

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



PASSIVAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL NO BETÃO

Maria João Ribeiro Montês Correia

Doutoramento em Química

(Química Tecnológica)

Tese orientada pela Professora Doutora Inês Teodora Elias da Fonseca
e pela Investigadora-Coordenadora Eng.^a Maria Manuela Sequeira Ribeiro de Lemos Salta

2009

PASSIVAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL NO BETÃO



Bolsa de doutoramento FCT - SFRH/BD/19494/2004

Co-financiada pelo POCI 2010 e pelo FSE



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Social Europeu



RESUMO

Nesta dissertação, estudou-se o comportamento electroquímico de cinco ligas austeníticas de aço inoxidável em meio alcalino, nomeadamente duas ligas de Fe-Cr-Ni (1.4301≡SS0 e 1.4436≡SS4) e três novas ligas de elevado teor em manganês Fe-Cr-Mn (SS1, SS2 e SS3). Os estudos incidiram na avaliação da resistência à corrosão das ligas, em soluções alcalinas e no betão, e na caracterização das propriedades dos filmes de passivação sob influências várias, designadamente, condições de estabilização (electrólito, tempo e potencial de formação do filme), composição e microestrutura das ligas, soldadura e estado da superfície do aço.

O estudo da capacidade diferencial em função do potencial mostra o comportamento dos filmes de passivação como semicondutores tipo-n e tipo-p, respectivamente, para valores anódicos e catódicos relativamente aos potenciais de banda plana, possibilitando a determinação das suas propriedades electrónicas. Estas traduzem as principais diferenças dos dois grupos de ligas, sendo que as ligas de Fe-Cr-Mn mostram uma menor razão da densidade de aceitadores com a densidade total de portadores de carga, do que as ligas de Fe-Cr-Ni, e um nível de doadores profundo, cuja ionização depende do potencial aplicado.

Todas as ligas revelaram uma elevada resistência à corrosão nos diferentes meios, sendo a sua estabilidade especialmente dependente do acabamento superficial do aço e da existência de condições que promovam a corrosão intersticial. A soldadura das ligas induziu a formação de picadas instáveis, cuja repassivação foi desfavorecida em duas das ligas de Fe-Cr-Mn (SS1 e SS3). A presença de fissuras no betão demonstrou a despassivação das ligas e a susceptibilidade à corrosão sob tensão da liga SS1 no betão.

As propriedades dos filmes de passivação, nomeadamente as densidades dos portadores de carga, que podem ser correlacionadas com a composição e a microestrutura das ligas, justificam as diferenças no comportamento electroquímico das ligas de Fe-Cr-Ni e de Fe-Cr-Mn. Para além das diferenças promovidas pelos teores de níquel e de manganês e pela ferrite, a maior resistência à corrosão das ligas SS2 e SS4, respectivamente, quando comparadas com as restantes ligas de Fe-Cr-Ni (SS0) e Fe-Cr-Mn (SS1 e SS3), é devida à presença do molibdénio e seus eventuais efeitos sinérgicos com o crómio e azoto.

Palavras-chave: Aço inoxidável, filme de passivação, propriedades semicondutoras, corrosão, novas ligas.

ABSTRACT

The electrochemical behavior of five austenitic stainless steel alloys, in particular, two Fe-Cr-Ni (1.4301=SS0 and 1.4436=SS4) and three new high manganese Fe-Cr-Mn alloys (SS1, SS2 and SS3), has been studied in alkaline environment. The main research subjects of this dissertation are the corrosion resistance of alloys, assessed in alkaline solutions and in concrete, and the properties of passive films. Their assessment has included the outcome of several influencing factors, such as, stabilization conditions (electrolyte, film formation potential and time), alloy composition and microstructure, steel welding and superficial state.

The studies on differential capacity, as a function of the potential, have shown n-type and p-type semiconductor behavior of the passive films, respectively for anodic and cathodic potential values, as refers to the flat band potentials. The resulting electronic properties are the main differences between the two groups of alloys. The Fe-Cr-Mn alloys show lower acceptors to total charge doping density ratios than the Fe-Cr-Ni alloys, as well as a deep donor level, whose ionization depends on the applied potential.

All alloys have revealed a high corrosion resistance in the different environments, their stability being particularly dependent on the superficial finish of steel, and on conditions that sustain crevice corrosion. Unstable pitting has been induced by welding, the repassivation being unfavorable for two Fe-Cr-Mn alloys (SS1 and SS3). The concrete cracking has demonstrated the alloy depassivation and the stress corrosion cracking susceptibility of SS1 alloy in concrete.

The properties of the passive films, in particular the doping densities, which can be correlated to the composition and microstructure of the alloys, justify the differences in the electrochemical behavior of Fe-Cr-Ni and Fe-Cr-Mn alloys. In addition to the differences promoted by nickel and manganese contents and by ferrite, the highest corrosion resistance of SS2 and SS4 alloys, respectively, in comparison with the remaining Fe-Cr-Ni (SS0) and Fe-Cr-Mn (SS1 and SS3) alloys, is due to the presence of molybdenum and likely synergetic effects with chromium and nitrogen.

Keywords: Stainless steel, passive film, semiconductor properties, corrosion, new alloys.

AGRADECIMENTOS

O empenho que tenho vindo a empregar culmina com a recompensa ambicionada de ultrapassar mais uma importante etapa da minha vida. A minha vivência neste período assumiria outra forma não fosse a acção directa de terceiros, sendo assim indispensável expressar os meus agradecimentos a todos os que assumiram um papel preponderante no seu desfecho.

Às minhas orientadoras, Eng. Maria Manuela Salta e Prof. Doutora Inês Fonseca, pela constante confiança e apoio concedidos ao longo do desenvolvimento da presente dissertação.

A todos os meus colegas no NMM do LNEC por me terem proporcionado um excelente ambiente e contribuírem para que conduzisse a bom termo os estudos realizados. Refiro todos os que intervieram directamente, sem porém desmerecer o papel dos restantes: Fátima Forreta, Fátima Menezes, Luís Vicente, Lúzia Barracha, Paula Melo, Paula Menezes e Susana Couto

À Doutora Judit Teledgi pela disponibilidade e cooperação durante a realização dos estágios no *Chemical Research Center* da *Hungary Academy of Sciences*. Neste âmbito devo agradecer também o financiamento ao projecto de intercâmbio do Programa de Cooperação Científica e Tecnológica entre o GRICES e o Ministério da Educação da Hungria.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia pela concessão da bolsa de doutoramento SFRH/BD/19494/2004, co-financiada pelo POCI 2010 e pelo FSE.

Ao LNEC pela oportunidade que me concedeu e pelos meios disponibilizados para a realização desta tese.

À minha família e amigos pelo suporte emocional e compreensão mesmo perante a imposição de cedências. Em especial ao “meu amor” Sérgio pelo afecto devotado, paciência e colaboração.

ÍNDICES

Resumo	i
Abstract	iii
Agradecimentos	v
Índices	vii
Lista de símbolos e abreviaturas	xvii
C a p í t u l o 1 . Introdução	1
C a p í t u l o 2 . Filmes de passivação	9
2.1. Generalidades	11
2.2. Modelos	13
2.2.1. Propriedades electrónicas dos filmes de passivação.....	13
2.2.1.1. Modelos baseados nas propriedades dos semicondutores.....	13
2.2.1.2. Modelo químico-condutor	19
2.2.2. Modelos de transporte de massa e de carga	20
2.3. Conceito de semicondutor nos filmes de passivação no aço inoxidável	23
2.4. Electroquímica dos semicondutores e análise de Mott-Schottky.....	31
2.4.1. Níveis de energia nos semicondutores.....	31
2.4.2. Distribuição de potencial na região de carga espacial	32
2.4.3. Interface semicondutor electrólito	33
2.4.4. Relação de Mott-Schottky	34
C a p í t u l o 3 . Corrosão	37
3.1. Corrosão localizada	39
3.1.1. Corrosão intersticial.....	41

3.1.2.	Corrosão por picadas	42
3.1.3.	Corrosão localizada do aço inoxidável	45
3.2.	Corrosão sob tensão.....	53
Capítulo 4. Fundamentação dos objectivos da dissertação.....		57
Capítulo 5. Procedimento experimental		63
5.1.	Materiais	65
5.1.1.	Ligas metálicas	65
5.1.2.	Eléctrodos.....	65
5.1.3.	Electrólitos	66
5.2.	Células electroquímicas e condições de exposição	68
5.3.	Equipamento	71
5.4.	Métodos electroquímicos.....	72
5.4.1.	Polarização electroquímica e espectroscopia de impedância electroquímica - caracterização dos filmes de passivação e avaliação da resistência à corrosão das ligas em solução.....	72
5.4.2.	Monitorização do potencial, resistência de polarização e espectroscopia de impedância electroquímica - avaliação da resistência à corrosão das ligas em betão	73
5.4.3.	Potenciometria.....	73
5.5.	Métodos microscópicos e espectroscópicos.....	75
5.5.1.	Microscopia.....	75
5.5.1.1.	Observação das amostras após ensaio.....	75
5.5.1.2.	Caracterização microestrutural	75
5.5.2.	Espectroscopia fotoelectrónica de raios X.....	76
5.6.	Programação dos estudos.....	77
Capítulo 6. Caracterização microestrutural das ligas.....		81
6.1.	Microestrutura das ligas.....	83
6.2.	Microestrutura das zonas soldadas	85
Capítulo 7. Passivação e resistência à corrosão das ligas em solução.....		87
7.1.	Condições de formação dos filmes de passivação	89
7.1.1.	Estudo voltamétrico	89
7.1.1.1.	Influência do tempo de estabilização a E_{OCP}	89
7.1.1.2.	Influência do intervalo de polarização	95

7.1.1.3.	Influência dos íões cloreto.....	97
7.2.	Resistência à corrosão das ligas	101
7.2.1.	Estudo de espectroscopia de impedância electroquímica	101
7.2.1.1.	Influência do tempo de estabilização a E_{OCP} e dos íões cloreto	101
7.2.1.2.	Influência do estado superficial do aço.....	105
7.2.2.	Estudo de polarização electroquímica	106
7.2.2.1.	Influência dos íões cloreto.....	106
7.2.2.2.	Influência da soldadura	110
7.3.	Caracterização dos filmes de passivação	112
7.3.1.	Propriedades electrónicas: Análise de Mott-Schottky	112
7.3.1.1.	Dependência da frequência	114
7.3.1.2.	Influência da polarização	117
7.3.1.3.	Influência do tempo de estabilização a E_{OCP} e dos íões cloreto	122
7.3.1.4.	Influência do estado superficial do aço.....	124
7.3.2.	Análise por espectroscopia fotoelectrónica de raios X.....	125
7.4.	Discussão	128
Capítulo 8. Resistência à corrosão das ligas no betão		137
8.1.	Influência dos íões cloreto	139
8.1.1.	Exposição cíclica com solução aquosa de NaCl.....	139
8.1.1.1.	Monitorização de potencial em circuito aberto	139
8.1.1.2.	Resistência de polarização.....	145
8.1.1.3.	Espectroscopia de impedância electroquímica	148
8.1.1.4.	Polarização potenciodinâmica	151
8.1.1.5.	Exames complementares	152
8.1.2.	Exposição natural.....	153
8.2.	Influência da soldadura nas ligas	155
8.2.1.	Exposição cíclica com solução aquosa de NaCl.....	155
8.2.1.1.	Monitorização de potencial em circuito aberto	155
8.2.1.2.	Resistência de polarização.....	159
8.2.1.3.	Espectroscopia de impedância electroquímica	160
8.2.1.4.	Análise integrada dos resultados de monitorização de E_{OCP} , de LPR e EIS	161
8.2.1.5.	Exames complementares	163

8.3.	Influência da fissuração do betão	166
8.3.1.	Exposição permanente à solução aquosa de NaCl.....	166
8.3.1.1.	Monitorização de potencial	166
8.3.1.2.	Resistência de polarização.....	168
8.3.1.3.	Espectroscopia de impedância electroquímica	169
8.3.1.4.	Exames complementares	172
8.4.	Discussão	175
Capítulo 9. Passivação corrosão.....		181
9.1.	Modelo de passivação e mecanismos de quebra	183
9.2.	Filmes de passivação resistência à corrosão	185
9.3.	Principais condicionantes de desempenho.....	186
Capítulo 10. Conclusões		191
Propostas de trabalhos futuros.....		197
Referências bibliográficas.....		199
Anexos		215
	Anexo I: Causas de erro na monitorização do potencial em circuito aberto	217
	Anexo II: Identificação e interpretação de resultados anómalos	219
	Anexo III: Limitações associadas à técnica da resistência de polarização.....	222
	Anexo IV: Influência das condições de exposição na monitorização de potencial em circuito aberto	224

Índice de figuras

Figura 2.1 – Curva de polarização anódica dum eléctrodo susceptível de passivação ^(adaptado de [54])	11
Figura 2.2 – Modelo de estrutura de bandas da camada passiva a três potenciais característicos: (a) 0.8 V – Mott-Schottky; (b) 1.3 V – isolador; (c) 2.0 V – participação VB ^(adaptado de [57])	14
Figura 2.3 – Diagrama de energia dum semiconductor com dois níveis discretos de doadores: (a) condições de banda plana; (b) $e\Delta\phi_{SC} \ll E_F - E_{D2}$; (c) $e\Delta\phi_{SC} \gg E_F - E_{D2}$ ^(adaptado de [61])	18
Figura 2.4 – Representação esquemática de modelos de estrutura de bandas dos filmes de passivação formados no aço inoxidável ^[103]	26
Figura 3.1 – Representação esquemática dos mecanismos de quebra de filme de passivação: (a) ruptura mecânica; (b) penetração; (c) adsorção ^(adaptado de [182])	40
Figura 3.2 – Processo autocatalítico numa picada de corrosão, induzido por iões Cl ⁻	43
Figura 3.3 – Estágios de nucleação de picada de acordo com o MacDonald ^[94] : (a) Estado estacionário; (b) condensação de lacunas; (c) deterioração local do filme; (d) ruptura do filme; (e) crescimento da picada ^(adaptado de [94])	44
Figura 3.4 – Diagrama esquemático da iniciação de corrosão por picada numa inclusão de MnS ^(adaptado de [192])	47
Figura 3.5 – Diagrama esquemático dos mecanismos conduzindo à penetração localizada de Cl ⁻ e perfil da concentração de cloretos da região 3 para o seio da solução ^[200]	50
Figura 3.6 – Desenhos esquemáticos dos modelos de (a) dissolução por escorregamento e (b) clivagem induzida por filme ^[217]	54
Figura 3.7 – Representação esquemática do modelo de mobilidade superficial para corrosão sob tensão ^(adaptado de [221])	56
Figura 5.1 – Células electroquímicas utilizadas nos estudos em solução.	68
Figura 5.2 – Detalhes da preparação das lajetas de betão com amostras das ligas em estudo. ...	69
Figura 5.3 – Materiais e condições de exposição utilizados nos estudos em betão.	70
Figura 5.4 – Montagem experimental desenvolvida para o estudo no betão fissurado.....	71
Figura 5.5 - Métodos e condições utilizados nos estudos em solução.	77
Figura 5.6 - Métodos e condições utilizados na caracterização dos filmes de passivação formados em solução.....	78
Figura 5.7 - Métodos e condições utilizados nos estudos em betão.....	79
Figura 6.1 – Microestrutura das ligas.....	83
Figura 6.2 – Alterações microestruturais consequentes da soldadura das amostras.	85
Figura 7.1 – Voltamogramas de amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. após 1 h de estabilização a E _{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$	90
Figura 7.2 – Voltamogramas de amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. após 7 dias de estabilização a E _{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$	92
Figura 7.3 – 1 ^{os} e 10 ^{os} ciclos voltamétricos de amostras das ligas SS0, SS1 e SS3 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat., após 1 h e 7 dias de estabilização a E _{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$	93
Figura 7.4 - 1 ^{os} e 10 ^{os} ciclos voltamétricos de amostras das ligas SS2 e SS4 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat., após 1 h e 7 dias de estabilização a E _{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$	94
Figura 7.5 – 1 ^{os} e 10 ^{os} ciclos voltamétricos de amostras das ligas SS0, SS3 e SS4 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat., após 1 h de estabilização a E _{OCP} , com distintos potenciais anódicos de inversão: 0.7, 0.5 e 0.2 V vs SCE; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$	96

Figura 7.6 – 1 ^{os} e 10 ^{os} ciclos voltamétricos de amostras das ligas SS0, SS2 e SS4 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. sem e com Cl ⁻ (0 e 3.5%), após 7 dias de estabilização a E _{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. 98	98
Figura 7.7 – Voltamogramas da amostra da liga SS2 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. sem e com Cl ⁻ (0 e 3.5%), após 1 h de estabilização a E _{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. 99	99
Figura 7.8 – 1 ^{os} ciclos voltamétricos de amostras das ligas SS1 e SS3 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. sem e com Cl ⁻ (0 e 3.5%), após 7 dias de estabilização a E _{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. 99	99
Figura 7.9 – 10 ^{os} ciclos voltamétricos da amostra da liga SS1 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. sem e com Cl ⁻ (0 e 3.5%), após 7 dias de estabilização a E _{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. 100	100
Figura 7.10 - Representação de Nyquist e de Bode dos resultados de EIS de amostras das ligas SS0 e SS1 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat., após estabilização a E _{OCP} durante 1, 24 e 168 horas. 102	102
Figura 7.11 - Circuito equivalente utilizado para ajuste dos resultados de EIS. 102	102
Figura 7.12 - Voltamogramas de amostras das ligas SS1 e SS3 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. com 3.5% Cl ⁻ , após 7 dias de estabilização a E _{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. 106	106
Figura 7.13 – Imagens, de SEM, de amostras das ligas SS0 e SS3 após ensaio de polarização electroquímica em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. com 10% Cl ⁻ ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$. 108	108
Figura 7.14 – Imagens topográficas, de AFM (3D e 2D), de amostras das ligas SS0, SS1, SS3 e SS4 após ensaio de polarização electroquímica em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. com Cl ⁻ (10% ou saturada com NaCl); $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ (SS0, SS1 e SS4) ou E _i =E _{OCP} e E _f =0.1 V vs SCE por 100 s (SS3). 109	109
Figura 7.15 – Imagens, de SEM, de amostras soldadas das ligas SS1 e SS3, após ensaio de polarização electroquímica em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. com 10% Cl ⁻ ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$. 111	111
Figura 7.16 - Imagens topográficas, por AFM (3D e 2D), da amostra soldada da liga SS3, após ensaio de polarização electroquímica em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. com 10% Cl ⁻ ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$. 111	111
Figura 7.17 - C ⁻² vs E de amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. após estabilização a E _{OCP} durante 24 h; f=3980 Hz. 113	113
Figura 7.18 – C ⁻² vs E da amostra da liga SS0 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. após estabilização a E _{OCP} durante 24 h, a diferentes frequências. log N _i vs log f da respectiva análise. 114	114
Figura 7.19 – N _i vs f da amostra da liga SS3 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat., após estabilização a E _{OCP} durante 24 h. 115	115
Figura 7.20 – log N _A /N _T vs log f de amostras das ligas SS0 e SS3 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat., após estabilização a E _{OCP} durante 24 h. 116	116
Figura 7.21 - N _i vs f de amostras das ligas SS0 e SS1 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat., respectivamente, após polarização a 0.6 V vs SCE e estabilização a E _{OCP} durante 1 h. 117	117
Figura 7.22 – C vs E de amostras das ligas SS0 e SS1 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat., após polarização a 0.6 e 0 V vs SCE durante 1 h. 118	118
Figura 7.23 - C ⁻² vs E de amostras das ligas SS0, SS1 e SS3 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat., após polarização a 0.2 e 0.4 V vs SCE durante 1 h. 119	119
Figura 7.24 - C ⁻² vs E de amostras das ligas SS0 e SS1 em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat., respectivamente, após polarização a 0.6 V vs SCE e estabilização a E _{OCP} durante 1 h. 121	121
Figura 7.25 - N _A /N _T vs % Cl ⁻ dos filmes formados nas amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. sem e com Cl ⁻ , por estabilização a E _{OCP} durante 1 e 24 h. 124	124
Figura 7.26 – Espectros XPS de análise da superfície da amostra (P _{ir}) da liga SS2, após estabilização a E _{OCP} em solução aq. de Ca(OH) ₂ sat. durante 24 horas. 126	126
Figura 8.1 – Valores médios diários de monitorização de E _{OCP} de amostras, das ligas em estudo, no betão A na presença de iões Cl ⁻ (AC). 140	140

Figura 8.2 – Transientes de potencial ilustrados pelos valores mínimos, médios e máximos diários de E_{OCP} de amostras das ligas SS1, SS2 e SS3 no betão A na presença de iões Cl^- (AC).	141
Figura 8.3 – Resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras das ligas SS0, SS1 e SS4 no betão A na presença de iões Cl^- (AC) ; $f_a = 1.7$ mHz.	142
Figura 8.4 - Valores médios diários dos resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras, das ligas em estudo, no betão A em condições de referência (AR).	143
Figura 8.5 – Valores médios de E_{OCP} das ligas em estudo, no betão A na presença de iões Cl^- (AC) e em condições de referência (AR).	144
Figura 8.6 – Valores médios, mínimos e máximos de E_{OCP} de amostras das ligas SS2 e SS3 no betão B na presença de cloretos (BC) e em condições de referência (BR).	145
Figura 8.7 – Curvas I vs E de amostras das ligas SS0, SS3 e SS4, ilustrativos da determinação de $R_p + R_e$	146
Figura 8.8 – Valores médios de R_p das ligas em estudo no betão A na presença de iões Cl^- (AC) e em condições de referência (AR).	147
Figura 8.9 – Representação de Nyquist e de Bode dos resultados de EIS de amostras das ligas SS0 e SS3 no betão A na presença de Cl^- (AC), ao 57° e 641° dia.	148
Figura 8.10 – Circuito equivalente utilizado para ajuste dos resultados de EIS.	148
Figura 8.11 – Curvas $\log i$ vs E de amostras das ligas SS0 e SS3 nos betões A e B na presença de iões Cl^- (AC e BC).	152
Figura 8.12 – Condição superficial de alguns exemplares de amostras das ligas SS0, SS1, SS2 e SS4 findo o período de exposição do betão A (658 dias).	153
Figura 8.13 - Resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras soldadas, das ligas em estudo, no betão A na presença de iões Cl^- (ASC).	156
Figura 8.14 - Resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras soldadas, das ligas em estudo, no betão A em condições de referência (ASR).	156
Figura 8.15 – Resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras soldadas das ligas SS0 e SS2 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC), obtidos com frequências de amostragem de 50 e 17 mHz.	157
Figura 8.16 - Resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras soldadas das ligas SS0, SS2 e SS3 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC), $f_a = 0.28$ mHz.	158
Figura 8.17 - Valores médios de E_{OCP} de amostras soldadas, das ligas em estudo, no betão A na presença de iões Cl^- (ASC) e em condições de referência (ASR).	159
Figura 8.18 - Valores médios de R_p de amostras soldadas, das ligas em estudo, no betão A na presença de iões Cl^- (ASC) e em condições de referência (ASR).	160
Figura 8.19 – Diagramas de Nyquist e de Bode dos resultados de EIS da réplica soldada da liga SS2 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC) ao 51°, 71° e 191° dia.	162
Figura 8.20 - Condição superficial de alguns exemplares das amostras soldadas das ligas em estudo findo o período de exposição no betão na presença de Cl^- (ASC), destacando-se os locais preferenciais de ocorrência de corrosão localizada.	164
Figura 8.21 – Observação microestrutural das áreas corroídas nas amostras soldadas das ligas SS0, SS1, SS2 e SS4 findo o período de exposição no betão na presença de Cl^- (ASC).	165
Figura 8.22 – Valores médios diários da monitorização do E_{OCP} das amostras, das ligas em estudo, no betão C fissurado e na presença de iões Cl^-	167
Figura 8.23 - Valores médios diários da monitorização de E_{OCP} das amostras, das ligas em estudo, no betão D fissurado e na presença de iões Cl^-	167
Figura 8.24 – Valores médios de E_{OCP} e de R_p das amostras, das ligas em estudo, no betão C fissurado e na presença de iões Cl^-	168

Figura 8.25 - Valores médios de E_{OCP} e de R_p das amostras, das ligas em estudo, no betão D fissurado e na presença de iões Cl^-	169
Figura 8.26 - Representação de Nyquist e de Bode dos resultados de EIS das réplicas das ligas SS0 e SS1 no betão C, fissurado e na presença de iões Cl^- , ao 356º e 772º dia.	170
Figura 8.27 – Circuito equivalente usado no ajuste dos resultados de EIS.	170
Figura 8.28 – Imagens em MEV da superfície de fractura da réplica 2 da liga SS1 após ruptura no betão C fissurado: I – fractura intergranular; T – fractura transgranular.	173
Figura 8.29 – Amostras exibindo os efeitos da corrosão localizada no betão D fissurado.	173
Figura 8.30 – Imagem da superfície duma réplica da liga SS2 na proximidade da fissura existente no betão C.	174
Figura 0.1 - Valores mínimos, médios e máximos diários dos resultados de monitorização de E_{OCP} das amostras das ligas SS2 e SS4 no betão A na presença de iões Cl^-	217
Figura 0.2 – Resultados de monitorização de E_{OCP} de três eléctrodos de titânio activado e das respectivas amostras de aço (SS0, SS1 e SS3).	218
Figura 0.3 – Corrosão intersticial em amostras das ligas SS1 e SS3, respectivamente nos betões A e B na presença de Cl^- (AC e BC).	219
Figura 0.4 – Diagramas de Nyquist e de Bode dos resultados de EIS no dia 375 das réplicas da liga SS1 no betão A na presença de iões Cl^- : 1 – passivo; 2 – activo (corrosão intersticial). ...	220
Figura 0.5 – Resultados de LPR a diferentes velocidades de varrimento – 0.04, 0.1, 0.5 e 1 $mV s^{-1}$	222
Figura 0.6 – Resultados de monitorização das amostras SS0 e SS1 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC) e em condições de referência (ASR).	224
Figura 0.7 – Resultados da monitorização da temperatura e humidade relativa ambientes durante o período de tempo analisado na Figura 0.6 (445 a 475).	225

Índice de tabelas

Tabela 5.1 – Análise química dos varões nervurados de aço inoxidável.	65
Tabela 5.2 – Composição (1 m^{-3}), resistência à compressão (MPa), coeficiente de absorção capilar ($\text{Kg m}^{-2} \text{ h}^{1/2}$) e coeficiente de difusão dos íons Cl^- ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) dos betões utilizados na manufactura das lajetas.	67
Tabela 5.3 - Composição (1 m^{-3}) e resistência à compressão (MPa) dos betões utilizados na manufactura dos prismas.	67
Tabela 6.1 – Tamanho de grão austenítico e conteúdo de inclusões das ligas.	84
Tabela 7.1 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS das amostras, das ligas em estudo, após estabilização a E_{OCP} em sol. aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. sem e com Cl^- (0 e 3.5%), durante 1, 24 e 168 horas.	103
Tabela 7.2 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS de amostras das ligas de Fe-Cr-Ni, SS0 e SS4, após estabilização a E_{OCP} em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. com 10% Cl^- , durante 1 e 24 horas.	105
Tabela 7.3 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS de amostras (P_{ir} e P_{hr}), das ligas em estudo, após estabilização a E_{OCP} em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. com Cl^- (3.5%), durante 24 horas.	105
Tabela 7.4 – Parâmetros de análise dos resultados de polarização potenciodinâmica de amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. sem e com Cl^- (0, 3.5 e 10%), após 1 e 24 horas de estabilização a E_{OCP} ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$	107
Tabela 7.5 - Valores de densidade de corrente de amostras, das ligas em estudo, após 100 s de polarização a 0.1 V vs SCE.	108
Tabela 7.6 - Parâmetros de análise dos resultados de polarização potenciodinâmica de amostras com e sem soldadura, das ligas em estudo, em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. com 10% Cl^- após 10 minutos de estabilização a E_{OCP} ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$	110
Tabela 7.7 – Valores de N_i e $U_{\text{fb},i}$ dos filmes formados nas amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. por polarização a 0, 0.2 e 0.4 V vs SCE durante 1 h.	120
Tabela 7.8 – Valores de N_i e $U_{\text{fb},i}$ dos filmes formados nas amostras das ligas SS0, SS1, SS2 e SS3 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. por polarização a 0.6 V vs SCE durante 1 h.	120
Tabela 7.9 – Valores de N_i e $U_{\text{fb},i}$ nos filmes formados nas amostras (P_{ir}), das ligas em estudo, em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. sem e com Cl^- (3.5 e 10%) por estabilização a E_{OCP} durante 1 e 24 h.	123
Tabela 7.10 – Valores de N_i e $U_{\text{fb},i}$ dos filmes formados nas amostras (P_{hr}), das ligas em estudo, em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. sem e com Cl^- (3.5 e 10%), por estabilização a E_{OCP} durante 1 e 24 h.	125
Tabela 7.11 – Picos e percentagens atômicas elementares dos constituintes detectados na análise superficial de amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. após estabilização a E_{OCP} durante 24 horas.	127
Tabela 8.1 – Valores médios de E_{OCP} de amostras, das ligas em estudo, no betão B na presença de íons Cl^- (BC) e em condições de referência (BR).	145
Tabela 8.2 - Valores médios de R_p de amostras, das ligas em estudo, no betão B na presença de íons Cl^- (BC) e em condições de referência (BR).	147
Tabela 8.3 – Resultados do ajuste aos espectros de EIS das amostras, das ligas em estudo, no betão A na presença de Cl^- (AC) e em condições de referência (AR).	149
Tabela 8.4 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS das amostras, das ligas em estudo, no betão B na presença de íons Cl^- (BC) e em condições de referência (BR).	150
Tabela 8.5 – Valores médios de E_{OCP} e de R_p das amostras, das ligas em estudo, no betão A em ambiente marítimo (AM).	154

Tabela 8.6 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS de amostras soldadas, das ligas em estudo, no betão A na presença de iões Cl^- (ASC) e em condições de referência (ASR). 161

Tabela 8.7 – E_{OCP} e R_p de réplicas de amostras das ligas SS0 e SS2 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC). 162

Tabela 8.8 - Resultados de ajuste aos espectros de EIS da réplica soldada da liga SS2 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC). 162

Tabela 8.9 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS das amostras , das ligas em estudo, nos betões C e D fissurados na presença de iões Cl^- 171

Tabela 8.10 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS da réplica 2 da liga SS1 no betão C fissurado e na presença de iões Cl^- 171

Tabela 0.1 – Comparação dos resultados de ajuste de EIS das réplicas SS1 e SS3, respectivamente nos betões A e B – AC e BC: 1 – passiva; 2 – activa (corrosão intersticial).. 220

Tabela 0.2 – Valores de E_{OCP} das réplicas SS1 e SS3 nos betões A e B, exibindo corrosão intersticial. 220

Tabela 0.3 – Valores de R_p das réplicas SS1 e SS3 nos betões A e B, exibindo corrosão intersticial. 221

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A notação e unidades usadas nesta dissertação seguem as recomendações da IUPAC, apesar de em certos casos por conveniência se utilizarem submúltiplos das unidades recomendadas. Em particular, relativamente à electroquímica dos semicondutores foi considerada a terminologia compilada por Bard *et al.* [58]. Contudo, dado que diferentes símbolos são usados em electroquímica e física dos semicondutores para as mesmas grandezas, nesta dissertação optou-se pela utilização do símbolo E com formatação distinta na representação de diferentes grandezas (energia - E , força de campo - \mathbf{E} e potencial - E).

Os acrónimos foram mantidos em inglês, assim como alguns termos para os quais ainda não existe tradução harmonizada.

Símbolos e unidades

C – capacidade ($F\ m^{-2}$)

C_{pf} – capacidade do filme de passivação

C_H – capacidade da camada de Helmholtz

C_{SC} – capacidade diferencial de carga espacial

c_R – constante dependente da natureza do eléctrodo de referência

e – carga elementar ($1.602176487(40) \times 10^{-19}\ C$)

E – energia (eV)

E_c – energia do limite inferior da banda de condução

- E_C^s - energia do limite inferior da banda de condução superficial
 E_{Dj} – energia dos estados doadores no nível de energia j
 E_F – nível de Fermi
 $E_{F(e)}$ – nível de Fermi de electrões no seio do semiconductor
 $E_{F(h)}$ – nível de Fermi de buracos no seio do semiconductor
 E_v – energia do limite superior da banda de valência
 E_v^s - energia do limite superior da banda de valência superficial
 E_s – força do campo à superfície ($V\ m^{-1}$)
 E – potencial (V)
 E_{corr} – potencial de corrosão
 E_{crit} – potencial crítico à ionização dum nível profundo de doadores
 $E_{fb,n}$ – potencial de banda plana do semiconductor tipo n
 $E_{fb,p}$ - potencial de banda plana do semiconductor tipo p
 E_{Flade} – potencial de “Flade”
 E_{OCP} – potencial em circuito aberto
 E_{pit} – potencial de picada
 E_{repass} – potencial de repassivação
 f – frequência (Hz)
 h – constante de Planck ($6.62606896(33) \times 10^{-34}$ J s)
 i – densidade de corrente de corrosão ($A\ m^{-2}$)
 i_{corr} – densidade de corrente de corrosão
 i_{pit} - densidade de corrente na picada
 i_{pass} - densidade de corrente de passivação
 i_{pp} – densidade de corrente de passivação primária
 k – constante de Boltzmann ($1.3806504(24) \times 10^{-23}$ J K⁻¹)
 L_D – comprimento de Debye
 M – nº de níveis doadores discretos
 m – massa (kg)
 m_e^* - massa efectiva de electrões
 m_h^* - massa efectiva de buracos
 N, n, p - densidade de portadores de carga/estados de energia (m^{-3})
 n_0 – densidade de electrões no semiconductor
 N_a^- - densidade total de estados carregados aceitadores

- N_A - densidade de aceitadores
 N_c – densidade volúmica de estados de energia na banda de condução
 N_d^+ - densidade total de estados carregados doadores
 N_D - densidade de doadores
 N_{Dj} – densidade de doadores no nível de energia j
 n_i^2 - densidade de electrões na banda de condução dum semiconductor intrínseco
 N_v – densidade volúmica de estados de energia na banda de valência
 p_0 – densidade de buracos no semiconductor
 Q – termo do elemento de fase constante ($F m^{-2} s^{\alpha-1}$)*
 Q_{dl} – relativo às características da dupla camada na interface metal|filme
 Q_{pf} – relativo às características da interface filme|electrólito
 R – resistência por unidade de área (Ωm^2)
 R_e – resistência do electrólito
 R_{pf} – resistência da interface filme de passivação|electrólito
 R_p – resistência de polarização
 T – temperatura (K)
 t – tempo (s)
 x - distância à superfície (m)
 Z – impedância por unidade de área (Ωm^2)
 Z' – parte real da impedância
 Z'' – parte imaginária da impedância

 α - expoente na impedância elemento de fase constante
 α_{pf} – relativo às características do filme de passivação ou interface filme|electrólito
 α_{dl} – relativo às características da dupla camada
 β - coeficiente de Tafel ($V dec^{-1}$)
 β_a – coeficiente de Tafel anódico
 β_c – coeficiente de Tafel anódico
 $\Delta\phi$ - variação de potencial (V)
 $\Delta\phi_{sc}$ - queda de potencial através da região de carga espacial (V)

* Dependendo da definição as unidades podem ser $\Omega^{-1} m^{-2} s^\alpha$. Como, no sistema em estudo na presente dissertação, α normalmente se situa entre 0.8 e 1 optou-se por utilizar $F m^{-2} s^{\alpha-1}$.

ϵ_0 - permitividade do vácuo ($8.854187 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$)

ϵ_r - permitividade relativa ou constante dielétrica relativa do material

μ - potencial electroquímico (J mol^{-1})

θ - ângulo de fase ($^\circ$)

ρ - densidade de carga (C m^{-2})

σ_{sc} - carga espacial (C)

v - velocidade de varrimento (V s^{-1})

Abreviaturas

AES – Auger electron spectroscopy

AFM – atomic force microscopy

CB – conduction band

CPE – constant phase element

EIS – electrochemical impedance spectroscopy

HFM – high-field model

LFM – low-field model

LPR – linear polarization resistance

MCM – mixed conduction model

OCP – open circuit potential

OM – optical microscopy

PDM – point defect model

SCE – saturated calomel electrode

SCC – stress corrosion cracking

SEM – scanning electron microscopy

SIMS – secondary ion mass spectrometry

VB – valence band

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo aborda-se o contexto e o interesse no desenvolvimento desta dissertação, enunciam-se os seus principais objectivos e apresenta-se uma breve descrição da sua estrutura.

Prevenção da corrosão no betão armado

A corrosão do aço das armaduras é a causa mais comum da deterioração das estruturas de betão armado, com consequências socio-económicas de grande relevância, pelo que este assunto tem sido objecto de ampla investigação no sentido de se desenvolverem alternativas que ofereçam uma maior durabilidade e sustentabilidade das construções.

Actualmente considera-se essencial a aplicação de medidas de prevenção da corrosão nas estruturas de betão armado. Estas medidas devem ser adoptadas desde a fase do projecto, no que se refere à concepção e à adopção de composições de betão e recobrimentos adequados ao meio de exposição, até à fase de construção da estrutura, através da aplicação de práticas construtivas adequadas. Medidas preventivas adicionais às acima referidas são igualmente fundamentais e determinantes no desempenho das estruturas durante a sua vida em serviço, sendo especialmente recomendável a sua adopção em estruturas expostas em ambientes de elevada agressividade.

Aço inoxidável no betão

De entre as várias medidas preventivas adicionais, destaca-se a utilização de armaduras de aço inoxidável que tem assumido nos últimos anos uma importância crescente face ao seu bom comportamento à corrosão ^[1], de tal modo que permite a construção de estruturas que podem atingir facilmente uma vida útil superior a 100 anos sem necessidade de manutenção significativa ^{[2],[3]}. O exemplo de maior longevidade reporta-se a uma ponte no México construída com aço inoxidável 1.4301, entre 1937 e 1941, que actualmente mantém um bom estado de conservação ao contrário de outra adjacente, construída posteriormente na década de 60 com aço não ligado, que devido ao avançado grau de deterioração do betão armado já não se encontra em uso ^[4]. Porém, apenas nos últimos anos se tem assistido a uma expansão da utilização de armaduras de ligas de aço inoxidável austenítico e austeno-ferrítico, com diversos exemplos de aplicação em todo o mundo.

A utilização do aço inoxidável no betão armado já tem suporte nos documentos normativos ^{[5]-[7]}, que se fundamentaram na avaliação do seu desempenho obtido em

diversos estudos cujos resultados realçam a sua excelente resistência à corrosão ^{[1],[3],[8]-[34]}. Contudo verifica-se que, apesar do bom desempenho, os resultados reportados na literatura nem sempre são consensuais. Os parâmetros experimentais e as condições de exposição usadas nesses estudos são diversas, podendo justificar as diferenças encontradas pelos distintos autores. Porém, numa forma geral, quer em soluções que simulam o sistema armadura/betão, quer no próprio betão, tanto em exposição natural como em ensaios acelerados em ambientes agressivos, as diferentes ligas de aço inoxidável estudadas revelam uma excelente resistência à corrosão por picadas. Esta é evidenciada por valores de teores críticos de cloreto cerca de 10 vezes superior aos determinados para o aço não ligado ^{[1],[25]-[27]}. Mesmo em situações de eventual carbonatação do betão em simultâneo com a presença de cloretos, apesar do seu teor crítico sofrer uma redução apreciável, o aço inoxidável apresenta uma resistência à corrosão superior à do aço não ligado. Uma outra vantagem na sua utilização é a reduzida susceptibilidade à ocorrência de corrosão uniforme, com a conseqüente diminuição das forças expansivas resultantes dos produtos de corrosão e redução significativa de fissuração e delaminação do betão.

A principal desvantagem apontada à utilização do aço inoxidável no betão armado é o seu elevado custo, relativamente ao custo do aço não ligado, apesar da diferença ser pouco significativa quando considerada uma análise de custos global durante o período de vida da estrutura ^[35]. Com o propósito de minorar esta desvantagem, garantindo assim a viabilidade económica relativamente aos custos iniciais, têm sido desenvolvidas novas ligas de aço inoxidável através da substituição do níquel pelo manganês como elemento estabilizador da austenite. A este desenvolvimento está subjacente, porém, um esforço adicional de caracterização apropriada das propriedades e da resistência à corrosão das novas ligas.

