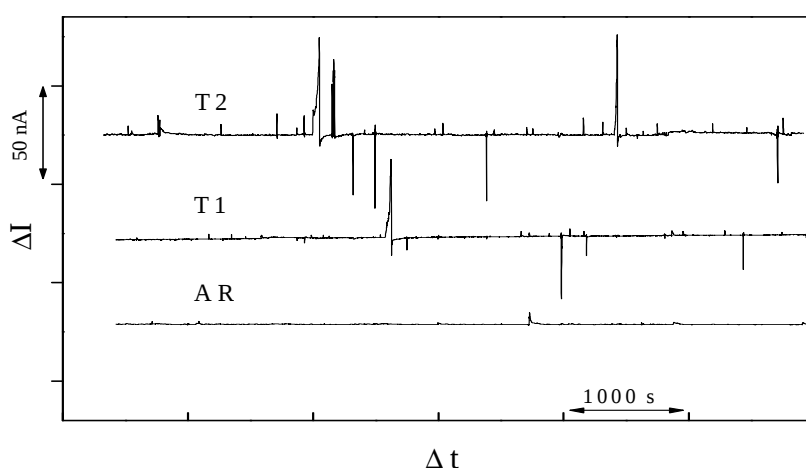
Figura 5.1: Instantâneos da nucleação acumulada de pites metaestáveis em:
 (a) 100 s; (b) 200 (s); (c) 300 s; (d) 400 s; (e) 500 s; (f) 600 s (Assinalados exemplos
 de *clusters*)

Estes instantâneos são suficientes para mostrar a formação de áreas preferenciais de nucleação de pites, agrupamentos de pites conhecidos como *clusters*. Isto reforça a teoria de que a solubilização de íons metálicos, na região vizinha a um pite nucleado, tende a acentuar a probabilidade de formação de novos pites nesta região, dado o aumento na concentração local de espécies agressivas e consequentemente a quebra do filme passivo. A região superior direita do eletrodo é um exemplo desta ocorrência (região destacada, Fig. 5.1 (f)).

Como visto, o transiente de corrente anódica é uma importante ferramenta experimental na avaliação da corrosão por pites. Para o modelo base adotado, o perfil de transiente de corrente obtido pode ser observado na Fig. 5.2. A título de exemplo, apresentamos um resultado experimental de ruído eletroquímico onde se observa a semelhança na forma de decaimento dos transientes entre estes resultados simulados e os experimentais, Fig. 5b. O fato de haver picos positivos e negativos se deve à configuração de montagem com amperimetria de resistência nula (ARN)



(a)



(b)

Figura 5.2: (a) Transiente de corrente obtidos com os valores de referência e condições básicas; (b) Transientes experimentais (BASTOS e NOGUEIRA, 2008), (T1, T2 e AR correspondem a resultados de três microestruturas diferentes)

Cada pico de corrente representa a formação de um ou mais pites no momento avaliado. O pico maior inicial representa a geração de pites inicial, o “gatilho”. Observa-se que os picos, em geral, possuem valores abaixo de $2,0 \times 10^{-7} \text{ A}$, mostrando que cada geração, em média, não ultrapassou a formação de dois pites. A evolução acumulada do número de pites formados é expressa na Fig. 5.3. Avaliando-a em conjunto com os dados obtidos para o transiente de corrente, observa-se que, aparentemente a taxa de nucleação é constante dado o perfil linear encontrado.

Foram realizadas algumas simulações, repetindo-se as condições, com o intuito de verificar a variabilidade e conseqüentemente a consistência dos resultados encontrados. Na Fig. 5.4 a curva de evolução acumulada é representada em termos de valores médios e as barras representam o desvio padrão encontrado para 20 simulações realizadas com os mesmos parâmetros.

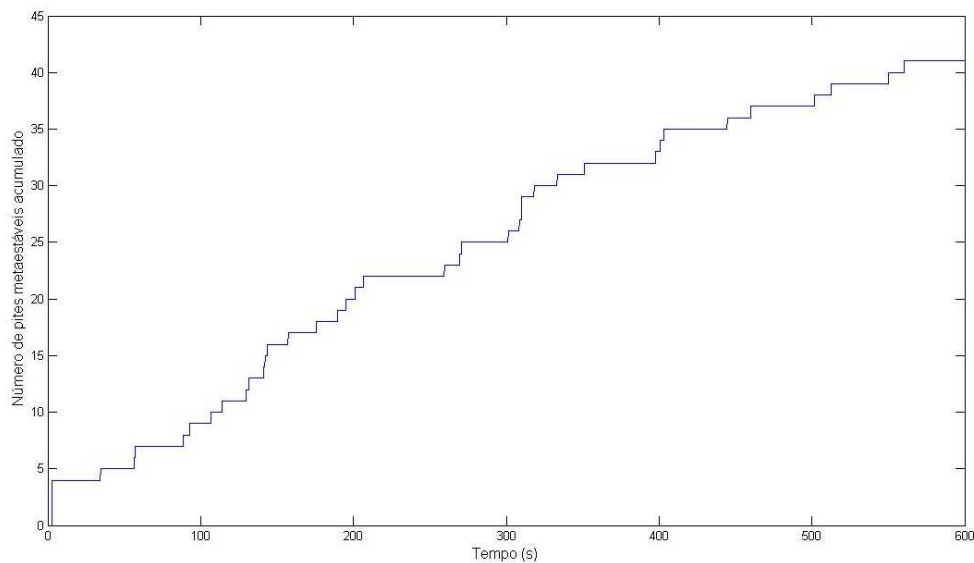


Figura 5.3: Registro da quantidade acumulada de pites metaestáveis durante o tempo avaliado

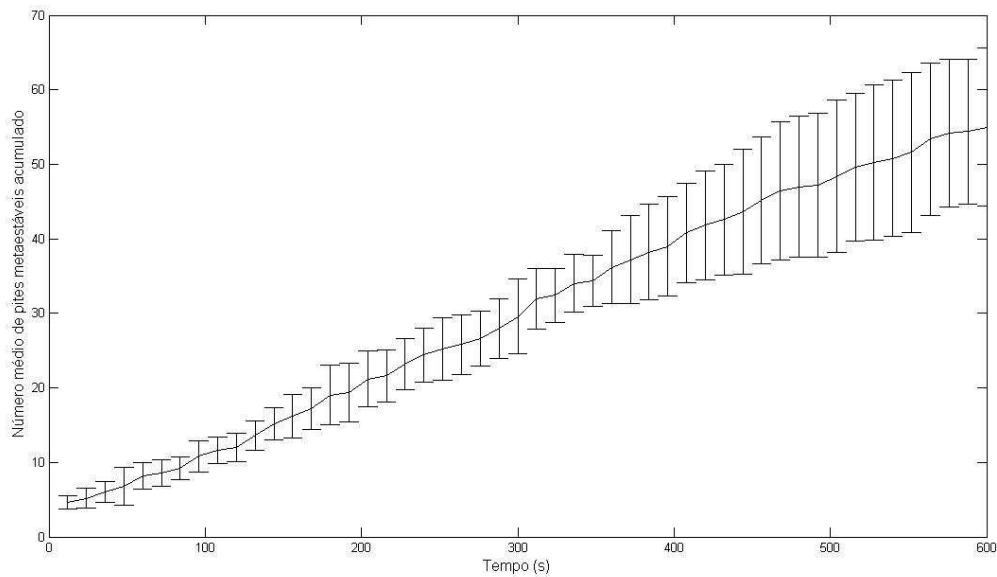


Figura 5.4: Variabilidade dos resultados obtidos para o número acumulado de pites metaestáveis, durante o tempo de avaliação

Interessante citar que a variabilidade dos resultados se mostrou mais acentuada à medida que se chegou a instantes maiores de simulação. Isto pode confirmar a proposição de que, inicialmente, a nucleação dependa somente de pites isolados, criando um padrão de surgimento, onde a influência de um pite se restringe a uma pequena área próxima. Porém, com o passar do tempo, com o surgimento de novos pites, as relações de interação entre cada um deles os torna “perfis de influência”, por assim dizer, mais complexos e aleatórios, o que amplifica as variações a cada incremento no tempo avaliado.

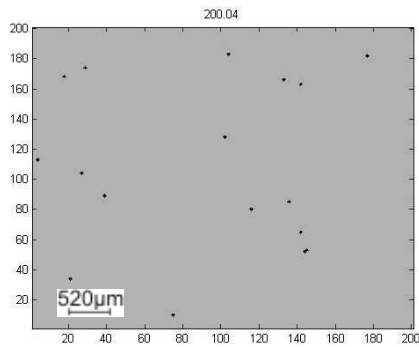
Tendo em vista a verificação do modelo base, procurou-se com as próximas simulações a avaliação da influência de alguns parâmetros-chave no processo, tais como: a espessura da camada limite de difusão, a queda do potencial ôhmico, a taxa máxima de geração de pites, a aplicação de potencial e a ocorrência de inclusões.

5.2 Influência da espessura da camada limite de difusão, δ

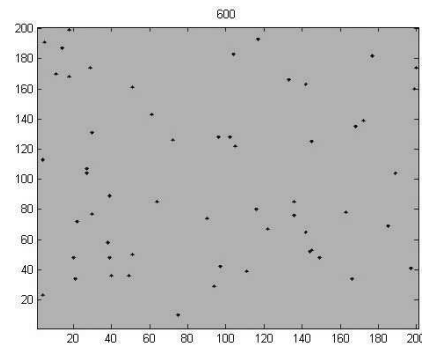
O modelo base foi simulado para diferentes valores de espessura da camada de difusão, mantendo-se os demais parâmetros fixos. Adotaram-se, os seguintes valores: $\delta = 0,0005 \text{ cm}$, $\delta = 0,001 \text{ cm}$ e $\delta = 0,1 \text{ cm}$. Experimentalmente isto pode ser

obtido com uso de eletrodo rotatório, no qual para cada rotação tem-se uma espessura de camada definida. Os resultados obtidos para cada um dos valores estão expressos na Fig. 5.5.