Na literatura encontram-se estudos que visam a avaliação da resistência à corrosão das novas ligas de Fe-Cr-Mn, no betão e em meios aquosos similares fortemente alcalinos, sendo comprovada a sua boa resistência à corrosão ^{[8],[11],[12],[32]}. Porém, a resistência das ligas com baixo conteúdo em níquel tem revelado ser ligeiramente inferior à exibida pelas ligas austeníticas convencionais, especialmente sob condições muito agressivas que envolvem a acção simultânea de iões cloreto e da carbonatação do betão. De acordo com os resultados obtidos por Correia e Salta ^[36], um outro factor crítico no desempenho destas ligas é a acção de tensões que podem, em simultâneo com

condições que promovam a susceptibilidade à corrosão, provocar a ocorrência de corrosão sob tensão.

Passivação

Depois de descoberto o fenómeno da passivação, inúmeros trabalhos de investigação nesta área tem provado que as características de resistência à corrosão dos materiais metálicos passivos são consequentes deste fenómeno, sendo manifesto o interesse que esta área de estudo tem para o desenvolvimento de novos materiais com garantia de durabilidade.

De acordo com a revisão efectuada por MacDonald ^[37], regista-se um grande número de teorias que visam a compreensão dos mecanismos e dos factores determinantes da manutenção do estado de passivação e, em consequência da sua perda, da ocorrência de corrosão localizada. Neste âmbito surgem diferentes linhas de desenvolvimento, umas que atribuem um papel determinante às propriedades do filme de passivação, outras que consideram a sua influência apenas num estágio inicial de nucleação. É, contudo, consensual que a determinação das propriedades do filme de passivação constitui uma importante ferramenta de avaliação do comportamento electroquímico do material. Deste modo, os filmes de passivação formados no ferro e nas suas ligas têm sido objecto de inúmeros estudos que interpretam os resultados por recurso a diferentes modelos baseados na sua composição, estrutura e propriedades electrónicas ou nos processos de transporte através do filme.

Nos modelos baseados nas propriedades exibidas pelo filme de passivação no ferro ou nas suas ligas, é frequente a sua analogia com os semicondutores com a ressalva das suas distintas características, nomeadamente, resultantes do seu carácter amorfo não homogéneo. Estas características dependem não só das propriedades do substrato mas também de diferentes factores externos, tais como, composição e pH da solução, temperatura, método e tempo de formação do filme. Os inúmeros condicionantes das propriedades dos filmes de passivação causam a variabilidade detectada em características tais como espessura, estrutura, estequiometria, condutividade iónica e electrónica. Esta variabilidade traduz-se numa grande complexidade e multiplicidade de interpretações, não existindo portanto um modelo universalmente aceite para interpretar a passivação. A pesquisa efectuada revela ainda

que, em particular no que concerne aos filmes de passivação no aço inoxidável, a investigação tem sido essencialmente desenvolvida em meios ácidos ou neutros pois estes constituem as principais aplicações deste tipo de material.

Schultze e Lohrengel ^[38], numa revisão da temática da passivação, concluem que *“New materials and new applications require new investigations. Therefore, passive films and their stabilization will be hot topics in future as they were in the past...”*. Clayton e Olefjord ^[39], declaram especificamente que *“The passivity of austenitic stainless steels is a field of study that will continue to develop as new service environments are found...”*.

Os meios fortemente alcalinos tais como o betão são claramente uma nova área de aplicação das ligas de aço inoxidável, conferindo interesse efectivo ao estudo da passivação nestes sistemas. Na literatura são poucos os estudos que abordam este assunto ^{[40]-[52]}, acrescendo ainda que estes correspondem a desenvolvimentos muito recentes provando o seu interesse actual.

Objectivos

Considerando as evidências documentadas, o tema desta tese tem por base a influência determinante das propriedades dos filmes de passivação do aço inoxidável nos mecanismos de desenvolvimento de corrosão localizada. O seu objectivo fundamental é portanto a caracterização das propriedades dos filmes de passivação formados, em meio alcalino, em ligas de aço inoxidável austeníticas, nomeadamente duas ligas convencionais (1.4301 e 1.4436) e três de elevado teor em manganês. A correlação das propriedades dos filmes com a respectiva resistência à corrosão de diferentes ligas em meio alcalino permitirá, em última análise, inferir acerca dos principais condicionantes ao seu processo de corrosão no betão, nomeadamente, consequentes da sua composição e microestrutura e das condições ambientais às quais são submetidas.

Com o desenvolvimento desta tese pretende-se assim, para além da contribuição na investigação do mecanismo da passivação do aço inoxidável em meio alcalino, definir parâmetros, que sejam determinantes nas propriedades dos filmes e consequentemente na prevenção da corrosão no betão, que possam servir de base ao

desenvolvimento de novas ligas para a aplicação específica no betão armado e ainda ao estabelecimento das condições críticas para a sua utilização.

Estrutura da dissertação

A presente dissertação está estruturada em 10 capítulos, sendo que implicitamente contem quatro partes fundamentais, nomeadamente revisão da literatura e respectiva análise crítica, parte experimental, análise dos resultados, respectiva discussão e considerações finais.

Nos três seguintes capítulos (2 a 4) efectua-se uma revisão e análise crítica da literatura sobre os temas passivação e corrosão relevantes no âmbito do trabalho desenvolvido, sendo simultaneamente descritos conceitos teóricos associados à electroquímica dos semicondutores. Com base nesta análise são fundamentadas as opções inerentes ao desenvolvimento experimental para alcançar os objectivos propostos.

No capítulo 5 descreve-se o procedimento experimental e nos três seguintes são apresentados e interpretados os resultados, designadamente de caracterização microestrutural das ligas e das respectivas soldaduras (Cap. 6), de caracterização dos filmes de passivação e avaliação da resistência à corrosão em solução (Cap. 7) e no betão (Cap. 8). No capítulo 7 o desempenho das ligas, de Fe-Cr-Ni (1.4301 e 1.4436) e de Fe-Cr-Mn, é estudado por recurso a diferentes técnicas electroquímicas, sendo os filmes caracterizados por espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) e espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS). Neste analisa-se a influência das condições de formação do filme, dos iões cloreto e a da condição superficial do aço.

No capítulo 8 a caracterização é efectuada sob condições mais aproximadas da potencial aplicação do aço inoxidável, analisando-se a influência dos iões agressivos, da composição e da fissuração do betão e da soldadura do aço.

No capítulo 9 sintetizam-se e discutem-se de forma integrada os resultados apresentados nos capítulos anteriores (Cap. 6, 7 e 8).

No capítulo 10 apresentam-se de modo sumário as principais conclusões decorrentes do desenvolvimento da presente dissertação, finalizando-se com sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2. FILMES DE PASSIVAÇÃO

Neste capítulo introduzem-se os conceitos e modelos utilizados no estudo dos filmes de passivação, efectuando-se uma abordagem particular à electroquímica dos semicondutores e respectiva aplicabilidade neste âmbito.

2.1. GENERALIDADES

Os filmes de passivação constituem uma camada de óxidos na superfície metálica cujas propriedades conferem ao metal passivo uma maior estabilidade. Como referido por Sato ^[53], a passivação foi descoberta por Keir em 1790 no ferro em ácido nítrico concentrado. Desde então muitos investigadores tem contribuído para a compreensão deste fenómeno, decorrendo da aplicação da electroquímica e do desenvolvimento de diferentes técnicas de análise de superfície um grande progresso nesta área de I&D.

A passivação pode ser ilustrada através duma curva corrente-potencial (*vide* Figura 2.1), na qual na região de transição activo-passivo a corrente de dissolução anódica passa por um máximo, decrescendo de seguida, com a polarização anódica, até um valor mínimo correspondente ao potencial de “Flade”. A passivação tem início com este decréscimo da corrente, mantendo-se o eléctrodo no estado passivo com o contínuo aumento de potencial até um aumento brusco de corrente, normalmente associado à transpassivação ou à libertação de oxigénio.

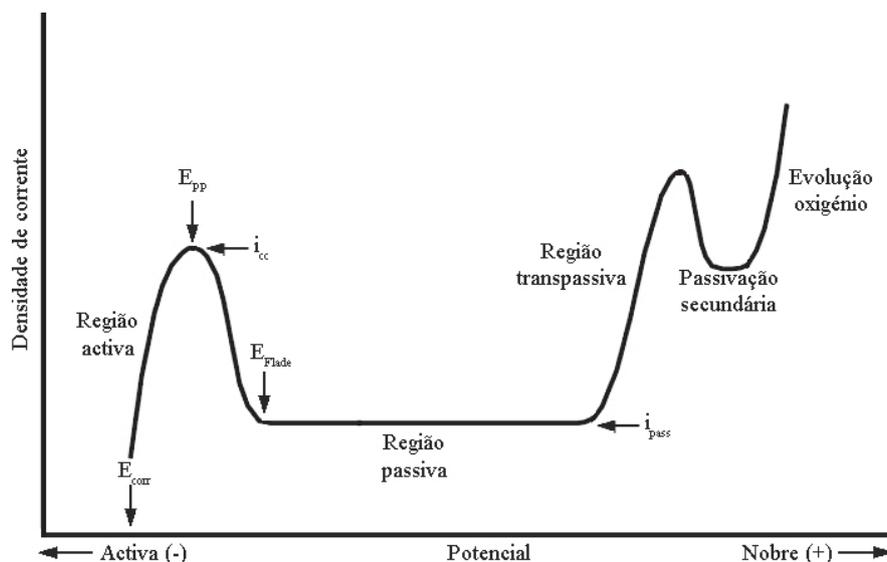


Figura 2.1 – Curva de polarização anódica dum eléctrodo susceptível de passivação (adaptado de [54]).

Numa introdução geral a este assunto, Sato ^[53] classifica os filmes de passivação como óxidos formadores de rede (“*network forming*”) e modificadores de rede (“*network modifiers*”), em função da sua estrutura e composição. De acordo com Fehlner e Graham ^[55], os formadores de rede estão ligados por ligações covalentes numa estrutura tridimensional apresentando uma cinética logarítmica inversa, enquanto os modificadores introduzem ligações iónicas revelando uma cinética logarítmica directa.

As propriedades dos filmes de passivação, revistas por Schultze e Lohrengel ^[38], em consequência de variarem em relação a diferentes parâmetros, tais como, espessura do filme, estrutura cristalina, estequiometria, estrutura de bandas de energia, propriedades mecânicas e iónicas, dificultam a aplicação de um único modelo. Deste modo, os filmes podem ser classificados apenas numa forma aproximada em cristalinos, amorfos, estequiométricos ou não, isoladores, semicondutores, condutores, homogéneos ou não, dado que as suas propriedades apresentam uma grande variabilidade consequência dos diversos processos a que estão sujeitos (crescimento, modificação, oxidação, redução, transferências iónicas e electrónicas, etc.).

O estudo dos filmes de passivação constitui assim um assunto de grande complexidade mas relevante pelo que, apesar dos inúmeros estudos existentes, persiste a necessidade de I&D para que se possa determinar a relação entre as suas propriedades e respectiva capacidade de protecção face à corrosão.

2.2. MODELOS

Wijesinghe e Blackwood ^[56], referem que a formação e quebra da camada de passivação é fundamentalmente determinada pelos processos de transporte iónicos e electrónicos, sendo estes dependentes das interfaces metal|filme e filme|electrólito e das propriedades electrónicas dos filmes de passivação. De acordo com a literatura, este conhecimento, que é fundamental para a investigação dos mecanismos dos diferentes modos de corrosão localizada, advém da interpretação dos resultados experimentais através do recurso a diferentes modelos.

Deste modo, a modelação tem sido usada nesta área com o objectivo dum maior entendimento do fenómeno de passivação. Não é porém consensual a aplicabilidade dos diferentes modelos que têm sido propostos, devido aos inúmeros factores que devem ser considerados em simultâneo para explicar os processos de transporte, estrutura e composição dos filmes de passivação.

2.2.1. PROPRIEDADES ELECTRÓNICAS DOS FILMES DE PASSIVAÇÃO

O conhecimento da passivação e da sua influência nos processos de corrosão também advém da investigação das propriedades electrónicas dos filmes de passivação, como comprovado pela literatura dedicada ao desenvolvimento de modelos químico-condutores e com base nos semicondutores.

2.2.1.1. Modelos baseados nas propriedades dos semicondutores

Diversos trabalhos de investigação comprovam o sucesso da descrição dos filmes de passivação baseada nos semicondutores. De acordo com Sato ^[53], os modelos mais simples contemplam os mecanismos de transferência electrónica nos filmes de passivação, através da banda de valência, banda de condução ou por ressonância de túnel, enquanto outros mais complexos assumem uma estrutura em bi ou tri-camada como, respectivamente, nos modelos de junção p-n e p-i-n.

Os modelos de estrutura de bandas, baseados em medidas de capacidade, tem possibilitado a descrição do comportamento electroquímico do material, inclusive os processos iónicos e as reacções de transferência electrónica.

Stimming e Schultze ^[57], com base em medidas de capacidade, desenvolveram um modelo de semiconductor, para o filme de passivação formado em ferro, que explica as reacções de transferência electrónica e iónica. Em particular, as reacções de transferência electrónica ocorrem pelo mecanismo de banda de condução ou de banda de valência dependendo do potencial, respectivamente para potenciais baixos ou elevados (*vide* Figura 2.2). Por outro lado, as reacções de transferência iónica são determinadas pela queda de potencial na camada de Helmholtz, que é constante na região de passivação. O modelo é baseado numa dupla camada composta por uma camada interna de Fe_3O_4 , com uma condutividade aproximadamente metálica, e uma camada externa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com comportamento de semiconductor, tipo-p, tipo-n ou isolador, dependendo do potencial. Este modelo considera o filme como um semiconductor tipo-n a baixos valores de potencial, sendo o seu comportamento traduzido pela aproximação de Mott-Schottky.

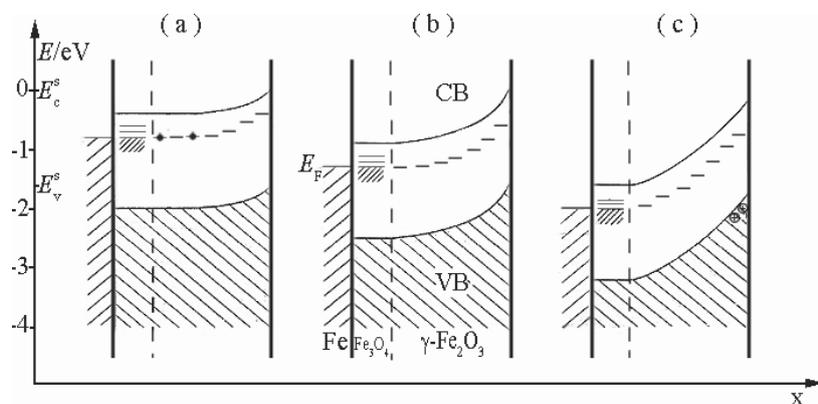


Figura 2.2 – Modelo de estrutura de bandas da camada passiva a três potenciais característicos: (a) 0.8 V – Mott-Schottky; (b) 1.3 V – isolador; (c) 2.0 V – participação VB (adaptado de [57]).

De acordo com o modelo proposto por Stimming e Schultze ^[57], as reacções de transferência electrónica ocorrem via um mecanismo de banda de condução. A valores mais elevados de potencial o filme comporta-se como um isolador, sendo a capacidade proporcional ao inverso da espessura da camada, enquanto que a valores de potencial

muito elevados, o nível de Fermi excede o limite superior da banda de valência, permitindo a injeção de electrões na banda de valência. Estes efeitos reflectem-se no aumento da capacidade e do coeficiente de transferência de reacções de transferência electrónica. Assim, a elevados valores de potencial, devem ser considerados o mecanismo da banda de valência e a degenerescência. Deste modo, o efeito de túnel de electrões é dominante para as reacções de transferência electrónica nas regiões de passivação e de transpassivação.

De acordo com Stimming e Schultze ^[57], as limitações de um modelo de semicondutor advém essencialmente do metal e da espessura da camada de óxido, podendo o efeito de túnel de electrões ser significativo no caso de filmes muito finos ou para potenciais muito elevados. No caso da espessura da região de carga espacial exceder a espessura da camada de óxido, os dados electroquímicos permanecem constantes dificultando uma avaliação quantitativa. Outro problema pode resultar das alterações estequiométricas na interface metal|óxido, que alteram a velocidade de produção ou de consumo de iões.

Muitos dos estudos que utilizam este tipo de modelo baseiam-se na investigação das propriedades electrónicas dos filmes de passivação, através de reacções de transferência electrónica e da determinação da capacidade diferencial do sistema em função do potencial de eléctrodo. A capacidade diferencial permite avaliar a distribuição de carga numa interface semicondutor|electrólito, sendo possível calcular a densidade de portadores de carga e o potencial de banda plana por aplicação da equação de Mott-Schottky. A validade desta aproximação é baseada nos pressupostos de que a capacidade de carga espacial é muito menor do que a capacidade da camada de Helmholtz e de que o eléctrodo pode ser descrito em termos de um modelo de energia de bandas, similar a um semicondutor que possui estados ionizados, doador ou aceitador, respectivamente, posicionados nos limites inferior da banda de condução e superior da banda de valência.

Uma breve introdução à electroquímica dos semicondutores e à aproximação de Mott-Schottky é efectuada no ponto 2.4 deste capítulo, com base na exposição efectuada por Bard *et al.* ^[58]. Os conceitos usados na aproximação de Mott-Schottky foram extraídos na sua maioria da electroquímica de semicondutores respeitante a materiais cristalinos, porém os filmes de passivação podem apresentar características diversas, tais como estrutura amorfa, composição não estequiométrica, limites de bandas difusos e estados localizados no hiato de energia.

Di Quarto e Santamaria ^[59], na revisão da aplicação da electroquímica dos semicondutores ao estudo de filmes finos, demonstram que para o estudo do comportamento de filmes de passivação são necessárias reformulações teóricas relativas às desenvolvidas para um semiconductor cristalino.

Os diferentes efeitos que se traduzem num afastamento aos pressupostos da análise de Mott-Schottky têm sido analisados em vários sistemas ^{[60]-[78]}. Na literatura encontram-se evidências da não linearidade dos gráficos de Mott-Schottky e da dispersão da capacidade em relação à frequência. Estas têm sido explicadas por recurso a vários modelos, baseados em diversos efeitos, nomeadamente, devidos a distribuições dopantes não homogêneas, à relaxação dieléctrica na camada de depleção ou à existência de estados localizados originando efeito de túnel ^{[60],[61],[72],[75]} e a estados superficiais ou ao fenómeno de relaxação na dupla camada ^{[62]-[64],[69]}. Uma vez que a natureza amorfa dos filmes de passivação formados em ferro e nas suas ligas, sob as mais diversas condições, é uma característica consensual, a descrição das propriedades electrónicas dos filmes de passivação tem sido deste modo implementada pelo desenvolvimento de modelos para semicondutores amorfos por aplicação da física do estado sólido.

De Gryse *et al.* ^[76] provam a aplicabilidade da análise de gráficos de Mott-Schottky, sob condições tais que não seja possível desprezar a contribuição da camada de Helmholtz pela introdução de um termo que contabiliza a sua acção.

De acordo com Dean e Stimming ^[60], apesar das aproximações envolvidas, a análise de Mott-Schottky pode ser adoptada na caracterização de filmes de passivação desordenados ou não estequiométricos, considerando a existência de múltiplos níveis ou uma distribuição contínua função dos estados localizados no hiato de energia. Estes autores provam que, mesmo que formalmente o gráfico de Mott-Schottky perca o seu significado, a determinação da capacidade em função do potencial contém muita informação acerca das propriedades electrónicas dos filmes de passivação, podendo ser muito útil à interpretação do seu comportamento electroquímico.

Um dos pressupostos da derivação da equação de Mott-Schottky é considerar que a densidade de carga não é função do potencial, pois sob condições de banda plana os portadores de carga estão completamente ionizados. Porém, perante a existência de níveis de energia adicionais no hiato de energia, a densidade de carga no filme pode tornar-se dependente do potencial. Esta dependência é considerada, por Dean e

Stimming^{[60],[61]}, na derivação de uma expressão para a capacidade de carga espacial, C_{SC} , a partir da equação de Poisson (2.1):

$$C_{SC} = \frac{d\sigma_{SC}}{d(\Delta\phi_{SC})} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{2} \right)^{1/2} \frac{\rho(\Delta\phi_{SC})}{\left[\int_0^{\Delta\phi_{SC}} \rho(\Delta\phi) d\Delta\phi \right]^{1/2}} \quad (2.1)$$

em que σ_{SC} e $\Delta\phi_{SC}$ representam a carga e queda de potencial da região de carga espacial; ρ a densidade de carga; ϵ_r e ϵ_0 a constante dielétrica do material e a permitividade do vácuo, respectivamente.

Atendendo ao desenvolvimento proposto, para um semiconductor cristalino tipo-n com M níveis doadores a densidade de carga pode ser expressa pela seguinte expressão^{[60],[61]}.

$$\rho\Delta\phi = e \left\{ \sum_{j=1}^M N_{Dj} \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_{Dj} - e\Delta\phi}{kT} \right) \right]^{-1} - N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C - e\Delta\phi}{kT} \right) \right\} \quad (2.2)$$

em que N_{Dj} e E_{Dj} representam a densidade efectiva e a energia de doadores no nível j ; N_C e E_C a densidade volúmica de estados e a energia no limite inferior da banda de condução; E_F a energia do nível de Fermi, tendo os restantes o significado já referido.

O mesmo modelo foi utilizado na descrição do comportamento capacidade-potencial para distribuições de estados localizados descritos por funções contínuas de densidades de estados^{[60][61]}, sendo uma extensão a este modelo enunciada para semicondutores amorfos^[77].

Dean e Stimming^[60] explicam a influência de um nível mais profundo na dependência da capacidade do potencial, através de alterações na distribuição de carga na região de carga espacial, $\rho'\Delta\phi_{SC}^*$, propondo a existência de dois níveis discretos de doadores num modelo de bandas de energia dum semiconductor. Neste modelo os autores consideram que, sob condições de banda plana, os estados doadores do primeiro nível estão completamente ionizados enquanto que os do segundo nível estão ocupados (*vidé* Figura 2.3). Consideram ainda que, sendo dependente do valor da queda de potencial na região de carga espacial, $\Delta\phi_{SC}$, a carga na camada de depleção pode ser devida aos doadores ionizados no primeiro nível ou à contribuição dos doadores dos

* A forma adimensional de função de distribuição de carga para um semiconductor tipo n é definida por Dean e Stimming^[60] como $\rho'(\Delta\phi) = \rho(\Delta\phi) / eN_C$.

dois níveis de energia, respectivamente quando a quantidade $e\Delta\phi_{sc}$ é muito inferior ou muito superior à diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível de doadores mais profundo.

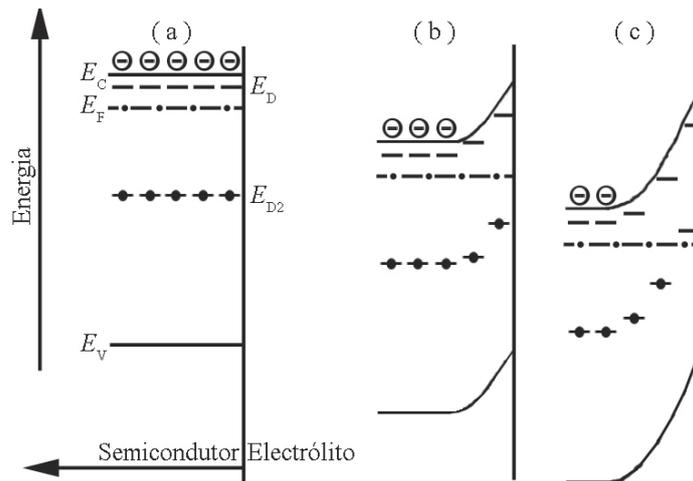


Figura 2.3 – Diagrama de energia dum semicondutor com dois níveis discretos de doadores: (a) condições de banda plana; (b) $e\Delta\phi_{sc} \ll E_F - E_{D2}$; (c) $e\Delta\phi_{sc} \gg E_F - E_{D2}$ (adaptado de [61]).

Uma análise crítica das soluções propostas para a interpretação da contribuição de dois níveis de doadores é efectuada por Dean e Stimming [60]. Para além destes, outros modelos tem sido propostos considerando os desvios ao comportamento de Mott-Schottky, permitindo explicar as propriedades dos filmes de passivação.

Büchler *et al.* [72] consideram a utilização dum elemento de fase constante, enquanto outros autores referem a importância de utilizar a distribuição de Fermi-Dirac em detrimento da estatística de Boltzmann que consideram inadequada no caso de existir degenerescência [68],[70]. De acordo com Sukhotin *et al.* [70], a aplicação deste tipo de análise permite a obtenção de um termo que contabiliza o grau de degenerescência do filme (E_F/kT).

Hakiki *et al.* [78] apresentam um desenvolvimento teórico com base na distribuição de Fermi, que mostra que, independentemente da posição dos níveis de Fermi e de doadores, se obtém sempre uma relação linear entre o inverso do quadrado da capacidade e o potencial ($C^{-2} \propto E$).

2.2.1.2. Modelo químico-condutor

Chen e Cahan ^{[79]-[81]} desenvolveram um modelo químico-condutor que define um material cuja estequiometria pode variar através de alterações oxidativas e redutivas do estado de valência. Esta não estequiometria é responsável pela alteração das condutividades iónica e electrónica do filme que, por sua vez, é modificado em consequência do contacto com um par redox no electrólito.

Para além da estrutura electrónica do filme, o modelo considera alterações na sua composição e o respectivo movimento das espécies iónicas envolvidas no seu crescimento e dissolução.

De acordo com a descrição efectuada por Sato ^[53], genericamente, assume-se a presença duma camada isoladora entre duas regiões não estequiométricas semicondutoras associadas, no lado do metal, com o excesso de iões metálicos ou de iões metálicos de valência inferior e, no lado do electrólito, com as lacunas metálicas ou iões metálicos de valência superior. O potencial através do filme é então composto pelo potencial electroquímico na interface filme|solução, pelo potencial electrostático através da parte isoladora do filme e o potencial químico na interface metal|filme ^[81].

No estudo do filme de passivação formado no ferro, Chen e Cahan ^[81] indicam que, sob um gradiente de potencial, consequente de um potencial electrostático através do filme, os iões Fe^{2+} migram em direcção ao exterior estabelecendo um potencial químico que compensa o potencial electrostático. O potencial químico de perfil linear, correspondente a uma distribuição exponencial das espécies Fe^{2+} , está de acordo com o modelo de Young ^[82] que considera a variação da condutividade, devida à não estequiometria, por sua vez, controlada por equilíbrios locais. Esta variação da concentração de Fe^{2+} é evidenciada pela dispersão da capacidade em função da frequência ^[81].

No modelo químico-condutor ^[81] o gradiente de potencial químico, resultante da interacção redutiva Fe^{3+} para Fe^{2+} associada a um excesso de protões, produz uma condutividade crescente na parte interna do filme. Quando a concentração de Fe^{2+} na superfície atinge um valor mínimo o filme pode dissolver-se (potencial de Flade). Com o aumento de potencial, para valores mais anódicos, formam-se estados deficientes em protões, considerados formalmente equivalentes a Fe^{4+} , cuja concentração decresce exponencialmente. Então a resistividade da camada externa decresce exponencialmente com o potencial, até que o filme adquira características tais que permita a libertação do

oxigénio. Este modelo tem vindo a ser comprovado pelas evidências documentadas por diferentes autores ^[83].

2.2.2. MODELOS DE TRANSPORTE DE MASSA E DE CARGA

Os modelos baseados no transporte de massa e de carga em filmes contínuos, segundo os quais o filme cresce perpendicularmente à superfície, podem ser classificados de acordo com a força do campo no filme.

O comportamento dos metais passivos é agrupado em duas categorias por Keddam ^[84], nomeadamente a que compreende aqueles cuja corrente de corrosão é aproximadamente constante numa gama alargada de potencial, e a dos que apresentam na gama de passivação uma dependência do potencial. No primeiro grupo impera o fenómeno de migração em campo elevado (HFM), enquanto no segundo é determinante a contribuição de defeitos (LFM ou IFM). As principais características do HFM são a não dependência da corrente de corrosão do potencial e a existência de um potencial específico, designado de Flade, que é identificado como o ponto de espessura nula, sendo registada uma dependência linear da espessura do filme para valores de sobrepotencial anódicos.

Segundo Olsson e Landolt ^[85], o LFM considera o passo condicionante da reacção do crescimento do filme numa interface, cujo conceito foi inicialmente proposto por Vetter e Gorn na interface filme|electrólito. Por outro lado, o modelo de Verwey foi o primeiro a considerar o transporte de carga, durante o crescimento dos óxidos, impulsionado por um campo eléctrico elevado (HFM) ^[85].

Outro modelo primordial foi o de Cabrera e Mott, que de acordo com Fehlner e Graham ^[55], é baseado no conceito de efeito de túnel, ou seja um electrão pode penetrar uma barreira de energia sem ser necessária activação. Os electrões dum óxido tridimensional são capturados pelo oxigénio adsorvido, estabelecendo-se um campo eléctrico. Este campo baixa a energia de activação para o movimento iónico, que é responsável pelo crescimento do filme, sendo esta energia crítica especialmente a baixas temperaturas para as quais a energia térmica não é suficiente para a barreira de energia ser ultrapassada. Este processo é auto limitado porque, uma vez que para carga fixa o potencial é praticamente constante, o campo decresce com o espessamento do filme até que, para uma espessura crítica, o seu valor é insuficiente para a promoção do

movimento iónico contínuo. Fehlner e Graham ^[55] referem que a derivação da velocidade de crescimento do filme descrita por este modelo origina a lei logarítmica inversa, enquanto que a lei directa só é obtida sob condições de campo constante.

A modificação do modelo original por Fehlner e Mott, pressupõem que o transporte de aniões é o responsável pelo crescimento do filme, sendo neste caso a sua reacção interfacial o passo determinante da velocidade de reacção ^[55].

Olsson e Landolt ^[85] referem que a verificação dos pressupostos dos dois tipos de modelos, HFM e LFM, foi efectuada por Kirchheim para o ferro em ambientes ácidos, considerando que a corrente pode ser dividida em duas contribuições, nomeadamente uma parte que contabiliza o crescimento do filme, controlada pela interface em equilíbrio, e outra devida à corrosão, sendo a corrente total limitada por campo elevado. O modelo de Kirchheim ^{[86],[87]} combina deste modo o conceito de transporte sob campo elevado através do filme com o transporte através da interface filme|electrólito.

Um outro mecanismo, proposto por Sato e Cohen ^{[88],[89]}, assume que o transporte iónico ocorre através da troca entre iões metálicos e oxigénio, simultaneamente nas interfaces e no filme. De acordo com MacDonald e Roberts ^[90], apesar do crescimento inicial do filme, formado no aço em solução alcalina a baixos sobrepotenciais, via um mecanismo de troca (*place exchange*), este não possibilita a análise quantitativa do sistema à temperatura ambiente.

Posteriormente, Chao *et al.* ^{[91]-[93]} propuseram o *point defect model* (PDM) que considera que os filmes contêm elevadas concentrações de lacunas catiónicas, catiões intersticiais, lacunas aniónicas, electrões e “buracos”. MacDonald ^[37] alega que os modelos de HFM, de troca e a primeira versão do PDM, antes enunciados, não prevêm a existência de estados estacionários na corrente e na espessura da camada barreira não devendo portanto ser considerados. Porém, na sua forma modificada o PDM ^[94] atribui a independência da espessura do filme em relação ao campo devido ao efeito de túnel, que produz um campo contrário mascarando o campo aplicado. Com o espessamento do filme, sob condições potencioestáticas transientes, a queda de potencial na interface metal|camada barreira decresce, reduzindo a força motora para a injeção de catiões do metal para o filme e para a produção de lacunas de oxigénio, conduzindo à formação de novo filme. No modelo PDM ^[37], a camada barreira é definida como um semiconductor com elevada densidade de defeitos no qual as lacunas actuam como dopantes.

Os conceitos básicos desta teoria são largamente utilizados por diferentes investigadores apesar de alguns dos seus pressupostos serem contestados, originando o

desenvolvimento de novos modelos. Um destes casos é a teoria MCM ^{[95]-[97]} que a nível conceptual é similar ao PDM, porém parte de alguns pressupostos distintos.

De acordo com o exposto têm sido aplicados diferentes modelos para explicar a cinética de crescimento do filme no ferro ou nas suas ligas, porém não se observa consenso registando-se inúmeros argumentos controversos.

2.3. CONCEITO DE SEMICONDUTOR NOS FILMES DE PASSIVAÇÃO NO AÇO INOXIDÁVEL

Neste sub-tema efectua-se uma revisão da literatura acerca dos filmes de passivação no aço inoxidável dando uma perspectiva genérica da multiplicidade de resultados, argumentos e interpretações, que são consequentes dos inúmeros factores determinantes das suas características. Salvo especificamente no caso de se pretender evidenciar as diferenças resultantes da diminuição do pH, na sua maioria as referências são efectuadas concedendo preferência aos estudos desenvolvidos em meio alcalino.

Genericamente, um dos assuntos que se afigura consensual na literatura é a aplicação do conceito de semiconductor ^{[98]-[115]} na caracterização dos filmes de passivação, apesar da composição e estrutura serem diversas. Adicionalmente, em muitos dos casos a estrutura electrónica dos filmes é descrita como uma dupla camada composta por uma camada externa rica em oxi-hidróxidos de ferro e uma camada interna com óxido de crómio ^{[99]-[103],[116],[117]}.

O conceito de bi-camada apesar de frequente é descrito de forma diferenciada por vários autores ^{[56],[99]-[103],[116]-[121]}. Olefjord e Wegrelius ^[118] apontam uma estrutura composta por uma camada de óxidos de Fe-Cr rica em Cr(III) e outra de Cr(OH)₃. Sudesh *et al.* ^[120] e Wijesinghe e Blackwood ^[56] referem a formação dum filme com dois óxidos tipo-n, Fe₂O₃ e espinela Fe-Cr, que a elevados potenciais catódicos pode alterar para semiconductor tipo-p. Lothongkum *et al.* ^[121] indicam que os filmes formados sob baixas condições de humidade são compostos por uma camada externa de hidróxido de crómio e uma interna de óxido de crómio, sendo a externa constituída por duas sub-camadas, com distintas quantidades de crómio, níquel e ferro. Carmezim *et al.* ^[102] propõem um modelo cuja camada interna consiste num óxido anidro de Fe-Cr de estrutura espinela, sendo a camada externa enriquecida em óxidos e oxi-hidróxidos de ferro e de crómio.

Contudo, deve referir-se que na literatura também se encontram resultados que demonstram a existência duma única camada com semicondutividade tipo-n com substituição parcial dos iões ferro por iões crómio ^{[122],[123]}. Em certas condições a individualização das camadas não é evidente como demonstrado, por Da Cunha Belo *et*

al. ^[108], no estudo dos filmes formados em ácido nítrico e posteriormente expostos a solução de água do mar artificial. Apesar da dificuldade na manifesta distinção das camadas segundo os autores ^[108] os filmes exibem, por análise de Mott-Schottky, um comportamento diferenciado como semicondutores tipo-p e tipo-n, respectivamente, acima e abaixo do potencial de banda plana.

Ramasubramanian *et al.* ^[117] indicam que os filmes formados, numa liga austenítica numa solução tampão alcalina, por polarização inferior a 0 V vs SCE são distintos dos formados a valores de potencial superior, evidenciando estes últimos a existência de duas camadas. A formação de dois tipos de filmes dependendo do potencial de polarização é também referida por Simões *et al.* ^[98]. Para valores superiores e inferiores a 0 V vs SCE os resultados mostram a formação dum filme com estrutura espinela inversa, constituído por magnetite com substituição pelo crómio, que revela, respectivamente, um e dois níveis de doadores.

Olsson e Landolt ^[85] num artigo de revisão referem as diversas técnicas que têm contribuído para o desenvolvimento da caracterização dos filmes de passivação no aço inoxidável. Segundo MacDougall e Graham ^[124], estas são importantes ferramentas apesar da desvantagem evidente de algumas serem de análise *ex-situ* (AES, XPS, SIMS) provocando diferenças estruturais significativas nos filmes. De acordo com a pesquisa efectuada, a espectroscopia fotoelectrónica de raios X, a espectroscopia de electrões de Auger, a espectrometria de massa de iões secundários e a elipsometria ^{[41]-[51],[99],[101]-[103],[108],[116]-[119],[121]-[123],[126]-[146]} têm fundamentado um desenvolvimento significativo da investigação da composição química dos filmes de passivação no aço inoxidável. Refere-se, adicionalmente, a fotoelectroquímica e a espectroscopia de impedância electroquímica ^{[43],[48],[71],[98],[99],[101]-[116],[122],[123],[127],[136],[147]-[156]} dada a sua utilidade na caracterização das propriedades electrónicas dos filmes.

A aplicação da fotoelectroquímica ao estudo dos filmes de passivação, revista por Stimming ^[156], traduz a sua estequiometria e estrutura. O hiato de energia documentado para os filmes no aço inoxidável situa-se entre 2.0 e 2.9 eV ^{[102],[104],[106],[108],[116]}, sendo em certos casos denotada uma segunda transição devida aos óxidos de crómio ^[102]. Estes valores encontram-se muito próximos dos determinados para os filmes no ferro (2.2 eV), sugerindo que as suas propriedades sejam essencialmente controladas pelos óxidos de ferro. Porém, em certos estudos ^[108] os filmes no aço inoxidável exibem valores próximos do hiato de energia manifestado pelo crómio, devido à baixa concentração de ferro no filme.

De acordo com Gerischer ^[157], as dificuldades da utilização da fotoelectroquímica são atribuídas às elevadas densidades de dopantes, à existência de níveis profundos no hiato de energia e de estados superficiais e às propriedades não homogéneas dos filmes. Como enunciado questões similares registam-se na aplicação da análise de Mott-Schottky. A determinação do potencial de banda plana por estes dois métodos, de Mott-Schottky e fotoelectroquímica, nem sempre é coincidente, sendo esta diferença atribuída aos fenómenos enunciados que se traduzem em dificuldades na interpretação dos resultados.

A determinação da capacidade diferencial permite, para além da determinação do potencial de banda plana, o cálculo das densidades de portadores de carga e a determinação do tipo de semicondutividade exibida pelo filme. Como previamente ilustrado, através das referências aos estudos que fazem uso do conceito de semicondutor, esta técnica nas suas variantes teóricas é amplamente aplicada, pelo que tem sido elaborados, com base nestas medidas, diferentes modelos de estrutura electrónica dos filmes de passivação no aço inoxidável. A teoria de bandas serve, em muitos destes casos, de suporte à caracterização das propriedades de estado sólido destes filmes.

Hakiki *et al.* ^{[103],[147]} propõem um modelo que compara a estrutura dos filmes a uma heterojunção composta por duas regiões espaciais de carga, localizadas nas interfaces metal|filme e filme|electrólito. Em contraste com uma heterojunção clássica, estas comportam-se, pela variação do potencial, como regiões de acumulação e de depleção, actuando o filme de passivação como barreira de Schottky acima e abaixo do potencial de banda plana ^[103] (*vide* Figura 2.4). Na região de passivação acima do potencial de banda plana, devido à grande diferença entre as concentrações de electrões no substrato metálico, na região do semicondutor tipo-p ocorre a acumulação de buracos na interface metal|filme. Desta forma, esta interface comporta-se como um contacto óhmico, representando as medidas de capacidade a camada de Helmholtz e a carga espacial na interface filme|solução, que se encontra em depleção. Para a polarização a baixos valores de potencial a situação é invertida, ou seja, a interface filme|electrólito comporta-se como um contacto óhmico, enquanto que a interface entre as duas camadas de óxidos se comporta como uma barreira de Schottky.

Modelos similares tem sido usados para descrever as propriedades semicondutoras dos filmes de passivação no aço inoxidável formados sob diversas condições. Fujimoto *et al.* ^[158] sugerem um modelo de estrutura de bandas electrónica, para os filmes

formados em soluções ácida e neutra, considerando a existência de uma dupla camada, para fundamentar a discussão do crescimento do filme e comportamento à corrosão. Em meio neutro estes autores consideram as duas camadas como semicondutores tipo-n sob depleção, que facilitam a migração resultando num crescimento contínuo do filme. Em meio ácido as camadas interna e externa são, respectivamente, semicondutores tipo-p e tipo-n, sendo o seu crescimento concluído nos primeiros instantes da sua formação.