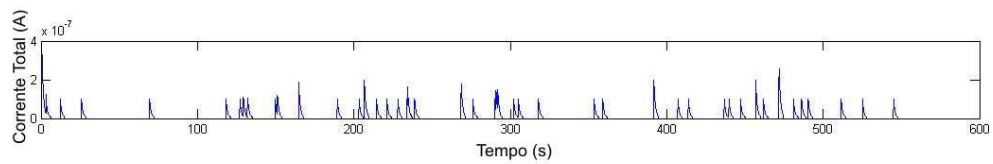
- $\delta = 0,0005 \text{ cm}$



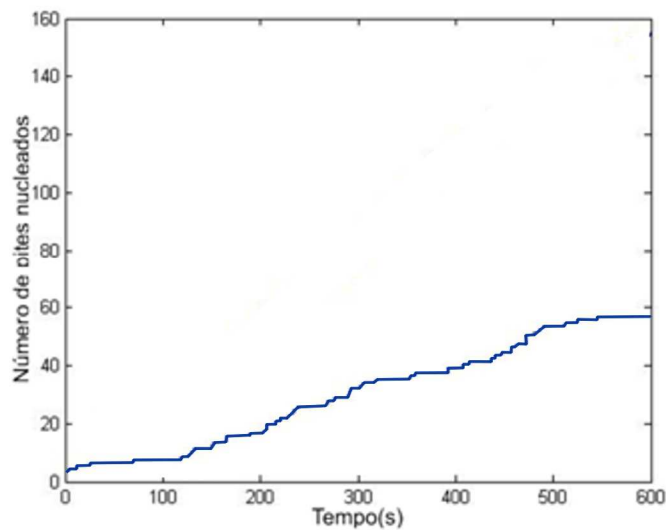
(1.a)



(1.b)



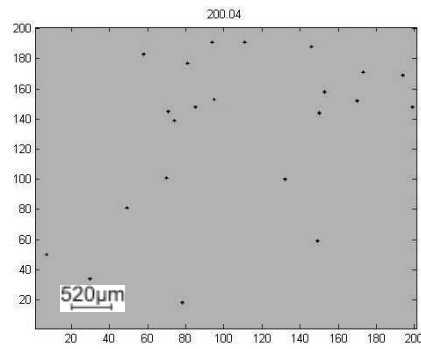
(1.c)



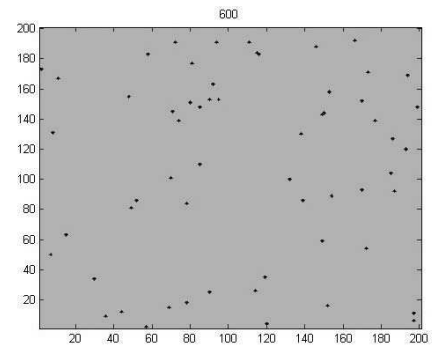
(1.d)

Figura 5.5: Influência da camada limite de difusão; $\delta = 0,0005 \text{ cm}$; (a) 200s; (b) 600s
(c) Corrente anódica total; (d) Quantidade total de pites nucleados

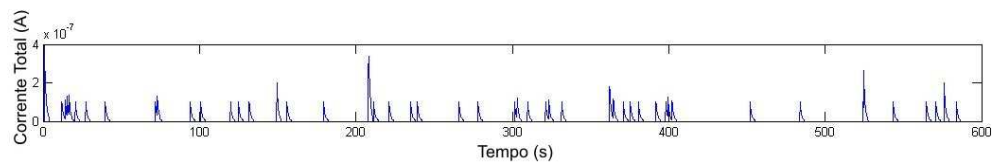
- $\delta = 0,001\text{ cm}$



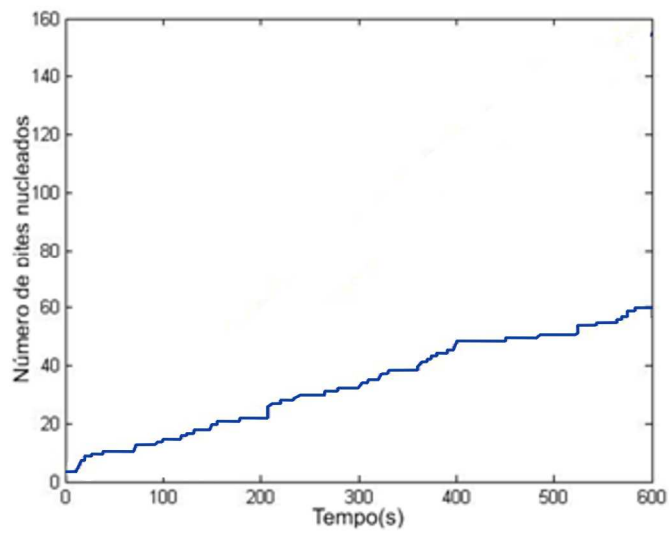
(2.a)



(2.b)



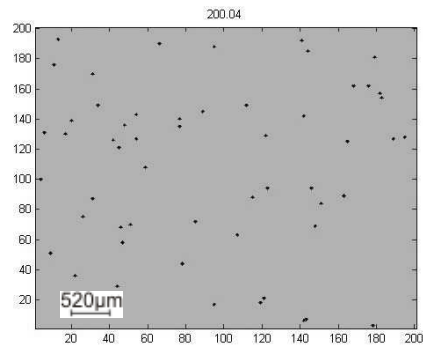
(2.c)



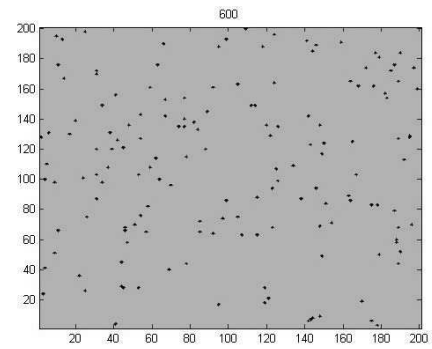
(2.d)

Figura 5.5: Influência da camada limite de difusão; $\delta = 0,001\text{ cm}$; (a) 200s; (b) 600s
(c) Corrente anódica total; (d) Quantidade total de pites nucleados

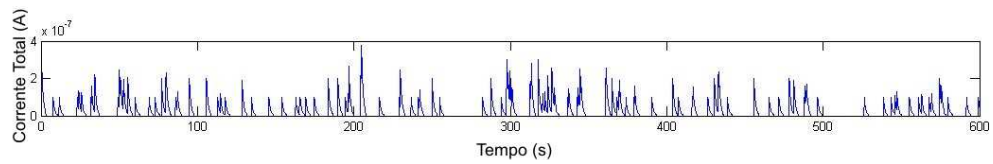
• $\delta = 0,1 \text{ cm}$



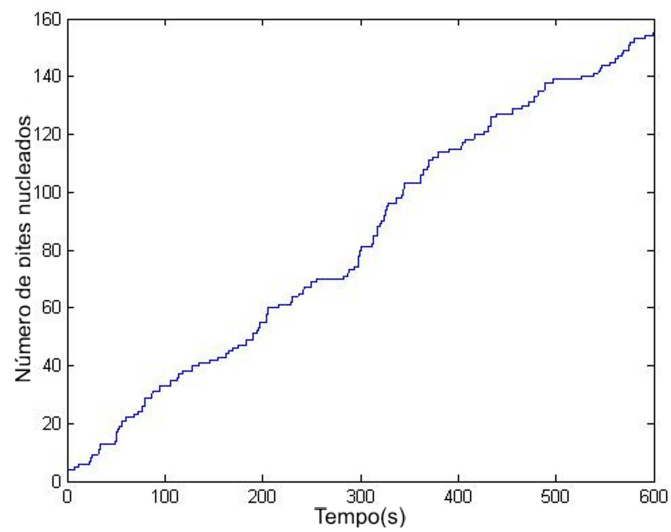
(3.a)



(3.b)



(2.c)



(2.d)

Figura 5.5: Influência da camada limite de difusão; $\delta = 0,1 \text{ cm}$; (a) 200s; (b) 600s
(c) Corrente anódica total; (d) Quantidade total de pites nucleados

Observando-se os resultados encontrados, verificou-se que aumentando-se a espessura da camada limite, a suscetibilidade à nucleação de pites aumenta, confirmando a análise teórica. À medida que o valor da espessura da camada limite se aproxima de $0,001\text{ cm}$ esta evidência se torna mais aparente

A espessura da camada limite está relacionada a efeitos hidrodinâmicos, ou seja, faz referência ao tipo de condição hidrodinâmica a que o eletrodo está submetido.

Valores menores de espessura de camada limite significam maiores velocidades de escoamento, e consequentemente maior arraste de espécies que se encontram no interior da cavidade de um pite. Este fato faz com que o processo auto-catalítico de nucleação e desenvolvimento de um pite se torne mais lento, ou menos ativo visto que a quantidade de íons diminui e a reação eletroquímica se torna menos atuante.

Apesar de claro o efeito da variação da espessura da camada limite, sua influência, baseada nos resultados obtidos, deve ser considerada em segundo plano, já que outros fatores como serão vistos adiante, possuem efeitos de maior influência no processo de corrosão por pites.