Bojinov *et al.* [159], fundamentam a aplicação dum modelo distinto em soluções ácidas, que considera a existência das junções p-i-n que são determinantes das propriedades electrónicas e de transporte do filme de passivação.

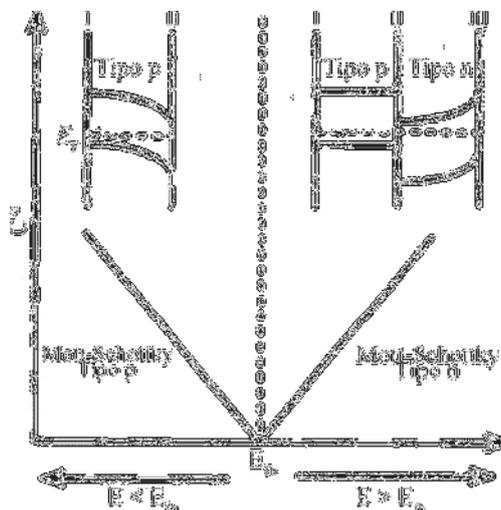


Figura 2.4 – Representação esquemática de modelos de estrutura de bandas dos filmes de passivação formados no aço inoxidável [103].

Na sua maioria, os estudos referidos atribuem ao filme características de material amorfo, porém Vertes *et al.* [160] referem que o tempo de polarização induz uma inversão transformando o filme num óxido cristalino. Estas constituem porém condições particulares, pelo que, usualmente, o aumento da resistência à corrosão do ferro ou respectivas ligas tem sido correlacionado com a característica amorfa do filme de passivação, que é mais resistente à quebra do que um óxido cristalino. Outras justificações são a diminuição da espessura do filme e a sua estrutura hidratada. Segundo Clayton e Olefjord [39], a sua ruptura e auto-reparação são fortemente influenciadas pela água ligada.

Pela análise da literatura, destaca-se a descrição genérica do filme de passivação no aço inoxidável como uma mistura de óxidos e/ou hidróxidos, essencialmente de cromo e de ferro (eventualmente de outros elementos em menor quantidade), estando a sua estabilidade estreitamente relacionada com um enriquecimento em cromo, consequente da estabilidade do seu óxido e da sua baixa mobilidade no filme.

A natureza protectora do filme é normalmente atribuída ao seu elevado conteúdo em cromo [134],[161]. Asami *et al.* [129] mostram que o conteúdo em cromo no filme aumenta abruptamente nas ligas com 13% em cromo. Um conceito corrente, que pode justificar estas evidências, é a formação do filme de passivação através da dissolução selectiva do ferro, resultando num enriquecimento em óxidos de outros elementos, nomeadamente cromo [85],[130] e molibdénio [130], assim como numa camada enriquecida em níquel na interface metal|filme [130]. Este tipo de comportamento também pode ser justificado pelas diferentes mobilidades dos catiões metálicos no filme [95],[162].

A verificação de que a influência do tempo no crescimento do filme de passivação apenas se traduz numa alteração estequiométrica dos óxidos de ferro, permite a Lorang *et al.* [116] indicar que este crescimento ocorre por transporte de iões de ferro através da camada estável de óxido de cromo. Estes autores [116] referem que a elevada resistência do óxido de cromo à difusão dos iões Cr^{3+} constitui uma evidência adicional da validade deste mecanismo.

A acção de outros elementos nos filmes, tais como níquel, molibdénio e azoto é também documentada na literatura sendo referida no ponto 3.1.3, no qual se indicam algumas das características do aço inoxidável identificadas como determinantes do fenómeno de corrosão localizada.

A natureza dos filmes depende, para além das propriedades do material base, das condições da sua formação sendo influenciada por diversos parâmetros, tais como, pH da solução, concentração de iões cloreto, tempo de envelhecimento e temperatura. Das muitas evidências destes efeitos, referem-se algumas a título elucidativo.

O aumento da temperatura provoca a diminuição da capacidade de auto reparação do filme [163]. O aumento de pH da solução aumenta a espessura do filme devido à superior estabilidade dos óxidos de ferro em soluções alcalinas [102].

De acordo com a revisão efectuada por Olsson e Landolt [85], a solubilidade do cromo aumenta em soluções alcalinas e então a fracção do ferro no filme é superior à detectada para os filmes em soluções ácidas, cuja fracção catiónica do cromo se situa entre 50 a 70%.

Sugimoto *et al.* ^[164] indicam que a corrosão localizada pode ser suprimida utilizando frações de crómio no filme superiores um determinado valor crítico que, por sua vez é influenciado por outros elementos de liga, tais como o molibdénio. Alamr *et al.* ^[127] referem que a existência dum filme de passivação influencia as propriedades mecânicas da liga e que a sua composição condiciona a resistência à fractura dos filmes, associando a sua melhoria ao aumento da concentração do crómio.

Deste modo, enquanto que a efectividade da passivação da liga é normalmente atribuída ao crómio, os óxidos ou hidróxidos de ferro são os responsáveis pela sua reactividade. Diferentes espécies de ferro são geralmente identificadas na camada externa do filme de passivação, formados nas ligas de aço inoxidável em solução alcalina, tais como, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e FeOOH ^[116].

Devido ao papel fundamental dos óxidos de ferro, tanto no crescimento como na dissolução dos filmes, é frequente a analogia entre a estrutura dos filmes de passivação formados no ferro e no aço inoxidável. Assim, julga-se importante uma breve revisão dos estudos de passivação no ferro ou aço.

Bockris ^[165], num artigo que revê as diferentes técnicas aplicadas ao estudo da passivação do ferro, refere como características essenciais dos filmes o carácter amorfo e a hidratação, que em certos casos confere uma estrutura ao filme tipo gel ^[166].

São inúmeros os estudos acerca das propriedades dos filmes de passivação formados no ferro e as suas ligas, sob as mais diversas condições. Estes apresentam frequentemente uma estrutura em dupla camada ^{[167]-[170]} composta por uma camada interna, provavelmente de Fe_3O_4 , e por uma camada externa de hidróxido de ferro onde ocorre o processo redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ^{[167],[168]}. Estruturas similares são documentadas para os filmes formados no ferro em electrólitos alcalinos ^[171], assim como outras que envolvem diferentes espécies inclusive hidratadas ^{[72],[172]}. Oranowska e Szklarska-Smialowska ^[173] reportam adicionalmente a coexistência de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no filme formado em solução aquosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada.

Na literatura estão reportadas evidências da influência dos catiões, provenientes da solução, nas características dos filmes de passivação formados no aço em meio alcalino ^{[167],[169],[171]}.

De acordo com Juanto *et al.* ^[169] a influência da natureza dos catiões é mais pronunciada na camada externa podendo ser descrita em termos de adsorção específica, tamanho do catião e efeito de co-precipitação.

Segundo Albani *et al.* ^{[167],[171]} a acção destas espécies pode ser especialmente benéfica, nomeadamente, a atribuída ao catião Ca^{2+} que inibe a corrosão através da sua adsorção no filme. Esta adsorção influencia o transporte de água na parte externa do filme, sendo relacionada com a energia de hidratação e razão carga/dimensão da espécie iónica.

Como referido por Li e Luo ^[174] é frequente a descrição do filme em bi-camada com estrutura espinela inversa composto por uma camada interna de Fe_3O_4 e uma camada externa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. No Fe_3O_4 , $\frac{1}{3}$ das posições são ocupadas por iões Fe^{3+} em posições tetraédricas, enquanto $\frac{2}{3}$ são ocupados por iões Fe^{2+} e Fe^{3+} em posições octaédricas. No $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\frac{1}{9}$ das posições estão livres, enquanto que o ferro iónico se encontra no estado trivalente. Os doadores no filme de passivação são atribuídos a iões Fe^{2+} no Fe_2O_3 , nomeadamente, os doadores superficiais através da substituição dos iões nas posições tetraédricas e os doadores profundos nas posições octaédricas.

De acordo com MacDougall e Graham ^[124], a camada de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é responsável pela passivação, enquanto que Fe_3O_4 fornece a base de formação dum estado de oxidação mais elevado não contribuindo directamente para a diminuição das correntes de dissolução anódica.

Apesar do fenómeno da passivação ser amplamente estudado e de ser consensual que a resistência à corrosão dum metal ou liga passivos é fortemente dependente das características dos filmes, neste âmbito não existe ainda uma correlação evidente e consensual entre causa e o efeito. No entanto, alguns dos estudos na literatura efectuem algum paralelismo entre as características dos filmes de passivação e a resistência à corrosão dos materiais.

De acordo com o modelo apresentado por Da Cunha Belo ^[108], a região espacial de carga sob depleção representa uma barreira efectiva ao fluxo de portadores maioritários do semiconductor para o electrólito, enquanto que em acumulação fornece um mecanismo para transferência rápida de carga interfacial. No potencial de banda plana não existe gradiente de potencial electrostático no filme, sendo a queda de potencial medida através da interface devida à camada de Helmholtz. Deste modo, este valor de potencial pode ser considerado como um potencial teórico acima do qual pode ocorrer a corrosão por picada. Neste âmbito surgem na literatura algumas interpretações que relacionam o potencial de banda plana com a susceptibilidade à corrosão da liga.

Cheng e Luo ^[175] correlacionam a estrutura electrónica e as propriedades semicondutoras dos filmes de passivação formados no aço com a sua susceptibilidade à corrosão por picada, evidenciada pela proximidade dos potenciais de picada e de banda plana. Ningshem *et al.* ^[176] verificaram que o potencial de picada aumenta com o decréscimo do potencial de banda plana.

Vários estudos ^{[42],[43],[46],[135],[177]}, normalmente por recurso a diferentes espectroscopias, associam o aumento da razão Cr/Fe no filme a uma melhoria da sua estabilidade e conseqüentemente a um aumento da resistência à corrosão da liga. No estudo de filmes artificiais para simular os formados em ligas Fe-Cr, Sugimoto *et al.* ^[164] indicam que a dissolução redutiva de Fe₂O₃, em áreas com uma baixa fracção em crómio, é a causa da iniciação da corrosão por picada. De acordo com alguns dos estudos sobre a passivação do aço inoxidável em soluções alcalinas, a razão Cr/Fe ^{[43],[46]} e a rugosidade ^{[44],[47]} são factores considerados determinantes da susceptibilidade à corrosão localizada das ligas.

2.4. ELECTROQUÍMICA DOS SEMICONDUTORES E ANÁLISE DE MOTT-SCHOTTKY

A essência da condutividade eléctrica reside na mobilidade dos electrões que, enquanto nos metais é garantida pela sobreposição das bandas, impõem no caso dos semicondutores a necessidade duma excitação. Assim, a partir do conhecimento dos limites das bandas, nomeadamente o limite superior das bandas ocupadas e o limite inferior das bandas não ocupadas, respectivamente designados por conveniência banda de valência e banda de condução, é possível caracterizar o material quanto às suas propriedades electrónicas.

2.4.1. NÍVEIS DE ENERGIA NOS SEMICONDUTORES

O nível de Fermi, E_F , duma determinada fase pode ser identificado com o potencial electroquímico dum electrão, sendo frequentemente considerado relativamente ao estado de referência, cujo zero é definido para um electrão livre no vácuo.

As densidades dos estados energéticos, N_C e N_V , aumentam com a raiz quadrada da energia dos limites inferior e superior das bandas de condução e de valência (E_C e E_V), respectivamente.

$$N_C = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} (m_e^*)^{3/2} (E - E_C)^{1/2} \quad (2.3)$$

$$N_V = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} (m_h^*)^{3/2} (E - E_V)^{1/2} \quad (2.4)$$

em que m_e^* e m_h^* representam as massas efectivas de electrões e de “buracos”, respectivamente.

Os potenciais electroquímicos de electrões e de “buracos” no seio do semiconductor são idênticos aos relativos níveis de Fermi, que por sua vez estão relacionados respectivamente com as densidades de electrões e “buracos”, n_0 e p_0 .

$$n_0 = N_c \exp\left(\frac{E_c - E_{F(e)}}{kT}\right) \quad (2.5)$$

$$p_0 = N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_{F(h)}}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Como no equilíbrio os níveis de Fermi dos electrões e dos “buracos” são idênticos ($E_{F(e)} = E_{F(h)} = E_F$), através das equações anteriores (2.5 e 2.6) obtém-se em equilíbrio:

$$n_0 p_0 = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(\frac{E_c - E_v}{kT}\right) \quad (2.7)$$

A relação (2.7) traduz densidade de electrões na banda de condução dum semiconductor intrínseco, n_i^2 .

2.4.2. DISTRIBUIÇÃO DE POTENCIAL NA REGIÃO DE CARGA ESPACIAL

Considerando a aplicabilidade da equação de Poisson (2.8), através de medidas de capacidade é possível determinar a distribuição de potencial e de carga espacial dum semiconductor.

$$-\frac{d^2\phi_{sc}}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.8)$$

A densidade de carga, dependente da distância à superfície, $\rho(x)$, e a força do campo na superfície, \mathbf{E}_s , obtidas pela integração da equação de Poisson, são traduzidas respectivamente pelas seguintes expressões:

$$\rho(x) = e[N_d^+ - N_a^- - n(x) + p(x)] \quad (2.9)$$

$$-\mathbf{E}_s = \left. \frac{d\phi_{sc}}{dx} \right|_{x=0} \quad (2.10)$$

Uma vez que a carga espacial, σ_{SC} , é dependente do potencial através da região de carga espacial, $\Delta\phi_{SC}$, a sua capacidade diferencial, C_{SC} , é definida pela seguinte equação:

$$C_{SC} = \frac{d\sigma_{SC}}{d(\Delta\phi_{SC})} \quad (2.11)$$

sendo a carga espacial traduzida pela igualdade (2.12).

$$\sigma_{SC} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}_s \quad (2.12)$$

2.4.3. INTERFACE SEMICONDUTOR|ELECTRÓLITO

Através do contacto entre um semiconductor e um electrólito concentrado, de forma a que seja desprezável a contribuição da camada de Gouy, forma-se uma camada de Helmholtz na solução e uma região de carga espacial na superfície do condutor com as correspondentes quedas de potencial.

Considerando uma interface semiconductor|electrólito ideal em equilíbrio, o potencial electroquímico do electrólito, determinado pelo potencial redox das espécies em solução, traduzido pela equação de Nernst, deverá ser igual ao potencial electroquímico do semiconductor, ou seja ao potencial correspondente ao nível de Fermi. Para que se atinja esta situação de equilíbrio é necessário um fluxo de carga entre ambas as fases, semiconductor e electrólito. Através deste processo de equilíbrio regista-se uma alteração de carga na região de fronteira, designada de região de carga espacial. A queda de potencial através desta região conduz ao encurvamento das bandas de energia, sendo $e\Delta\phi_{SC}$ a diferença entre os valores superficiais (E_c^s e E_v^s) e no seio (E_c e E_v) dos limites inferior da banda de condução e superior da banda de valência.

A região de carga espacial pode encontrar-se em três condições distintas: sob acumulação, sob depleção e em inversão. Uma relação quantitativa da capacidade de carga espacial relativa à queda de potencial pode ser determinada para as três condições de distribuição de carga na região espacial de carga.

2.4.4. RELAÇÃO DE MOTT-SCHOTTKY

Para o caso particular de um semiconductor tipo n, cujo potencial de Fermi é tipicamente superior ao potencial do electrólito, ocorre transferência de electrões para as espécies em solução ficando associada à região de carga espacial uma carga positiva, por sua vez, provocando a encurvamento dos limites das bandas para cima. Já no caso dum semiconductor tipo p, regista-se a encurvamento dos limites das bandas para baixo, em consequência de um excesso de carga negativa na região de carga espacial. Em ambos os casos, para os semicondutores tipos n e p, a região de carga espacial é desta forma designada de camada de depleção, pois os portadores de carga maioritários de ambos semicondutores foram removidos desta região.

Considerando um electrólito concentrado, a queda de potencial através da interface semiconductor|electrólito pode ser aproximadamente traduzida pela associação em série de dois condensadores, nomeadamente a dupla camada do electrólito e a região de carga espacial do semiconductor (respectivamente com capacidades C_H e C_{SC}).

Considerando adicionalmente que o semiconductor possui uma capacidade associada muito menor do que a capacidade da dupla camada, a resposta do sistema será determinada por C_{SC} . Neste caso, na região de carga espacial sob depleção dum semiconductor tipo-n, a relação entre capacidade de carga espacial e potencial pode ser aproximada pela equação de Mott-Schottky (2.13), considerando uma distribuição homogénea de estados “rasos” de doadores e aceitadores completamente ionizados sem contribuição de estados superficiais ou de defeitos como componentes capacitivos paralelos.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left[\frac{2L_D}{\epsilon_r \epsilon_0} \right]^2 \left[\frac{e\Delta\phi_{SC}}{kT} - 1 \right] \quad (2.13)$$

Sendo o comprimento de Debye, L_D , traduzido seguinte equação:

$$L_D = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2n_0 e^2} \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

A espessura da região de carga espacial, d_{SC} , sob condições de depleção é definida por:

$$d_{SC} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{C_{SC}} = 2L_D \left(\frac{e\Delta\phi_{SC}}{kT} - 1 \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

A equação (2.13) prevê uma relação linear entre o inverso do quadrado da capacidade e o potencial, permitindo a determinação da densidade de portadores de carga. A partir de equação (2.15) é possível a estimativa da espessura da região de carga espacial.

Os resultados de capacidade diferencial determinados por espectroscopia de impedância electroquímica, obtidos na presente dissertação, serão analisados com base nos pressupostos da validade da equação de Mott-Schottky, porém com algumas modificações, tais como as enunciadas no sub-capítulo 2.2, que têm vindo a ser introduzidas para traduzir os afastamentos aos respectivos pressupostos.

CAPÍTULO 3. CORROSÃO

Neste capítulo são brevemente introduzidos os conceitos inerentes ao tema da corrosão localizada e corrosão sob tensão, bem como referências específicas dos tipos de corrosão localizada mais frequentes no aço inoxidável.

3.1. CORROSÃO LOCALIZADA

A corrosão localizada em ligas e metais passivos é resultado da perda de passivação com a consequente exposição ao meio ambiente, sendo portanto determinada pela natureza do filme.

Na literatura encontram-se fundamentalmente referências a três mecanismos de perda de passivação, nomeadamente (i) ruptura mecânica de filme, (ii) electrónico e (iii) iónico.

Sato ^[53] associa a primeira forma (i) à introdução de fendas microscópicas no filme, que conferem o acesso directo do electrólito à superfície metálica. Na quebra electrónica (ii) os iões do electrólito penetram no filme como impurezas, que conferem níveis de energia localizados no hiato de energia. Sob um campo suficientemente elevado, estes níveis podem ser ionizados libertando electrões para a banda de condução, conduzindo numa fase final à ruptura do filme. Este mecanismo ocorre normalmente em filmes espessos, enquanto que em filmes finos é frequente a ruptura iónica (iii), seguida de repassivação ou dissolução local. Este processo inicia-se com a adsorção de aniões agressivos na interface filme|electrólito, podendo conduzir à formação de complexos ou de um sal acelerando a dissolução local, ou introduzir na interface metal|filme lacunas iónicas, que migram formando um condensado, podendo provocar tensão suficiente para a formação de microfissuração que conduza à ruptura do filme. Estes processos são controversos subdividindo o mecanismo iónico em quebra por penetração e por adsorção, que segundo Strehblow ^[178], para além da quebra de filme constituem os mecanismos fundamentais de perda de passivação (*vide* Figura 3.1).

Chao *et al.* ^{[91]-[93]} desenvolveram um modelo de passivação com base numa elevada concentração de defeitos característica de filmes amorfos. A difusão ou migração de lacunas catiónicas é influenciada pela incorporação de iões cloreto na interface filme|electrólito, estabelecendo-se um equilíbrio de par de Schottky entre os iões metálicos e as lacunas de oxigénio. Os iões cloreto influenciam a difusão das lacunas catiónicas em direcção à interface metal|filme, induzindo uma dependência semi-logarítmica do potencial de picada em relação à sua actividade em solução.

De acordo com Strehblow ^[178], a principal objecção ao modelo de Chao *et al.* ^{[91]-[93]} reside no facto de serem assumidas equações de transporte lineares de difusão das

O mecanismo de quebra por penetração é ainda contestado por Strehblow ^[178], devido à existência de períodos de nucleação de picada muito pequenos e pela redução e aumento da nucleação, respectivamente em condições estacionárias e não estacionárias. Segundo Strehblow ^[178] o mecanismo de quebra mecânica de filme justifica esta constatação relativa ao sistema sob condições não estacionárias, enquanto que num estado estacionário o mais eficaz é o de adsorção. De acordo com este mecanismo a corrente de passivação é influenciada pela acção dos aniões agressivos, mesmo sob condições em que não ocorra a formação de picada.

De acordo com Uhlig e Revie ^[179], independente do mecanismo, a quebra de passivação é caracterizada por um potencial crítico e por um determinado período de indução, parâmetros que são definidos recorrendo aos modelos de passivação da adsorção e de filme de óxido. O potencial é definido como o valor indispensável à construção de um campo electrostático no filme de passivação suficiente para induzir a penetração de aniões agressivos ou, alternativamente, à sua adsorção. A primeira interpretação defende que a entrada de aniões no óxido melhora a sua condução iónica favorecendo a corrosão. De acordo com a última interpretação, um aumento de potencial no sentido anódico provoca um aumento na concentração do anião agressivo na superfície metálica, atingindo um valor tal que favorece a substituição do oxigénio adsorvido pelos aniões. Esta substituição, por sua vez, induz um sobrepotencial anódico mais baixo para a dissolução metálica. O período de indução é respectivamente definido, para cada um dos casos indicados, como o tempo de penetração de aniões agressivos através do filme de óxido ou como o tempo necessário à competição bem sucedida por locais de adsorção na superfície metálica.

Deste modo, verifica-se que subjacente à compreensão dos processos de corrosão está o conhecimento dos processos de transferência iónicos e electrónicos que, por sua vez, dependem da distribuição de potencial e, conseqüentemente, das propriedades dos filmes de passivação.

3.1.1. CORROSÃO INTERSTICIAL

A corrosão intersticial ocorre em áreas de fluxo restrito, resultando a sua especificidade de diversos factores tais como limitação do transporte de massa entre o electrólito e o interior do interstício, elevada razão entre a área superficial e volume da

solução no interstício, elevada área superficial externa e queda óhmica entre o interior e o exterior do interstício. Este tipo de corrosão localizada é consequência da formação duma célula galvânica, usualmente resultante de arejamento diferencial ou da acumulação dos produtos de corrosão por restrição do transporte de massa.

A corrosão intersticial envolve o período de “incubação”, necessário à alteração local do ambiente, durante o qual podem ser detectados transientes de potencial e o período de propagação com a dissolução activa do metal. A severidade deste tipo de corrosão depende dos factores inerentes à geometria do sistema e interstício.

De acordo com Combrade ^[180] o mecanismo de quebra de passivação na corrosão intersticial não está claramente estabelecido, apesar dos reconhecidos mecanismos clássicos, que envolvem a formação dum ambiente crítico que causa a degradação do filme, tais com a alteração do pH, a acção dos aniões agressivos, a formação de complexos e a nucleação de picada no interstício. Por outro lado, a propagação deste tipo de corrosão localizada ocorre por dissolução activa numa célula oclusa, com a saturação simultânea do ambiente local, sendo em muitos dos casos considerado um mecanismo análogo à propagação da corrosão por picada. Este estágio pode porém ser auto limitado, desde que reunidas as condições necessárias ao fenómeno, tais como, modificação geométrica, precipitação de um filme salino ou falta de água.

Combrade ^[180] revê diversos modelos que visam a descrição do estado estacionário de corrosão intersticial activa ou da evolução do ambiente local.

3.1.2. CORROSÃO POR PICADAS

A corrosão por picadas é provocada pela quebra localizada do filme de passivação ocorrendo, normalmente, em presença de espécies aniónicas agressivas. Uma vez iniciado o processo, a redução de espécies oxidantes no interior da picada provoca a separação espacial das zonas anódicas e catódicas. No seu interior verifica-se um enriquecimento em cations metálicos e espécies aniónicas, que migram para a picada para manter a electroneutralidade. Devido à hidrólise dos cations e à ausência de reacção catódica no interior da picada, o pH baixa tornando o ambiente local de tal forma agressivo que por si só sustenta o crescimento da picada. Estas restrições conduzem à depleção em oxigénio e a um aumento de acidez local e,

consequentemente, à propagação da corrosão. A corrosão por picadas é um processo autocatalítico (*vide* Figura 3.2).

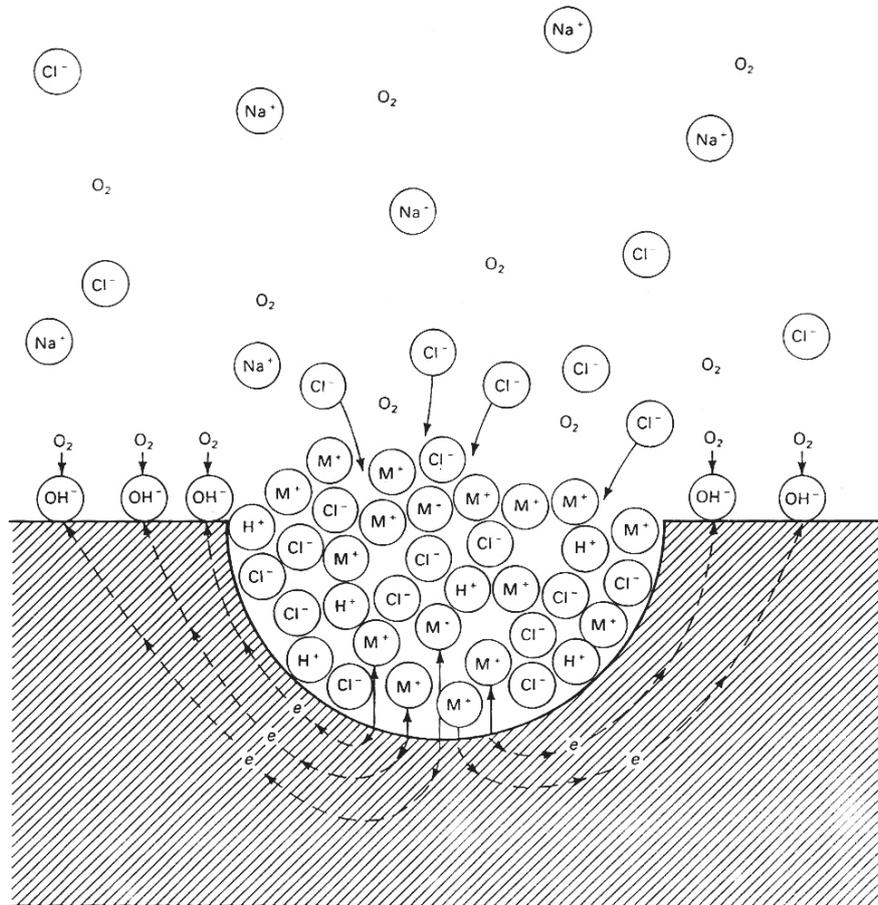


Figura 3.2 – Processo autocatalítico numa picada de corrosão, induzido por íons Cl^- .

Diferentes estágios caracterizam a corrosão por picadas, nomeadamente quebra do filme de passivação, nucleação da picada e respectivo crescimento, podendo qualquer um destes ser considerado como crítico para o desenvolvimento do processo (*vide* Figura 3.3). A quebra de passivação e a nucleação da picada conferem características a este processo de corrosão localizada, que fundamentam a sua interpretação diferenciada por modelos estocásticos ou determinísticos.

A quebra ocorre normalmente em locais que representam discontinuidades estruturais e/ou químicas superficiais consistindo, consequentemente, num processo essencialmente determinístico, sendo previsível através das leis da física comuns. Outra

vertente baseia-se nas evidências de formação de picadas metaestáveis, de natureza aleatória conferindo à corrosão por picadas especificidade de um processo estocástico. As picadas metaestáveis formam-se a valores de potencial inferiores ao potencial de picada e crescem sob um filme com controlo por transferência de massa. Alguns autores apontam o estudo deste tipo de picadas como essencial para a compreensão do fenómeno de corrosão por picadas ^{[181]-[183]}.

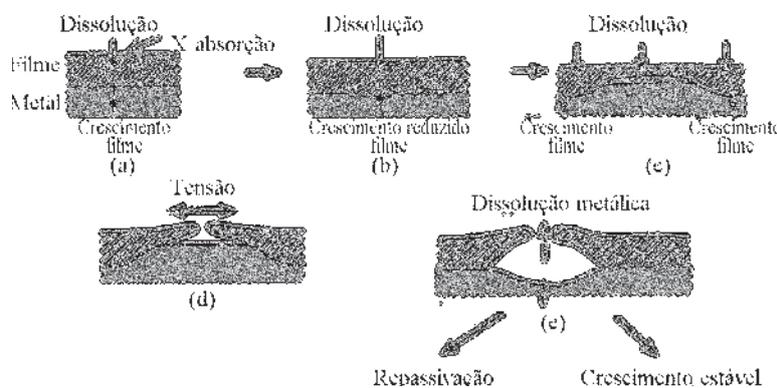


Figura 3.3 – Estágios de nucleação de picada de acordo com o MacDonald ^[94]: (a) Estado estacionário; (b) condensação de lacunas; (c) deterioração local do filme; (d) ruptura do filme; (e) crescimento da picada ^(adaptado de [94]).

No estado metaestável é considerado um factor de estabilidade de picada, que define a probabilidade de transição para o crescimento de picada estável ou para a sua repassivação ^[184]. A probabilidade de sobrevivência das picadas estáveis é também determinada pela cinética de repassivação, sendo o seu crescimento condicionado por factores que vulgarmente controlam qualquer reacção electroquímica, nomeadamente transferência de carga, transporte de massa e queda óhmica.

Galvele ^[185] efectuou a análise detalhada da influência da composição química na picada no seu crescimento e estabilidade. A teoria da acidificação local suporta a existência de um factor crítico, correspondente a uma acidificação crítica da picada que sustente o seu crescimento. Existe, por outro lado, a versão de que para algumas ligas outros factores (para além do pH local) são mais importantes para a estabilização da picada e prevenção de repassivação, tais como a concentração de cloretos ^{[181],[182]}.

Em condições de sobressaturação da solução iónica pode ocorrer a formação de um filme “salino” na superfície da picada, sendo a sua velocidade de crescimento

limitada pelo transporte de massa através do filme. Estes filmes fornecem espécies iónicas tampão que se podem dissolver e restabelecer o ambiente, sendo essenciais para a garantia da estabilidade da picada ou, pelo menos, para a sua estabilização num estágio de crescimento inicial ^[186]. De acordo com esta teoria, para a sobrevivência da picada é necessária a manutenção contínua da integridade do filme, enquanto a cinética de repassivação é associada à sua ruptura. O impedimento de transporte de massa entre a fenda e o ambiente exterior pode tornar insustentável a separação espacial das reacções catódica e anódica, provocando o fim da corrosão por picadas. Existe portanto a necessidade de um balanço entre todos os factores condicionantes, nomeadamente velocidade de dissolução activa, volume da picada e transporte de massa ^[183].

Várias teorias propõem diferentes interpretações para a corrosão por picadas, tais como a dissolução química, modelos mecânico-químicos, teorias de penetração aniónica e migração ^[187]. Duma forma geral, como referido por Strehblow ^[178], dependente do estágio de desenvolvimento da picada e das condições ambientais, diferentes factores podem ser considerados os principais condicionantes à sua estabilização. A queda óhmica pode justificar a estabilização de picadas de maiores dimensões, porém não permite justificar o fenómeno em picadas de pequenas dimensões. A alteração de pH também não explica o crescimento de picadas em metais que são estáveis em electrólitos muito ácidos, cuja passivação é fortemente condicionada pela cinética. Os elementos de liga, cuja cinética de dissolução é lenta, constituem outro parâmetro que pode influenciar significativamente a estabilização da picada.

3.1.3. CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL

A maioria dos mecanismos propostos nas formas de corrosão localizada acima descritas envolvem a acção dum ião agressivo que penetra ou é adsorvido destruindo localmente a estabilidade do filme. Em particular, os iões cloreto constituem normalmente a causa da iniciação da corrosão localizada do aço inoxidável.

No processo de corrosão localizada não é evidente nem consensual se os iões cloreto actuam na quebra do filme de passivação ou se interferem com o processo de repassivação. O mecanismo de penetração postula que a iniciação da picada envolve a incorporação de iões cloreto no filme promovendo eventos de quebra localizada na interface metal|óxido. Existem porém versões de que os iões cloreto não alteram o filme

de passivação nem promovem a formação de picada a não ser através da quebra do filme por via mecânica, química ou electroquímica ^[124].

A incorporação dos iões cloreto no filme tem sido registada por diferentes técnicas de análise de superfície, sendo estes iões normalmente detectados na camada externa do filme de passivação rica em óxido de ferro ^{[141],[176]}. Existem porém resultados experimentais que suportam evidências de que estes iões não se encontram nos filmes de passivação ^{[44],[132]}.

Outros autores referem que os iões cloreto são determinantes das propriedades dos filmes. Segundo Abreu *et al.* ^[44], a sua acção no aço inoxidável em meio alcalino passa por uma alteração da estrutura do filme para uma condição mais oxidada rica em iões Fe^{3+} , conduzindo a uma menor condutividade.

De acordo com Olsson e Landolt ^[85], a quantificação dos iões cloreto no filme é difícil sendo complicado distinguir se estes iões estão de facto incorporados ou se estão apenas adsorvidos.

Face à diversidade de argumentos encontrada na literatura, conclui-se que a interacção dos iões cloreto pode ser diferenciada dependendo do sistema em estudo. Contudo, qualquer que seja o mecanismo de ruptura induzido pelo agente agressivo, este conduz à exposição da superfície metálica que se torna vulnerável a fenómenos de corrosão localizada.

Em muitos dos casos, a quebra do filme de passivação ocorre preferencialmente nas proximidades de defeitos superficiais, tais como inclusões. Nestes locais, assim como nas imediações de outras heterogeneidades, o filme provavelmente possui uma composição distinta da que exhibe na restante superfície, promovendo uma diferença de potencial entre a heterogeneidade e a matriz, podendo assim estas heterogeneidades constituir locais preferenciais para a iniciação da corrosão localizada.

No aço inoxidável, as inclusões de sulfureto de manganês são normalmente precursores da iniciação de corrosão localizada (*vide* Figura 3.4). Em consequência da diferença de condutividade electrónica entre a matriz e a inclusão, ocorre a adsorção preferencial de iões cloreto na inclusão conduzindo a um decréscimo do seu potencial de activação ^[188]. Estas inclusões são então selectivamente dissolvidas, devida à sua natureza anódica ^[189]. A sua reactividade depende porém da sua composição, tamanho e geometria ^[190], sendo esta especialmente afectada pela aplicação de tensões ^[191]. Outra hipótese, indicada por Eklund ^[188], é a polarização das inclusões para valores de potencial aos quais não são termodinamicamente estáveis, promovendo-se a sua

dissolução. Atendendo a que a dissolução da inclusão conduz à exposição da superfície metálica sob condições geométricas particulares, a corrosão pode neste caso ser considerada como intersticial.

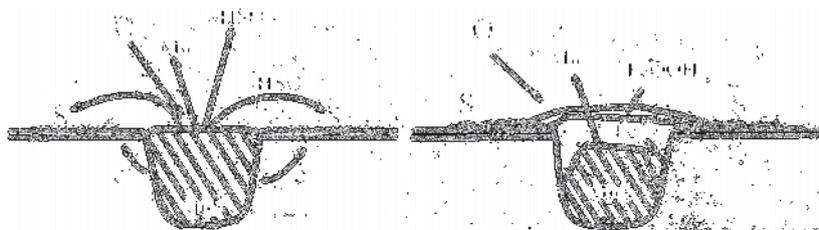


Figura 3.4 – Diagrama esquemático da iniciação de corrosão por picada numa inclusão de MnS
(adaptado de [192]).

Baroux [190] refere que a adsorção de cloretos pode conduzir à formação de cloro-complexos com o manganês que favorecem a dissolução da inclusão, sendo a cinética desta dissolução condicionada pelo pH da solução dada a competição dos aniões Cl^- e OH^- .

Por outro lado, Baker e Castle [189] sugerem que a adsorção de iões cloreto não é o processo primário na iniciação da corrosão na superfície metálica, exposta pela dissolução parcial da inclusão de sulfureto de manganês. A iniciação da corrosão é sim dependente da concentração de iões cloreto no interstício, que seja suficiente para induzir a precipitação dum sal, cuja probabilidade de formação depende do tamanho e forma da inclusão [189].

De acordo com Castle e Ke [192], a acumulação de iões cloreto ocorre em qualquer inclusão, apesar do ataque tipo intersticial na periferia de inclusões inertes ocorrer apenas onde exista sulfureto de manganês. A consequente redução do pH na solução da picada promove assim a dissolução parcial de inclusões inertes de óxido. O efeito de dissolução da inclusão na corrosão por picadas pode ser distinto dependendo do electrólito e das condições ambientais.

No que concerne à corrosão localizada iniciada em inclusões de sulfureto de manganês, a existência de metais na liga que formem sulfuretos aumentam a resistência à corrosão através da diminuição da actividade das espécies H_2S , HS^- e S^{2-} [193].

Geralmente, o papel dos elementos de liga na resistência à corrosão dum metal é frequentemente interpretado com base na estabilidade termodinâmica das suas espécies insolúveis. Com base neste argumento o óxido ou hidróxido com maior solubilidade dissolve-se selectivamente na interface filme|solução, ficando o filme enriquecido nas espécies mais estáveis que, portanto, condicionarão a sua velocidade de dissolução. Os efeitos atribuídos a cada um dos elementos de liga usados no aço inoxidável são consensuais, apesar dos argumentos apresentados serem diversos.

Ao crómio é atribuída a excelente resistência do aço inoxidável pela sua participação fundamental na formação e propriedades do filme de passivação. Porém, a experiência revela que o aumento de resistência à corrosão apenas se verifica até cerca de 17% deste elemento na liga, por favorecer uma configuração electrónica particular [194].

O níquel, adicionado principalmente como estabilizador da austenite, melhora moderadamente a resistência à corrosão por picadas. As explicações encontradas para estas observações residem no facto deste elemento ser mais nobre e permanecer na superfície abaixo do filme de passivação [85], podendo diminuir as velocidades de dissolução do ferro e do crómio.

No caso do manganês apenas se encontram na literatura reportadas evidências dos seus efeitos prejudiciais, porém porque é um elemento que pode exercer a função do níquel como estabilizador da austenite, detém uma importância significativa nas investigações e desenvolvimentos recentes. Dos poucos estudos existentes na literatura as interpretações centram-se na sua dissolução preferencial [195],[196] que, por sua vez, limita a dissolução do ferro afectando o enriquecimento relativo em crómio no filme de passivação interferindo, conseqüentemente, na sua estabilidade.

Apesar de não estar claramente estabelecido o papel do molibdénio na resistência à corrosão do aço inoxidável, vários estudos comprovam o seu efeito benéfico. Verifica-se que este efeito, quer através da interacção com o filme de passivação ou limitando a cinética do processo de corrosão, tem sido atribuído a diferentes factores, tais como, o enriquecimento do molibdénio no filme de passivação [130], a estabilização dos óxidos de crómio, a absorção de compostos de molibdénio na superfície do filme, a formação de um sal insolúvel nas picadas favorecendo a sua repassivação, a promoção da selectividade de natureza catiónica da camada externa do filme de passivação e formação de cloro-complexos de molibdénio que, por sua vez, limitam a introdução de aniões cloreto no filme de passivação [197]-[199].

Com base na literatura, para tentar ilustrar a diversidade de argumentos, referem-se alguns estudos cujos mecanismos de influência do molibdénio na resistência à corrosão do aço inoxidável, de acordo com Vignal *et al.* [200], podem ser classificados em duas categorias, nomeadamente, actuando (i) na prevenção da quebra do filme de passivação ou (ii) na redução da velocidade de dissolução durante o processo de corrosão localizada, facilitando a repassivação.