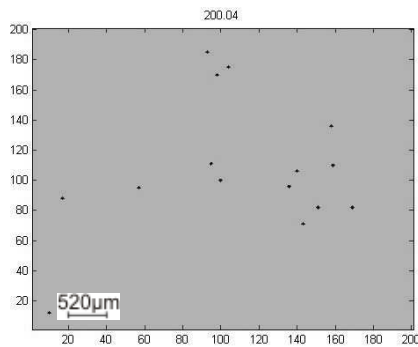
5.3 Influência da queda de potencial ôhmico, ϕ

Em trabalhos anteriores o efeito do potencial ôhmico não foi levado em consideração (GARCIA et al., 2006; FERREIRA et al., 2008). Nesta dissertação procurou-se avaliar a amplitude de seu efeito, atribuindo-se maiores ou menores valores para seu coeficiente de contribuição, α_ϕ e também o efeito causado pela variação na forma da distribuição do potencial nas áreas ao redor do pite (Eqs. 4.11).

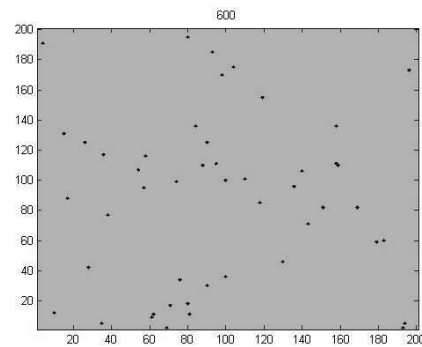
Inicialmente propõe-se que o coeficiente de contribuição do potencial varie para valores compreendidos entre 0 e 4000 V^{-1} , ou seja, inicialmente desconsiderando o efeito da queda de potencial ôhmico, passando pelo valor utilizado pelo modelo base, chegando até valores consideravelmente superiores.

Seguem-se os resultados encontrados.

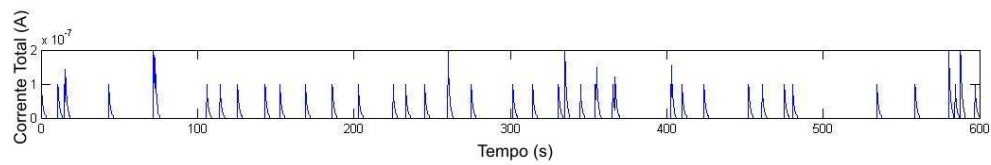
- $\alpha_\phi = 0 V^{-1}$ (Sem considerar a queda do potencial ôhmico)



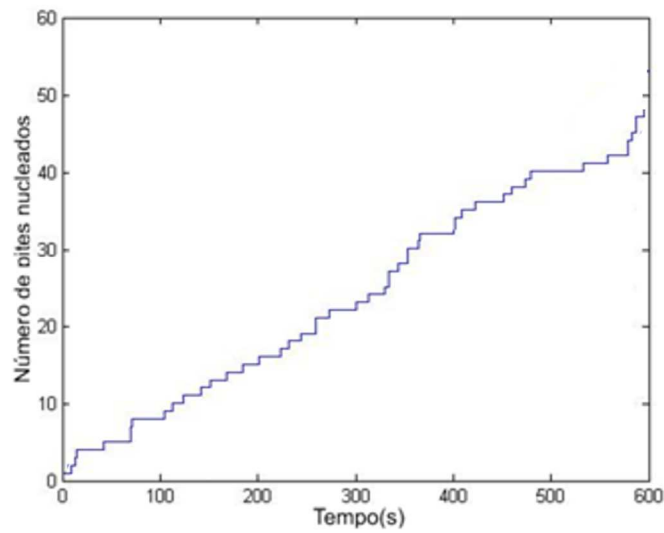
(1.a)



(1.b)



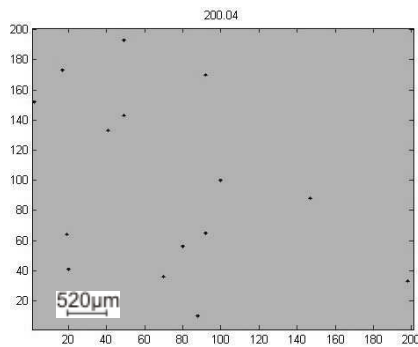
(1.c)



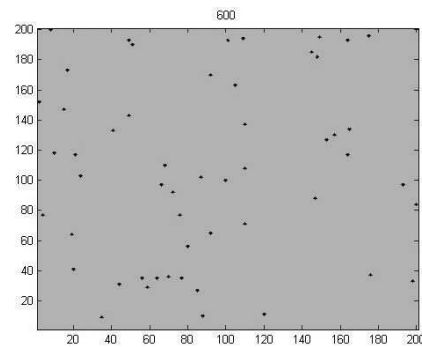
(1.d)

Figura 5.6: Efeito do coeficiente de contribuição da queda de potencial ôhmico; $\alpha_\phi = 0 V^{-1}$; (a) 200s; (b) 600s (c) Corrente anódica total; (d) Quantidade total de pites nucleados

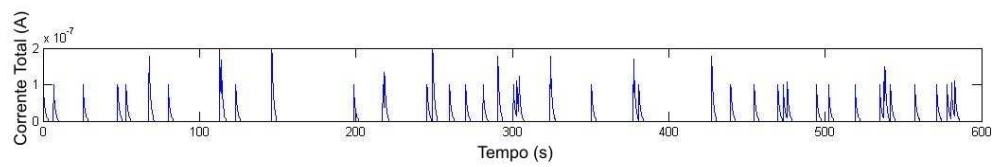
- $\alpha_{\phi} = 400 V^{-1}$



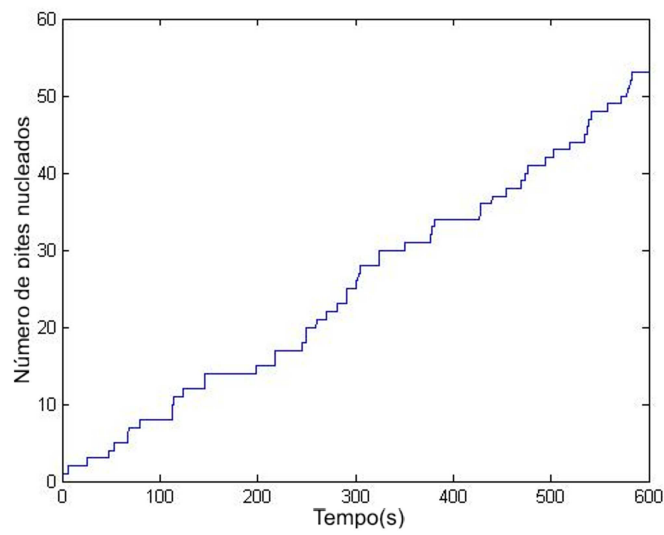
(2.a)



(2.b)



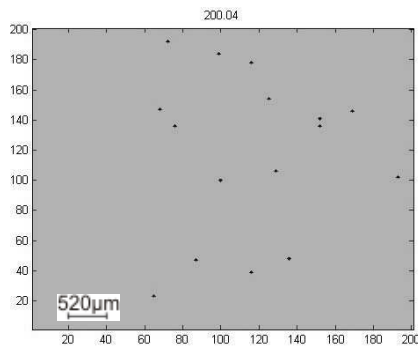
(2.c)



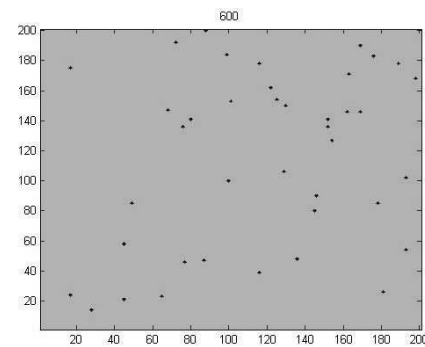
(2.d)

Figura 5.6: Efeito do coeficiente de contribuição da queda de potencial ôhmico; $\alpha_{\phi} = 400 V^{-1}$; (a) 200s; (b) 600s (c) Corrente anódica total; (d) Quantidade total de pites nucleados

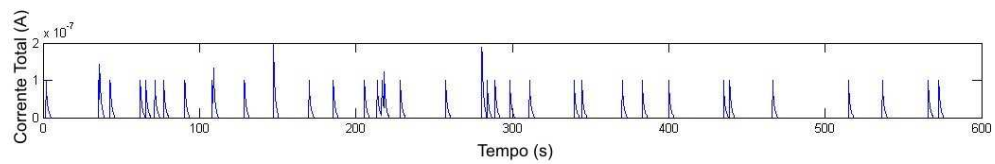
- $\alpha_{\phi} = 4000 V^{-1}$



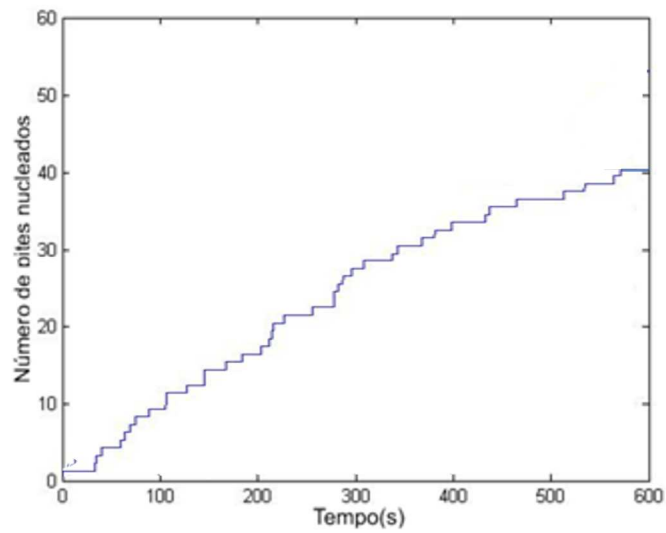
(3.a)



(3.b)



(3.c)



(3.d)

Figura 5.6: Efeito do coeficiente de contribuição da queda de potencial ôhmico; $\alpha_{\phi} = 4000 V^{-1}$; (a) 200s; (b) 600s (c) Corrente anódica total; (d) Quantidade total de pites nucleados

Os resultados obtidos mostram que um aumento no coeficiente de contribuição da queda de potencial implica na diminuição da taxa de geração de pites. Porém, percebe-se que este efeito ocorre de forma muito tênue, o que indica que não seja fator predominante no processo como um todo.

Na verdade, observa-se que a queda de potencial ôhmico, segundo dados da Fig. 4.4 possui atuação meramente local, restrita a um raio da ordem de $0,1 \mu\text{m}$, logo, outros efeitos se sobressaem à queda do potencial na vizinhança imediata do pite.

Este fato leva à possibilidade de simplificação, ao não se considerar o efeito do potencial na probabilidade de nucleação de pites. Neste caso, a forma como se comporta o decaimento da queda de potencial em função da distância entre um ponto qualquer da superfície e um pite ativo, seja ela linear, exponencial ou quadrática, pode ser desconsiderado. Porém, para estudo da influência de um pite estável, a queda do potencial ôhmico e sua forma espacial são consideradas neste trabalho. As soluções propostas são compatíveis com as possíveis soluções da equação de Laplace.

Os resultados seguintes foram obtidos da simulação do comportamento da queda do potencial ôhmico em torno de um pite estável, como forma de avaliar tão somente sua influência espacial, desconsiderando seu decaimento exponencial com o tempo, já que neste caso, assume-se uma corrente $I_{\text{corte}} = I_{\text{estável}}$, constante igual a $2,7 \times 10^{-7} \text{ A}$ para o pite estável. Esta corrente proporciona uma queda do potencial ôhmico equivalente a $0,625 \text{ V}$ no centro de um pite, segundo dados de referência (HUDSON et al., 2005).

Para tal, foi considerada a geração de um pite estável no centro do eletrólito. Para facilitar a visualização do processo, a taxa máxima de geração de pites, w_{max} , foi ajustada para $w_{\text{max}} = 5000$ [eventos por unidade de área por unidade de tempo], desta forma, ocorre um número acentuado de nucleações em um curto espaço de tempo. Assumiram-se as diferentes formas de decaimento espacial para a queda de potencial ôhmico representados nas Eqs. 4.11. Seguem-se os resultados encontrados durante a simulação de 600 s para o caso do decaimento exponencial, Eq. 4.11c.

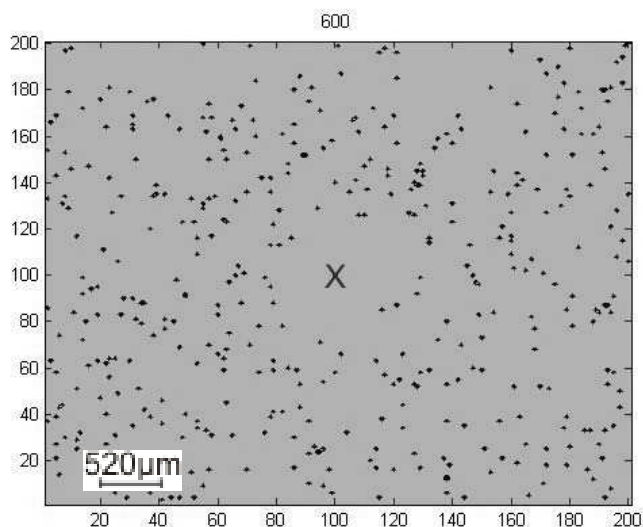


Figura 5.7: Efeito da queda de potencial ôhmico nas adjacências de um pite estável. Nucleações acumuladas.

Observa-se claramente o efeito inibidor que a queda de potencial ôhmico provoca na vizinhança imediata ao pite estável, neste caso, assinalado por um X. Novamente o resultado é referente às nucleações de pites metaestáveis ocorridas durante o período avaliado, não sendo um “instantâneo”. Este efeito é pouco visível no caso dos pites metaestáveis como visto anteriormente, já que o potencial decai em relação ao tempo.

Observa-se que na Fig. 5.7, a região protegida se concentra em um raio de aproximadamente 680 μm em torno do pite. Tomando por base os resultados experimentais representados pela Fig. 2.1, procurou-se calibrar o modelo matemático de forma a se obter distâncias semelhantes, já que o valor encontrado é consideravelmente superior. É importante salientar que o efeito do potencial não é o único a agir no sentido de formar esta região de proteção, mas também, por exemplo, o pH que altera a condição de precipitação de produtos de corrosão. A seguir pode-se observar a distribuição de potencial em torno do pite estável após esta calibração, Fig. 5.8. Aproveita-se a reprodução da Fig. 2.1 de modo a facilitar a comparação. A imagem equivale a um *zoom* na região próxima ao pite. A região além do raio de 128 μm não é influenciada pelo pite, logo possui maior probabilidade de geração de pites.

Obteve-se, para o caso do decaimento exponencial, a Eq. 4.11c reescrita da seguinte forma

$$\xi_{\text{exponencial}}(d) = 0,25e^{(-d \cdot 10^{2,8})} \quad (5.1)$$

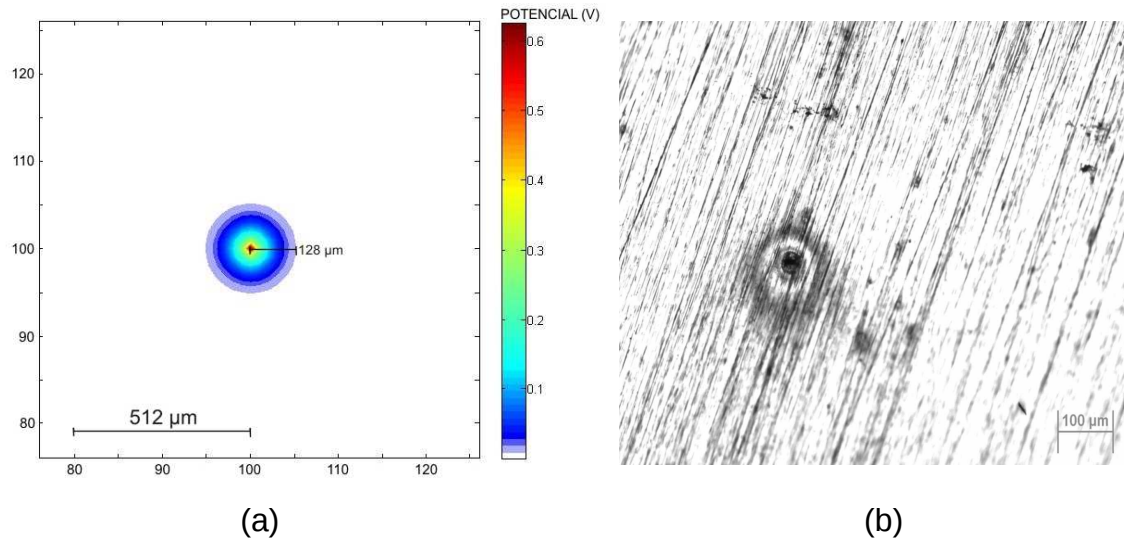


Figura 5.8: Queda de potencial ôhmico nas adjacências de um pite estável; (a) resultado numérico; (b) Reprodução da Fig. 2.1 para efeitos de comparação

A partir desta nova relação obtida, o modelo básico foi modificado de forma que todas as simulações obedeçam esta relação.

5.4 Influência da taxa máxima de geração de pites, $w_{\max}$

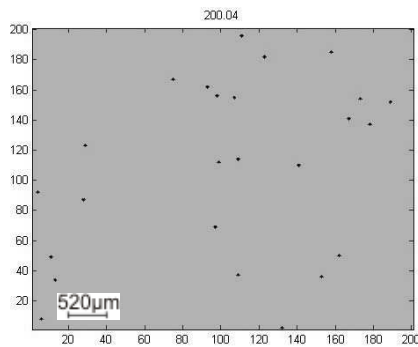
Pelo modelo matemático proposto, a taxa máxima de geração de pites metaestáveis, $w_{\max}$, é o termo que reflete características intrínsecas do processo de corrosão, tais como temperatura, pH do meio ou concentração de íons agressivos na solução.

De forma a validar o modelo e a aplicação do método de diferenças finitas, simulações com variação deste parâmetro foram realizadas. Procurou-se adotar diferentes valores que refletissem baixas taxas de geração até taxas relativamente altas, o que representa condições mais severas e propícias à formação de pites,

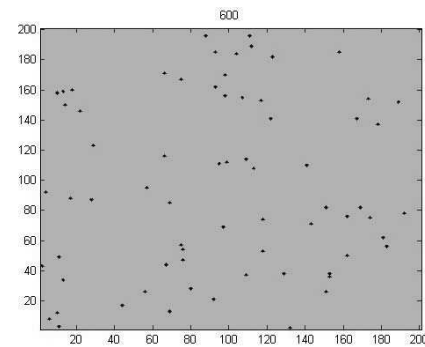
semelhantermente ao que vem sendo realizado em outros estudos (HUDSON et al., 2005).

Foram utilizados os valores de 1000, 3000 e 5000 eventos por unidade de área por unidade de tempo. Os resultados podem ser observados na Fig. 5.9.