Segundo Clayton e Olefjord [39], a maioria dos estudos indica a incorporação de iões molibdénio nos filmes de passivação, nomeadamente, Mo^{4+} na região interna e Mo^{6+} na região externa do filme. Olsson e Landolt [85] referem a química complexa deste elemento com a possibilidade de existência de dois estados hexavalentes e de um pentavalente.

Cieslak e Duquette [201] indicam que a incorporação de iões Mo^{6+} no filme de passivação, com a conseqüente redução da concentração de defeitos, conduz à formação dum filme de passivação mais protector, cuja resistência será primariamente condicionada pela razão $\text{Mo}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, podendo simultaneamente explicar o sinergismo entre estes dois elementos de liga no aumento da resistência à corrosão. O sinergismo entre estes elementos é também apontado por Sugimoto e Sawada [202] como sendo o principal responsável pelo aumento da resistência à corrosão de ligas austeníticas de aço inoxidável com molibdénio, atribuindo à introdução de Mo^{6+} no filme de passivação a estabilização do oxi-hidróxido de crómio.

De acordo com Newman [203], o enriquecimento superficial em molibdénio condiciona a resistência à corrosão das ligas, devido à inibição da dissolução activa durante a iniciação e propagação da picada.

Atendendo ao efeito crítico da acidificação da picada na resistência à corrosão, Galvele *et al.* [204] mostram a sua influência na cinética da reacção anódica. Neste estudo os autores [204] não detectam molibdénio mas comprovam a existência de cloretos no filme, cuja quantidade aumenta com o conteúdo em molibdénio da liga. Assim, concluem que o molibdénio diminui a velocidade de dissolução do CrCl_3 , cuja acumulação na superfície da liga é responsável pela sua pseudo-passivação [204].

Vignal *et al.* [200] constataram que o molibdénio limita a agressividade da acção dos iões cloreto através da formação de complexos. Se este efeito não se verificar, os iões cloreto penetram na camada de passivação, eventualmente em competição com os aniões O^{2-} , bloqueando a formação de óxido e formando cloretos metálicos instáveis. A migração de lacunas catiónicas em direcção à interface filme|solução, promovida pela

ocupação pelos iões cloreto das lacunas aniónicas, afecta as propriedades mecânicas e físico-químicas do filme. Os iões cloreto absorvidos promovem desta forma uma diminuição das tensões de adesão e de fractura dos filmes, podendo provocar a sua quebra.

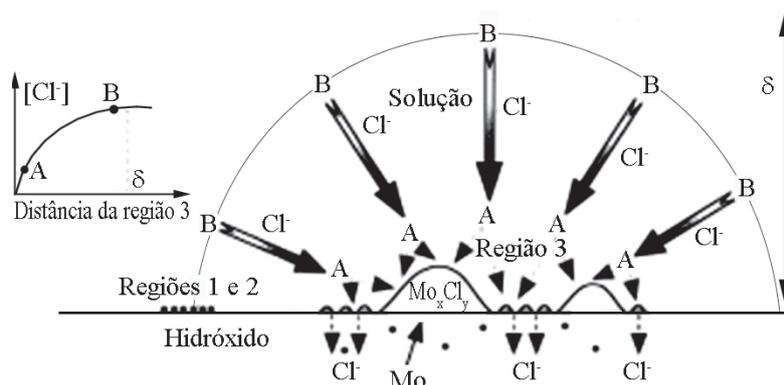


Figura 3.5 – Diagrama esquemático dos mecanismos conduzindo à penetração localizada de Cl⁻ e perfil da concentração de cloretos da região 3 para o seio da solução ^[200].

A modificação das propriedades do filme de passivação pela introdução de defeitos na estrutura é usada por Montemor *et al.* ^[99] para explicar a influência do molibdénio. Com base em medidas de capacidade, estes autores ^[99] confirmam a diminuição das densidades de doadores e de aceitadores, respectivamente, da camada interna e dos níveis superficial e profundo da camada externa do filme.

A aplicação de diferentes técnicas de superfície permite verificar a existência do molibdénio no filme de passivação e/ou na interface metal|filme no estado metálico ^[141]. Pelo contrário, Yanic *et al.* ^[142] verificaram a depleção deste elemento na interface metal|filme. Outros estudos revelam que o molibdénio não altera significativamente a composição do filme ^{[132],[143]}.

Olsson e Landolt ^[85] referem o sinergismo entre o molibdénio e o azoto que, de acordo com Clayton e Olefjord ^[39], resulta na segregação de azoto coincidente com um enriquecimento da liga em crómio e níquel. Estes autores ^[39] referem ainda que a interacção entre molibdénio e níquel é responsável pela redução da velocidade de dissolução através da formação duma camada superficial intermetálica.

O azoto normalmente alarga a zona passiva com conseqüente aumento da resistência à corrosão localizada, nomeadamente à corrosão por picadas ^[205] e intersticial ^[206]. Têm sido sugeridos diferentes mecanismos para interpretar a acção do azoto na melhoria da resistência à corrosão localizada, nomeadamente ^{[176],[206]-[208]}: (i) a formação de carbonitretos do tipo $Me_2(C,N)$ com conseqüente diminuição de formação de carbonetos que contenham crómio; (ii) a reacção de formação de NH_4^+ , a partir de NH_3 , que previne a diminuição de pH nas picadas podendo então facilitar a repassivação; (iii) o enriquecimento superficial em azoto que bloqueia defeitos na superfície.

Foi verificado ainda que este melhoramento é particularmente significativo para ligas de aço inoxidável que contenham molibdénio ^{[206],[207]}. O efeito sinérgico do azoto e do molibdénio é atribuído a distintas causas entre as quais se podem indicar a acumulação do azoto na superfície ^{[176],[207]} e o enriquecimento em crómio, molibdénio e níquel na interface metal|electrólito das picadas ^[206]. Foi proposto também que, durante a polarização anódica, ocorre a segregação do azoto na interface metal|óxido ^{[176],[206]}. Segundo Lu ^{[209],[210]} o azoto, para além de introduzir alterações na composição à superfície do aço, durante a ocorrência de corrosão localizada, provoca também modificações na composição dos filmes de passivação.

Como referido por Olefjord e Wegrelius ^[206] o azoto não influencia a dissolução anódica e a passivação de aço inoxidável com elevado teor de elementos de liga, ou seja a sua acção não se sente na fase de passivação mas sim na repassivação das picadas. Isto é justificado por verificações experimentais do aumento da velocidade de repassivação promovida pela adição do azoto. Porém, tal como outras impurezas, o azoto também poderá ter um efeito adverso na resistência à corrosão porque, sob condições específicas, pode ser segregado nas fronteiras de grão.

Face ao reportado é evidente o papel determinante dos elementos de liga e de heterogeneidades microestruturais, na resistência à corrosão do aço inoxidável. Outro parâmetro que também é especialmente importante neste tipo de material, dada a sua susceptibilidade a fenómenos de corrosão localizada, é a sua condição superficial. Assim, o processamento metalúrgico das ligas de aço inoxidável constitui um processo crítico que altera, para além da rugosidade da superfície, as propriedades dos filmes de passivação e a distribuição de inclusões ^[190].

Às superfícies mais rugosas é atribuída uma menor resistência à corrosão, possivelmente associada a degraus, que constituem regiões de rápida oxidação, e à

presença de “sulcos”, que possuem uma elevada velocidade de dissolução ^[125]. De acordo com Abreu *et al.* ^[44], acresce que o efeito de alteração estrutural do filme de passivação provocada pelos iões agressivos é mais pronunciado em superfícies mais rugosas.

Nesta dissertação serão estudadas várias das influências identificadas como críticas ao desempenho da resistência à corrosão do aço inoxidável, cuja fundamentação é explicitada no Capítulo 4, nomeadamente, a composição e microestrutura da liga, rugosidade da superfície do aço, a natureza do electrólito e a acção específica dos iões cloreto.

3.2. CORROSÃO SOB TENSÃO

Por definição a corrosão sob tensão envolve a acção simultânea da imposição de tensão a um material num ambiente agressivo que, por seu lado, favoreça a ocorrência de corrosão.

As consequências da corrosão sob tensão, vulgarmente catastróficas, conferem ao estudo do fenómeno uma notável importância. Apesar de inúmeros estudos, esta é uma área para a qual se regista uma enorme diversidade de hipóteses e de argumentos.

Segundo Scully ^[211], o estabelecimento do fenómeno de corrosão sob tensão envolve a ponderação de diversos factores condicionantes que podem ser agrupados em três áreas distintas, nomeadamente, (i) corrosão, (ii) metalurgia física e (iii) mecânica da fractura.

Hoar ^[212] indica que a fractura de metais e ligas sob tensão em ambientes agressivos pode assumir uma das seguintes formas: (i) fissuração por fragilização por hidrogénio na qual o hidrogénio, produzido catódicamente como parte do processo de corrosão ou existente no metal, se difunde para o metal conduzindo a fractura frágil; (ii) corrosão localizada assistida por uma tensão de tracção; (iii) corrosão sob tensão através do qual as fissuras localizadas progredem perpendicularmente à tensão aplicada ou à tensão residual.

O modelo de fragilização por hidrogénio compreende uma enorme diversidade de mecanismos, sendo consensual que uma vez adsorvido promove a fractura do metal por separação intergranular ou fractura plástica localizada. Dos mecanismos que conduzem inequivocamente à fragilização do material por hidrogénio referem-se ^[213]: (i) os hidretos, que actuam como barreiras aos deslocamentos promovendo uma fractura frágil; (ii) a martensite induzida por deformação; (iii) a interacção do hidrogénio com os deslocamentos; (iv) o hidrogénio molecular que gera pressões elevadas internas; (v) a adsorção com conseqüente decréscimo da integridade mecânica na ponta da fissura; (vi) a descoesão, para os quais a ruptura átomo-átomo é facilitada pelo hidrogénio.

Para além da fragilização por hidrogénio, referem-se o modelo de dissolução por escorregamento e a clivagem induzida por filme que caracterizam a maioria dos casos de corrosão sob tensão nos metais.

O modelo de dissolução por escorregamento baseia-se na existência de um filme superficial protector que quebra sob deformação plástica localizada, crescendo a fissura através de dissolução anódica. Staehle ^{[214],[215]} descreve a ruptura do filme como consequência directa de formação de degraus emergentes por “escorregamento”, prosseguindo o crescimento da fissura através dum processo cíclico de ruptura de filme, dissolução e repassivação. Neste modelo a cinética repassivação desempenha um papel fundamental, sendo indicados três modos de dissolução dependentes da velocidade de repassivação, nomeadamente, repassivação extremamente rápida limitando a dissolução, repassivação muito lenta conduzindo a dissolução lateral extensa e um estágio intermédio que favorece a fissuração.

O modelo de clivagem induzida pelo filme ^[216], baseia-se nas propriedades particulares dos filme frágeis formados em materiais dúcteis, que activam fissuras frágeis que se propagam ao material através duma distância limitada.

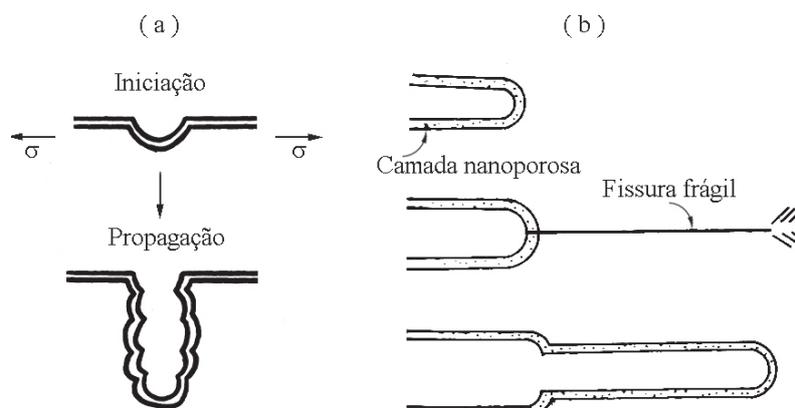


Figura 3.6 – Desenhos esquemáticos dos modelos de (a) dissolução por escorregamento e (b) clivagem induzida por filme ^[217].

De acordo com Newman ^[217], a corrosão sob tensão envolve sempre a ocorrência de corrosão intergranular, por picada ou intersticial. Apesar da acção fundamental da corrosão, Leach ^[218] refere o papel crítico dos filmes que depende do mecanismo envolvido no processo. No caso de preponderância da fragilização por hidrogénio, o filme superficial pode influenciar a quantidade de hidrogénio adsorvido ao fornecer características distintas para a libertação do hidrogénio das do substrato. No caso de dissolução por “escorregamento”, o filme é necessário a uma concentração local do

ataque anódico na ponta da fissura e à sua prevenção nas paredes. Contudo, este mecanismo impõem a existência de um filme moderadamente estável, porque é necessária a dissolução local antes da repassivação. De acordo com o mecanismo de mobilidade superficial, o filme condiciona apenas a fase de nucleação da fissura, enquanto que de acordo com o mecanismo de indução de clivagem pelo filme, este desempenha um papel fundamental, sendo a ocorrência do processo determinada pelas suas propriedades.

Segundo Newman ^[217], as principais variáveis metalúrgicas que conferem ao material a susceptibilidade ao processo de corrosão sob tensão são: (i) a composição da solução sólida, (ii) a segregação nas fronteiras de grão, (iii) a deformação a frio, (iv) estruturas duplex e (v) transformações de fase com conseqüente formação de zonas em depleção de soluto.

Em particular, no caso das ligas de aço inoxidável a composição da solução sólida e o *dealloying* são determinantes no processo de corrosão sob tensão. Os elementos de liga minoritários podem também influenciar o processo, nomeadamente elementos tais como o azoto, fósforo e o alumínio. O endurecimento por precipitação, a sensibilização (precipitação sem endurecimento) e outras transformações de fase também afectam o processo de corrosão sob tensão. A sensibilização conduz à formação de zonas com características distintas da matriz, induzindo um caminho activo para a fissuração, enquanto que transformações de fase podem degradar a resistência à picada facilitando a iniciação da corrosão sob tensão.

Garantida a susceptibilidade metalúrgica do material à corrosão sob tensão, segundo Newman ^[217] podem ser definidas cinco condições electroquímicas que podem favorecer a ocorrência do processo, nomeadamente, (i) passivação instável nas proximidades da transição activo-passivo, (ii) corrosão localizada induzida por cloretos, (iii) *dealloying* superficial, (iv) formação de filmes superficiais com características particulares e (v) corrosão activa. Em particular as condições (i), (ii) e (v) podem determinar o mecanismo de corrosão sob tensão no aço inoxidável. (i) está relacionada com segregação e precipitação na liga, ocorrendo normalmente pelo mecanismo de dissolução por escorregamento. Para os sistemas passivos, cuja fissuração é induzida pela acção de iões cloreto (ii), existe uma grande diversidade de argumentos que suportam diferentes mecanismos, mantendo-se portanto esta temática em discussão. Um dos requisitos desta forma (ii) de corrosão sob tensão é que a velocidade de fissuração exceda a velocidade de corrosão, ocorrendo numa gama de potenciais específica

dependente da composição da liga. Nas ligas de aço inoxidável duplex a diferença de potencial entre as fases pode constituir portanto um forte condicionante ao processo de corrosão sob tensão. Por último, a fragilização de hidrogénio sob corrosão activa (v) pode ser determinante, especialmente nas ligas austeníticas que sejam susceptíveis a transformação para martensite. Eventualmente, o *dealloying* (iii) também pode determinar o processo de corrosão sob tensão no aço inoxidável, apesar de não existirem ainda evidências do seu efeito.

Do exposto constata-se que são diversas as teorias concorrentes para a explicação do mecanismo de corrosão sob tensão de tal forma que, de acordo com Newman ^[217], não pode existir um modelo universal perante tal multiplicidade de mecanismos comprovados.

Existem porém propostas de modelos cuja aplicabilidade é considerada generalizada, tal como o modelo de mobilidade superficial sugerido por Galvele ^{[219],[220],[221]}. Este baseia-se na mobilidade superficial nas primeiras camadas atómicas do metal, relacionada com a existência de lacunas sendo a propagação da fenda consequente da captura de lacunas (*vide* Figura 3.7).

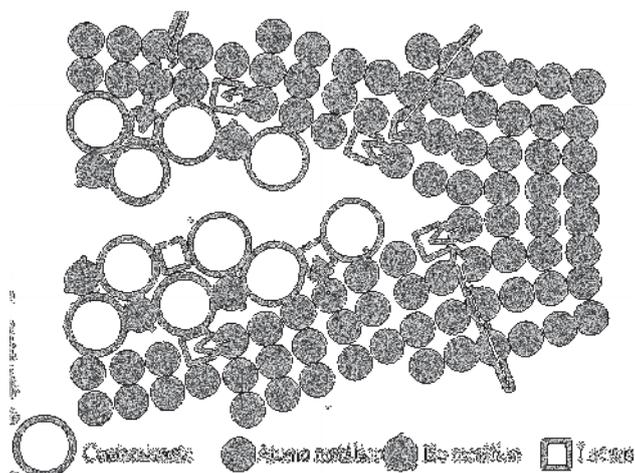


Figura 3.7 – Representação esquemática do modelo de mobilidade superficial para corrosão sob tensão (adaptado de [221]).

**CAPÍTULO 4. FUNDAMENTAÇÃO DOS OBJECTIVOS
DA DISSERTAÇÃO**

Neste capítulo é efectuada uma análise crítica da literatura com particular incidência nas temáticas que fundamentam as opções de estudo abordadas na presente dissertação.

A electroquímica e química de superfície do aço inoxidável em meio fortemente alcalino tem sido objecto de investigação apenas muito recentemente ^{[40]-[52]}, sendo portanto um tema pouco desenvolvido, especialmente no que concerne ao estudo de novas ligas.

É do conhecimento geral dos especialistas que as características do filme de passivação são determinantes da resistência à corrosão do aço inoxidável. Apesar do parco desenvolvimento desta área de estudo em meios de elevada alcalinidade que simulem as condições de aplicação no betão, na literatura são identificados como principais condicionantes à estabilidade do filme, o tempo e as condições de formação, as composições da solução e da liga e a condição superficial do aço.

De acordo com Veleva *et al.* ^{[40],[41]}, o estudo do comportamento electroquímico do aço inoxidável mostra uma maior instabilidade do filme formado por polarização do que em condições de circuito aberto. Segundo Abreu *et al.* ^{[44][47]}, o aumento da rugosidade das superfícies diminui a resistência à corrosão do aço inoxidável em meio alcalino. Normalmente associadas a estas constatações, observam-se alterações dos filmes de passivação que justificam o comportamento encontrado, nomeadamente o enriquecimento em níquel na interface metal|filme de passivação ^{[43],[44],[46],[51]}, o aumento da razão Cr/Fe ^{[45],[51]} e a distribuição das respectivas espécies no filme ^[45]. Para além do Cr e Ni, cuja acção benéfica se detecta na composição dos filmes de passivação, alguns estudos ^{[45],[132],[200]} sugerem que outros elementos, tais como o molibdénio, apesar de não afectarem significativamente a composição do filme, promovem a formação de óxidos de crómio que são fundamentais para a elevada resistência à corrosão das ligas Fe-Cr-Ni-Mo.

No entanto, encontram-se ainda algumas opiniões contraditórias, designadamente relativas à detecção do molibdénio e ao efeito dos elementos de liga no filme e à acção dos iões cloreto nas suas características. O molibdénio foi encontrado por Addari *et al.* ^[51] como oxi-hidróxido no filme de passivação e no estado metálico, não sendo detectado noutros casos ^[45] passando a sua acção benéfica pela modificação da selectividade iónica do filme promovendo a formação de óxidos de crómio. Addari *et al.* ^[51] concluem também que a composição da solução e a adição de iões cloreto não afectam significativamente a composição do filme de passivação e o comportamento electroquímico do aço inoxidável, ao contrário do que havia sido documentado até então por outros autores ^[44]. De acordo com Addari *et al.* ^[51] a justificação destas diferenças pode residir essencialmente nas condições naturais de formação dos filmes de

passivação. Estes resultados reforçam que o envelhecimento do filme de passivação induz diversas alterações nas suas propriedades e, portanto, na estabilidade e resistência à corrosão do material.

Na literatura ^{[56],[99],[101]-[103],[116]-[118],[121]} o filme de passivação formado no aço inoxidável é descrito genericamente como sendo constituído por uma mistura de óxidos e/ou hidróxidos essencialmente de crómio e de ferro sendo frequente a imagem de bicamada. Outro conceito frequente é o de semiconductor ^{[98]-[115]}, que detém uma importância significativa no estudo das características dos filmes de passivação formados no aço inoxidável, apesar da composição e estrutura diversas.

Diferentes técnicas tem contribuído para o desenvolvimento do conhecimento da passivação do aço inoxidável, que utilizam as noções de electroquímica dos semicondutores. Em particular, a análise de Mott-Schottky ^{[43],[98],[101]-[103],[108]-[116],[136],[152]-[155]} tem sido aplicada com sucesso no estudo das propriedades electrónicas dos filmes de passivação formados no ferro e nas suas ligas, sendo de destacar o seu especial interesse por permitir a caracterização *in-situ*. Porém, verifica-se que especialmente no estudo dos filmes formados no aço inoxidável em meio alcalino esta abordagem tem sido pouco aplicada.

Apesar da resistência à corrosão numa liga passiva depender das propriedades do respectivo filme de passivação, encontram-se na literatura apenas indicações de alguns dos factores determinantes, já referidos nos capítulos anteriores, tais como, o potencial de banda plana, a razão Cr/Fe e a acção de diferentes elementos de liga.

No sentido de se detectarem relações entre as propriedades dos filmes de passivação, condicionadas pelas propriedades do substrato e pelas condições de exposição, e a resistência à corrosão localizada das ligas, parte dos estudos foram desenvolvidos em solução envolvendo todos os factores enunciados cuja acção seria, eventualmente, crítica ao seu comportamento electroquímico. Referem-se concretamente a influência da polarização, o tempo de estabilização, a acção dos iões cloreto, a composição das ligas e a condição superficial do aço.

Considerando a importância do estudo do sistema aço inoxidável/betão, entende-se ser essencial, em paralelo com os estudos em solução, proceder à avaliação do desempenho à corrosão no betão, de modo a que se possa estabelecer um eventual paralelismo do comportamento de resistência à corrosão das ligas Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn nos dois meios electrolíticos, nomeadamente solução e betão, que permita a correlação

dos resultados dos estudos em solução com as condições efectivas de aplicação do aço no betão.

A literatura sobre o comportamento do aço inoxidável no betão, indica que a corrosão localizada intersticial e por picada são as principais formas de corrosão para este sistema, sendo a sua ocorrência condicionada por diferentes variáveis, nomeadamente, por todos os parâmetros relativos às condições ambientais e pelas propriedades do material. Na maioria dos estudos, a avaliação do desempenho da resistência à corrosão por picada do aço inoxidável é normalmente expressa em função do teor crítico de cloretos, potencial crítico de picada ou temperatura crítica de picada ou avaliada ao longo do tempo por monitorização de E_{OCP} e/ou R_p ^{[1],[9],[11],[12],[19]-[24],[27],[34]}.

A resistência à corrosão do aço inoxidável é fortemente condicionada pela diminuição do pH do meio e pela condição superficial. Sob condições que promovam a carbonatação do betão, o risco de ocorrência de corrosão por picada aumenta, em consequência do decréscimo do pH do meio, e os teores críticos de cloretos no betão carbonatado ou no betão fissurado em geral diminuem ^{[1],[9],[16],[20],[24],[25]}. A soldadura também diminui o desempenho à corrosão das ligas de aço inoxidável ^{[1],[3],[9],[20],[24],[25],[27]}, uma vez que a resistência à corrosão por picada é fortemente condicionada pelo estado da superfície.

As condições específicas de agressividade, nomeadamente baixo pH, pouca qualidade de acabamento superficial, existência de soldadura e elevada concentração de iões cloreto, constituem condições propícias para comparar o desempenho das diferentes ligas (duas de Fe-Cr-Ni e três novas ligas de elevado teor em manganês) e fundamentar a discussão das características de passivação com a respectiva resistência à corrosão.

Acresce que associado ao desenvolvimento de novas ligas de aço inoxidável é de extrema importância a sua caracterização, pelo que apesar da sua comprovada elevada resistência à corrosão ^{[11],[12]} persiste a necessidade da respectiva avaliação sob condições de especial agressividade que, tal como indicado por diferentes estudos de investigação, condicionam significativamente o comportamento destes materiais em meio alcalino.

A ocorrência de fissuração no betão é muito frequente, apresentado consequências drásticas no comportamento à corrosão das armaduras em condições de exposição marítima, sendo de particular interesse a avaliação da resistência das novas ligas na

presença de fissuras e em betão exposto ao contacto com uma solução de cloreto de sódio. Neste caso as escolhas das condições experimentais, tais como espessura das fissuras e recobrimento de betão, foram seleccionadas com a intenção de se abreviar o tempo de iniciação da corrosão para se obterem resultados em tempo útil. O sistema desenvolvido para a realização do estudo em betão fissurado implicou a aplicação simultânea de um esforço de flexão no aço, permitindo avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão das ligas estudadas. Avaliam-se também as consequências de execução de soldaduras na resistência à corrosão do aço, em condições de tratamento não adequado da superfície.

CAPÍTULO 5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

De acordo com os objectivos desta dissertação o procedimento experimental foi desenvolvido em duas vias, nomeadamente em solução, para caracterização dos filmes de passivação e consequente avaliação da resistência à corrosão, e no betão sob condições específicas de elevada agressividade.

Foram estudadas cinco ligas austeníticas, duas ligas de Fe-Cr-Ni e três novas ligas de elevado teor em manganês, avaliando-se a influência das condições de passivação na sua estabilidade, o efeito das características e fissuração do betão, a acção dos iões cloreto, a influência do estado de superfície do aço e as consequências dos processos de soldadura.

5.1. MATERIAIS

5.1.1. LIGAS METÁLICAS

Foram estudadas duas ligas austeníticas Fe-Cr-Ni (1.4301 e 1.4436, designadas respectivamente de SS0 e SS4) e três novas ligas de elevado teor em manganês (denominadas SS1, SS2 e SS3). Os resultados da análise química de cada uma das ligas, efectuada por espectrometria de emissão óptica por faísca, é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Análise química dos varões nervurados de aço inoxidável.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V	N
SS0	0.05	0.39	1.49	0.04	0.01	18.21	0.43	8.50	0.36	0.085	0.077
SS1	0.07	0.19	8.14	0.02	<0.001	16.52	<0.005	0.22	1.94	0.069	0.158
SS2	0.04	0.15	8.26	0.01	<0.001	16.50	1.93	1.23	2.06	0.072	0.290
SS3	0.04	0.39	11.30	0.02	<0.001	16.85	0.07	2.17	2.50	0.067	0.360
SS4	0.02	0.36	1.86	0.03	0.02	17.38	2.70	12.85	0.34	0.098	0.061

Note-se que as três novas ligas com elevado teor em manganês (SS1, SS2 e SS3), contêm percentagens de azoto e de cobre superiores às das ligas convencionais. Adicionalmente, em particular a liga SS2 contém também molibdénio. Este elemento constitui uma das principais diferenças entre as duas ligas de Fe-Cr-Ni (SS0 e SS4).

5.1.2. ELÉCTRODOS

Os eléctrodos de trabalho para os estudos em solução foram preparados a partir amostras de varões nervurados (de 12 ou 14 mm de diâmetro) de cada uma das ligas. Destes varões foram cortados discos com espessuras variáveis (entre 2 e 5 mm) e com 10 mm de diâmetro. Para os ensaios em amostras com soldadura, foram previamente soldados troços de varão e destes extraídos eléctrodos da área soldada, por corte

transversal ou por corte longitudinal, também com espessuras variáveis entre 2 e 5 mm. As amostras obtidas em ambas as condições foram polidas com abrasivos da Struers de distintas granulometrias até à categoria final correspondente a $8.4 \mu\text{m}$ (P_{hr}) ou $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ (P_{lr}).

Para o desenvolvimento dos estudos em solução foram construídas células electroquímicas que permitiram definir uma área de trabalho de 0.28 cm^2 , sendo o contacto eléctrico efectuado através de um fio de cobre.

Nos estudos em betão os eléctrodos de trabalho foram também preparados a partir de varões nervurados, com 14 mm de diâmetro da liga SS3 e com 12 mm de diâmetro dos restantes tipos de aço. Destes foram cortadas amostras com 8 cm de comprimento, que foram furadas numa das extremidades para se efectuar a ligação eléctrica a fio de cobre multifilar. As extremidades foram devidamente protegidas, com resina epoxídica de dois componentes, definindo uma área de trabalho de 25.5 cm^2 para a liga SS3 e de 21.9 cm^2 para as restantes ligas.

Os eléctrodos de titânio activado, utilizados como referência na monitorização de E_{OCP} das amostras no betão, são constituídos por um troço de fio de titânio, com cerca de 3 cm de comprimento, ligado a um fio de cobre, sendo as suas extremidades protegidas com resina epoxídica.

Os eléctrodos de trabalho, utilizados nos ensaios em betão fissurado, foram também preparados a partir de varões nervurados das ligas em estudo. De cada um dos varões foram cortadas duas amostras, cada uma com 38 cm de comprimento. O contacto eléctrico e a definição duma área de trabalho foi efectuado como já anteriormente enunciado, sendo a área exposta de 131.9 cm^2 .

5.1.3. ELECTRÓLITOS

Atendendo às dificuldades experimentais associadas ao estudo da corrosão no betão, devido à heterogeneidade deste material, frequentemente são utilizadas soluções que simulam dum modo aproximado a solução intersticial dos poros no betão. Muitas soluções (Ca(OH)_2 sat., KOH, NaOH e extractos cimentícios entre outras) têm sido utilizadas com este propósito. Nos estudos desenvolvidos no âmbito da presente dissertação foi utilizada a solução de hidróxido de cálcio saturada, sendo em certos

casos adicionadas quantidades específicas de cloreto de sódio de modo a simular a contaminação por iões cloreto.

Os estudos em betão foram efectuados em lajetas e em prismas de betão, sendo os últimos sujeitos a esforços de flexão para o estudo da influência da fissuração no betão. Na Tabela 5.2 indicam-se as composições do betão utilizadas na manufactura das lajetas, enquanto que as composições usadas nos prismas de betão para fissuração são indicadas na Tabela 5.3. Em qualquer um dos casos utilizaram-se duas composições de betão com diferentes níveis de resistência à compressão (*vide* Tabela 5.2 e Tabela 5.3), permitindo a comparação do comportamento das ligas em betões com duas classes de resistência.

Tabela 5.2 – Composição ($l\ m^{-3}$), resistência à compressão (MPa), coeficiente de absorção capilar ($Kg\ m^{-2}\ h^{1/2}$) e coeficiente de difusão dos iões Cl^{-} ($m^2\ s^{-1}$) dos betões utilizados na manufactura das lajetas.

Betão	Classe de resistência	Cim	Água total	Areia fina		Areia grossa	Brita		Resistência à compressão		S	D 10^{-12}
				G	F		1	2	7	28		
II												
A	C25/30	42.5R 280	182	467	467	240	240	499	28.2	34.5	0.77	42.4
I												
B	C45/55	42.5R 340	153	461	461	278	278	429	45.2	55.0	0.36	23.1

Tabela 5.3 - Composição ($l\ m^{-3}$) e resistência à compressão (MPa) dos betões utilizados na manufactura dos prismas.

Betão	Classe de resistência	Cim	Água total	Areia 0/4	Adjuvante	Agregado grosso 6/12	Resistência à compressão	
							7	28
I								
C	C60/75	52.5R 400	186.6/189	840	SP1 3.6	967	70.3	81.7
III								
D	C45/55	42.5R 320	186.6/187	921	SP2 4.4	952	46.7	59.4

5.2. CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS E CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO

A célula utilizada nos estudos electroquímicos, em solução ou no betão, é composta por três eléctrodos (referência, trabalho e contra-eléctrodo). Nos ensaios em solução e no betão como eléctrodo de referência utilizou-se um eléctrodo externo de calomelanos saturado tipo XR300 (Radiometer Analytical), SCE, sendo que em particular na monitorização de E_{OCP} no betão foram utilizados eléctrodos de titânio activado; como eléctrodos de trabalho foram utilizadas amostras das ligas em estudo; como contra-eléctrodo foi utilizado um fio ou uma rede de aço inoxidável 1.4436.

Para a caracterização das propriedades dos filmes de passivação e avaliação da resistência à corrosão em solução foram construídas as células electroquímicas ilustradas na Figura 5.1.

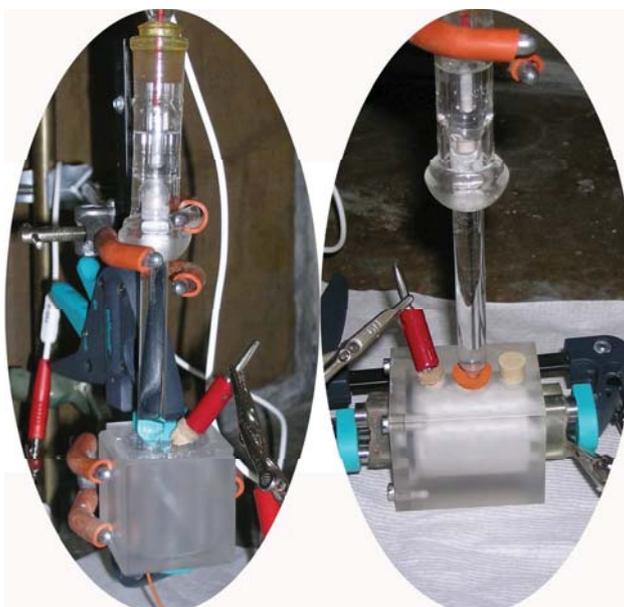


Figura 5.1 – Células electroquímicas utilizadas nos estudos em solução.

Com o objectivo de avaliar a resistência à corrosão das ligas em betão, foram preparadas sete lajetas: cinco do betão tipo A e duas de B, sendo que duas do tipo A foram preparadas com troços de varão nervurado das ligas em estudo onde foram

efectuadas soldaduras. Nestas lajetas, utilizadas na análise da influência da soldadura, usaram-se duas amostras da liga SS2 e três de cada uma das restantes ligas. Em cada uma das restantes lajetas utilizaram-se duas amostras de cada uma das ligas de Fe-Cr-Mn (SS1, SS2 e SS3) e três de cada liga Fe-Cr-Ni (SS0 e SS4) (*vidé* Figura 5.2).

Uma lajeta com amostras de varões nervurados foi colocada numa estação experimental em ambiente marítimo (AM). Das remanescentes, uma de cada um dos grupos foi mantida sob condições de exposição acelerada em ciclos de secagem/contacto (geralmente de 4/3 dias) com solução com 3.5% de cloreto de sódio (AC, ASC, BC e BS), enquanto que as restantes foram expostas a água destilada (AR, ASR, BR e BSR) com a mesma periodicidade de ciclos (*vidé* Figura 5.3).

Com o objectivo de avaliar a influência da fissuração do betão na resistência à corrosão das ligas, foram preparados prismas de betão armado (40x10x10 cm) com varões nervurados de cada uma das ligas. As amostras foram colocadas no molde de forma a obter-se um recobrimento de cerca de 44 mm. Após a betonagem, os prismas foram curados, armazenados em cura húmida durante 28 dias após a desmoldagem e, depois deste período, montados em bastidores de aço e sujeitos a esforço de flexão, através de aplicação de carga em três pontos, para promover o aparecimento de uma fissura no betão. Desta forma obteve-se em cada prisma uma fissura centrada, com 0.8 mm de espessura medida na superfície do betão. Depois de fissurados os prismas de betão armado (CF e DF) foram colocados em contacto com uma solução de cloreto de sódio com 3% de Cl⁻ (*vidé* Figura 5.3 e Figura 5.4).

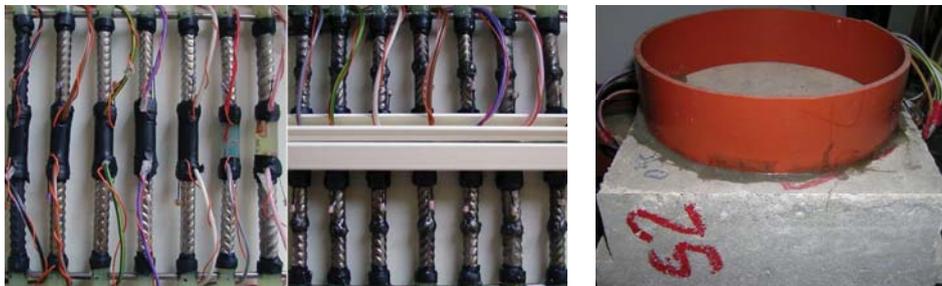


Figura 5.2 – Detalhes da preparação das lajetas de betão com amostras das ligas em estudo.

Amostras	Betão	Simbologia	Exposição
Varão nervurado	A	AC	T e HR ambientes; ciclos: sol. 3.5 % NaCl
		AR	T e HR ambientes; ciclos: água destilada
		AM	Ambiente marítimo
Varão nervurado	B	BC	T e HR ambientes; ciclos: sol. 3.5 % NaCl
		BR	T e HR ambientes; ciclos: água destilada
Varão nervurado soldado	A	ASC	T e HR ambientes; ciclos: sol. 3.5 % NaCl
		ASR	T e HR ambientes; ciclos: água destilada
Varão nervurado	C	CF	T e HR ambientes; exposição da área circundante da fissura continuamente a sol. NaCl com 3% Cl
	D	DF	

Figura 5.3 – Materiais e condições de exposição utilizados nos estudos em betão.

A simbologia utilizada para identificação das condições obedece ao formato XY, representado X a composição de betão e Y as condições de exposição. Y pode ainda representar as amostras com soldadura numa determinada condição de exposição sendo nestes casos composto por duas letras:

- X = composições de betão A, B, C ou D;
- Y = C (exposição do elemento de betão a solução aquosa de NaCl); R (exposição do elemento de betão a água destilada); M (exposição do elemento de betão em ambiente marítimo); S (ligas soldadas); F (elementos de betão fissurados expostos a solução aquosa de NaCl).

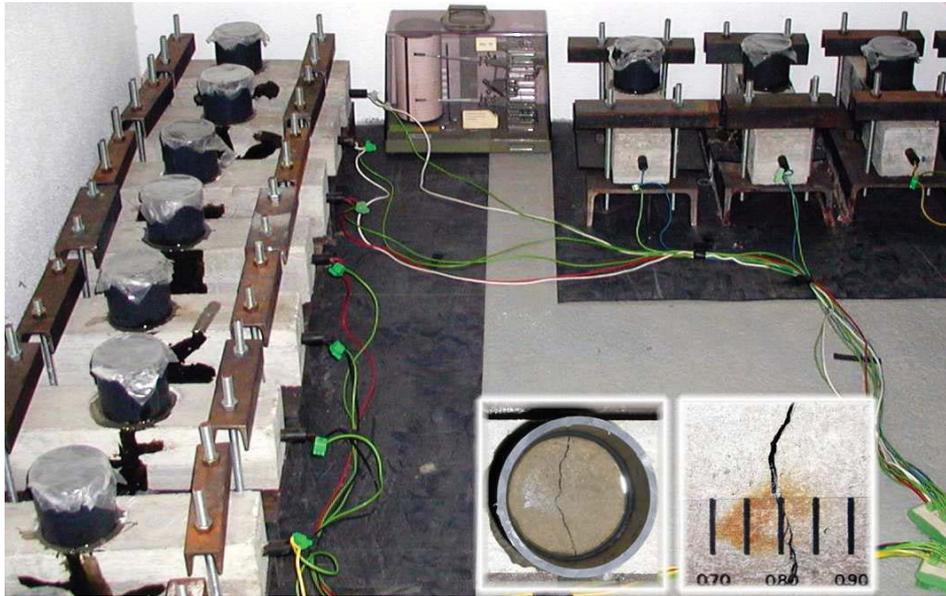


Figura 5.4 – Montagem experimental desenvolvida para o estudo no betão fissurado.

5.3. EQUIPAMENTO

Para efectuar a monitorização de E_{OCP} utilizou-se um sistema de aquisição automática Hp 34970A.

Na aplicação dos diferentes métodos electroquímicos utilizaram-se dois potenciostátos da Gamry Instruments (PCI4/300 e REF600).

Para a caracterização microestrutural, observação das amostras após realização dos ensaios e análise fractográfica utilizaram-se um microscópio estereoscópico OLYMPUS modelo SZH 111 e um microscópio electrónico de varrimento JEOL modelo JMS 6400, acoplado a um sistema de microanálise de raios X por dispersão de energia.