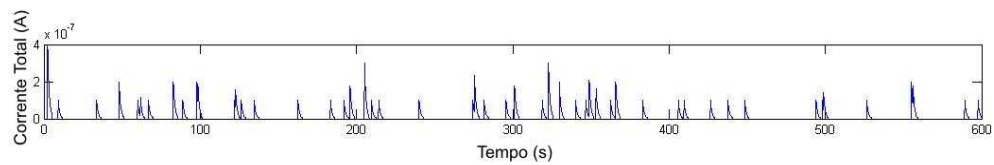
$$\bullet \quad w_{\max} = 1000 \frac{\text{eventos}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$



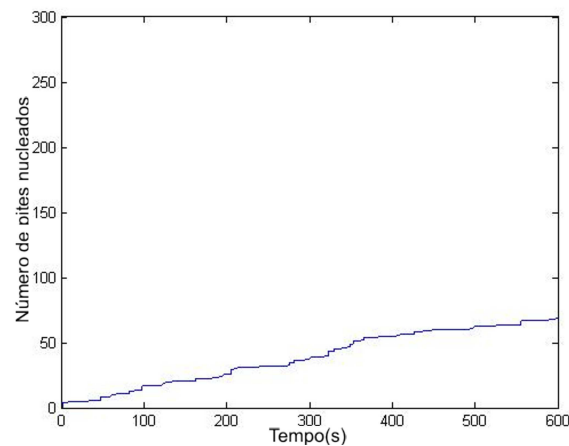
(1.a)



(1.b)



(1.c)

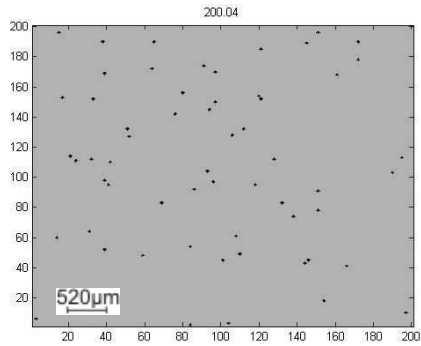


(1.d)

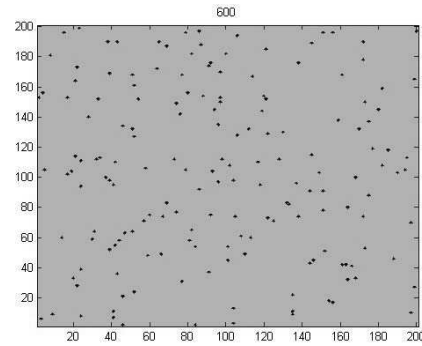
Figura 5.9: Efeito da taxa máxima de geração de pites metaestáveis; $w_{\max} = 1000$;

(a) 200s; (b) 600s; (c) Corrente anódica total; (d) Quantidade de pites nucleados

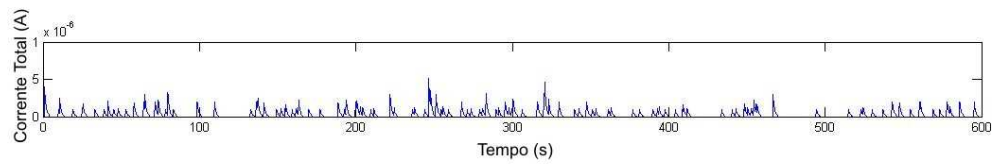
$$\bullet \quad w_{\max} = 3000 \frac{\text{eventos}}{\text{cm}^2 \text{s}}$$



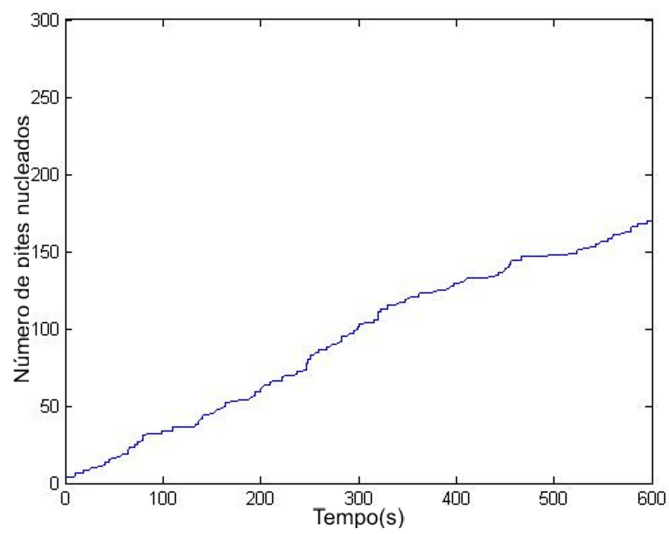
(2.a)



(2.b)



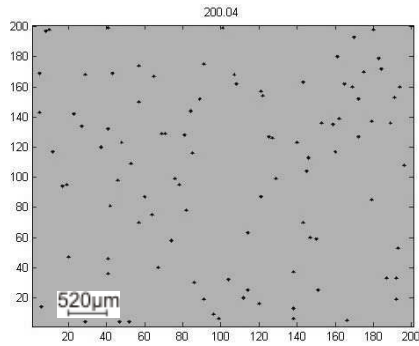
(2.c)



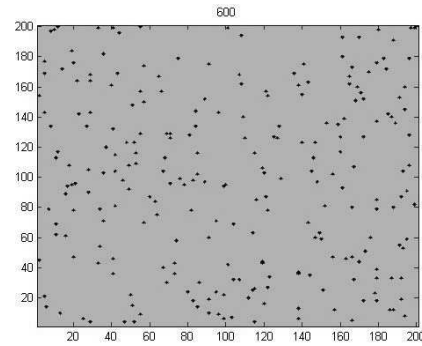
(2.d)

Figura 5.9: Efeito da taxa máxima de geração de pites metaestáveis; $w_{\max} = 3000$;
 (a) 200s; (b) 600s; (c) Corrente anódica total; (d) Quantidade de pites nucleados

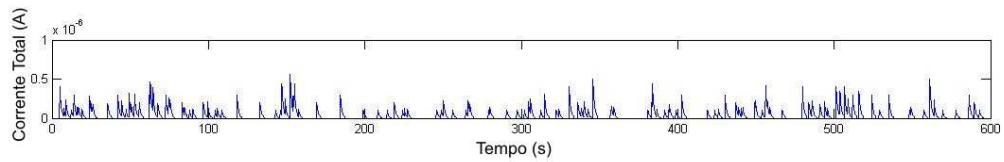
$$\bullet \quad w_{\max} = 5000 \frac{\text{eventos}}{\text{cm}^2 \text{s}}$$



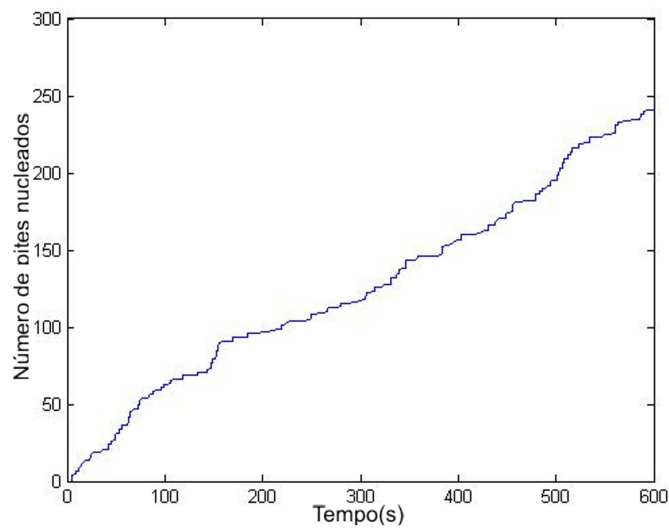
(3.a)



(3.b)



(3.c)



(3.d)

Figura 5.9: Efeito da taxa máxima de geração de pites metaestáveis; $w_{\max} = 5000$;
 (a) 200s; (b) 600s; (c) Corrente anódica total; (d) Quantidade de pites nucleados

Conforme esperado, na medida em que se aumenta a taxa máxima de geração de pites, aumenta-se a probabilidade e consequentemente o número de pites nucleados, para as mesmas condições restantes.

De acordo com as simulações realizadas, observou-se que apesar da aleatoriedade do processo, existe uma relação de dependência linear entre a taxa máxima de geração de pites e o número de pites nucleados.

Para as três situações simuladas, observou-se que em determinados intervalos de tempo, a atividade de pite é mais intensa, como por exemplo, próximo a 500 s simulados para $w_{\max} = 5000 \frac{\text{eventos}}{\text{cm}^2 \text{s}}$. Isto evidencia que nestes instantes, a formação de clusters é mais intensa se sobrepondo à ação aleatória e isolada do processo. Durante esta fase, os fatores concentração, danos à camada passiva e a queda de potencial ôhmico formam uma combinação propícia à geração de pites.

5.5 Influência de pites estáveis

Como uma primeira avaliação, e tomando-se por base todos os conceitos vistos até o momento, procurou-se adaptar o modelo base de forma a considerar a formação de pites estáveis. Inicialmente, foi considerada a simplificação onde todos os pites nucleados possuem a mesma probabilidade de passar ao estágio de estabilização, probabilidade esta, igual a 0,5.

Desta forma, a cada ciclo de simulação e em cada posição (i, j) contendo um pite nucleado, um número aleatório é gerado e se este número é igual ou menor a 0,5, então este pite passa a ser considerado estável, respeitando todas as considerações já feitas até o momento.

A Fig. 5.10 mostra os resultados encontrados em uma das simulações utilizando-se o modelo base e tendo em vista estas considerações. Novamente, de forma a acentuar o processo e permitir melhor visualização, adotou-se a taxa máxima de geração de pites, $w_{\max} = 5000$ [eventos por unidade de área por unidade de tempo].