Para observação da morfologia das picadas foi usado um microscópio de força atómica da Veeco.

Para a caracterização química dos filmes de passivação por XPS utilizou-se o sistema MICROLAB 310 F da VG Scientific.

5.4. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

5.4.1. POLARIZAÇÃO ELECTROQUÍMICA E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PASSIVAÇÃO E AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS EM SOLUÇÃO

Os ensaios em solução foram conduzidos, à temperatura ambiente (20 ± 2 °C), após exposição em soluções aquosas de Ca(OH)_2 saturadas, com e sem adição de NaCl (3.5% Cl^- , 10% Cl^- e saturada em NaCl), por períodos de 10 minutos, 1 e 24 horas e 7 dias.

Os estudos de polarização electroquímica foram efectuados através de ensaios voltamétricos a 50 mV s^{-1} , numa gama de potencial de -1.4 a 0.7 V *vs* SCE.

A avaliação do desempenho das ligas em condições de circuito aberto foi efectuada por estudos de espectroscopia de impedância electroquímica, com aplicação de 10 mV *rms* em torno de E_{OCP} numa gama de frequências de 10^5 a 0.01 Hz

Para caracterização das propriedades electrónicas dos filmes de passivação foram efectuados ensaios de EIS. Numa primeira fase, a análise foi efectuada após exposição das amostras em solução durante os diferentes períodos acima indicados. Posteriormente, foram caracterizados os filmes formados por polarização anódica a diferentes valores de potencial (0, 0.2, 0.4 e 0.6 V *vs* SCE) durante 3600 s.

As determinações dos valores de capacidade foram efectuadas numa fase prévia de optimização a diferentes valores de frequência, numa gama de potencial entre 0.6 e -1.4 V *vs* SCE. Finalmente optou-se pela utilização da frequência de 3980 Hz numa gama de potencial que variava em função das condições de formação dos filmes, atendendo aos resultados obtidos durante a fase de optimização dos parâmetros experimentais. As gamas de potencial seleccionadas foram desde 0 V *vs* SCE e do potencial de formação do filme (0, 0.2, 0.4 ou 0.6 V *vs* SCE) até -1.4 V *vs* SCE, respectivamente para os filmes formados sob condições de potencial em circuito aberto e por polarização anódica.

Como forma de avaliar a resistência à picada das ligas, após o período estabelecido de estabilização em solução, efectuou-se a polarização potenciodinâmica

no sentido anódico desde $-0.05 \text{ V vs } E_{\text{OCP}}$, a uma velocidade de varrimento de 1 mV s^{-1} . Uma vez atingido o potencial de picada ou o potencial de libertação de oxigénio a polarização terminava ou era invertida quando excedido o valor $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ de densidade de corrente.

Os ensaios potenciostáticos foram efectuados após 10 minutos de exposição por aplicação dum impulso de potencial de $E_i = E_{\text{OCP}}$ a $E_f = 0.1 \text{ V vs SCE}$, com duração de 100 s.

5.4.2. MONITORIZAÇÃO DO POTENCIAL, RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA - AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS EM BETÃO

A resistência à corrosão das ligas em betão, sob condições de exposição aceleradas por ciclos de secagem/contacto com solução de cloreto de sódio (3.5% NaCl, cerca de 2.1% Cl⁻, ou 3% Cl⁻) ou por exposição em ambiente marítimo, foi avaliada por recurso a ensaios periódicos de resistência de polarização (LPR) e espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) e de monitorização do potencial em circuito aberto (OCP).

A monitorização foi efectuada em relação a eléctrodos de titânio activado inseridos no betão, com diferentes frequências de aquisição de dados.

Periodicamente, foram efectuadas medidas de LPR utilizando uma velocidade de varrimento de 0.0417 mV s^{-1} , numa gama de potencial de -10 a $+10 \text{ mV}$, relativamente a E_{OCP} . Com igual periodicidade foram efectuadas medidas de EIS com uma amplitude de potencial de 10 mV rms em torno de E_{OCP} numa gama de frequências de 10^5 a 0.01 Hz .

5.4.3. POTENCIOMETRIA

Este método foi utilizado para doseamento dos iões Cl⁻ no betão (em lajetas de betão sem armaduras), submetido a ciclos idênticos aos efectuados nas lajetas armadas com amostras de varões das diferentes ligas de aço, e após conclusão dos estudos na lajeta ou prisma armados ao nível da armadura.

Nas lajetas sem armaduras extraíram-se amostras de betão com uma fresa efectuando um deslocamento controlado de 2 em 2 mm até uma profundidade de 2 cm, enquanto ao nível da armadura a extração foi efectuada localmente por raspagem ao longo da interface aço|betão. Em ambos os casos, a cada 5 g de amostra de betão foi efectuado um ataque ácido com 50 ml de água quente e 40 ml de HNO₃ 2:3.

Utilizando um eléctrodo selectivo de cloretos da Metrohm (Ag|AgCl), mediu-se o potencial referente a cada uma das amostras e determinou-se a respectiva concentração através da utilização duma curva de calibração.

5.5. MÉTODOS MICROSCÓPICOS E ESPECTROSCÓPICOS

5.5.1. MICROSCOPIA

Como técnicas complementares de observação e análise foram usadas a microscopia óptica (OM), electrónica (SEM) e de força atómica (AFM). A análise efectuada permitiu caracterizar a microestrutura dos materiais em estudo, a morfologia das picadas formadas pelo processo de corrosão localizada, provocado durante a realização dos ensaios electroquímicos, e a morfologia da fractura de uma amostra de varão nervurado que sofreu ruptura no ensaio em betão fissurado.

5.5.1.1. Observação das amostras após ensaio

Após a realização dos ensaios as amostras foram limpas por imersão em etanol seguida de secagem, sendo de imediato observadas. Em particular no estudo em betão, para observação da superfície de fractura, foi necessário remover o betão e os óxidos usando solução de 20% de ácido nítrico e solução inibidora (0.5 L de ácido clorídrico e 3.5 g de hexametileno tetramina em água destilada perfazendo 1 L), respectivamente.

5.5.1.2. Caracterização microestrutural

Os provetes para a caracterização microestrutural foram extraídos dos varões correspondentes às diferentes ligas sendo sucessivamente montados em resina, polidos e atacados de forma diferenciada dependendo do tipo de liga em análise. O polimento foi efectuado com lixas de granulometria decrescente até P2500 (8.4 μm) e com pastas de diamante com 6 μm , 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm (Struers). No caso das ligas de Fe-Cr-Ni, SS0 e SS4, efectuou-se o polimento e o ataque electrolítico dos provetes, montados em resina condutora ConduFast da Struers, com solução de ácido oxálico a 10%, seguindo a indicação da norma ASTM E 407-99 ^[222]. A microestrutura das ligas com elevado teor

em manganês foi revelada por ataque, dos provetes montados em resina SpeciFast da Struers, em solução preparada com 1 cm³ de ácido fluorídrico (40%), 5 cm³ de ácido nítrico e 44 cm³ de água.

A análise das amostras em OM, após polimento e antes do ataque efectuado para revelar a microestrutura, possibilitou a caracterização do conteúdo em inclusões nas ligas. Após ataque, foram observadas novamente ao microscópio óptico para caracterização da microestrutura das ligas.

5.5.2. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAIOS X

Na caracterização dos filmes de passivação formados em condições de estabilização durante 24 h a E_{OCP} em solução aq. de $Ca(OH)_2$ sat., os resultados de XPS foram obtidos utilizando um ânodo de Mg (não monocromado) a 15 kV, sendo os espectros parciais obtidos no modo CAE = 30 eV. A análise quantitativa foi efectuada pelo ajuste com software Advantage por optimização Simplex a função Gaussian-Lorentziana, após subtracção do fundo pela aplicação do algoritmo de Shirley.

5.6. PROGRAMAÇÃO DOS ESTUDOS

Nos seguintes esquemas apresentam-se os materiais e procedimentos utilizados em cada estudo.

Em solução as experiências foram efectuadas normalmente em triplicado, para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Adicionalmente, os resultados de qualquer experiência foram rejeitados sempre que existiam indícios de ter ocorrido corrosão intersticial.

Os métodos e respectivos parâmetros utilizados nos estudos em solução são explicitados na Figura 5.5.

Método	Parâmetros	[Cl] %	Estabilização	
			Tempo	Condições
Polarização potenciodinâmica	$\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ de $-0.05 \text{ V vs } E_{\text{OCP}}$ até potencial de picada ou de libertação de oxigénio correspondente a $10 \mu\text{A cm}^2$	0	1 h	OCP
			24 h	
		3.5	1 h	
			24 h	
		10	10 min	
			1 h	
24 h				
Voltametria cíclica	$\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ desde -1.3 até 0.7 V vs SCE	0	1 h	OCP
			7 dias	
		3.5	1 h	
			7 dias	
		10	1 h	
			7 dias	
Polarização potenciostática	$E_i = E_{\text{OCP}}$ $E_r = 0.1 \text{ V vs SCE}$ durante 100 s	0	10 min	OCP
		Sat. NaCl (ca. de 21% Cl)		

Figura 5.5 - Métodos e condições utilizados nos estudos em solução.

A caracterização dos filmes e da resistência à corrosão foi efectuada numa primeira fase para todas as ligas, porém o estudo foi desenvolvido com maior detalhe nas ligas de Fe-Cr-Ni (SS0 e SS4) e nas de elevado teor em manganês (SS1 e SS3) que apresentaram inicialmente uma menor resistência à corrosão. Em particular, as amostras com soldadura foram avaliadas através de polarização potenciodinâmica, depois de estabilização em solução durante 10 min a E_{OCP} , utilizando parâmetros experimentais idênticos aos indicados na Figura 5.5.

As propriedades semicondutoras dos filmes de passivação foram determinadas, por recurso ao método e condições indicados na Figura 5.6.

Método	Parâmetros	[Cl] %	Estabilização	
			Tempo	Condições
EIS Mott-Schottky	Frequência de 3980 Hz com 10 mV <i>rms</i> e passos de 50 mV de 0 a -1.4 V vs SCE	0	1 h	OCP
			24 h	
			7 dias	
		3.5	1 h	
			24 h	
			7 dias	
	10	1 h		
		24 h		
		7 dias		
	Frequência de 3980 Hz com 10 mV <i>rms</i> e passos de 50 mV desde potencial de formação do filme até -1.4 V vs SCE	0	1 h	
0.2 V				
0.4 V				
0.6 V				

Figura 5.6 - Métodos e condições utilizados na caracterização dos filmes de passivação formados em solução.

No estudo em solução a condição superficial das amostras foi introduzida como variante adicional, permitindo a análise do efeito da rugosidade de superfície na passivação.

Os estudos em betão foram efectuados com amostras extraídas de armaduras nervuradas, para que a sua condição superficial fosse o mais próxima possível das respectivas condições práticas de aplicação.

Na Figura 5.7 esquematizam-se os métodos e condições usadas nos estudos em betão. Cada uma das réplicas foi submetida a ensaios periódicos de R_p e EIS, sendo pelo menos um exemplar de cada uma monitorizado ao longo do tempo.

Métodos	Estudos	Betão	Simbologia
<p>Monitorização de potencial diferentes frequências de aquisição de dados</p> <p>Resistência de polarização $v=0.0417 \text{ mV s}^{-1}$, numa gama de potencial de -10 a +10 mV, relativamente a E_{OCP}</p> <p>EIS 10 mV <i>rms</i> em torno de E_{OCP} numa gama de frequências de 10^5 a 0.01 Hz</p>	Influência dos iões cloreto	A	AC
			AR
			AM
		B	BC
			BR
	Influência da soldadura	A	ASC
			ASR
	Influência da fissuração do betão	C	CF
		D	DF

Figura 5.7 - Métodos e condições utilizados nos estudos em betão.

Recorde-se que A, B, C e D identificam os betões utilizados, enquanto C e R indicam as respectivas condições de exposição, nomeadamente, solução de NaCl e água destilada. As letras S e F representam, respectivamente, amostras soldadas e elementos de betão fissurado.

CAPÍTULO 6. CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL DAS LIGAS

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização microestrutural das ligas em estudo, nomeadamente o tipo, o tamanho de grão, o conteúdo de inclusões e as alterações promovidas pela soldadura.

6.1. MICROESTRUTURA DAS LIGAS

As ligas apresentam uma matriz austenítica, sendo em particular detectada a ferrite nas de elevado teor em manganês (*vide* Figura 6.1). A liga SS1 é a que apresenta uma menor densidade de ferrite e, especialmente na liga SS2 esta segunda fase na liga SS2 esta segunda fase apresenta uma distribuição irregular. Esta liga exibe também um tamanho de grão austenítico variável consoante a distância à superfície.

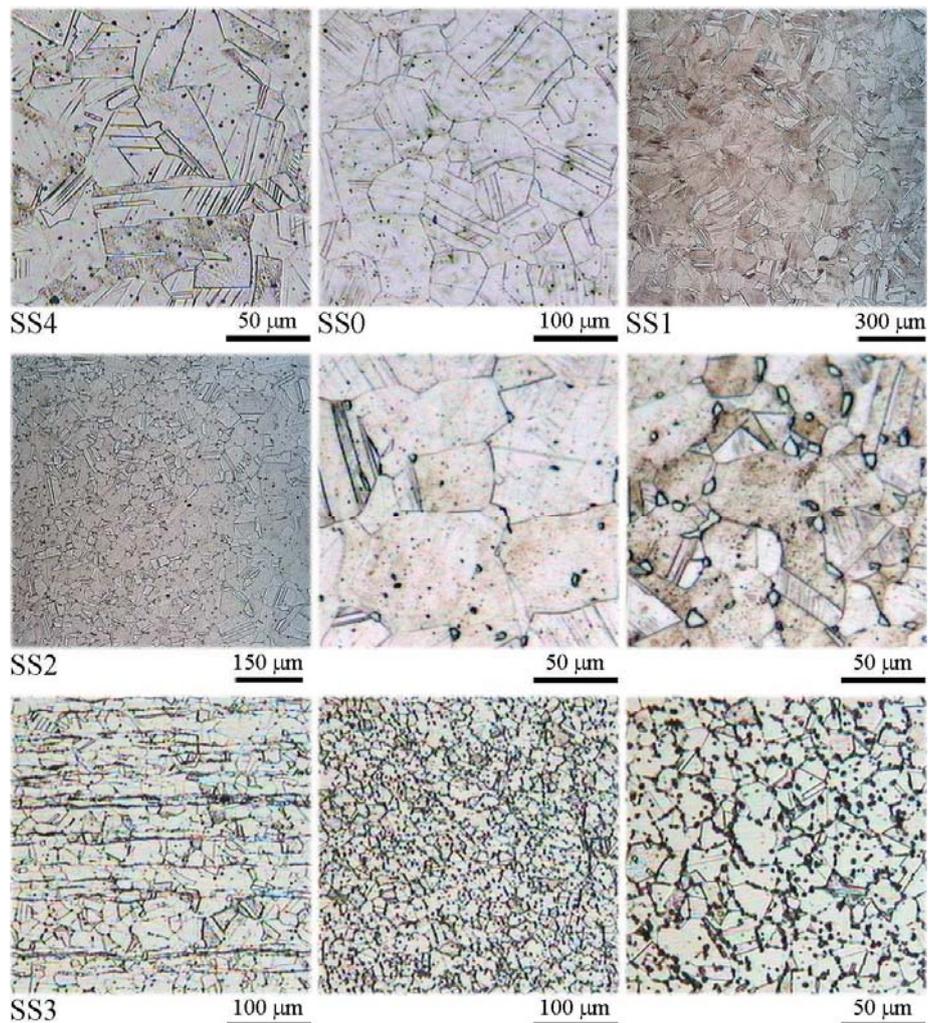


Figura 6.1 – Microestrutura das ligas.

A avaliação do tamanho de grão e do conteúdo de inclusões foi efectuada, respectivamente, por comparação e por aplicação do método A, com base nos documentos normativos ASTM E 112-96 ^[223] e ASTM E 45-97 (2002) ^[224]. O tamanho de grão das ligas é muito aproximado, salvo na liga SS3 cujo valor é significativamente inferior ao das restantes. As ligas apresentam um baixo grau de severidade de inclusões, excepto SS3 cujas inclusões foram identificadas morfologicamente como de tipos A (sulfuretos) e C (silicatos) (*vidé* Tabela 6.1).

Tabela 6.1 – Tamanho de grão austenítico e conteúdo de inclusões das ligas.

		SS1	SS2	SS3	SS0	SS4
Grão	ASTM	2/3	4-7	8	4/5	5
Inclusões*	A	-	-	1-1	<	-
	B	-	-	-	-	-
	C	-	-	5-1	<	<
	D	1-1	1-0	-	-	1-0

Na Tabela 6.1 a classificação das inclusões em finas (F) e grossas (G) é indicada sob a forma F-G e o símbolo < significa que, apesar de serem detectadas as respectivas inclusões, não foram classificadas por serem de dimensão inferior à especificada nas finas.

* A – sulfuretos ; B – aluminatos; C – silicatos; D – óxidos.

6.2. MICROESTRUTURA DAS ZONAS SOLDADAS

Na Figura 6.2 apresentam-se diferentes aspectos microestruturais das zonas soldadas das diferentes ligas. A soldadura conduziu a alterações microestruturais específicas em cada caso na zona afectada termicamente (HAZ), adjacente à zona de fusão (FZ) (*vide* Figura 6.2).

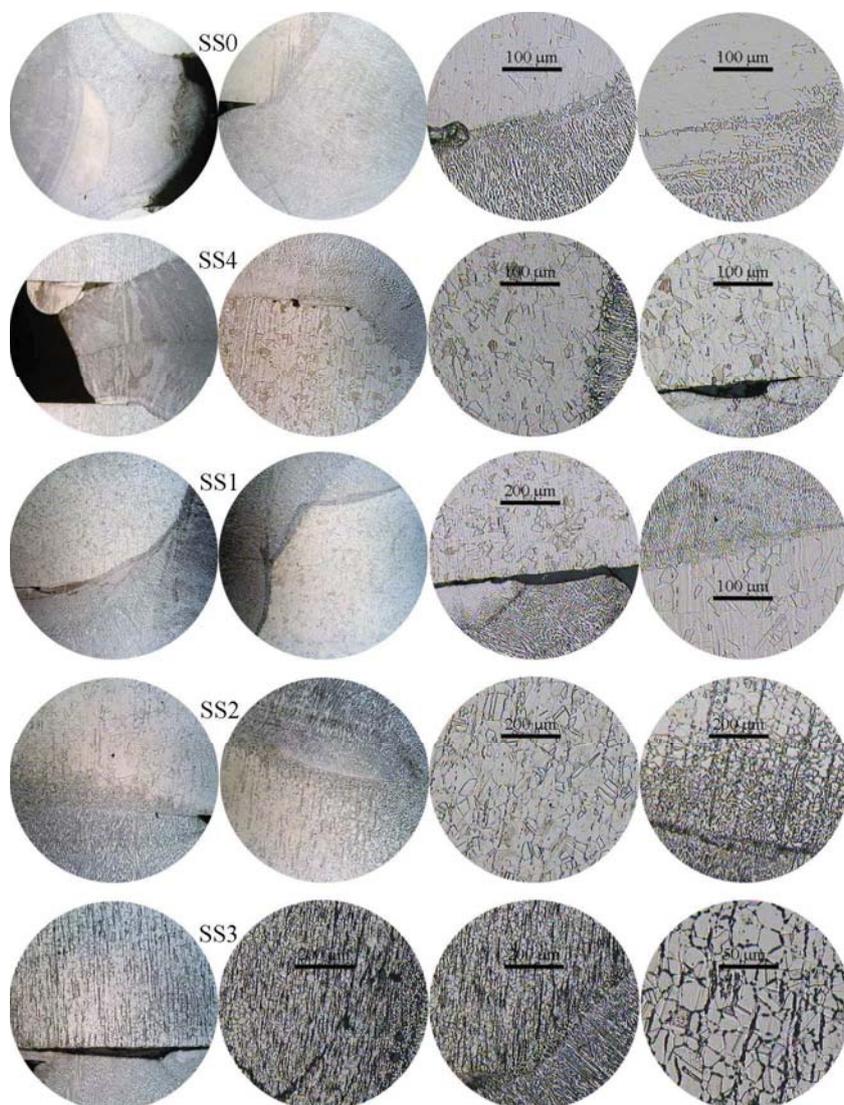


Figura 6.2 – Alterações microestruturais consequentes da soldadura das amostras.

Destaca-se a existência de defeitos superficiais e de imperfeições nas áreas interfaciais da liga com a zona de fusão consequentes dum processo de soldadura imperfeito.

Duma forma geral regista-se a alteração do tamanho de grão austenítico na zona afectada termicamente em todas as ligas, apesar da relevância variável deste efeito detectado numa mesma amostra.

Nas ligas de elevado teor em manganês denota-se uma instabilidade que se traduz num aumento da densidade da ferrite nas zonas afectadas termicamente (HAZ), sendo este especialmente evidente na liga SS2. Na HAZ da liga SS3 assinala-se ainda a existência de defeitos e/ou de inclusões de dimensões superiores às observadas na liga.

CAPÍTULO 7. PASSIVAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS EM SOLUÇÃO

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados de caracterização dos filmes de passivação e da resistência à corrosão, das cinco ligas em estudo, obtidos com recurso a diferentes técnicas electroquímicas.

Em particular, os filmes formados através de polarização potencioestática ou por envelhecimento em condições de circuito aberto são analisados por espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) e, complementarmente, por espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS).

7.1. CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DOS FILMES DE PASSIVAÇÃO

7.1.1. ESTUDO VOLTAMÉTRICO

Atendendo à documentada influência da polarização na resistência à corrosão e, portanto, nas características e estabilidade dos filmes de passivação, efectuou-se um estudo voltamétrico para comparar os filmes formados nas diferentes ligas e detectar eventuais modificações provocadas pela perturbação aplicada ao sistema.

7.1.1.1. Influência do tempo de estabilização a E_{OCP}

Os voltamogramas cíclicos de amostras, com acabamento superficial de maior rugosidade (P_{hr}), das várias ligas registados após 1 hora de estabilização em solução aquosa de $Ca(OH)_2$ saturada são apresentados na Figura 7.1. Duma forma geral os voltamogramas revelam a ocorrência de processos similares em todas as ligas, porém com diferenças relativas nos valores de potencial de pico e de densidades de corrente nas diferentes regiões. As elevadas densidades de corrente na região I resultam da libertação de hidrogénio. O pico anódico identificado como II, a cerca de $-0.6 V$ vs SCE, é atribuído à oxidação de Fe(II) a Fe(III). Após esta região o voltamograma apresenta um patamar, entre cerca de -0.4 a $0.1 V$ vs SCE, devido ao crescimento do filme de passivação, até à região III na qual a densidade de corrente aumenta em consequência da instabilidade do óxido de crómio e da oxidação de Cr(III) a Cr(VI). Depois das regiões de passivação e de transpassivação, na região V ocorre a libertação do oxigénio.

Na direcção inversa do varrimento, o pico VIII é devido à redução do ferro (III), sendo detectado um ombro VII em determinadas curvas, especialmente nas correspondentes às amostras de elevado teor em manganês, provavelmente relacionado com a redução duma espécie ferrítica.

Contudo nestes voltamogramas registam-se diferenças essenciais no comportamento das ligas em estudo. As ligas de Fe-Cr-Ni exibem dois picos relativos aos processos de oxidação e de redução do níquel, respectivamente identificados como

IV e VI, a cerca de 0.65 e 0.3 V vs SCE, que não são detectados nas de elevado teor em manganês como seria expectável atendendo ao seu baixo teor em níquel. Nos voltamogramas cíclicos da liga SS0 estes picos emergem a valores de potencial, respectivamente, mais anódicos e mais catódicos do que os da liga SS4.

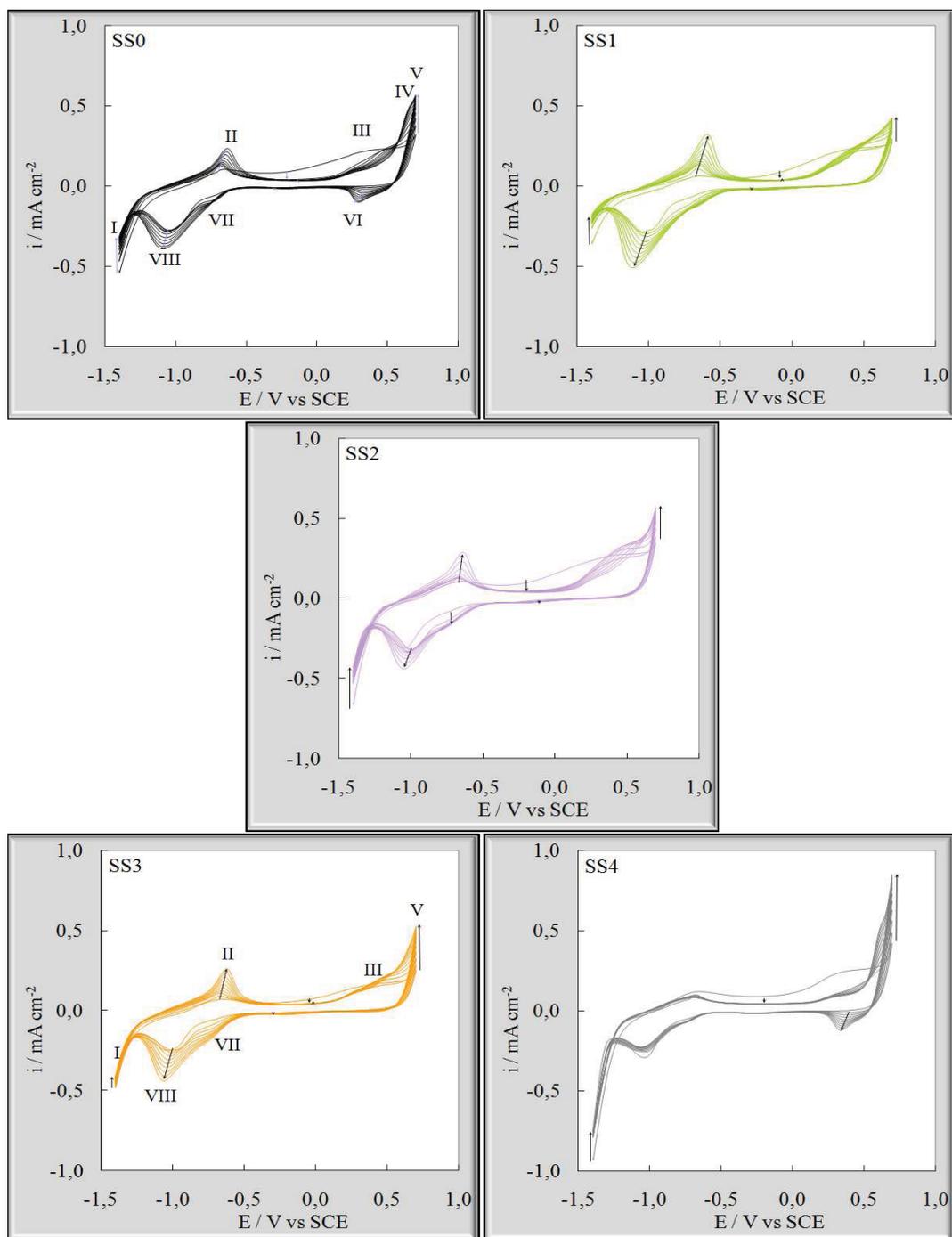


Figura 7.1 – Voltamogramas de amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. após 1 h de estabilização a E_{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Como normalmente não se observa o pico correspondente de redução, as espécies Cr (VI) formadas anodicamente durante o varrimento directo provavelmente sofrem dissolução oxidativa. Em certas circunstâncias regista-se porém sinais desta reacção de redução a aproximadamente a -0.2 V vs SCE .

Entre o primeiro e o segundo ciclo observa-se uma redução significativa nas correntes de passivação e de transpassivação, porém nos subseqüentes regista-se um aumento progressivo da densidade de corrente nestas áreas, assim como nas restantes regiões. Com excepção das regiões de libertação de hidrogénio e de oxigénio, a densidade de corrente também aumenta durante o varrimento inverso, sendo esta variação especialmente evidente nas correntes de pico. Estas modificações, como indicado pelas setas, são geralmente acompanhadas por ligeiras alterações dos potenciais de pico.

A liga de Fe-Cr-Ni-Mo, SS4, revela um comportamento diferenciado das restantes ligas, especialmente nas zonas de polarização correspondentes aos picos de oxidação e redução das espécies de ferro, não se registando alterações apreciáveis nos potenciais de pico e nos valores de densidade de corrente, que denotam um ligeiro aumento apenas durante os últimos ciclos. Nesta liga as reacções de libertação de oxigénio e de hidrogénio ocorrem a valores de potencial, respectivamente inferiores e menos negativos do que nas restantes.

Os valores de densidade de corrente de passivação das ligas Fe-Cr-Ni são durante o primeiro ciclo superiores aos das de elevado teor em manganês. Nas ligas Fe-Cr-Ni observa-se ainda que as reacções de oxidação e redução do níquel são influenciadas pela polarização. Verifica-se também que a diferença do comportamento das ligas é acentuada com a sucessão de ciclos.

A polarização não provoca uma alteração significativa do comportamento da liga SS4 na região de potencial de oxidação e redução do ferro, enquanto nos restantes casos se regista um aumento dos valores de densidade de corrente, especialmente para a liga SS1. Estes resultados traduzem a modificação dos filmes de passivação, promovida pela polarização de forma diferenciada em cada uma das ligas.

Duma forma geral, no primeiro ciclo após um período de estabilização mais prolongado verifica-se que os valores de densidade de corrente de passivação são inferiores, enquanto os da região de oxidação do crómio são superiores (*vide* Figura 7.3 e Figura 7.4), excepto na liga SS2. As reacções de libertação de oxigénio e de hidrogénio são nas ligas SS1 e SS3 favorecidas para o período de envelhecimento mais

longo. Não existem diferenças apreciáveis nos picos II ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), excepto na liga SS2, enquanto nas respectivas regiões de redução ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) se observa um desvio no potencial de pico para valores mais anódicos e um ligeiro aumento na densidade de corrente, excepto na liga SS0.

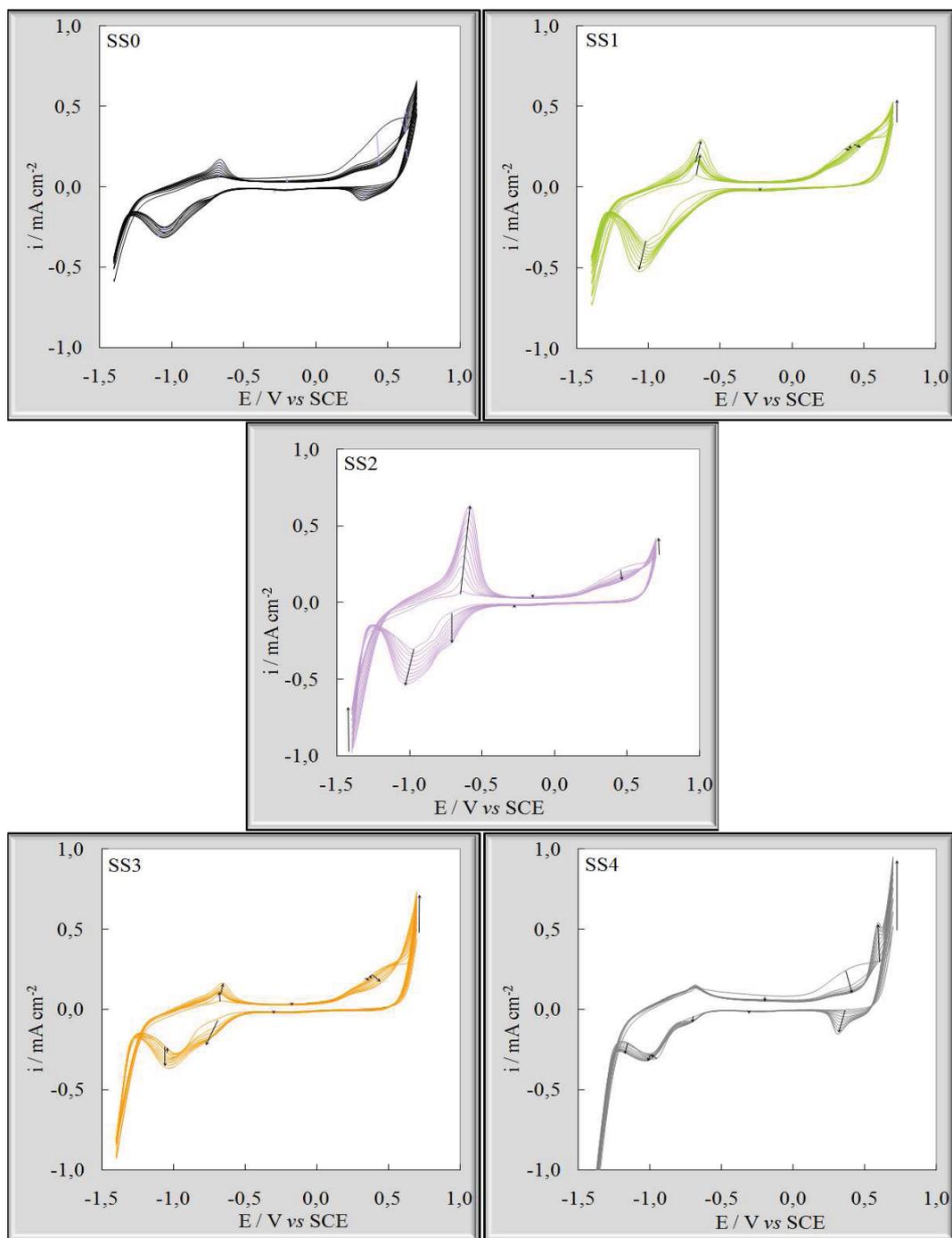


Figura 7.2 – Voltamogramas de amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. após 7 dias de estabilização a E_{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

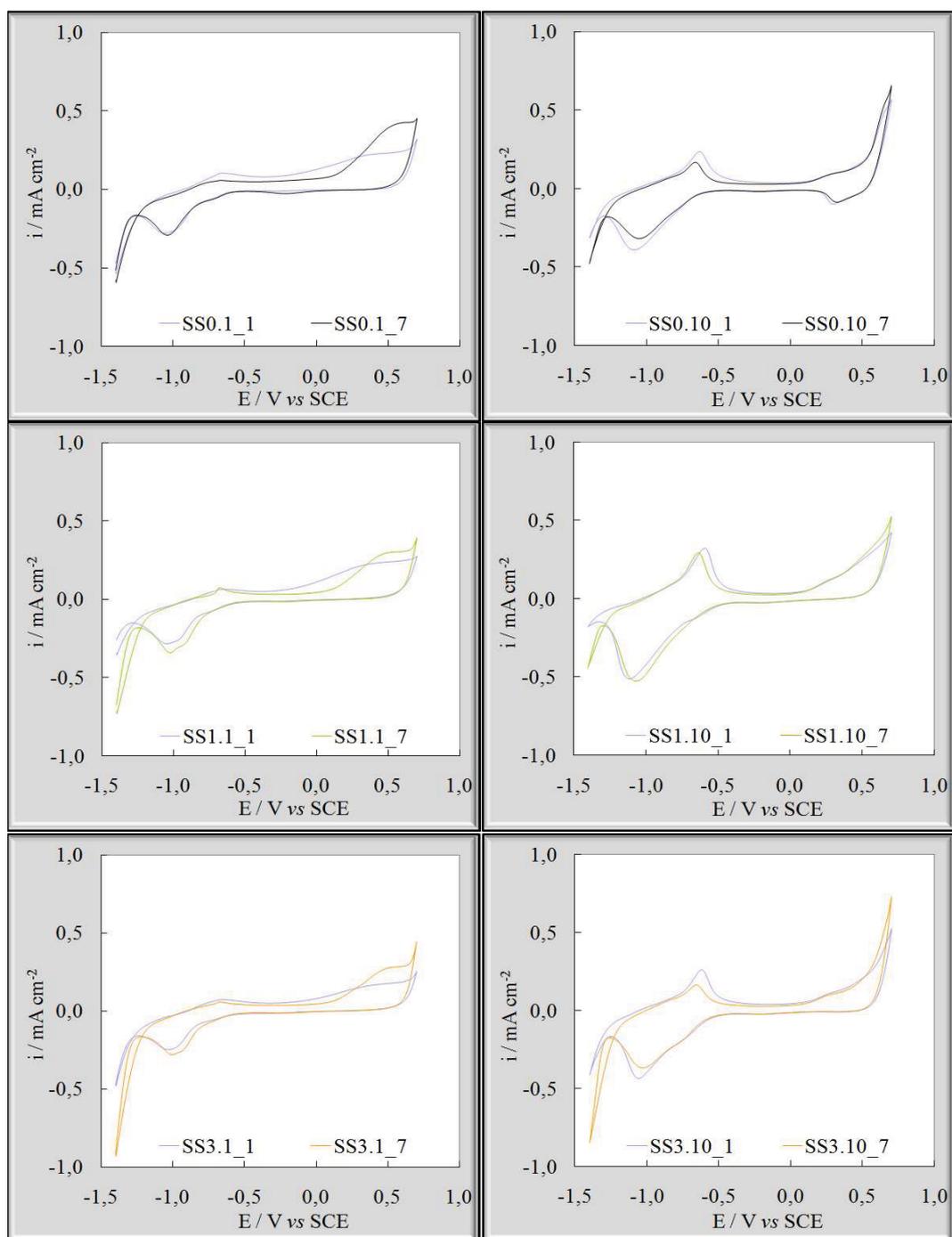


Figura 7.3 – 1^{os} e 10^{os} ciclos voltamétricos de amostras das ligas SS0, SS1 e SS3 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat., após 1 h e 7 dias de estabilização a E_{OCP} ; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.*

* Nos gráficos os valores numéricos 1 e 10, depois da designação da liga, identificam os 1^{os} e 10^{os} ciclos de varrimento de potencial. Estes precedem os valores 1 e 7 que traduzem o período de estabilização a E_{OCP} .

No último ciclo de polarização (10^0) na generalidade dos casos verifica-se um favorecimento afim das reacções de libertação de oxigénio e de hidrogénio, porém as ligas revelam um comportamento distinto especialmente na região dos picos II ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) e VIII ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) (vide Figura 7.3 e Figura 7.4).

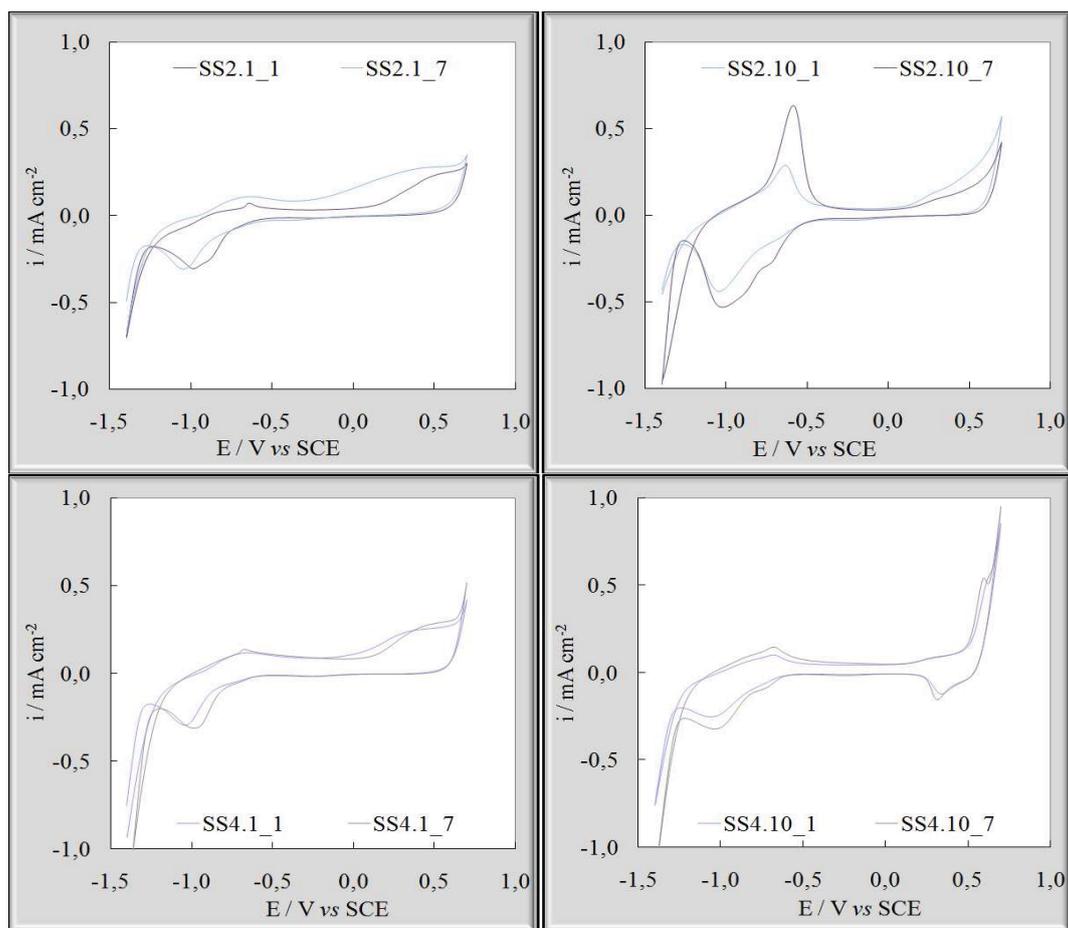


Figura 7.4 - 1^{os} e 10^{os} ciclos voltamétricos de amostras das ligas SS2 e SS4 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat., após 1 h e 7 dias de estabilização a E_{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Neste caso, em relação à estabilização durante 1 h, as ligas SS0 e SS3 exibem valores de densidade de corrente de pico inferiores, enquanto a liga SS1 não apresenta diferenças apreciáveis e as ligas SS2 e SS4 mostram valores superiores. Os potenciais de pico II ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) e VIII ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) também sofrem alterações, respectivamente para valores mais catódicos e anódicos. Na ligas de Fe-Cr-Ni, SS0 e SS4, a oxidação e redução do níquel são favorecidas no filme envelhecido durante este período de tempo.