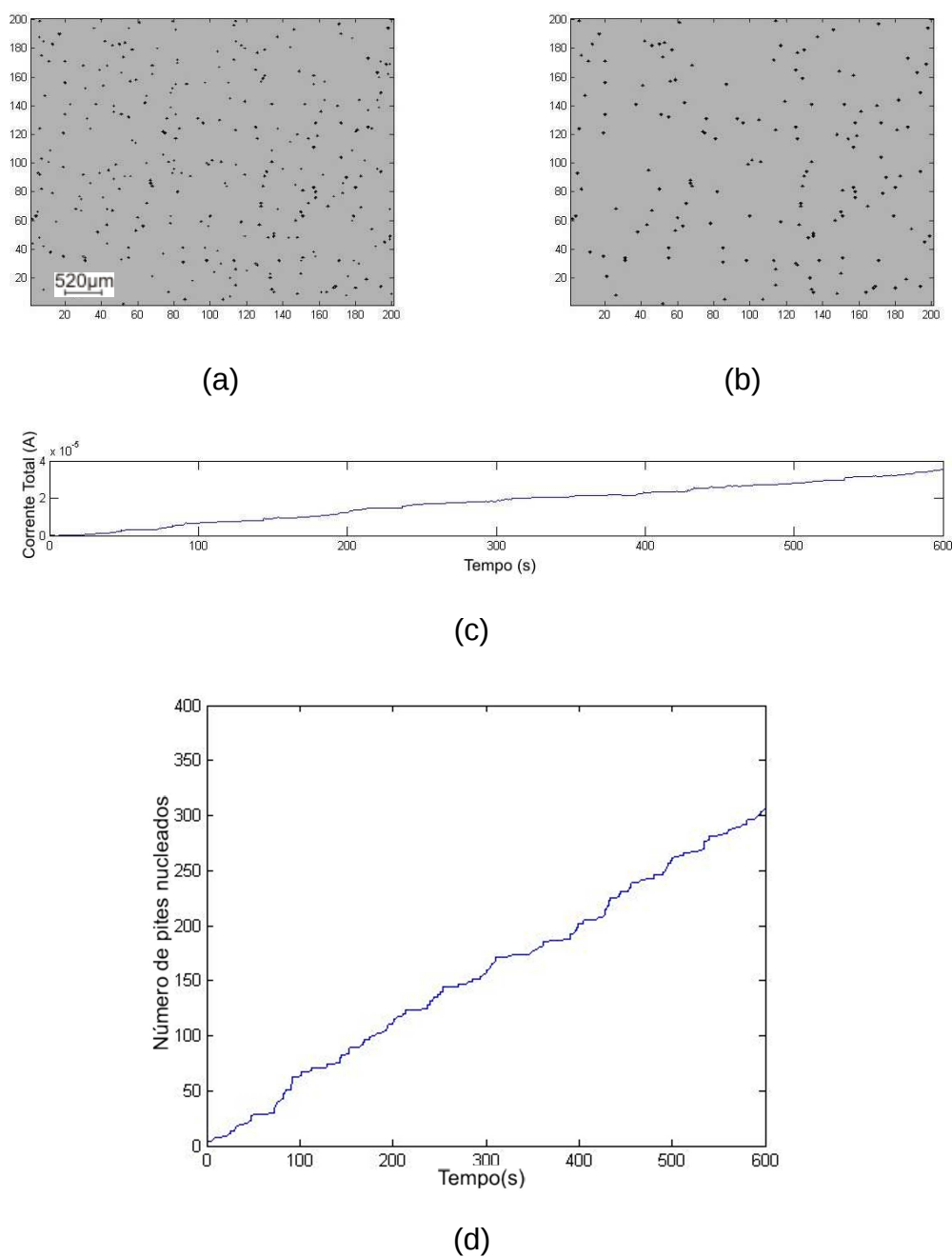


Figura 5.10: Efeito de pites estáveis; (a) Nucleações acumuladas após 600s; (b) Localização dos pites estáveis; (c) Corrente anódica total; (d) Quantidade total de pites nucleados

De acordo com os resultados obtidos verifica-se que ante a existência de pites estáveis, o eletrólito se mostra mais suscetível à nucleação de pites, fato este que fica mais claro ao se comparar a curva observada na Fig. 5.10 (b) com a Fig. 5.9

(3.b), simulada para os mesmos parâmetros mas sem levar em consideração a ocorrência de pites estáveis.

Outro fato peculiar observado quando da ocorrência de pites estáveis se deve ao fato de que a corrente total observada na curva de transiente se eleva ao longo do tempo, o que está de acordo com resultados experimentais obtidos por outros autores (PUNCKT et al., 2004). Isto está diretamente relacionado ao fato de que quando um pite estável é nucleado, a corrente anódica gerada permanece com seu valor constante equivalente à corrente de corte para pites estáveis, conforme a proposição matemática.

Depois de realizadas várias simulações considerando estas características, observou-se que o número de pites estáveis se encontrou aproximadamente 50% do número total de pites nucleados, o que está de acordo com a aproximação numérica.

De forma a confirmar estas verificações e verificar a possibilidade de que os efeitos encontrados sejam fruto da aleatoriedade presente no modelo, a simulação foi repetida algumas vezes de forma a se observar sua variabilidade. A Fig. 5.11 denota o número médio de pites gerados a cada instante de tempo, bem como o desvio padrão encontrado.

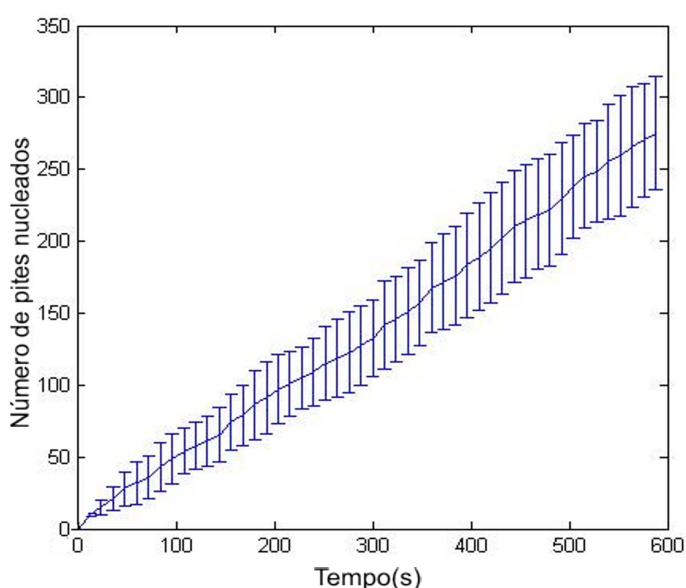
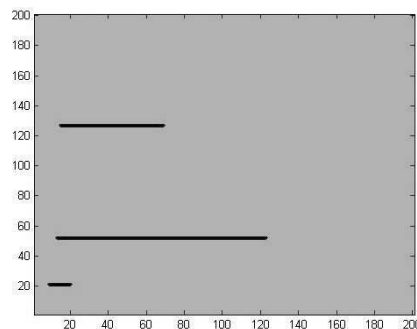


Figura 5.11: Variabilidade do número de pites, gerados ao longo do tempo, considerando a formação de pites estáveis

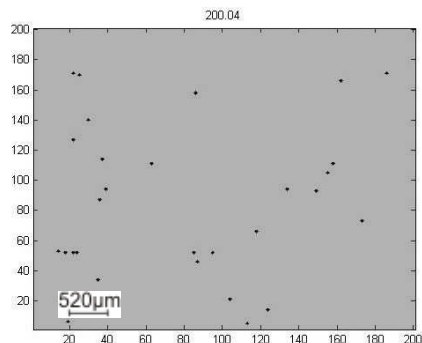
Novamente observa-se que a variabilidade aumenta na medida em que se atingem tempos mais elevados, já que a influência que um pite exerce passa de efeito local para um efeito mais abrangente. Entrementes, confirma-se que apesar desta variabilidade, existente em função da aleatoriedade do processo, os resultados e as conclusões anteriormente expostos são confirmados.

5.6 Influência de inclusões de MnS

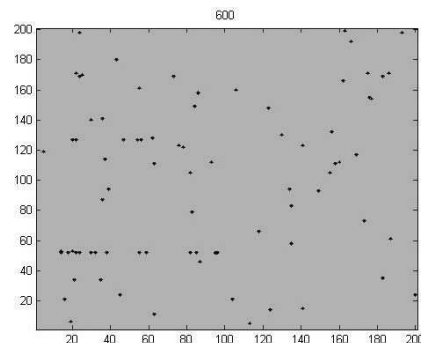
Após as considerações feitas até o momento, procurou-se introduzir às análises numéricas, a proposta matemática, feita com relação à existência de inclusões de MnS . Diversas simulações foram realizadas, considerando-se os mesmos fatores expostos no caso da influência de pites estáveis, tomando-se o modelo base como referência. Novamente. A seguir, na Fig. 5.12 os resultados obtidos em uma das simulações realizadas.



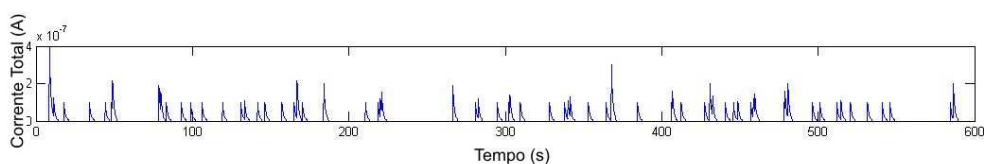
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.12: Efeito de inclusões de *MnS* ; (a) Localização das inclusões;
 (b) Nucleações acumuladas após 200s; (c) Nucleações acumuladas após 600s;
 (d) Corrente anódica gerada

Fica clara, a partir da Fig. 5.12 (b), a influência que a existência de inclusões exerce no sentido de proporcionar maiores probabilidades de nucleação de pites nas regiões onde existam.