Estes resultados comprovam que as características iniciais do filme afectam não só o seu comportamento inicial mas, também, ao longo de sucessivas polarizações. Este facto é especialmente evidente nos primeiros ciclos, durante os quais as ligas, excepto SS2, exibem um comportamento similar (*vidé* Figura 7.2).

7.1.1.2. Influência do intervalo de polarização

As diferenças registadas podem ser consequentes da extensão da polarização e portanto da oxidação e redução do crómio e níquel, este último nas ligas Fe-Cr-Ni. Genericamente, verifica-se uma diminuição das correntes de oxidação e redução nas regiões dos picos II ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) e VIII ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) com a diminuição do potencial de inversão, tal como exemplificado na Figura 7.5. Como se comprova não se registam diferenças apreciáveis nas curvas correspondentes ao primeiro ciclo, especialmente durante o varrimento directo. Estas apenas se acentuam com a sucessão de ciclos, revelando que o potencial, ao qual se define a inversão da polarização, condiciona o comportamento electroquímico das ligas. Para potenciais de inversão superiores a 0.2 V *vs* SCE estas diferenças são acentuadas na região de oxidação e redução do ferro.

Dependendo do potencial de inversão, promove-se a ocorrência dos processos de oxidação do crómio e do níquel, que por sua vez condicionam a oxidação e redução do ferro. Nas ligas de Fe-Cr-Ni, SS0 e SS4, esta diferença já é evidente para o limite de potencial de 0.5 V *vs* SCE. Este resultado poderá ser consequência da inclusão do níquel nos óxidos ou respectivo enriquecimento na superfície metálica. Porém, como também se regista um comportamento similar das ligas de elevado teor em manganês, é previsível que a oxidação do crómio seja o factor determinante do comportamento electroquímico diferenciado das ligas induzido através da polarização. Atendendo aos valores superiores de densidade de corrente dos picos II e VIII exibidos pelas ligas de elevado teor em manganês, poderá concluir-se que o óxido de crómio é fundamental na estabilização dos filmes de passivação.

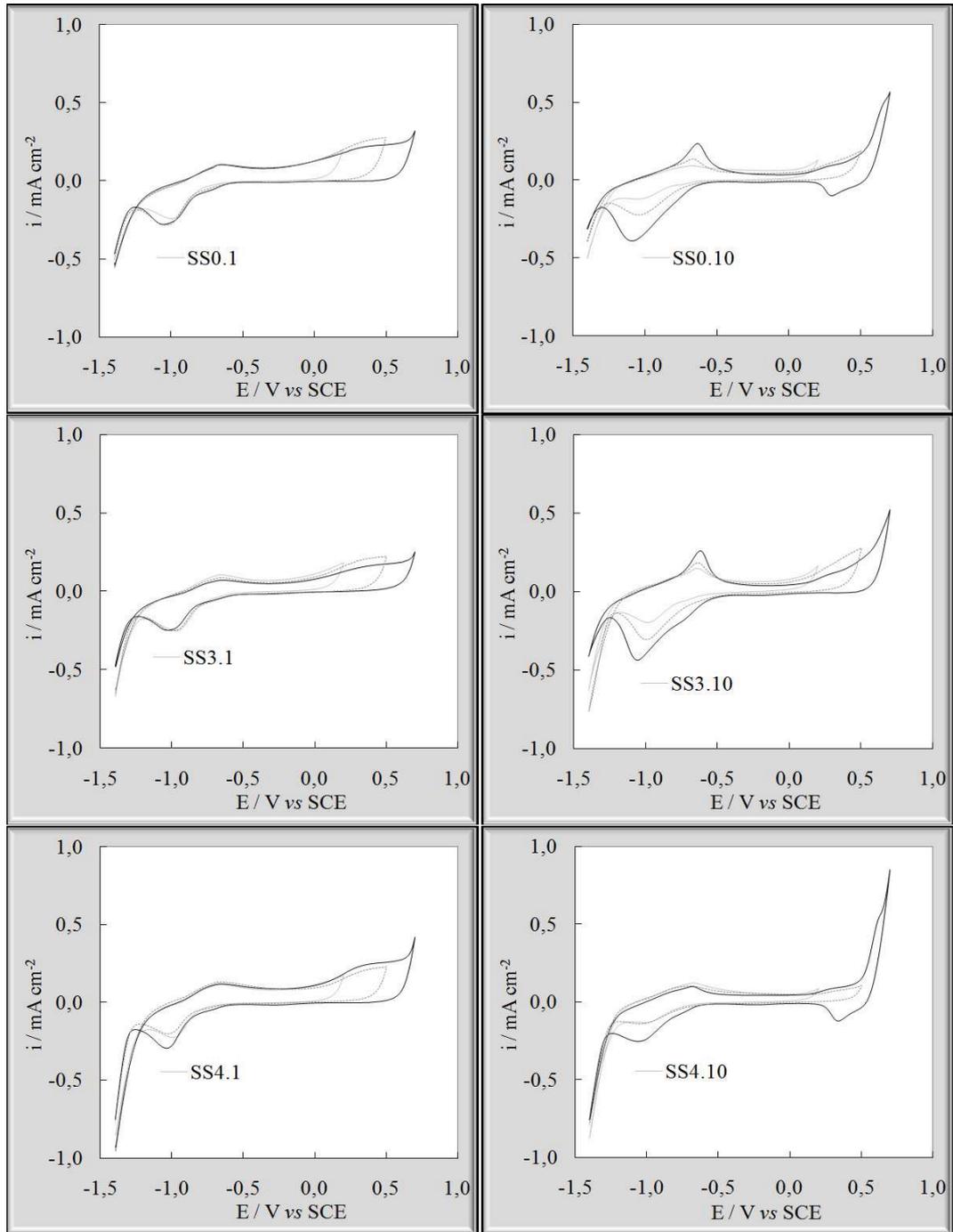


Figura 7.5 – 1^{os} e 10^{os} ciclos voltamétricos de amostras das ligas SS0, SS3 e SS4 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat., após 1 h de estabilização a E_{OCP} , com distintos potenciais anódicos de inversão: 0.7, 0.5 e 0.2 V vs SCE; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

7.1.1.3. Influência dos íões cloreto

Como a influência do tempo ao potencial em circuito aberto, E_{OCP} , foi evidente na estabilização dos filmes de passivação, o efeito dos íões Cl^- foi avaliado após 7 horas em solução aq. de $Ca(OH)_2$ sat. com adição de 3.5% de Cl^- . Porém, a comparação apenas foi possível nas ligas Fe-Cr-Ni e SS2 (Fe-Cr-Mn), na gama de polarização mais alargada (de -1.4 a 0.7 V *vs* SCE), porque as restantes revelaram susceptibilidade à corrosão por picada. A adição de íões cloreto revela uma influência mais pronunciada no comportamento das ligas SS0 e SS2 (*vide* Figura 7.6). Na liga SS4 apenas nos resultados do último ciclo se destacam as principais diferenças, em particular na região de oxidação e redução do níquel. A liga SS0 também revela uma variação similar, para além dum aumento considerável das densidades de corrente dos picos II e VIII, associados à oxidação e redução do ferro. Estes resultados mostram adicionalmente um favorecimento das reacções de libertação do oxigénio e do hidrogénio na solução com íões Cl^- , especialmente na liga SS0.

A liga SS2 revela um comportamento distinto, nomeadamente exibindo valores de densidade de corrente mais baixos em solução com cloretos, excepto nas regiões de oxidação do crómio e de libertação de oxigénio. Estas diferenças podem ser devidas ao efeito da extensão de polarização nas duas soluções e à interacção do molibdénio na oxidação do crómio. A extensão da polarização de facto tem uma influência pronunciada, sendo que ao ser reduzida para o limite de potencial anódico de 0.5 V *vs* SCE se evidencia a acção dos íões Cl^- (*vide* Figura 7.7). Neste caso regista-se o aumento das densidades de corrente de pico nas regiões de oxidação e redução do ferro mais pronunciado na solução com íões Cl^- .

Os resultados de polarização parcial das ligas SS1 e SS3, respectivamente até 0.5 e 0.4 V *vs* SCE, permite verificar que as alterações promovidas pelo agente agressivo na primeira parte da curva são pouco pronunciadas (*vide* Figura 7.8). Em SS3, como em SS0, verifica-se uma ligeira diminuição das densidades de corrente na região de oxidação do crómio. Porém, a última curva obtida na polarização da liga SS1 traduz um resultado similar ao obtido na liga SS0 observando-se um aumento relativo da densidade de corrente do pico II e uma deslocação do potencial do pico VIII para valores mais anódicos (*vide* Figura 7.9).

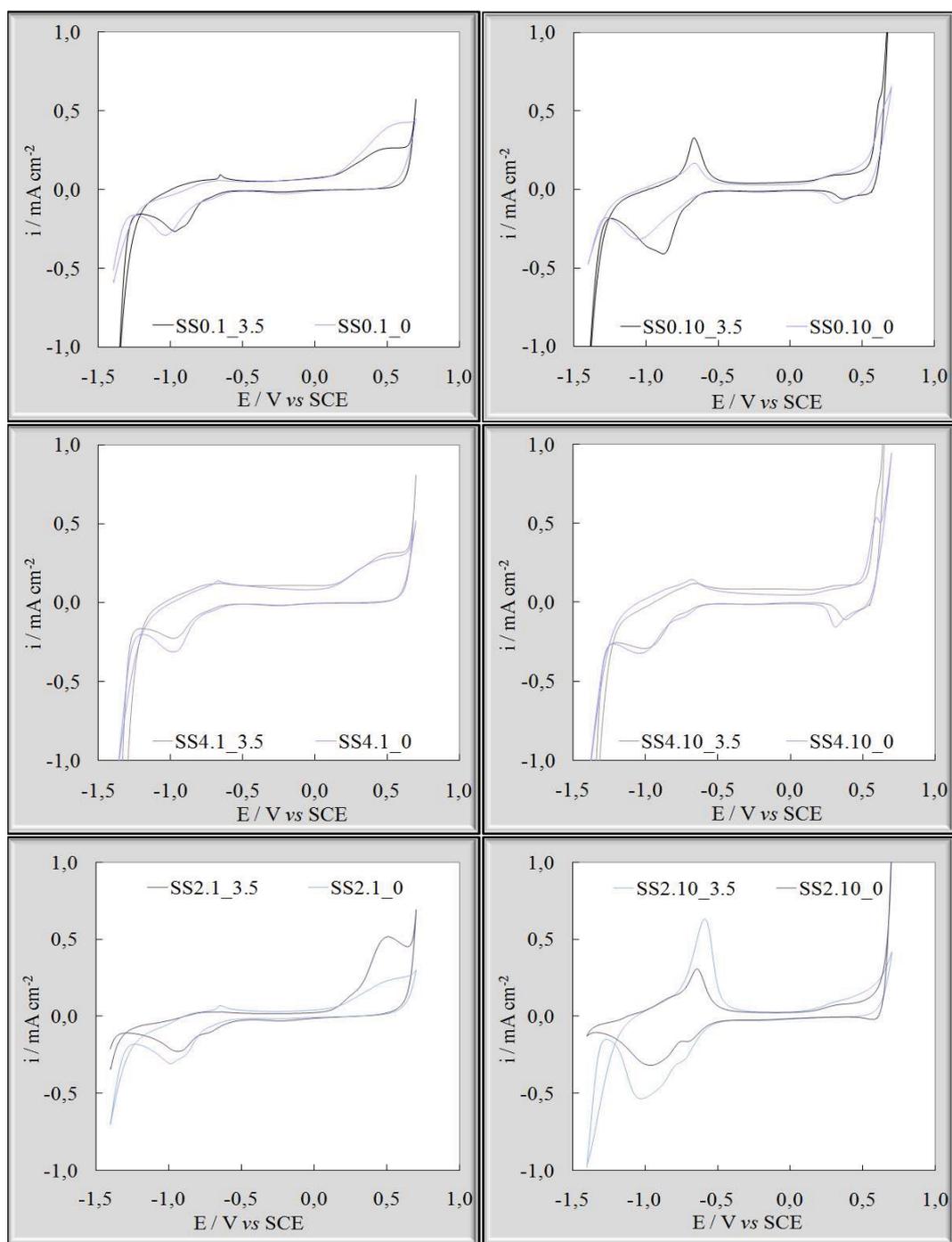


Figura 7.6 – 1^{os} e 10^{os} ciclos voltamétricos de amostras das ligas SS0, SS2 e SS4 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. sem e com Cl^- (0 e 3.5%), após 7 dias de estabilização a E_{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ †.

† Nos gráficos os valores numéricos 1 e 10 identificam os 1^{os} e 10^{os} ciclos de varrimento de potencial. Estes precedem os valores 0 e 3.5 que indicam a concentração de íons Cl^- em solução.

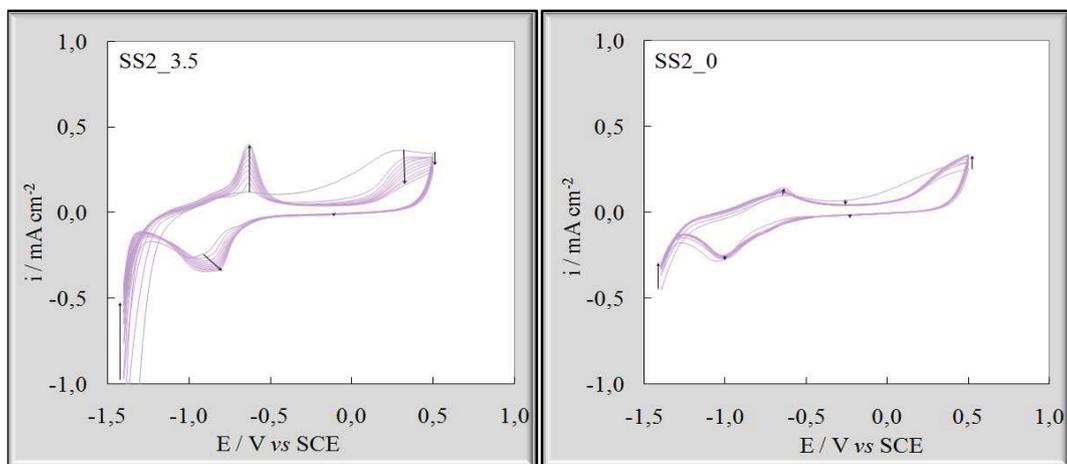


Figura 7.7 – Voltamogramas da amostra da liga SS2 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. sem e com Cl^- (0 e 3.5%), após 1 h de estabilização a E_{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

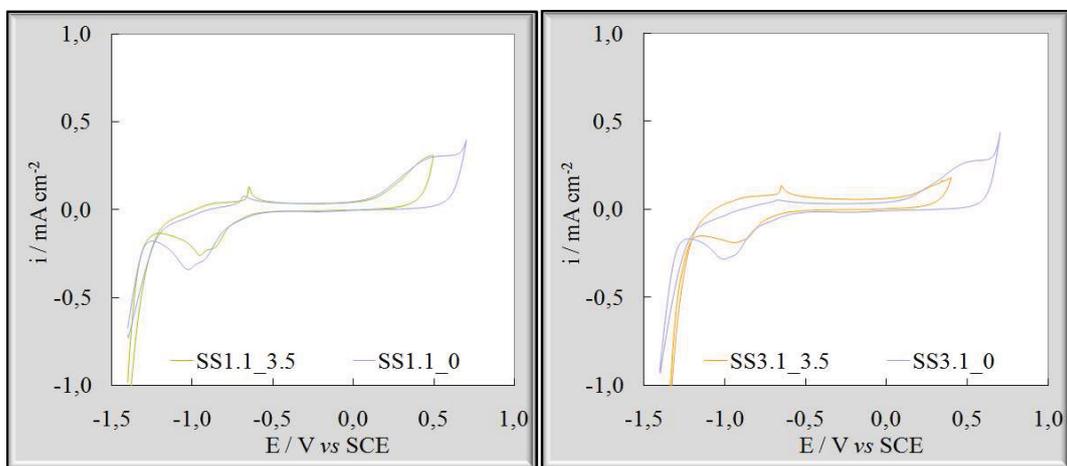


Figura 7.8 – 1^{os} ciclos voltamétricos de amostras das ligas SS1 e SS3 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. sem e com Cl^- (0 e 3.5%), após 7 dias de estabilização a E_{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

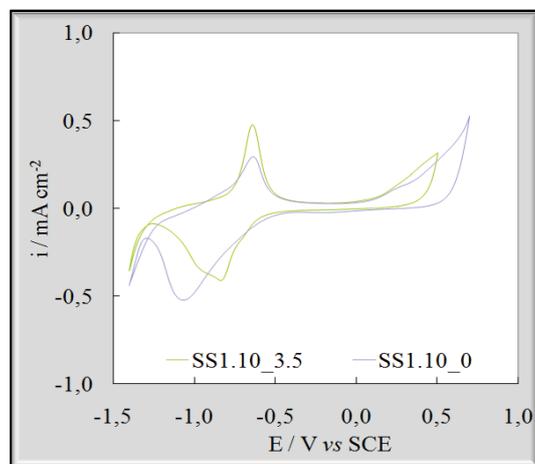


Figura 7.9 – 10^{as} ciclos voltamétricos da amostra da liga SS1 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. sem e com Cl (0 e 3.5%), após 7 dias de estabilização a E_{OCP} ; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

7.2. RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS

Nesta secção incluem-se os resultados de avaliação da resistência à corrosão das ligas, em condições de estabilização a E_{OCP} , por espectroscopia de impedância electroquímica e por polarização electroquímica. Com base nestes resultados é efectuada a análise da influência do tempo de estabilização a E_{OCP} , da adição de iões cloreto, da condição superficial do aço e da soldadura na resistência à corrosão das ligas. São também determinados os potenciais de picada, correspondentes ao processo de corrosão localizada das ligas.

7.2.1. ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELECTROQUÍMICA

Uma avaliação da estabilidade da passivação e respectiva resistência à corrosão das ligas, após diferentes períodos de envelhecimento em circuito aberto em soluções aquosas de $Ca(OH)_2$ saturada com diferentes concentrações de iões Cl^- , foi efectuada por EIS. Esta opção foi tomada com base na potencialidade desta técnica, na caracterização dos filmes de passivação e simultaneamente na avaliação da resistência à corrosão, sem perturbação do sistema.

7.2.1.1. Influência do tempo de estabilização a E_{OCP} e dos iões cloreto

Os resultados de EIS evidenciam ao longo do tempo de envelhecimento um aumento progressivo da estabilidade e da resistência de polarização, tal como ilustrado na Figura 7.10 para as amostras das ligas SS0 e SS1.

A análise dos resultados obtidos foi efectuada com a utilização do circuito equivalente apresentado na Figura 7.11. Neste circuito R_e representa a resistência do electrólito, R_p a resistência de polarização e C_{pf} e CPE_{dl} correspondem, respectivamente às características da camada de passivação e da dupla camada na interface metal|filme.

A impedância do elemento de fase constante, CPE, é traduzida por $Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$, em que ω é a frequência angular e Q e α constantes. Dependendo do

expoente o elemento de fase constante representa diferentes elementos, tais como, uma resistência ($\alpha=0$) e um condensador ($\alpha=1$).

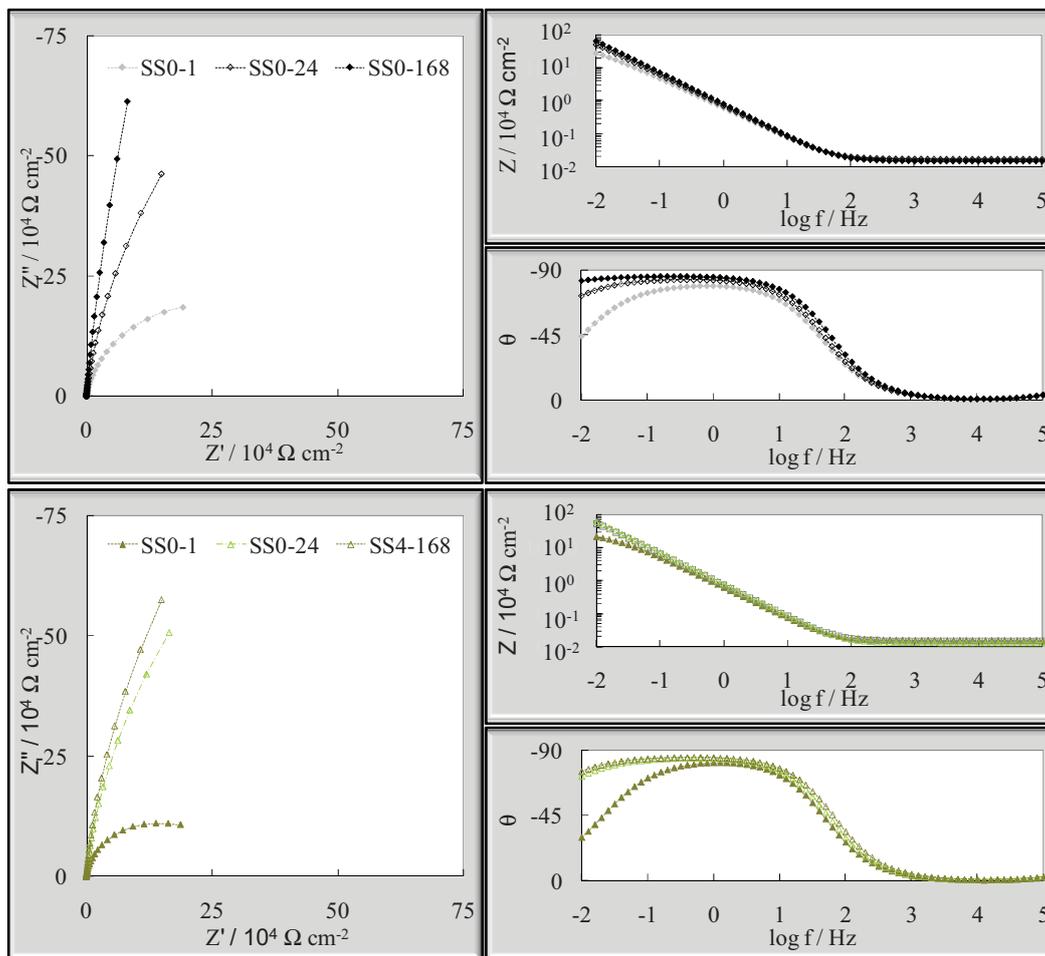


Figura 7.10 - Representação de Nyquist e de Bode dos resultados de EIS de amostras das ligas SS0 e SS1 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat., após estabilização a E_{OCP} durante 1, 24 e 168 horas.

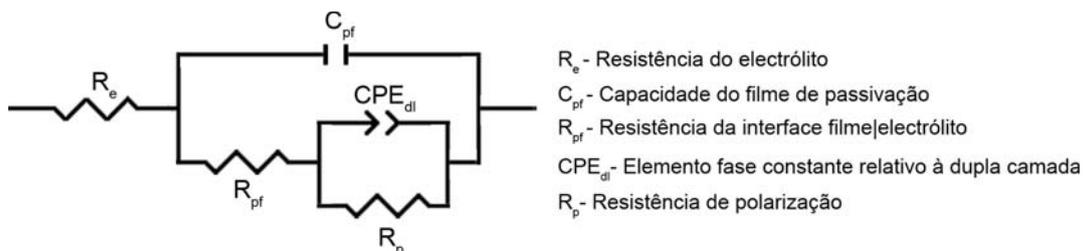


Figura 7.11 - Circuito equivalente utilizado para ajuste dos resultados de EIS.

De acordo com os parâmetros de ajuste apresentados na Tabela 7.1, em soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. sem e com 3.5% Cl^- , regista-se um aumento progressivo dos valores de α_{dl} e R_p e a diminuição de Q_{dl} ao longo do tempo em todas as ligas. Enquanto a variação de Q_{dl} é mais acentuada no início do período, R_p evolui de forma diferenciada nos dois grupos de ligas. Nas ligas Fe-Cr-Ni, R_p aumenta de forma linear durante o período em estudo, excepto na liga SS4 em solução com Cl^- , enquanto nas ligas de Fe-Cr-Mn o aumento é mais pronunciado no período inicial de estabilização. A liga SS2 revela um comportamento distinto das restantes ligas de elevado teor em manganês aproximando-se, na evolução destes parâmetros, das ligas de Fe-Cr-Ni.

Genericamente a evolução observada e o aumento generalizado de α_{dl} , normalmente associado à diminuição da heterogeneidade da camada, demonstram a melhoria na estabilidade das ligas.

Em hipótese a diminuição gradual da resistência da solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. (R_e) poderá ser consequente da redução da área activa através da formação dum filme que confere maior uniformidade à superfície. Contudo, verifica-se que R_e para SS2 e em todas as ligas, na solução com Cl^- , não apresenta uma variação sistemática. Este facto poderá estar relacionado com a influência do crescimento do filme dependente do substrato e das condições de exposição.

Tabela 7.1 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS das amostras, das ligas em estudo, após estabilização a E_{OCP} em sol. aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. sem e com Cl^- (0 e 3.5%), durante 1, 24 e 168 horas.

		R_e		C_{pf}		R_{pf}		Q_{dl}		α_{dl}		R_p	
		$\Omega \text{ cm}^2$		$10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$		$\Omega \text{ cm}^2$		$10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$				$10^6 \Omega \text{ cm}^2$	
		0	3.5	0	3.5	0	3.5	0	3.5	0	3.5	0	3.5
SS0	1	179	20	0.9	0.9	13	5	2.3	1.9	0.85	0.86	0.4	0.4
	24	167	22	1.1	1.1	21	16	1.5	1.4	0.89	0.87	2.2	1.7
	168	147	22	1.0	1.0	18	11	1.2	0.9	0.92	0.90	10.9	8.7
SS1	1	153	22	1.6	1.3	68	12	1.4	1.7	0.84	0.85	0.2	0.4
	24	143	22	1.1	1.3	46	22	1.4	1.2	0.90	0.87	2.6	1.7
	168	131	21	1.2	1.0	44	7	1.0	1.1	0.89	0.90	3.6	5.8
SS2	1	121	-	1.4	-	50	-	2.3	-	0.84	-	0.3	-
	24	139	8	1.4	1.0	70	3	1.5	2.0	0.88	0.86	2.3	1.0
	168	116	-	1.2	-	56	-	1.3	-	0.90	-	9.0	-
SS3	1	100	11	1.4	0.9	39	7	1.9	1.5	0.85	0.87	0.3	0.4
	24	93	11	1.4	0.9	52	6	1.1	1.1	0.88	0.89	2.4	2.4
	168	79	13	1.1	0.7	31	3	1.1	1.1	0.90	0.91	7.1	6.1
SS4	1	104	11	1.4	0.8	44	2	1.9	2.5	0.85	0.87	0.4	0.3
	24	102	12	1.3	1.0	68	8	1.3	1.2	0.88	0.88	2.2	2.7
	168	85	13	0.7	0.9	17	7	1.2	1.0	0.92	0.90	10.3	6.1

Os restantes parâmetros (C_{pf} e R_{pf}) não exibem uma tendência uniforme, porém os respectivos valores após o período mais longo de exposição (168 h) são inferiores nas ligas de elevado teor em manganês e superiores nas de Fe-Cr-Ni, quando comparados com o estado inicial (1 h), com exceção de SS2 e SS4 em solução aq. de $Ca(OH)_2$ saturada. Nesta solução, verifica-se ainda que nas ligas Fe-Cr-Ni estes parâmetros (C_{pf} e R_{pf}) são inferiores aos das Fe-Cr-Mn. Este facto poderá estar relacionado com as características do filme formado nos diferentes tipos de ligas. Por outro lado, a variabilidade registada na evolução de C_{pf} e R_{pf} poderá ser consequente de processos diferenciados de crescimento de filme. Esta hipótese é especialmente reforçada pela constância registada no comportamento das diferentes amostras. Na solução com Cl^- regista-se um aumento nos valores de R_{pf} e C_{pf} nos primeiros instantes, entre 1 e 24 horas, e a seguinte diminuição, que é mais pronunciada para a liga SS1. A liga SS3 constitui uma exceção revelando um decréscimo ao longo do tempo, porém esta pode ser consequente da ocorrência de um valor máximo, correspondente a um aumento inicial, anterior às 24 horas.

Em solução aq. de $Ca(OH)_2$ saturada, ao fim de 168 horas os valores de C_{pf} e R_{pf} apresentam a seguinte ordem $X_{SS1} > X_{SS3} > X_{SS0} > X_{SS4}$, representando X a capacidade e a resistência do filme de passivação. Os parâmetros relativos a fenómenos na dupla camada seguem uma ordem inversa sendo superiores para a liga SS4, com exceção de R_p cujo valor mais elevado é respeitante à liga SS0. A liga SS2 apresenta os parâmetros relativos às características dos filmes de passivação, C_{pf} e R_{pf} , ligeiramente superiores aos das ligas de elevado teor em manganês, sendo os restantes mais aproximados aos das ligas de Fe-Cr-Ni.

Em solução com Cl^- verifica-se uma relação análoga à registada em solução aq. de $Ca(OH)_2$ saturada, apenas se a comparação for restrita aos elementos de cada um dos dois grupos de ligas (Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn).

As consequências mais evidentes do aumento da concentração de Cl^- é a diminuição das resistências da solução e do filme, e da capacidade do filme (*vide* Tabela 7.1 e Tabela 7.2). Ao contrário do genericamente registado na solução com 3.5% de Cl^- , em 10% de iões Cl^- a resistência de polarização é superior nas ligas Fe-Cr-Ni (*vide* Tabela 7.2) denotando que a formação do filme nesta solução, a E_{OCP} durante curtos períodos de tempo, lhe confere uma maior estabilidade.

Tabela 7.2 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS de amostras das ligas de Fe-Cr-Ni, SS0 e SS4, após estabilização a E_{OCP} em solução aq. de $Ca(OH)_2$ sat. com 10% Cl⁻, durante 1 e 24 horas.

	R_e		C_{pf}		R_{pf}		Q_{dl}		α_{dl}		R_p	
	$\Omega\text{ cm}^2$		10^{-5} F cm^{-2}		$\Omega\text{ cm}^2$		10^{-5} F cm^{-2}				$10^6\ \Omega\text{ cm}^2$	
	1	24	1	24	1	24	1	24	1	24	1	24
SS0	7.1	7.2	0.6	0.7	0.6	1.8	2.6	1.6	0.88	0.88	0.7	3.1
SS4	3.9	4.2	0.6	0.8	0.9	8.1	2.5	1.6	0.87	0.87	0.9	3.3

7.2.1.2. Influência do estado superficial do aço

A condição superficial das amostras influencia o seu comportamento electroquímico, tal como se pode verificar pela comparação dos resultados obtidos em superfícies com acabamento de maior e menor rugosidade, P_{hr} e P_{lr} (*vide* Tabela 7.3).

Tabela 7.3 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS de amostras (P_{lr} e P_{hr}), das ligas em estudo, após estabilização a E_{OCP} em solução aq. de $Ca(OH)_2$ sat. com Cl⁻ (3.5%), durante 24 horas.

	R_e		C_{pf}		R_{pf}		Q_{dl}		α_{dl}		R_p	
	$\Omega\text{ cm}^2$		10^{-5} F cm^{-2}		$\Omega\text{ cm}^2$		10^{-5} F cm^{-2}				$10^6\ \Omega\text{ cm}^2$	
	P_{lr}	P_{hr}	P_{lr}	P_{hr}	P_{lr}	P_{hr}	P_{lr}	P_{hr}	P_{lr}	P_{hr}	P_{lr}	P_{hr}
SS0	14	22	0.9	1.1	2.6	16	1.5	1.4	0.91	0.87	1.6	1.7
SS1	14	22	0.1	1.3	1.3	22	2.3	1.2	0.94	0.87	1.6	1.7
SS2	8	8	0.1	1.0	1.4	3	2.8	2.0	0.92	0.86	1.7	1.0
SS3	8	11	0.5	0.9	1.1	6	1.8	1.1	0.91	0.89	2.3	2.4
SS4	8	12	0.5	1.0	0.9	8	1.9	1.1	0.93	0.88	2.3	2.7

Observa-se um comportamento similar de todas as amostras em solução aq. de $Ca(OH)_2$ sat. com Cl⁻ (3.5%), sendo os valores dos parâmetros superiores nas superfícies com maior rugosidade, com excepção de Q_{dl} e α_{dl} e R_p na liga SS2. Porém, deve considerar-se o efeito de alteração da área activa, pelo que se a diminuição relativa de R_e traduzir esta variação através dum factor de correcção médio de 1.5, estimam-se valores de resistência de polarização inferiores nas amostras com maior rugosidade. A capacidade e a resistência associadas à camada de passivação mantêm-se superiores, enquanto Q_{dl} é ligeiramente inferior com excepção de SS0.

Das ligas em estudo, SS1 é a que exhibe uma diferença mais pronunciada, nomeadamente nos parâmetros que caracterizam o filme de passivação.

7.2.2. ESTUDO DE POLARIZAÇÃO ELECTROQUÍMICA

7.2.2.1. Influência dos iões cloreto

Polarização potenciodinâmica

Como em condições de E_{OCP} todas as ligas revelaram resistência à corrosão por picadas, a sua comparação foi efectuada por polarização electroquímica, considerando que esta forma de corrosão localizada ocorre a potenciais característicos.

Após a estabilização em solução aq. de $Ca(OH)_2$ sat. com 3.5 % Cl^- a E_{OCP} , durante um período de 7 dias, apenas as ligas SS1 e SS3 revelaram susceptibilidade à corrosão por picadas (*vide* Figura 7.12). A formação de picadas estáveis surge a potenciais mais anódicos que o potencial de picada, E_{pit} , enquanto o respectivo crescimento sucede até ao potencial de repassivação (ou potencial de protecção), E_{repass} . Para as ligas SS1 e SS3 estes valores de potencial, $E_{pit}|E_{repass}$, são respectivamente 0.64|-0.15 e 0.36|-0.16 V vs SCE em condições de polarização até à libertação de oxigénio. Estes resultados mostram que a formação de picadas ocorre geralmente durante o varrimento inverso e que, por redução do intervalo de potencial de polarização, E_{pit} e a capacidade de repassivação aumentam traduzindo uma melhoria de resistência à picada das ligas, tal como mostram os valores apresentados para a liga SS3 (*vide* Figura 7.12).

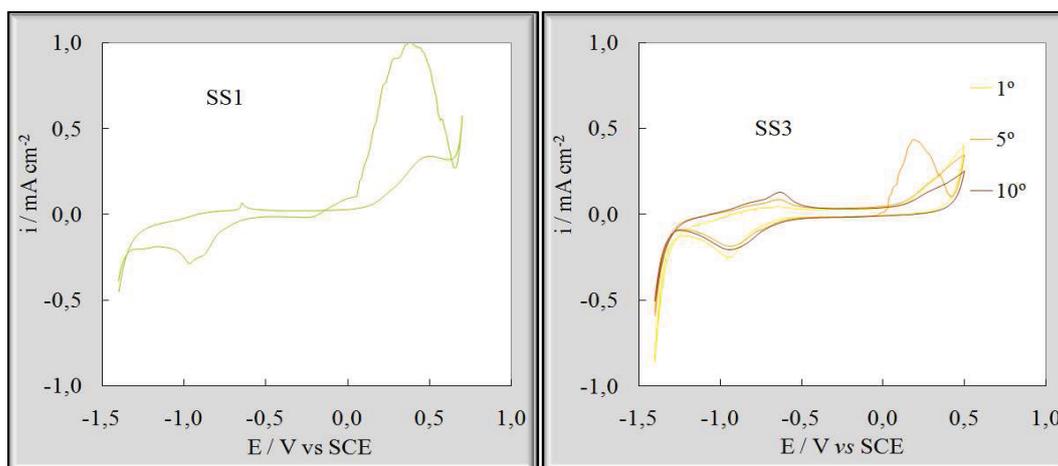


Figura 7.12 - Voltamogramas de amostras das ligas SS1 e SS3 em solução aq. de $Ca(OH)_2$ sat. com 3.5% Cl^- , após 7 dias de estabilização a E_{OCP} ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Com base nos resultados de polarização electroquímica a baixa velocidade de varrimento, não se detectam diferenças apreciáveis no comportamento electroquímico das distintas ligas, nem mesmo com o aumento da concentração de iões Cl^- (*vide* Tabela 7.4). Todas revelam uma elevada resistência à corrosão exibindo E_{pit} superiores a 0.4 V vs SCE.

Tabela 7.4 – Parâmetros de análise dos resultados de polarização potenciodinâmica de amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de Ca(OH)_2 sat. sem e com Cl^- (0, 3.5 e 10%), após 1 e 24 horas de estabilização a E_{OCP} ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

		E_{corr}		$E_{\text{O}_2} E_{\text{pit}}$		ΔE	
		V vs SCE					
		1	24	1	24	1	24
0	SS0	-0.40	-0.34	0.62	0.62	1.02	0.96
	SS1	-0.35	-0.29	0.67	0.65	1.02	0.94
	SS2	-	-0.30	-	0.80	-	1.10
	SS3	-0.30	-0.27	0.65	0.65	0.95	0.91
	SS4	-0.36	-0.27	0.61	0.61	0.97	0.88
3.5	SS0	-0.40	-0.34	0.50	0.58	0.90	0.92
	SS1	-0.35	-0.25	0.42	0.52	0.77	0.78
	SS2	-0.35	-0.25	0.59	0.58	0.94	0.83
	SS3	-0.33	-0.25	0.40	0.54	0.73	0.79
	SS4	-0.36	-0.30	0.45	0.58	0.81	0.88
10	SS0	-0.40	-0.32	0.45	0.56	0.85	0.88
	SS1	-0.36	-0.28	0.40	0.52	0.76	0.80
	SS3	-0.33	-0.28	0.45	0.50	0.78	0.78
	SS4	-0.37	-0.26	0.40	0.47	0.78	0.72

Com o aumento do tempo de estabilização a E_{OCP} observam-se valores mais nobres de E_{pit} e E_{corr} , os quais traduzem a melhoria de estabilidade das ligas e o conseqüente aumento da resistência à corrosão.

Polarização potencioestática

Os ensaios potencioestáticos com $E_i = E_{\text{OCP}}$ e $E_f = 0.1 \text{ V vs SCE}$ evidenciaram a menor resistência à corrosão das ligas SS1 e SS3 por polarização durante 100 s, após 10 minutos de estabilização a E_{OCP} em solução aq. de Ca(OH)_2 sat. com 10% Cl^- (*vide* Tabela 7.5). Estas ligas revelam susceptibilidade à corrosão por picada, registando-se um aumento progressivo da densidade de corrente. As restantes ligas apresentam um

perfil típico do estado de passivação, com valores de densidade de corrente decrescentes ao longo do tempo.

Tabela 7.5 - Valores de densidade de corrente de amostras, das ligas em estudo, após 100 s de polarização a 0.1 V vs SCE.

	$i_{(100\text{ s})}$				
	$\mu\text{A cm}^{-2}$				
	SS0	SS1	SS2	SS3	SS4
0	5.5	10.5	7.5	9.8	6.5
Sat. NaCl	3.5	5.8×10^{-2}	4.7	1.3×10^{-4}	5.0

Morfologia das picadas formadas por polarização observadas em SEM e AFM

A observação complementar das amostras após polarização electroquímica nas soluções com Cl^- revela a existência de picadas em forma de aglomerados localizados apenas numa área e de inclusões distribuídas uniformemente pela superfície da amostra, que não intervieram directamente no processo de corrosão localizada (*vide* Figura 7.13).

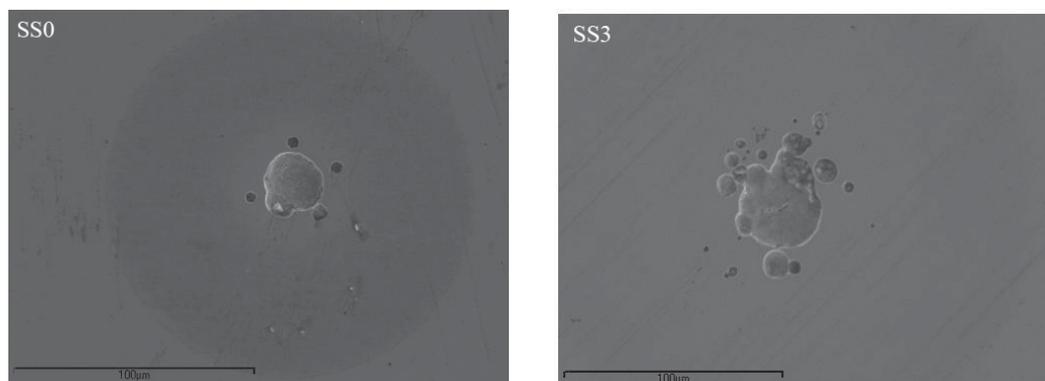


Figura 7.13 – Imagens, de SEM, de amostras das ligas SS0 e SS3 após ensaio de polarização electroquímica em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. com 10% Cl^- ; $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

A formação de picadas aglomeradas circunscritas por um círculo centrado na de maior dimensão é registado por SEM.

Estes resultados são provavelmente consequentes da alteração da película superficial promovida pelos elevados valores de densidade de corrente gerados pelo

processo de corrosão localizada. Esta hipótese pode justificar então a indução da corrosão pela polarização numa área delimitada.

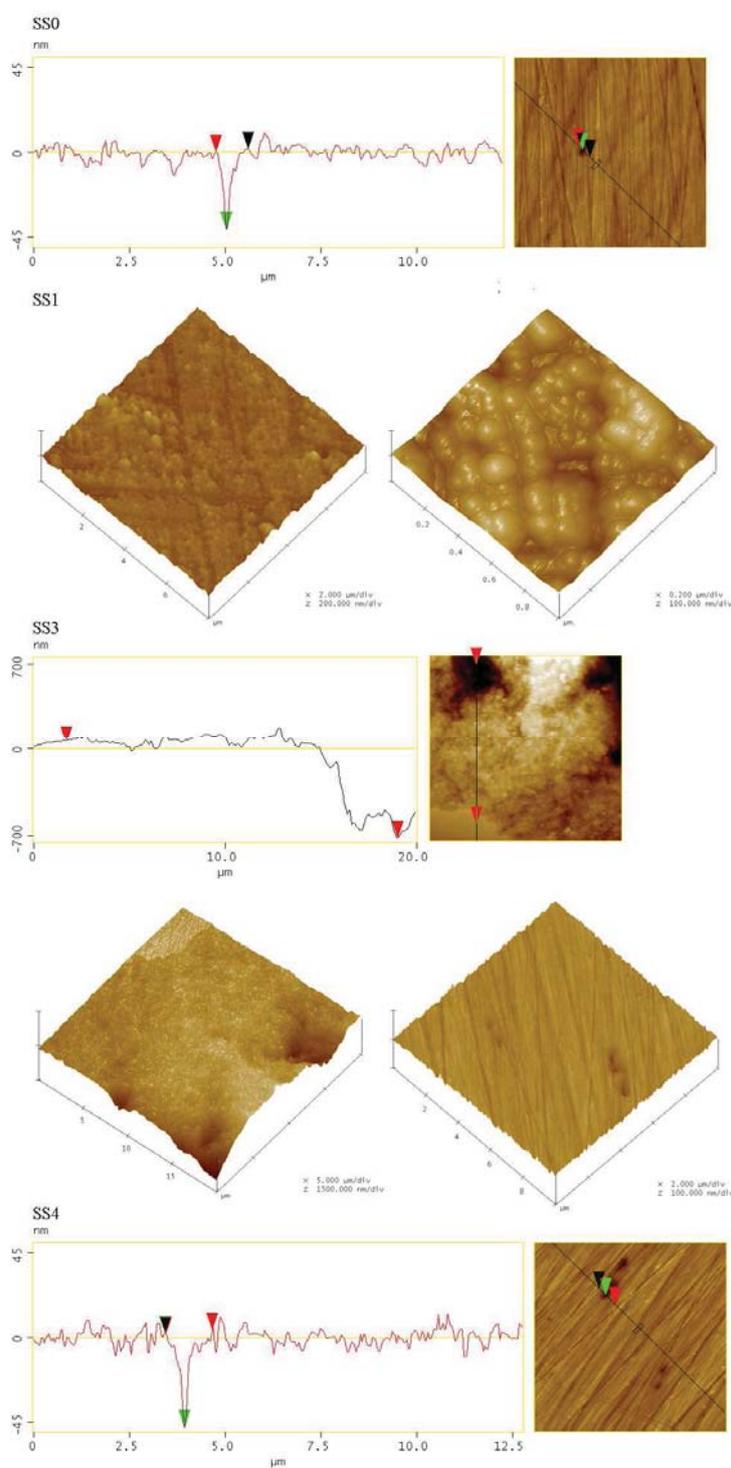


Figura 7.14 – Imagens topográficas, de AFM (3D e 2D), de amostras das ligas SS0, SS1, SS3 e SS4 após ensaio de polarização electroquímica em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. com Cl^- (10% ou saturada com NaCl); $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ (SS0, SS1 e SS4) ou $E_i = E_{\text{OCP}}$ e $E_f = 0.1 \text{ V vs SCE}$ por 100 s (SS3).

A análise topográfica por AFM revela que as picadas induzidas pela polarização potencioestática, durante um curto período de tempo (100 s), podem atingir uma profundidade superior a 0.7 μm (*vide* Figura 7.14).

Em diferentes soluções as inclusões nas ligas encontram-se a cerca de 40 nm abaixo do valor médio do nível superficial considerado como referência. Esta diferença pode corresponder parcialmente à formação não homogénea do filme de passivação na superfície das amostras especialmente sobre as inclusões.

A observação por AFM permite também a detecção duma película sobre as amostras, como ilustrado nas imagens da liga SS1 na Figura 7.14, consequente da formação e/ou adsorção de espécies com os iões cálcio resultante da interacção das ligas com a solução.

7.2.2.2. Influência da soldadura

Na ausência de defeitos superficiais, não são detectadas diferenças apreciáveis entre o comportamento electroquímico das amostras com e sem soldadura (*vide* Tabela 7.6). As amostras resistem à corrosão até potenciais superiores a 0.4 V vs SCE. A liga SS3 constitui uma excepção, em consequência da influência de defeitos superficiais especialmente na proximidade de inclusões eventualmente consequentes da extracção ou dissolução, respectivamente durante o polimento ou polarização (*vide* Figura 7.15 e Figura 7.16).

Tabela 7.6 - Parâmetros de análise dos resultados de polarização potenciodinâmica de amostras com e sem soldadura, das ligas em estudo, em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. com 10% Cl⁻ após 10 minutos de estabilização a E_{OCP} ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$. ‡

	E_{corr}	E_{pit}	ΔE
	V vs SCE		
SS0	-0.45	0.49	0.95
SS0.S	-0.44	0.46	0.89
SS1	-0.41	0.47	0.88
SS1.S	-0.42	0.47	0.89
SS2	-0.42	0.49	0.91
SS2.S	-0.37	0.41	0.78
SS3	-0.39	0.40	0.79
SS3.S	-0.38	0.13	0.51
SS4	-0.43	0.48	0.91
SS4.S	-0.42	0.45	0.87

‡ O símbolo S a seguir à designação da liga identifica as amostras soldadas.

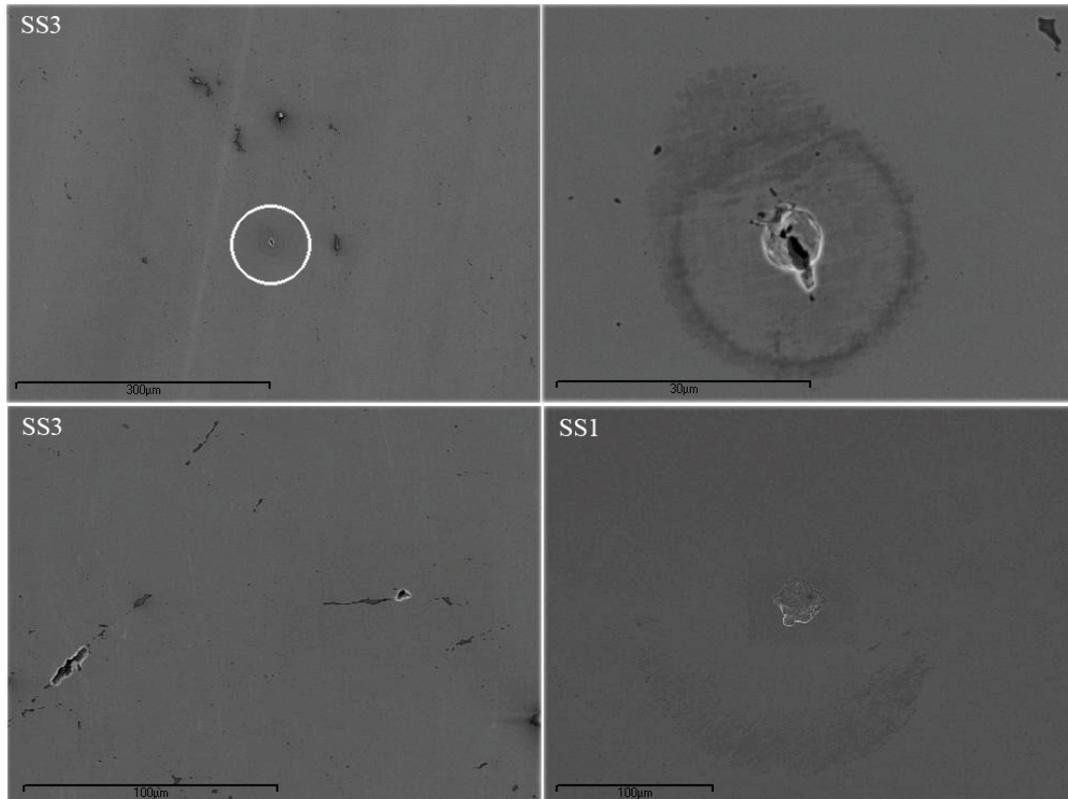


Figura 7.15 – Imagens, de SEM, de amostras soldadas das ligas SS1 e SS3, após ensaio de polarização electroquímica em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. com 10% Cl^- ; $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

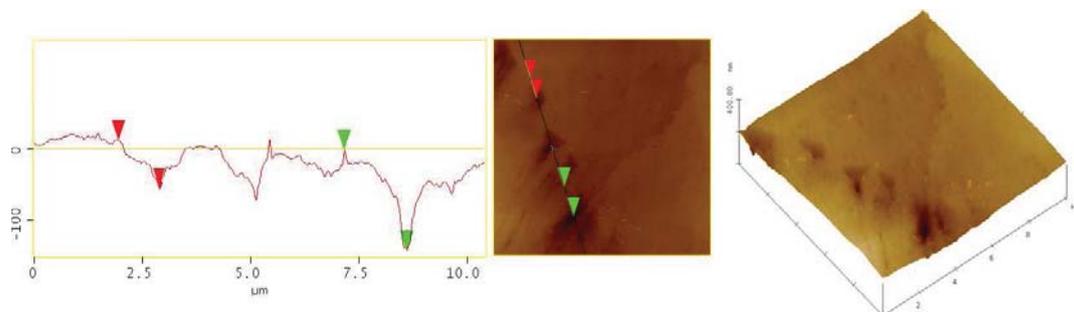


Figura 7.16 - Imagens topográficas, por AFM (3D e 2D), da amostra soldada da liga SS3, após ensaio de polarização electroquímica em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. com 10% Cl^- ; $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

7.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PASSIVAÇÃO

Nesta secção incluem-se os resultados de caracterização dos filmes de passivação formados nas ligas em estudo, através de estabilização a E_{OCP} ou por polarização potenciostática de $E_i = E_{OCP}$ a E_f igual a um potencial anódico na gama de passivação ou de transpassivação, em solução aq. de $Ca(OH)_2$ saturada sem e com Cl^- . Esta tem por base a determinação *in-situ* das propriedades electrónicas dos filmes de passivação, por espectroscopia de impedância electroquímica (EIS), complementada com a análise *ex-situ* da composição química, por espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS).

7.3.1. PROPRIEDADES ELECTRÓNICAS: ANÁLISE DE MOTT-SCHOTTKY

Considerando que a interpretação do comportamento electroquímico do filme de passivação pode ser efectuada com base nas suas propriedades electrónicas, optou-se por utilizar a análise de Mott-Schottky para a determinação das densidades de portadores de carga e potenciais de banda plana[§]. A capacidade do semiconductor, controlada pelo encurvamento das bandas, pode deste modo ser descrita pela variação das regiões espaciais de carga sob condições de depleção. Nesta análise considera-se adicionalmente a contribuição da camada de Helmholtz que de acordo com De Gryse^[76] se traduz para um semiconductor tipo n na seguinte equação.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb,n} - \frac{kT}{e} \right) \quad (7.1)$$

Em que C_{SC} e C_H representam as capacidades da região espacial de carga e da camada de Helmholtz, N_D a densidade de doadores, $E_{fb,n}$ o potencial de banda plana do semiconductor tipo n, ϵ e ϵ_0 a constante dieléctrica do filme e a permitividade do vazio, k a constante de Boltzmann, e a carga elementar e T a temperatura.

Neste caso a abcissa, determinada através da extrapolação da linha recta para valores de capacidade igual a zero, é traduzida pela seguinte equação:

[§] Nestas determinações considera-se a constante dieléctrica do filme igual a 12.

$$E_0 = E_{fb,n} + \frac{kT}{e} - \frac{\epsilon_r \epsilon_0 e N_D}{2 C_H^2} \quad (7.2)$$

Pela representação gráfica do inverso do quadrado da capacidade em função do potencial (C^{-2} vs E), normalmente, obtêm-se duas regiões de comportamento linear às quais se podem associar declives opostos (*vide* Figura 7.17): declive negativo na região catódica, enquanto que para valores de potenciais mais nobres se observa um declive positivo.

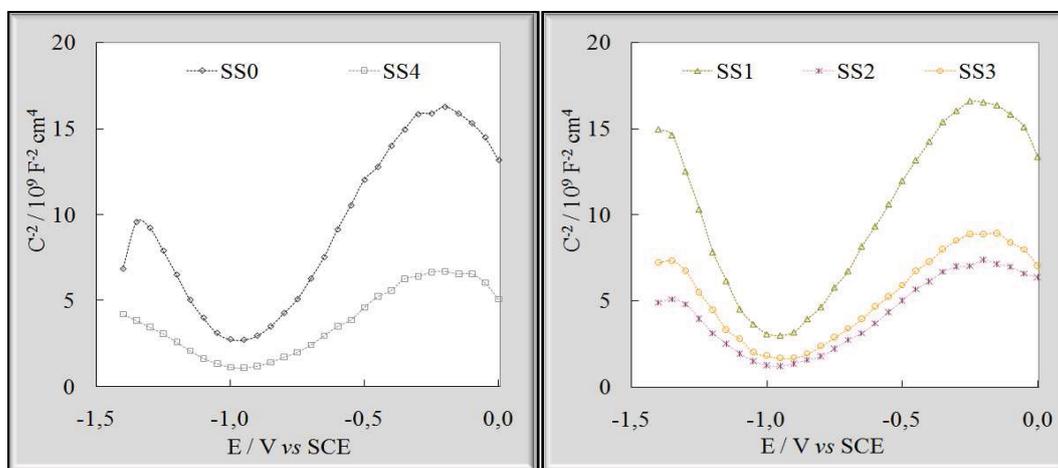


Figura 7.17 - C^{-2} vs E de amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de $Ca(OH)_2$ sat. após estabilização a E_{OCP} durante 24 h; $f=3980$ Hz.

Os resultados indicam a existência de duas regiões espaciais de depleção de carga no filme de passivação, correspondentes a semicondutores extrínsecos, respectivamente tipo p e tipo n. Neste caso as regiões espaciais de carga, desenvolvidas nos filmes de passivação, comportam-se como regiões de acumulação ou de depleção em função do potencial aplicado.

Sob polarização anódica, observa-se o encurvamento das bandas de condução e de valência para cima, respectivamente nas camadas semicondutoras tipo n e p, correspondente ao desenvolvimento de depleção e acumulação nas respectivas regiões espaciais de carga. Para polarização catódica as bandas sofrem um encurvamento para baixo sendo a situação inversa da anteriormente descrita. Consequentemente, o filme de passivação actua como uma barreira de Schottky acima e abaixo do potencial de banda

plana. Ou seja, enquanto as regiões espaciais de acumulação actuam como um condutor metálico, as regiões espaciais de depleção de carga actuam como barreira de Schottky.

7.3.1.1. Dependência da frequência

A representação gráfica do inverso do quadrado da capacidade do semiconductor em função do potencial, E , origina duas regiões às quais se pode associar relações lineares acima e abaixo do potencial de banda plana, que estão de acordo com as equações de Mott-Schottky. Porém, verifica-se uma forte dependência da frequência dos declives destas regiões lineares e portanto das densidades de portadores de carga, tal como se exemplifica para a amostra da liga SS0 na Figura 7.18.

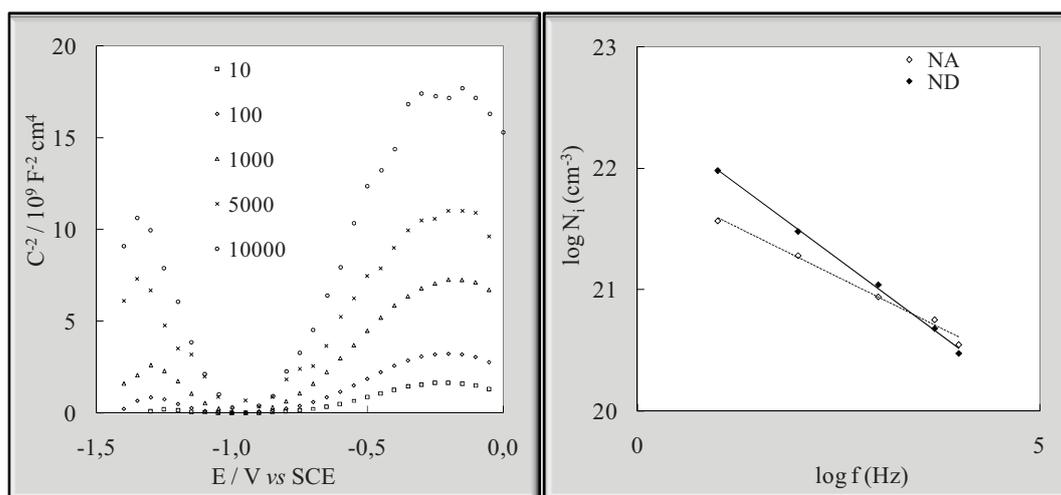


Figura 7.18 – C^{-2} vs E da amostra da liga SS0 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. após estabilização a E_{OCP} durante 24 h, a diferentes frequências. $\log N_i$ vs $\log f$ da respectiva análise.

Verifica-se neste caso que o aumento da frequência implica uma redução das densidades de portadores de carga, através duma relação logarítmica linear, sendo que esta dependência é menos pronunciada com o aumento da frequência.

Apesar da manifesta influência, a amostra da liga SS3 não exhibe uma correlação linear entre os logaritmos da frequência e as densidades de portadores de carga (*vide* Figura 7.19).

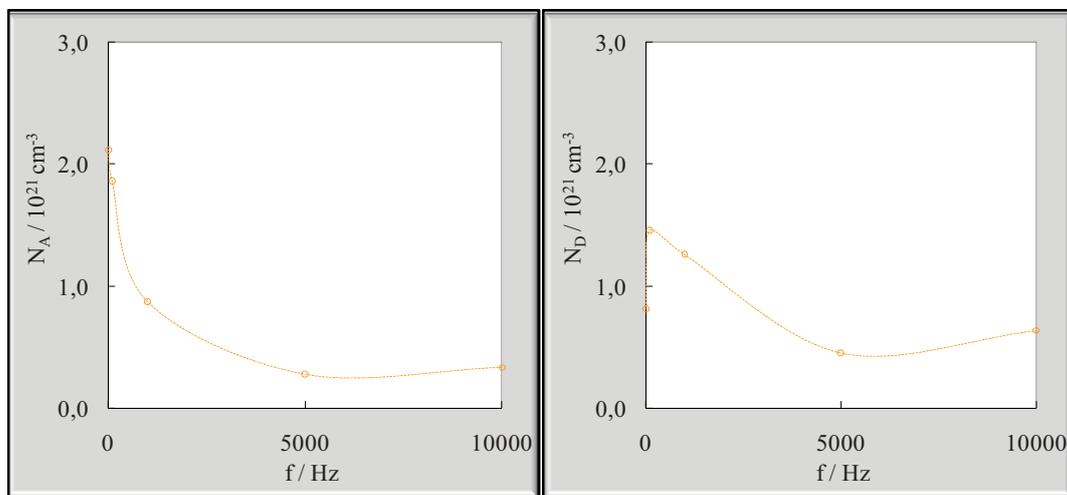


Figura 7.19 – N_i vs f da amostra da liga SS3 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat., após estabilização a E_{OCP} durante 24 h.

Contudo em ambos os casos analisados observa-se uma evolução similar na razão entre a densidade de aceitadores e a densidade de portadores de carga, N_A/N_T , sendo $N_T = N_A + N_D$. A diminuição da frequência provoca um aumento relativo da densidade de aceitadores, sendo menos acentuada para a liga SS0 (*vide* Figura 7.20). A análise destes resultados mostra que os filmes de passivação formados na liga SS0 detêm em geral uma razão relativa de densidades de doadores superior à da liga SS3. A convergência registrada para valores de inferior frequência pode ser consequente de alterações, promovidas pela polarização, de processos que envolvem elevadas constantes de tempo.

Apesar da pronunciada dependência das densidades de portadores de carga, a extrapolação dos pontos experimentais para determinação dos potenciais de banda plana, E_{fb} , converge para valores similares. Contudo, regista-se em ambos os casos um ligeiro aumento do valor determinado para o semiconductor tipo n, $E_{\text{fb,n}}$, com a diminuição da frequência: -0.88 a -0.81 V vs SCE para SS0; -0.87 a -0.83 V vs SCE para SS3. Pelo contrário, o valor determinado para o semiconductor tipo p, $E_{\text{fb,p}}$, diminui ligeiramente nos dois casos (-1.02 a -1.07 V vs SCE). A convergência para um ponto comum confirma a validade da análise de Mott-Schottky na determinação do potencial de banda plana.

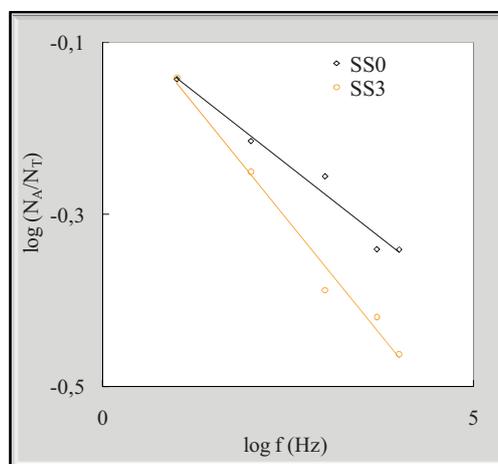


Figura 7.20 – $\log N_A/N_T$ vs $\log f$ de amostras das ligas SS0 e SS3 em solução aq. de Ca(OH)_2 sat., após estabilização a E_{OCP} durante 24 h.

Deve-se referir que apesar destas verificações serem restritas e dependentes das amostras e parâmetros utilizados na análise, geralmente observa-se o decréscimo das densidades de portadores de carga com o aumento da frequência. Na Figura 7.21 ilustra-se uma dependência similar observada na avaliação das ligas SS1 e SS0, numa gama de potencial mais extensa (0.6 a -1.4 V vs SCE), respectivamente após formação do filme a E_{OCP} e por polarização a 0.6 V vs SCE durante uma hora.

A capacidade varia com o logaritmo da frequência numa forma mais pronunciada para valores inferiores a 10^3 Hz, enquanto para valores superiores a alteração é geralmente pouco significativa numa determinada gama de frequências dependendo da liga e das condições de formação dos filmes. Considerando também a detecção invariável das duas regiões de Mott-Schottky, o método parece viável apesar de ser questionável a baixas frequências.

Estes resultados justificam a escolha de frequência de 3980 Hz, que resulta dum compromisso de alteração mínima dos sistemas em estudo e da diminuição dos erros associados às respectivas determinações.

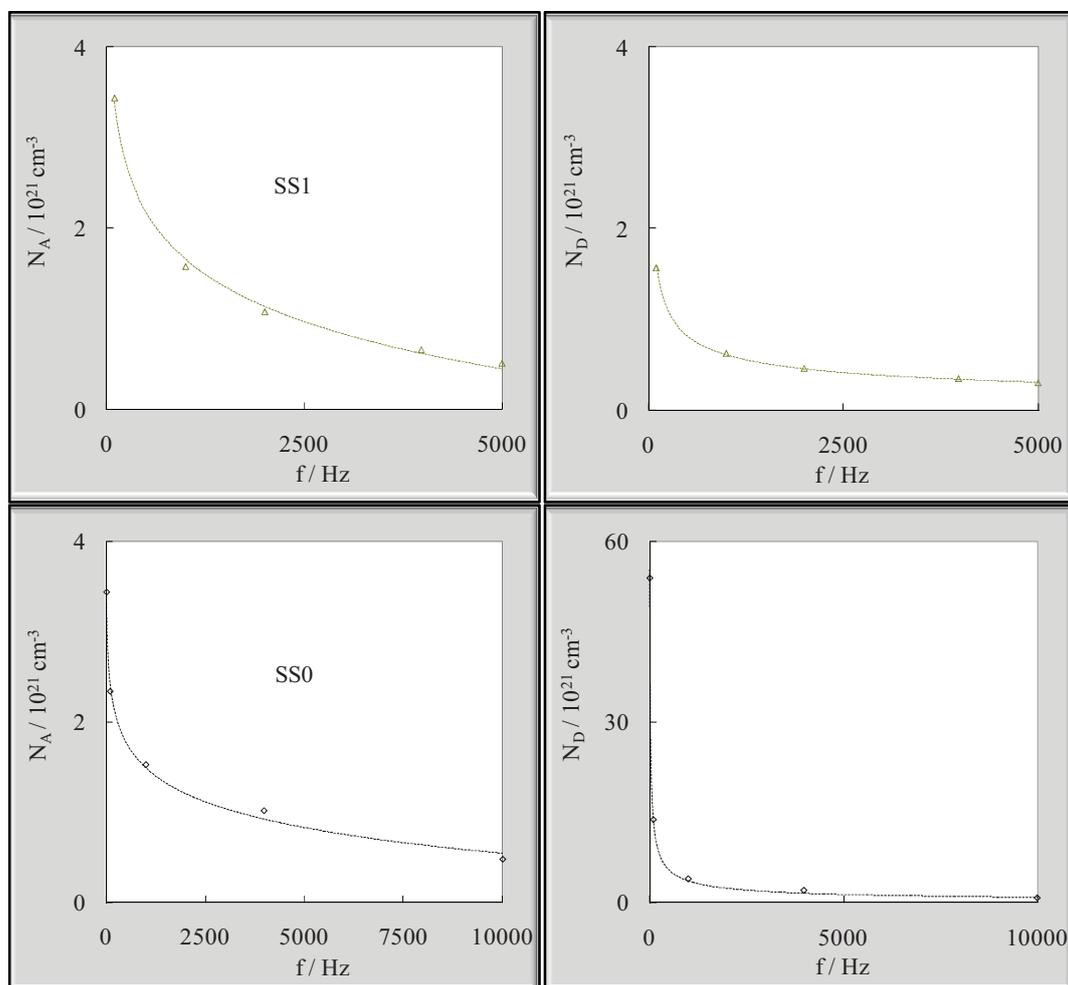


Figura 7.21 - N_i vs f de amostras das ligas SS0 e SS1 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat., respectivamente, após polarização a 0.6 V vs SCE e estabilização a E_{OCP} durante 1 h.

7.3.1.2. Influência da polarização

Os resultados da capacidade obtidos nos filmes formados a diferentes potenciais anódicos na zona de passivação e de transpassivação, revelam que a polarização em certos casos promove um comportamento diferenciado das ligas de elevado teor em manganês (*vide* Figura 7.22 e Figura 7.23).

Nas ligas de Fe-Cr-Ni, entre o potencial de polarização e cerca de -0.2 V vs SCE regista-se um ligeiro decréscimo da capacidade. Para valores mais catódicos a

capacidade inicialmente cresce em consequência da redução da espessura da região de carga espacial, atingindo um ponto máximo, entre -0.9 a -1.0 V vs SCE, no qual a sua resposta é condicionada pela camada de Helmholtz exibindo valores variáveis numa gama de 20 a 60 $\mu\text{F cm}^{-2}$ dependendo das ligas e condições de formação dos filmes. A potenciais inferiores a -1.0 V vs SCE a capacidade decresce com o aumento da espessura da região de carga espacial. Um comportamento similar é detectado nos filmes formados nas ligas de elevado teor em manganês, contudo para potenciais de formação de filme superiores a 0.2 V vs SCE é evidente um ligeiro aumento na gama de -0.2 a 0 V vs SCE (*vide* Figura 7.22). Especialmente na liga SS3, este efeito é detectado para o potencial de formação de filme desde 0 V vs SCE.

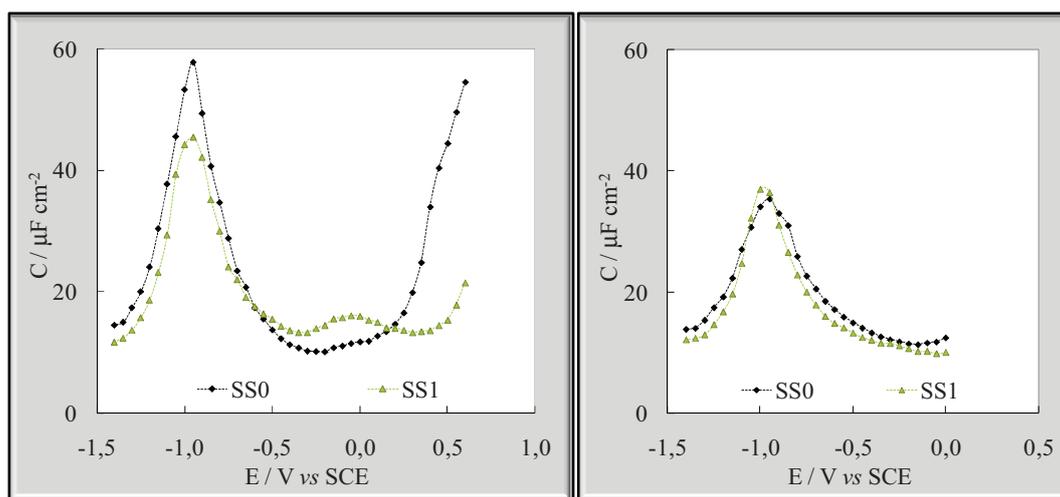


Figura 7.22 – C vs E de amostras das ligas SS0 e SS1 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat., após polarização a 0.6 e 0 V vs SCE durante 1 h.

Nestes casos a representação de Mott-Schottky, permite a detecção duma quebra na zona linear com comportamento de semiconductor tipo p (*vide* Figura 7.23). De acordo com a teoria de Myamlin e Pleskov, o potencial ao qual esta ocorre é interpretado como o potencial crítico para a ionização do nível profundo na região de carga espacial. Assim, a densidade de portadores de carga pode ser determinada pelos declives, S_1 e S_2 , através das seguintes equações:

$$S_1 = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_{D1}} \text{ para } E < E_{crit} \quad (7.3)$$

$$S_2 = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e (N_{D1} + N_{D2})} \text{ para } E > E_{crit} \quad (7.4)$$

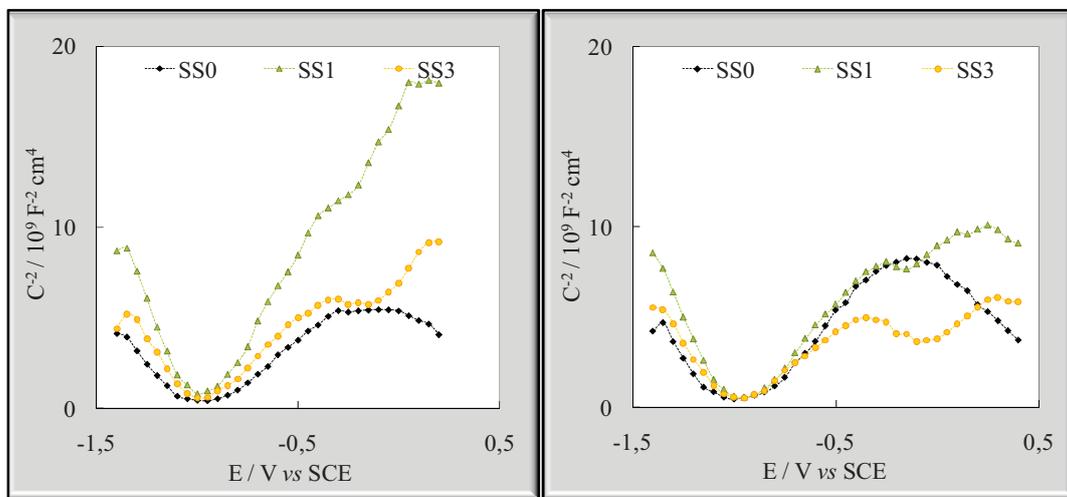


Figura 7.23 - C^{-2} vs E de amostras das ligas SS0, SS1 e SS3 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat., após polarização a 0.2 e 0.4 V vs SCE durante 1 h.

Deste modo, considerando a existência de dois estados energéticos localizados no hiato de energia, a baixos valores de potencial o declive é determinado pela densidade dos estados doadores associados a um dos níveis de energia, enquanto que a valores mais elevados reflecte a contribuição de ambos os níveis de energia.

Na Tabela 7.7 indicam-se as densidades de portadores de carga e os valores de potencial de banda plana determinados para os filmes formados sob condições de polarização potencioestática nas gamas de passivação e transpassivação.

Através da análise destes resultados verifica-se que as densidades de aceitadores são mais elevadas para as ligas Fe-Cr-Ni, verificando-se uma aproximação progressiva dos respectivos valores da liga SS2 com o aumento do potencial de formação do filme.

Considerando apenas uma das contribuições relativa às densidades de doadores (N_{D1}), a razão N_A/N_T é inferior para as ligas de elevado teor em manganês SS1 e SS3. A

ionização do nível mais profundo é evidenciada de forma progressiva com o aumento do potencial, diferenciadamente em cada uma das ligas de elevado teor em manganês.

Tabela 7.7 – Valores de N_i e $U_{fb,i}$ dos filmes formados nas amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de Ca(OH)_2 sat. por polarização a 0, 0.2 e 0.4 V vs SCE durante 1 h.

	N_A			N_{D1}			N_{D2}			$E_{fb,p}$			$E_{fb,n}$		
	10^{21} cm^{-3}									V vs SCE					
	0	0.2	0.4	0	0.2	0.4	0	0.2	0.4	0	0.2	0.4	0	0.2	0.4
SS0	0.8	0.9	0.7	1.0	1.1	0.9	-	-	-	-1.04	-1.07	-1.09	-0.87	-0.88	-0.86
SS1	0.6	0.5	0.4	1.0	0.9	0.8	-	0.6	0.8	-1.04	-1.04	-1.04	-0.93	-0.92	-0.91
SS2	0.6	0.7	0.8	0.9	0.9	1.2	-	1.0	2.2	-1.00	-0.99	-1.03	-0.86	-0.88	-0.92
SS3	0.6	0.6	0.7	1.0	1.2	1.4	1.2	1.0	1.3	-1.04	-1.03	-1.04	-0.93	-0.93	-0.96
SS4	1.0	0.9	1.0	0.7	0.8	0.7	-	-	-	-1.00	-0.99	-1.05	-0.84	-0.86	-0.85

Estados localizados no hiato de energia, que não estão ionizados em condições de banda plana, são ionizados em função do aumento da queda de potencial na região de carga espacial, originando um acréscimo da capacidade próximo do respectivo potencial de ionização. Porém, nem sempre a formação do filme a valores de potencial superiores permite a sua detecção tal como se verifica nas ligas SS1 e SS2 por polarização a 0 V vs SCE (*vide* Tabela 7.7).

Os valores de potencial de banda plana relativos ao comportamento de semiconductor tipo n, $E_{fb,n}$, sofrem uma ligeira alteração, registando-se valores mais anódicos para as ligas SS1 e SS3 e, pontualmente, em SS2 no potencial de 0.4 V vs SCE (*vide* Tabela 7.7).

Através de formação do filme a 0.6 V vs SCE, regista-se um aumento significativo da razão N_A/N_T para as ligas SS0 e SS2, enquanto nas restantes de elevado teor em manganês a contribuição das espécies doadoras do nível mais profundo aumenta (*vide* Tabela 7.8).

Tabela 7.8 – Valores de N_i e $U_{fb,i}$ dos filmes formados nas amostras das ligas SS0, SS1, SS2 e SS3 em solução aq. de Ca(OH)_2 sat. por polarização a 0.6 V vs SCE durante 1 h.

	N_A	N_{D1}	N_{D2}	$E_{fb,p}$	$E_{fb,n}$
	10^{21} cm^{-3}			V vs SCE	
SS0	0.8	0.6	-	-1.06	-0.79
SS1	0.5	1.1	2.7	-1.05	-0.89
SS2	2.7	0.8	2.3	-0.91	-0.89
SS3	0.6	0.9	2.6	-1.05	-0.91

O valor de $E_{fb,n}$ da liga SS0 é também neste caso mais anódico, o que se afigura de acordo com a diminuição relativa da densidade de doadores, sendo expectável a diminuição do nível de Fermi, que por sua vez justifica a alteração de $E_{fb,n}$. Na liga SS2, apesar da contribuição dos dois níveis de doadores verifica-se um aumento significativo da densidade de aceitadores e o aumento do potencial de banda plana do semiconductor tipo p, $E_{fb,p}$.

Estes resultados comprovam a alteração diferenciada dos filmes de passivação nas ligas em estudo induzida pela polarização. As de elevado teor em manganês exibem um comportamento distinto das de Fe-Cr-Ni no que se refere à ionização de espécies num nível mais profundo. Em particular, a liga SS2 apresenta uma razão relativa de N_A/N_T semelhante às exibidas pelas ligas Fe-Cr-Ni para potenciais na gama de passivação inferiores a 0 V vs SCE e para valores na gama de transpassivação elevados. Neste caso regista-se um crescimento significativo da densidade de aceitadores, que justifica o aumento relativo desta razão e o comportamento diferenciado desta liga em relação às restantes de Fe-Cr-Mn.

O estudo de duas das ligas por EIS (SS0 e SS1), por polarização em corrente alterna a diferentes valores de potencial, permite comprovar o distinto comportamento das ligas de elevado teor em manganês promovido pela polarização (*vide* Figura 7.24).