Em todos os casos, ainda que as inclusões “numéricas”, por serem geradas aleatoriamente possuíam dimensões relativamente pequenas, esta característica foi observada. Porém, inclusões de maior dimensão possuem consequentemente, preponderância nesta influência. Os resultados computacionais confirmam as propostas matemáticas, que afirmam que a suscetibilidade de pites seja maior nas cavidades onde haja inclusões.

A validação computacional se dá qualitativamente, visto que o parâmetro determinante para este caso, w_{maxjnc} , é tido como característica intrínseca do processo, o que gera a necessidade da existência de maiores informações experimentais que permitam “calibrar” o modelo e a validação quantitativa.

Procurando dar um primeiro passo neste sentido propõe-se estabelecer uma relação entre a densidade encontrada para inclusões e para pites nucleados. Várias simulações foram realizadas, devido ao modelo não ser totalmente determinístico, como forma de obter resultados mais consistentes. A Fig. 5.13 representa a curva encontrada para esta relação.

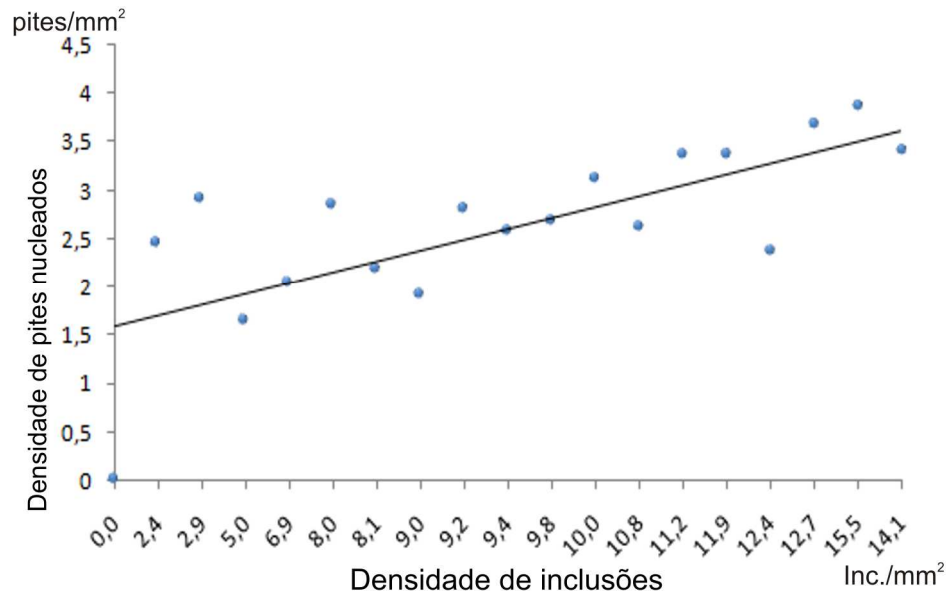


Figura 5.13: Relação entre a densidade de inclusões e a densidade de pites nucleados

Embora a aleatoriedade do processo dificulte a obtenção de uma relação concisa entre a densidade de inclusões existente e o número de pites nucleados foi possível de forma simplificada, obter uma relação linear entre estes dados. A Eq. 5.2 representa a relação encontrada,

$$\rho_{pites} = 0,112 \rho_{inclusões} + 1,49 \quad (5.2)$$

onde ρ_{pites} e $\rho_{inclusões}$ são as densidades de pites e de inclusões respectivamente [1/mm²]. Importante salientar que a relação obtida é válida apenas para o caso em questão, levando-se em consideração o modelo base e suas modificações.

5.7 Potencial aplicado

De forma a se estabelecer os parâmetros definidos pela Eq. 4.16, a e b , o modelo computacional foi executado repetidamente. Os parâmetros foram definidos, então, de modo a permitir que o número de pites nucleados após 600 s de avaliação

se aproximassem daqueles obtidos por Laycock et al. (1997) representados na Fig. 4.5. Logo, foram obtidos os seguintes resultados permitindo que a Eq. 4.16 seja reescrita. Este potencial refere-se a referencia de eletrodo de calomelano saturado.

$$w_{\max} = 2628,5 \cdot \exp(0,0158 \cdot E) \quad (4.16)$$

Graficamente representada pela Fig. 5.14.

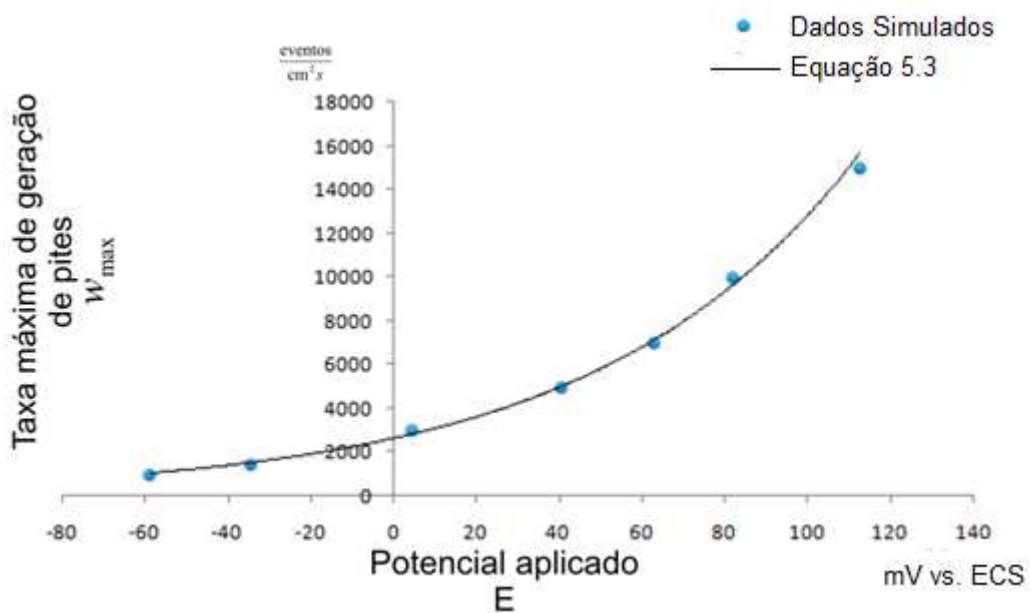


Figura 5.14: Relação entre a taxa máxima de geração de pites e o potencial aplicado para o modelo calibrado de acordo com dados experimentais (Laycock et al., 1997)

A partir da definição da Eq. 4.16, o processo foi simulado para diferentes valores de potencial aplicado. Foram realizadas três simulações para cada potencial de forma a se verificar a variabilidade do processo. Para tais simulações, adotou-se os parâmetros do modelo-base com valores de referência dados pela Tabela 5.1, sem levar em consideração a estabilização de pites e a existência de inclusões.

De forma a melhor avaliar os resultados obtidos, foram adotados valores de potencial semelhantes aos utilizados por Laycock et al. (1997). Os resultados

obtidos estão representados na Fig. 5.15. Os dados experimentais da Fig. 4.5 estão sobrepostos de forma a permitir melhor comparação.

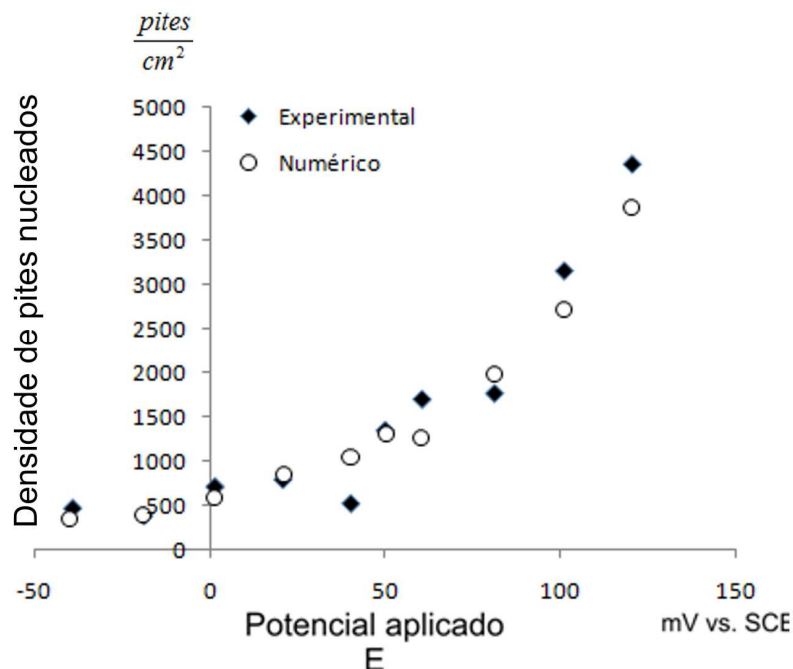


Figura 5.15: Comparação entre os resultados experimentais e os resultados numéricos para a relação entre o potencial aplicado e a densidade de pites nucleados

Avaliando-se os resultados obtidos numericamente e comparando-os com os resultados experimentais, observa-se boa correlação entre eles. Os valores numéricos se encontram em geral, dentro da faixa de desvio padrão observada na Fig. 4.5.

A proposta física indica que a partir de certo valor de potencial, inicia-se a ocorrência mais acentuada do processo de corrosão por pites. Os resultados obtidos indicam que este valor é próximo a 40 mV ECS, onde se observa uma transição entre o regime pouco ativo, com a ocorrência de poucos pites para um regime mais ativo, onde a densidade encontrada assume valores cada vez maiores ao aumentar-se o potencial aplicado.

Como nestas simulações não foi considerada a ocorrência de pites estáveis, os resultados encontrados não indicam o potencial onde ocorre a transição, ou seja, a partir do qual a frequência de nucleação de pites estáveis se torna mais elevada.

É importante salientar que os valores extraídos experimentalmente, refletem uma situação específica, com material e condições bem definidas. O modelo computacional proposto neste trabalho não considera estes fatos, fazendo uma generalização do processo para aços inoxidáveis em geral.

Entretanto, considera-se que as relações obtidas entre a taxa de corrosão, pites nucleados e potencial aplicado, sejam uma dependência importante, como passo inicial permitindo avanços no futuro, direcionando a modelagem computacional para casos específicos.

6 CONCLUSÕES

A partir de proposições matemáticas, análises experimentais e outros estudos no âmbito da modelagem computacional, o processo de corrosão por pites em aços inoxidáveis pôde ser modelado de forma satisfatória.

Partindo-se de diferentes princípios e concatenando-se diferentes vertentes de estudo, foi estabelecido um modelo matemático que leva em consideração um processo básico e introduz algumas contribuições como a determinação de uma relação entre o número de pites nucleados e o potencial aplicado, bem como a influência que a queda de potencial ôhmico exerce na distribuição da nucleação de pites em torno de um pite nucleado.

A partir do modelo matemático obtido, o método de diferenças finitas, para solução das equações envolvidas, foi aplicado satisfatoriamente permitindo a modelagem do processo. A eficácia do método pôde ser verificada comparando-se os resultados obtidos com os resultados de outros autores.

Foram obtidos transientes de corrente anódica, gerados pela dissolução de espécies durante o processo de nucleação de pites, condizentes com o que se observa experimentalmente. A forma exponencial foi utilizada como base para o decaimento desta corrente. Em todas as simulações considerou-se somente a formação de pites metaestáveis, que apresentaram taxa de nucleação constante ao longo do tempo de exposição. Nenhum estado de transição de regime passivo para ativo foi observado.

As simulações mostraram a dependência entre o processo de corrosão e as condições hidrodinâmicas.

Foi estabelecida uma relação simplificada para a resolução da queda de potencial ôhmico baseada em dados experimentais obtidas por outros autores. A solução da equação para queda de potencial é a solução da equação de Laplace. A simplificação empregada permitiu economia de trabalho computacional, ainda assim com a obtenção de resultados satisfatórios. A aplicação de diferentes formas de dependência da queda do potencial com a distância em relação ao pite, não se mostrou eficiente, dado que não causou diferenciação nos resultados encontrados.

Foi possível, com sucesso, observar a influência exercida por inclusões de *MnS* na distribuição espacial das nucleações. Confirmou-se o modelo físico, com o surgimento de pites preferencialmente nas regiões onde se encontravam estas

inclusões. Os modelos existentes generalizam esta influência, englobando todas os parâmetros físicos envolvidos em uma única variável, De forma a permitir uma futura calibração grosseira, foi determinada uma relação entre a densidade de inclusões com a densidade de pites gerados, podendo ser utilizada na comparação com dados experimentais.

Verificou-se através de resultados experimentais, uma relação entre o potencial aplicado e a taxa de geração de pites. Com isso, uma curva pôde ser aproximada e o modelo calibrado de forma a chegar a valores semelhantes. A solução computacional se mostrou mais eficiente em relação a trabalhos anteriores do autor desta dissertação. O algoritmo foi otimizado, permitindo soluções mais rápidas e melhores formas de visualização dos resultados durante a simulação, sanando dificuldades anteriores (GARCIA, 2006).

7 TRABALHOS FUTUROS

Algumas avaliações se mostraram importantes para futuras análises. Sugere-se, por exemplo, a aplicação futura de outras formas para o pico de corrente, de forma a observar seu efeito.

Avanços futuros nas relações hidrodinâmicas com o processo de corrosão podem ser obtidos ao se correlacionar estas condições com testes em laboratório, como por exemplo, a velocidade de rotação do eletrodo durante os testes. Dessa forma, dados experimentais poderão servir de base para aprimoramento do modelo matemático.

O modelo utilizado apresenta algumas variáveis que englobam e simplificam diversos fatores físicos diferentes, como o caso da taxa máxima de geração de pites, por exemplo. Ainda se faz necessário adaptar o modelo computacional a casos específicos, levando-se em consideração fatores como a composição do eletrodo, as condições do meio, a temperatura dentre outros. Com isso esperam-se calibrações específicas a cada combinação de fatores e melhor abordagem e significância para estas variáveis.

Espera-se que as considerações realizadas neste trabalho sirvam de mais um passo na evolução dos modelos e métodos de avaliação do processo de corrosão por pites em aços inoxidáveis. Propõe-se para trabalhos futuros a execução lado-a-lado de abordagens computacionais e experimentais de forma a permitir maior proximidade da solução numérica com o que realmente é observado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM INTERNATIONAL, **G46-94**: Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, *West Conshohocken*, 2005.

BAROUX, B.. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. In: MARCUS, P.; OUDAR, J. (Eds.). **Corrosion mechanisms in theory and practice**. Marcel Dekker Inc. New York, 1995, p. 265.

BASTOS, I. N.; NOGUEIRA, R. P. Electrochemical Noise Characterization of Heat-treated. **Materials Chemistry and Physics**, v.112, p. 645-650, 2008.

BASTOS, I. N. Comunicação Privada, 2008.

BERTOCCI, U. et al. Statistics of Localized Breakdown Noise. In: NACE, 9., 1990, USA. **Anais...** USA, 1990. p. 127.

BRUSAMARELLO, V. Simulação de Processos de Pites Estáveis e Metaestáveis. In: CONGRESSO SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 7., 2003, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2003.

BRUSAMARELLO, V. et al. Interactions Among Localized Corrosion Sites Investigated with Electrode Arrays. *Electrochemical And Solid State Letters*, USA, v.3, n.6, p.271-274, 2000.

BRUSAMARELLO, V. et al. Spatial Interactions Among Localized Corrosion Sites: Experiments and Modeling. **Journal of Electrochemical Society**, USA, v. 149, n. 5, p. B163-B173, 2002.

FERREIRA, A. **Modelagem da Nucleação de Pites no Processo de Corrosão de Ligas Metálicas**. 2006. 112 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2006.

FRANKEL, G.S. Pitting Corrosion, In: ASM International. **ASM Handbook**. USA, 2005. p. 1-3.

GABRIELLI, C. et al. A Review of the Probabilistic Aspects of Localized Corrosion. **Corrosion**, v. 10, p. 266-278, 1990.

GARCIA, V.H.G. **Modelagem Computacional do Processo de Corrosão por Pites em Aço Inoxidável com Longo Tempo de Exposição**. 2006. 31 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Nova Friburgo, 2006.

GARCIA, V.H.G. Modelagem Computacional da Corrosão por Pites em Aço Inoxidável com Inclusões de MnS. **Corrosão e Protecção de Materiais**, Lisboa, v. 27, n. 2, p. 54-62, 2008.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

HOW to deal with fork tube pitting? Disponível em:
<<http://www.kawasakimotorcycle.org/forum/vintage-motorcycle-info/93921-how-deal-fork-tube-pitting.html>>. Acesso em: 20 jul. 2009.

HUDSON, J.L. A spatiotemporal model of interactions among metastable pits and the transition to pitting corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 225-241, 2005.

HUDSON, J.L. et al. Interactions Among Metaestable Pits on Heterogeneous Electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6784-6792, 2007.

LAYCOCK, N.J. Computer simulation of pitting potential measurements. **Corrosion**, v. 47, p. 3140-3177, 2005.

LAYCOCK, N.J.; NEWMAN, R. C. Localized Dissolution Kinetics, Salt Films and Pitting Potentials. **Corrosion Science**, Manchester, v. 39, n. 10, p. 1771-1790, 1997.

METALLURGICAL Consultants: Pitting Corrosion. Disponível em:
<<http://www.materialsengineer.com/G-Pitting-Corrosion.htm>>. Acesso em: 20 jul. 2009.

MIKHAILOV, A.S. Nonequilibrium Collective Phenomena in the Onset of Pitting Corrosion. **Surface**, v. 613, p. 1912-1921, 2009.

PICON, C.A. et al. Estudo do Mecanismo de Corrosão por Pites em Água do Mar de Aços. In: IX SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL, 2008, São Paulo. **Anais...** São Paulo. 2008. p. 103 - 108.

PUNCKT, C. et al. Sudden Onset of Pitting Corrosion on Stainless Steel as a Critical Phenomenon. **Science**, v. 305, n. 5687, p. 1133-1136, 2004.

SCHEINER, S.; HELLMICH, C. Stable Pitting Corrosion of Stainless Steel. **Corrosion**, v. 49, n. 2, p. 319-346, 2007.

SCHMUKI, P. et al. The Composition of the Boundary Region of MnS Inclusions In Stainless Steel and its Relevance in Triggering Pitting Corrosion. **Corrosion**, v. 47, n. 5, p. 1239-1250, 2004.

SHIBATA, T. Statistical and Stochastic Approaches to Localized Corrosion. **Corrosion**, v. 52, n. 11, p. 813-830, 1996.

STREHBLOW, H-H. Mechanisms of pitting corrosion. In: MARCUS, P.; OUDAR, J. (Eds.). **Corrosion mechanisms in theory and practice**. Marcel Dekker Inc. New York, 1995, p. 201-237.

USA. Office of Infrastructure Research And Development. Federal Highway Administration (Org.). **Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States**. Mclean, 2001. 110 p. Disponível em: <<http://www.corrosioncost.com/pdf/main.pdf>>. Acesso em: 16 jul. 2009.

VIGNAL, V. et al. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET. **Electrochemistry Communications**, p. 655-660, 2004.

WILLIAMS, D.E. et al. The Nucleation, Growth and Stability of Micropits in Stainless Steel, **Corrosion**, v. 36, n. 7, p.1213-1235, 1994.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)