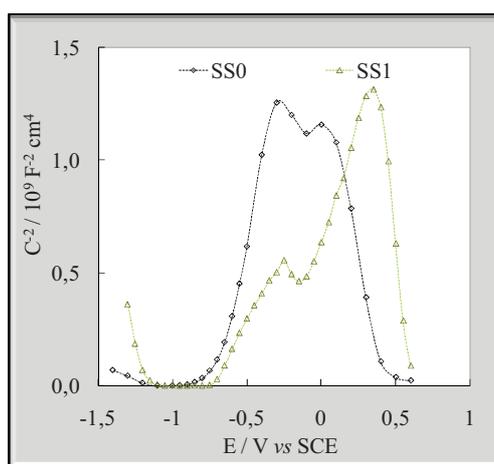


Figura 7.24 - C^2 vs E de amostras das ligas SS0 e SS1 em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat., respectivamente, após polarização a 0,6 V vs SCE e estabilização a E_{OCP} durante 1 h.

Neste caso foi utilizado o ajuste dos espectros de impedância ao circuito equivalente de Randles modificado com a introdução de um elemento de fase constante. O coeficiente α foi sempre superior a 0.8 aproximando-se de 1 na gama de passivação, sendo o afastamento ao comportamento de um condensador ideal mínimo.

Verifica-se adicionalmente que para valores superiores a 0 e 0.35 V vs SCE se regista uma alteração do comportamento de semiconductor tipo n para tipo p, respectivamente para as ligas SS0 e SS1.

7.3.1.3. Influência do tempo de estabilização a E_{OCP} e dos iões cloreto

No estudo dos filmes formados por estabilização ao potencial em circuito aberto, E_{OCP} , reduziu-se a gama de potencial da aplicação do sinal de corrente alterna, porque os resultados revelaram ser afectados pela extensão da polarização numa forma especialmente evidente nas ligas de elevado teor em manganês com a detecção de dois níveis de doadores.

Nos gráficos de Mott-Schottky característicos do filme formado em condições de potencial em circuito aberto são apenas detectadas duas regiões lineares numa gama de potencial de 0 a -1.4 V vs SCE, correspondentes a comportamento de semiconductor tipos p e n.

O efeito da adição de iões cloreto nas propriedades dos filmes de passivação é deste modo investigado em função do tempo de estabilização em solução. A análise dos resultados revela que a evolução inicial das densidades de portadores de carga depende da solução e, portanto, da concentração de iões cloreto (*vide* Tabela 7.9).

Com poucas excepções, de 1 para 24 horas as densidades de portadores de carga decrescem em solução aq. de Ca(OH)_2 sat. sem e com 10% Cl^- , enquanto aumentam na solução com 3.5% Cl^- (*vide* Tabela 7.9).

Os potenciais de banda plana revelam uma tendência similar, com o aumento no sentido anódico e diminuição no catódico, respectivamente para os semicondutores tipo n e p (*vide* Tabela 7.9). $E_{fb,n}$ da região de carga espacial no filme formado na liga de Fe-Cr-Ni-Mo, SS4, em solução aq. de Ca(OH)_2 saturada constitui a única excepção.

Considerando os resultados referentes aos filmes formados durante 24 horas de estabilização, verifica-se que as densidades de portadores de carga das ligas Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn são mais elevadas, respectivamente, nas soluções com 3.5 e 10% Cl^- . Com

excepção da liga SS4, todas as outras exibem valores inferiores em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada. O potencial de banda plana do semiconductor tipo n, $E_{fb,n}$, aumenta no sentido anódico com o aumento da concentração de íons cloreto.

Tabela 7.9 – Valores de N_i e $U_{fb,i}$ nos filmes formados nas amostras (P_{fr}), das ligas em estudo, em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. sem e com Cl (3.5 e 10%) por estabilização a E_{OCP} durante 1 e 24 h.

		N_A		N_D		$E_{fb,p}$		$E_{fb,n}$	
		10^{21} cm^{-3}				V vs SCE			
		1	24	1	24	1	24	1	24
SS0	0	0.8	0.5	0.9	0.5	-0.93	-1.03	-0.94	-0.88
	3.5	0.5	1.2	0.5	1.5	-0.95	-0.99	-0.89	-0.84
	10	1.0	0.6	1.3	1.0	-0.92	-1.03	-0.89	-0.83
SS1	0	0.4	0.3	0.6	0.6	-0.93	-1.04	-1.01	-0.89
	3.5	0.4	0.4	0.7	0.9	-0.98	-1.04	-0.93	-0.86
	10	0.6	0.7	1.4	1.6	-0.99	-1.04	-0.93	-0.85
SS2	0	1.1	0.8	1.1	1.0	-1.01	-1.03	-0.88	-0.86
	3.5	1.6	1.1	2.4	2.0	-0.99	-1.02	-0.86	-0.85
SS3	0	0.7	0.5	1.1	0.8	-0.95	-1.04	-0.98	-0.87
	3.5	0.4	0.5	0.7	1.1	-0.93	-1.04	-0.95	-0.85
	10	0.7	0.6	1.3	1.2	-0.95	-1.02	-0.93	-0.84
SS4	0	1.5	1.1	0.9	1.1	-0.79	-0.91	-0.95	-0.97
	3.5	1.1	1.3	1.0	1.3	-0.91	-0.92	-0.90	-0.89
	10	1.6	0.8	1.6	0.9	-0.87	-1.00	-0.91	-0.84

Com a comparação das propriedades dos filmes formados nas diferentes soluções, observa-se que as densidades de aceitadores das ligas Fe-Cr-Ni são superiores às das Fe-Cr-Mn. A razão relativa destas, em relação à soma das densidades de portadores de carga no filme, é superior para as ligas de Fe-Cr-Ni, sendo a liga SS2 de entre as de Fe-Cr-Mn estudadas a que exhibe uma razão superior. Adicionalmente, esta razão diminui com o aumento da concentração de íons cloreto em solução (*vide* Figura 7.25).

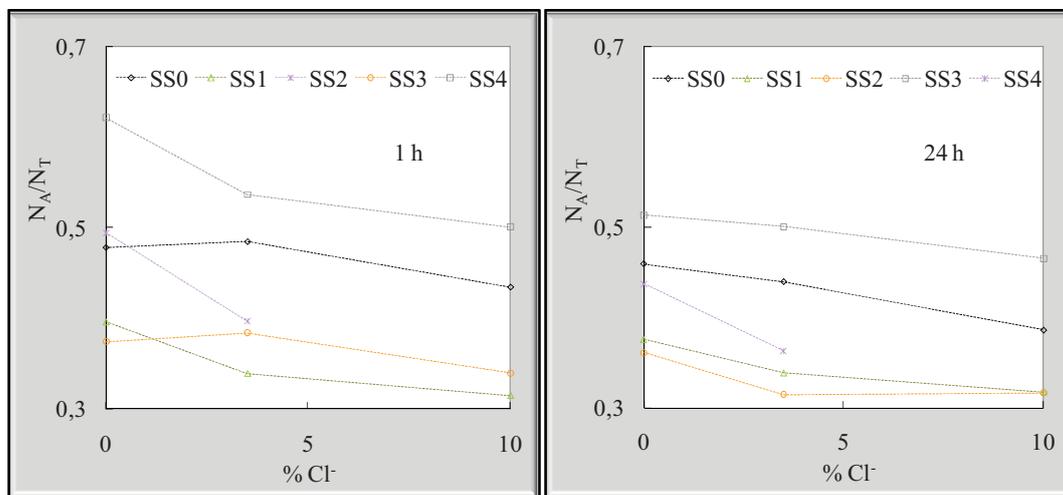


Figura 7.25 - N_A/N_T vs % Cl⁻ dos filmes formados nas amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de Ca(OH)₂ sat. sem e com Cl⁻, por estabilização a E_{OCP} durante 1 e 24 h.

7.3.1.4. Influência do estado superficial do aço

Os filmes formados, em condições de estabilização similares, em amostras com diferentes estados de acabamento superficial (P_{hr} e P_{lr}) mostram comportamentos análogos. Após 168 h de exposição, referem-se os valores de densidades de portadores de carga mais elevados na solução com 3,5% de Cl⁻, as superiores densidades de aceitadores das ligas Fe-Cr-Ni e o aumento de $E_{fb,n}$ com a concentração de Cl⁻ (*vide* Tabela 7.10). Neste caso, especialmente nas soluções com íons cloreto, as densidades de doadores são superiores nos filmes formados nas ligas Fe-Cr-Mn.

As consequências da preparação da superfície são evidentes, sendo as densidades de aceitadores superiores nas amostras de maior rugosidade (*vide* Tabela 7.9 e Tabela 7.10). As densidades de doadores também são geralmente superiores, porém com algumas exceções.

Salvo poucas exceções, nas amostras de maior rugosidade (P_{hr}) as densidades de doadores são menores do que as densidades de aceitadores numa forma mais pronunciada no início da exposição (*vide* Tabela 7.10). A exposição mais prolongada diminui a razão N_A/N_D , especialmente nas ligas Fe-Cr-Mn, sendo para estes filmes a

razão inferior a 1. Das restantes ligas, a SS4 é a que exhibe uma maior constância. No substrato menos rugoso (*vide* Tabela 7.9) verifica-se uma evolução similar porém com um empobrecimento relativo das espécies aceitadoras, sendo traduzido por inferiores razões N_A/N_D . Estes resultados podem estar relacionados com diferentes espessuras das regiões de carga espaciais.

Tabela 7.10 – Valores de N_i e $U_{fb,i}$ dos filmes formados nas amostras (P_{hr}), das ligas em estudo, em solução aq. de $Ca(OH)_2$ sat. sem e com Cl^- (3.5 e 10%), por estabilização a E_{OCP} durante 1 e 24 h.

		N_A		N_D		$E_{fb,p}$		$E_{fb,n}$	
		10^{21} cm^{-3}				V vs SCE			
			1	168	1	168	1	168	1
SS0	0	2.1	1.2	0.8	0.8	-0.99	-1.02	-0.88	-0.87
	3.5	1.6	1.5	0.8	1.1	-0.96	-1.01	-0.85	-0.85
	10	1.8	1.5	0.9	1.0	-0.94	-0.97	-0.81	-0.81
SS1	0	1.4	0.7	0.9	0.9	-1.00	-1.04	-0.89	-0.86
	3.5	0.9	0.8	1.1	1.3	-1.01	-1.05	-0.87	-0.86
	10	1.4	0.7	1.0	0.9	-0.97	-1.01	-0.83	-0.82
SS2	3.5	-	0.7	-	1.2	-	-1.04	-	-0.86
SS3	0	1.2	0.8	0.8	0.8	-0.98	-1.01	-0.87	-0.85
	3.5	0.8	0.8	0.8	1.4	-0.98	-1.04	-0.86	-0.85
	10	0.7	0.7	0.7	0.8	-0.98	-0.99	-0.83	-0.81
SS4	0	1.9	1.6	0.9	0.9	-0.97	-1.00	-0.86	-0.85
	3.5	1.6	2.2	0.8	1.0	-0.95	-0.99	-0.84	-0.84
	10	1.3	1.5	0.7	0.8	-0.92	-0.96	-0.81	-0.81

Os potenciais de banda plana dos semicondutores tipo p e n são, respectivamente, mais catódicos e mais anódicos nos substratos mais rugosos, em conformidade com os valores das densidades de portadores de carga.

7.3.2. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA FOTOELÉTRÓNICA DE RAIOS X

A caracterização química por XPS dos filmes de passivação foi efectuada sob condições específicas, predeterminadas pela análise dos resultados de caracterização efectuada por EIS e limitada a três das ligas em estudo (SS0, SS2 e SS4).

Na Figura 7.26 mostram-se a título exemplificativo os espectros de XPS de análise superficial da amostra da liga SS2 depois de formação do filme de passivação a E_{OCP} em solução aq. de $Ca(OH)_2$ saturada, durante 24 horas.

Os resultados da análise dos espectros de XPS revelam que os principais constituintes dos filmes formados nas ligas SS0, SS2 e SS4, em condições de E_{OCP} durante 24 horas em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada, são: OH^- , O^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} (vidé Tabela 7.11).

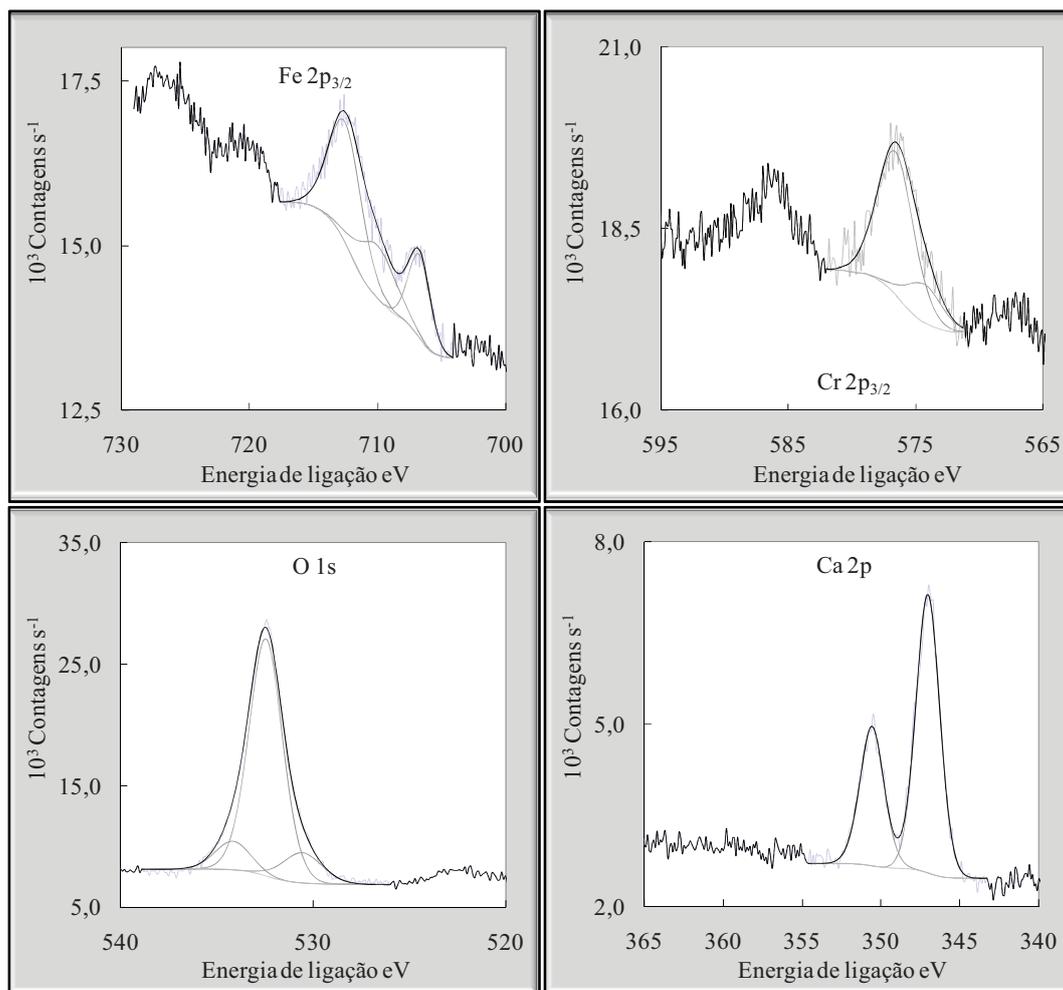


Figura 7.26 – Espectros XPS de análise da superfície da amostra (P_{1r}) da liga SS2, após estabilização a E_{OCP} em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. durante 24 horas.

A desconvolução e ajuste dos resultados foi efectuada aos sinais O 1s (O^{2-} , OH^- e OH_2), Fe 2p_{3/2} (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}), Cr 2p_{3/2} (Cr^0 e Cr^{3+}) e Ca 2p_{3/2} (Ca^{2+}) (vidé Tabela 7.11).

Os filmes são genericamente compostos por óxidos e hidróxidos de ferro e de crómio, denotando-se alguns picos característicos de FeO e Fe₂O₃ ou Fe₃O₄, Cr₂O₃, e Cr(OH)₃. Os elevados valores de energia de ligação da espécie Fe³⁺ pode indiciar a presença de oxi-hidróxidos de Fe(III). O níquel, o molibdénio e o manganês não são detectados no filme formado nas ligas SS0, SS2 e SS4 nas condições em estudo.

Refere-se ainda a existência de espécies com Ca²⁺ no filme de passivação formado em solução aq. de Ca(OH)₂ sat., eventualmente CaO e/ou CaCO₃, suportando a hipótese de interacção das espécies em solução com o filme.

As ligas apresentam um comportamento similar, denotando-se apenas que SS2 apresenta uma relação Cr/Fe inferior às restantes.

Tabela 7.11 – Picos e percentagens atómicas elementares dos constituintes detectados na análise superficial de amostras, das ligas em estudo, em solução aq. de Ca(OH)₂ sat. após estabilização a E_{OCP} durante 24 horas.

	Energia - pico eV			% At.		
	SS0	SS2	SS4	SS0	SS2	SS4
OH ⁻	531.6	532.5	532.7	64.01	63.46	68.09
O ²⁻	529.5	530.6	530.4	10.51	9.59	9.77
OH ₂	533.7	534.2	534.7	4.51	8.07	4.09
Fe ⁰	706.8	706.7	706.7	2.44	1.22	1.55
Fe ²⁺	709.7	709.9	709.9	1.60	1.30	1.45
Fe ³⁺	712.4	712.5	712.4	3.09	2.65	2.54
Cr ⁰	574.1	574.3	573.7	1.24	0.79	0.57
Cr ³⁺	576.3	576.6	576.4	4.56	3.06	3.65
Ca ²⁺	347.2	347.0	347.3	8.04	9.87	8.28

7.4. DISCUSSÃO

O estudo voltamétrico revela que a oxidação do crómio, para potenciais na região de transpassivação, provoca um aumento relativo das correntes na região dos processos de oxidação e redução do ferro sugerindo uma maior instabilidade. Estes resultados afiguram-se de acordo com os desenvolvimentos sobre os filmes formados no aço inoxidável em solução alcalina, que indicam a diminuição do nível de crómio e aumento do ferro nos filmes de passivação formados a potenciais mais anódicos que 0 V *vs* SCE [132]. Este aumento relativo é minimizado ao se assegurar a polarização apenas até valores de potencial inferiores à região de transpassivação, tal como evidenciado pelos resultados voltamétricos cujos ciclos foram limitados às regiões de passivação. Estes reforçam as indicações de que a resistência à corrosão das ligas de aço inoxidável em meio fortemente alcalino é condicionada pelas condições de polarização [40],[41],[51]. Este facto é de particular relevância no presente estudo, pois verificou-se ainda que a polarização condiciona de forma distinta as ligas em análise, promovendo uma evidente distinção de comportamento entre as de elevado teor em manganês (SS1, SS2 e SS3) e as de Fe-Cr-Ni (SS0 e SS4).

O tempo de envelhecimento do filme de passivação sob condições de potencial em circuito aberto em solução revelou também afectar significativamente o comportamento electroquímico das ligas. A superior estabilidade é traduzida pelos valores mais baixos de densidade de corrente obtidos, especialmente durante os primeiros ciclos voltamétricos. Regista-se também uma activação das reacções de libertação de oxigénio e de hidrogénio e dos processos de oxidação-redução atribuídos ao níquel, sendo os últimos detectados nas ligas Fe-Cr-Ni. Abreu *et al.* [43],[44],[46] verificaram também que o níquel afecta a cinética dos processos de libertação do oxigénio e do hidrogénio. No presente estudo verifica-se ainda que, sendo as reacções de libertação de oxigénio e de hidrogénio igualmente afectadas nas ligas de elevado teor em manganês, o envelhecimento do filme e respectivas modificações serão também os principais condicionantes da cinética destas reacções.

O níquel [46] e o molibdénio [45] são indicados como determinantes nas reacções de oxidação do crómio e do ferro. A influência do molibdénio na reacção de oxidação do

crômio é especialmente demonstrada pelos resultados de voltametria das ligas SS2 e SS4, cujas densidades de corrente na gama de transpassivação são inferiores às das restantes ligas no 10^o ciclo. Assim, este elemento pode promover a dissolução do crômio através da formação de molibdatos solúveis, podendo justificar o efeito da polarização, tal como referido por Abreu *et al.* [43]. Em particular a liga SS4, assim como SS0, exibe também valores de densidade de corrente inferiores na região de oxidação e redução do ferro, podendo este comportamento ser devido à presença do níquel. A diferença entre estas ligas pode ser devida à quantidade elementar do níquel na liga que é superior em SS4. Outros autores referem a existência dum efeito proporcional à composição da liga [46].

Verifica-se que, após o envelhecimento dos filmes de passivação, as reacções de oxidação e redução do níquel são favorecidas em SS0 e SS4, e os potenciais de pico de oxidação e redução do ferro são desviados para valores mais catódicos e anódicos em todas as ligas. A diminuição das densidades de corrente de pico de oxidação e redução do ferro nas ligas SS0 e SS3 traduzem uma estabilidade superior, porém o aumento registado em SS2 e SS4 pode ser consequência do sinergismo entre o molibdénio e o crômio durante o período de estabilização.

A melhoria da estabilidade do filme de passivação promovida pelo envelhecimento em condições de circuito aberto é demonstrada, adicionalmente, pelos resultados de EIS e de análise de Mott-Schottky, e pela evolução do potencial de corrosão.

Apesar do crescimento do filme ser específico e dependente das ligas e condições de formação avaliadas, a superior estabilidade é traduzida por um aumento da resistência de polarização, R_p , e da uniformidade da interface metal|filme, α_{dl} , e diminuição de Q_{dl} ao longo do tempo em todas as ligas, mesmo em presença de Cl⁻.

O aumento da resistência à corrosão por picada é traduzido por um aumento de E_{pit} , sendo este parcialmente consequente da diminuição da influência da polarização nas características do filme de passivação dada a sua superior estabilidade.

Os resultados de análise de Mott-Schottky traduzem o aumento de estabilidade dos filmes de passivação com o envelhecimento em condições de circuito aberto, especialmente através da variação dos potenciais de banda plana da camada semicondutora tipo n, $E_{fb,n}$, no sentido de potenciais mais anódicos e da diminuição das densidades de portadores de carga, especialmente nas soluções aquosas de Ca(OH)₂ saturada e com 10% Cl⁻.

Numa fase inicial dos estudos desenvolvidos na presente dissertação, identificaram-se como especialmente determinantes o tempo de estabilização e a polarização. O crescimento de filmes através da polarização ocorreu de forma diferenciada nas diferentes ligas em estudo, parecendo prejudicar o comportamento das ligas de elevado teor em manganês SS1 e SS3, em relação às de Fe-Cr-Ni, e da liga SS0 (8.50% Ni, 0.43% Mo) quando comparada com SS4 (12.85 % Ni, 2.70% Mo).

De acordo com a pesquisa bibliográfica, as características dos filmes de passivação no aço inoxidável são fortemente condicionadas pelas respectivas condições de formação. Veleva *et al.* ^{[40],[41]} indicam que as diferenças nas composições dos filmes de passivação, formados em soluções alcalinas, estão relacionadas com o comportamento electroquímico das ligas de aço inoxidável, cuja análise sugere a maior estabilidade dos filmes formados sob condições de estabilização em circuito aberto, relativamente aos filmes formados através de polarização. Addari *et al.* ^[51] reforçam estas verificações, concluindo que o envelhecimento dos filmes de passivação se traduz em alterações que justificam a elevada resistência à picada do aço inoxidável.

A instabilidade promovida pela polarização é comprovada pelos resultados dos ensaios potencioestáticos, especialmente para as ligas SS1 e SS3. Esta por sua vez pode ser atribuída à ionização dum nível de doadores profundo que é detectado nas ligas de Fe-Cr-Mn, pela análise de filmes formados a potenciais nas regiões de passivação e transpassivação. O ponto de ionização dum nível profundo, que é por outros autores identificado pelo potencial de banda plana óptico ^[108] é considerado como o ponto acima do qual pode ocorrer a corrosão por picada, sendo a este valor normalmente associada a susceptibilidade à corrosão das ligas.

De acordo com a descrição do filme de passivação, do ferro em solução alcalina, em bi-camada com estrutura espinela inversa, composto por uma camada interna de Fe_3O_4 e uma camada externa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[174], os doadores no filme de passivação podem ser atribuídos a iões Fe^{2+} , nomeadamente, os doadores superficiais por substituição dos iões nas posições tetraédricas e os doadores profundos nas posições octaédricas. A existência de dois níveis de doadores tem sido detectada nos filmes de passivação formados sob condições particulares ^{[98],[102]}.

A diferença dos filmes formados através de polarização pode também ser devida à formação de espécies Cr(VI), adquirindo uma maior densidade de lacunas metálicas em relação aos formados naturalmente. De acordo com Shahryari *et al.* ^[225], a formação destas espécies diminui a densidade de lacunas de oxigénio, alterando o tipo de

semicondutividade de tipo-n para tipo-p. Uma alteração similar pode, eventualmente, justificar o comportamento verificado em todas as ligas estudadas nesta dissertação, pela formação do filme a potenciais anódicos superiores e durante a polarização por corrente alterna a diferentes valores de potencial.

Em meio fortemente alcalino, aproximado das condições de pH existentes no betão, verifica-se que o filme formado em condições de circuito aberto, analisado por XPS, é essencialmente composto por óxidos e hidróxidos de crómio e de ferro o que está de acordo com as verificações de outros autores ^{[44],[46],[47]}. Contudo, não são detectados o níquel e o molibdénio, não sendo também a presença destas espécies um assunto consensual. De acordo com Veleva *et al.* ^[40] o níquel é apenas detectado em soluções com iões cloreto, enquanto que segundo Abreu *et al.* ^{[42]-[49]} e Addari *et al.* ^[51] este surge no estado iónico no filme e no estado metálico enriquecido numa camada da superfície metálica imediatamente abaixo do filme. Addari *et al.* ^[51] indicam a existência de oxi-hidróxidos de molibdénio no filme ao contrário de outros estudos ^{[43]-[45]}.

Os resultados de XPS obtidos na presente dissertação podem ser devidos às condições de formação, ao potencial de circuito aberto, e de análise do filme. A informação pode ser estrita à região analisada, sendo expectável que a composição do filme varie em profundidade, tendo em conta a literatura, porém não foi possível esta verificação com o equipamento utilizado. O efeito da polarização, com consequente oxidação do crómio e demonstrada influência na região de oxidação de redução do ferro, pode também influenciar estes resultados. Outro factor, especialmente evidente nas ligas de Fe-Cr-Ni é a oxidação e redução do níquel que pode condicionar o seu enriquecimento abaixo do filme. Não sendo detectado o molibdénio no filme, a sua acção pode ser indirecta através de alteração da selectividade iónica do filme e pela promoção da formação de óxidos de crómio, tal como reportado por diferentes autores ^{[43],[45],[132],[200]}. A inexistência de espécies de manganês nos filmes formados nas ligas Fe-Cr-Mn e a semelhança genérica de comportamento, indicia que o processo de formação do filme em condições de circuito aberto deverá ser similar nos dois tipos de ligas.

Na análise superficial dos filmes a detecção de espécies com o cálcio, tal como documentado por outros autores ^{[40],[41]}, suporta a influência dos catiões provenientes do contacto com o electrólito nas características de passivação das ligas. Estes resultados estão de acordo com as documentadas evidências da influência destes catiões nas

características dos filmes de passivação no aço formados em meio alcalino [167],[169],[171],[173]. Esta interação é descrita em termos de adsorção específica, tamanho do catião e efeito de co-precipitação [169], podendo ser especialmente benéfica no caso do ião Ca^{2+} inibindo a corrosão através da sua adsorção no filme [167],[171]. Estes poderão ainda interagir com os iões cloreto da solução limitando a sua actividade.

Neste âmbito a acção dos iões cloreto não é consensual, sendo que para alguns autores não alteram [51] enquanto que para outros influenciam [44],[45],[132] significativamente as características do filme de passivação.

A análise de Mott-Schottky dos resultados obtidos indica que a adição dos iões cloreto ao electrólito se traduz geralmente num aumento das densidades de portadores de carga e na diminuição das razões N_A/N_T , com conseqüente redução da estabilidade do filme de passivação. Os resultados de EIS comprovam o decréscimo de resistência à corrosão, em relação às ligas estabilizadas a E_{OCP} em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada, através dos menores valores de resistência de polarização, R_p .

O estudo em solução aq. de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. com 10 % de Cl^- nos substratos com uma maior rugosidade constitui uma excepção, revelando densidades de portadores de carga inferiores, às registadas em solução com 3.5 % de Cl^- , mas razões N_A/N_T superiores. Apesar do aumento da concentração de Cl^- , a superior resistência à corrosão das ligas é confirmada nestas condições também pelos resultados de EIS, em particular para as ligas de Fe-Cr-Ni cujo comportamento deverá traduzir genericamente o das restantes.

A diminuição das densidades de portadores de carga pode traduzir um aumento da solubilidade dos óxidos constituintes do filme de passivação, que conduz normalmente a um enriquecimento em crómio [132]. O balanço das duas contribuições traduz-se então num aumento da resistência à corrosão das ligas.

A diferença de comportamento registada nos substratos com maior rugosidade pode ser devida à condição superficial das amostras que, de acordo com a literatura, constitui um outro condicionante fundamental das propriedades dos filmes de passivação formados em soluções alcalinas [44],[47]. Sendo o enriquecimento em crómio promovido pela dissolução selectiva do ferro [85],[130] ou pelas diferentes mobilidades dos catiões metálicos no filme [95],[162], considera-se em hipótese que a sua ocorrência seja determinada pela rugosidade do substrato especialmente em presença de elevadas concentrações de iões cloreto. Esta fundamenta os resultados de caracterização dos

filmes de passivação nos substratos com maior rugosidade que apresentam razões N_A/N_T superiores.

Apesar do expectável aumento da estabilidade dos óxidos de ferro ^[102] e da solubilidade do crómio ^[85] em soluções alcalinas, os resultados demonstram que a quantidade relativa destas espécies depende da condição superficial do substrato, sendo este factor considerado determinante das características dos filmes de passivação das ligas.

Considerando que N_A e N_D são devidas respectivamente a espécies de crómio e de ferro nos filmes de passivação, estes resultados estão de acordo com as referências na literatura acerca das consequências do aumento da razão Cr/Fe na melhoria da resistência à corrosão das ligas ^{[42],[43],[46],[48],[135],[177]}.

A natureza protectora do filme é normalmente atribuída ao seu elevado conteúdo em crómio ^{[129],[134],[161]}, apesar da documentada influência de outros elementos de ligas tais como o níquel ^{[46],[48]}, o molibdénio ^{[39],[130],[164],[200]} e o azoto ^{[205]-[210]}.

A variação na razão Fe/Cr e a alteração da distribuição do crómio no filme foi atribuída ao níquel ^{[46],[48]}, podendo a acção deste elemento justificar a maior razão N_A/N_D (ou N_A/N_T) detectada nas ligas Fe-Cr-Ni.

O manganês também poderia ter consequências similares pois de acordo com a literatura ^{[195],[196]} a sua dissolução preferencial prejudica a do ferro, limitando o enriquecimento relativo em crómio no filme. Apesar da semelhança de densidade de doadores nos dois grupos de ligas não corroborar esta hipótese, as menores razões relativas das densidades de doadores dos filmes na liga SS3, que é a que contém maior concentração deste elemento, suporta esta hipótese.

Alguns estudos sugerem que apesar do molibdénio não afectar significativamente a composição do filme, as espécies formadas modificam a selectividade iónica do filme promovendo a formação de óxidos de crómio ^{[45],[132],[200]}, podendo assim justificar o aumento da razão Cr/Fe. Este elemento pode assim justificar o comportamento da liga SS2, em relação às restantes de elevado teor em manganês. Nas soluções com Cl^- este efeito também é detectado pelo aumento considerável das densidades de corrente na região de transpassivação e conseqüente redução nas regiões de oxidação e redução do ferro. Neste âmbito também pode ser considerada em hipótese a limitação da agressividade dos iões cloreto pelo molibdénio através da formação de complexos ^[200].

Para explicar o comportamento particular da liga SS2 pode ser ainda considerado o sinergismo entre o molibdénio e o azoto ^{[39],[85]}. O azoto normalmente alarga a zona

passiva com conseqüente melhoramento da resistência à corrosão localizada, sendo este particularmente significativo quando considerado o sinergismo com o molibdênio [205],[206],[207].

Outro factor condicionante da maior estabilidade da liga SS2 durante a polarização é o aumento considerável da densidade de doadores a elevados valores anódicos de potencial como comprovado com a polarização a 0.6 V vs SCE.

Todos os resultados assim como a extensa literatura sobre a utilidade da análise de Mott-Schottky prova a importância desta ferramenta na caracterização das propriedades semicondutoras dos filmes de passivação, que estão intrinsecamente relacionadas com o seu carácter protector. Esta aproximação ao estudo dos filmes de passivação tem porém documentadas críticas dado a afastamento aos pressupostos da interpretação de Mott-Schottky, evidenciada pela linearidade da relação apenas numa gama restrita e pela dependência da frequência [79],[80].

A não linearidade é documentada por diversos autores [60]-[78] que propõem explicações diversas, tais como, a distribuição não uniforme de portadores de carga, alterações no potencial da camada de Helmholtz devido à existência de estados superficiais, composição não estequiométrica dos filmes de passivação, relaxação dielétrica e a existência de estados localizados no hiato de energia.

Nesta dissertação verifica-se que a ionização de um ou de dois níveis de doadores pode ser atribuída a diferenças nas características dos filmes, conseqüentes do potencial anódico de formação utilizado. Deste modo, a variação de potencial justifica a detecção de apenas um nível de doador nos filmes de passivação.

A existência da fase ferrítica nas ligas Fe-Cr-Mn pode fundamentar o seu comportamento relativamente às ligas de Fe-Cr-Ni, considerando a evidente distinção dos dois níveis doadores exibida por uma liga ferrítica reportada por Carmezin *et al.* [102].

A influência da frequência depende da natureza do eléctrodo e da composição do electrólito, sendo traduzida no gráfico de Mott-Schottky de diferentes formas, permitindo dependendo dos casos a determinação do potencial de banda plana, as densidades de portadores de carga ou de nenhum destes parâmetros [105]. Nesta dissertação verifica-se que a influência da frequência é especialmente evidente nas densidades de portadores de carga, sendo mínima nos potenciais de banda plana. Contudo para valores de frequência mais elevados este efeito é minimizado, denotando-se que é fundamentalmente conseqüente dos valores de potencial de polarização. Apesar

da dependência da natureza do substrato, o comportamento regular porém distinto dos dois grupos de ligas em estudo viabiliza a sua comparação através desta aproximação.

A influência mais evidente da frequência nas densidades de portadores de carga pode ser consequente duma superior densidade de estados, sugerindo um filme mais amorfo. Alternativamente esta diferença pode estar relacionada com a ionização de diferentes espécies dopantes promovida pela polarização.

Atendendo à detectada influência da polarização, mesmo a elevadas frequências, nas características do filme, o estudo de capacidade abaixo do valor de potencial de banda plana pode ser questionável devido à instabilidade do filme, especialmente das espécies de ferro. Porém, de acordo com Hakiki *et al.* [103], para além de ser razoável assumir que o tempo de polarização necessário à medida da capacidade não provoca modificações apreciáveis no filme, a contribuição da sua parte externa é negligenciável pois encontra-se sob condições de acumulação comportando-se como um condutor. Deste modo, a redução do óxido de ferro não deve alterar o comportamento do filme para potenciais inferiores ao potencial de banda plana.

Os potenciais de banda plana determinados para as camadas semicondutoras tipo-p é normalmente designado por aparente, dado não ser coincidente com o valor determinado por outras técnicas. Esta diferença tem sido atribuída aos fenómenos acima enunciados de desvio aos pressupostos da validade destas análises.

Porém, a alteração de semicondutividade registada durante a polarização para valores elevados de potencial anódico, especialmente evidente nos ensaios em corrente alterna, traduz-se numa aproximação do valor de potencial de banda plana normalmente atribuído aos óxidos de crómio. O valor determinado para o crómio pela aplicação da aproximação de Mott-Schottky é também aproximado (0.5 V *vs* SCE) [136]. O potencial ao qual se regista esta inversão é diferente nos dois tipos de ligas denunciando a influência das densidades de portadores de carga.

Os resultados obtidos nesta dissertação provam a elevada resistência à corrosão de todas as ligas, inclusive das ligas de elevado teor em manganês, que é traduzida por potenciais de picada superiores a 0.4 V *vs* SCE mesmo em soluções com elevado teor de Cl⁻. Estes estão de acordo com potenciais de picada superiores a 0.3 V *vs* SCE em presença de 10% de iões cloreto reportados na literatura [21]. A susceptibilidade à corrosão das ligas de elevado teor em manganês SS1 e SS3 durante a polarização potencioestática está relacionado com a ionização dum nível de doadores profundo no

filme de passivação, que altera substancialmente a razão das densidades dos diferentes portadores de carga.

Em todos os casos estudados a nucleação de corrosão por picadas induzida pela polarização parece ser aleatória, porém o seu crescimento é condicionado na vizinhança da primeira picada nucleada. Este pode ser devido a um processo de crescimento rápido restringido localmente ao ser promovido pela polarização, não sendo portanto os resultados conclusivos quanto à susceptibilidade à corrosão localizada promovida pelo distinto conteúdo de inclusões das ligas.

Porém, atendendo aos resultados de AFM, o filme de passivação nestas áreas presumivelmente possui uma composição distinta da que exhibe na restante superfície, provocando uma diferença de potencial e eventual iniciação da corrosão localizada.

As diferentes características promovem um decréscimo do potencial de activação da inclusão, com a conseqüente dissolução selectiva dada a sua natureza anódica ^{[188],[189]}. Outra hipótese é o efeito da sua polarização para valores aos quais não são termodinamicamente estáveis ^[188]. Apesar da documentada interacção das inclusões com os iões cloreto, o ataque tipo intersticial nas inclusões inertes é apenas detectado nas que contenham sulfureto de manganês ^[192], sendo a sua dissolução promovida pela conseqüente redução do pH na solução na picada. Isto pode parcialmente justificar o comportamento semelhante das ligas apesar do distinto conteúdo em inclusões.

O elevado conteúdo em inclusões das ligas parece porém determinar a superior densidade de defeitos conseqüentes da soldadura, com resultante redução da resistência à picada, tal como ilustrado pelo potencial de picada da liga SS3.

Genericamente as ligas em estudo quando soldadas mantêm uma elevada resistência à corrosão, desde que se garanta a ausência de defeitos superficiais cuja topografia favoreça a nucleação de picadas.

CAPÍTULO 8. RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS NO BETÃO

O desenvolvimento subjacente a este capítulo visa o estudo da resistência à corrosão das ligas em betão. Na primeira secção (8.1) analisa-se o efeito dos iões cloreto nas características electroquímicas das ligas incluindo-se também os resultados de ensaios de exposição natural. Nas secções 8.2 e 8.3 avaliam-se, respectivamente a influência da soldadura e da fissuração do betão.

A avaliação da resistência à corrosão e a análise da influência de diferentes factores no desempenho das ligas é efectuado com base nos resultados de monitorização de potencial em circuito aberto (E_{OCP}), resistência de polarização linear (LPR) e espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) das ligas em estudo inseridas no betão e sujeitas à acção dos iões cloreto.

8.1. INFLUÊNCIA DOS IÕES CLORETO

Nesta secção avalia-se a resistência à corrosão das ligas em estudo no betão na presença de iões cloreto. Esta análise é efectuada através da avaliação do comportamento à corrosão de amostras das diferentes ligas inseridas em provetes de betão sob condições de exposição acelerada em laboratório, submetidos periodicamente ao contacto com solução aquosa de 3.5% de cloreto de sódio ou com água destilada, funcionando esta como a condição de referência.

O estudo foi efectuada, como referido no Capítulo 5, em dois tipos de betão com diferentes graus de porosidade, sendo complementarmente avaliada a influência do tipo de betão no comportamento à corrosão das ligas.

Nesta secção apresentam-se também os resultados de avaliação de desempenho das ligas no betão sob condições de exposição natural.

8.1.1. EXPOSIÇÃO CÍCLICA COM SOLUÇÃO AQUOSA DE NaCl

8.1.1.1. Monitorização de potencial em circuito aberto

A Figura 8.1 representa excertos dos valores médios diários dos resultados de monitorização de E_{OCP} das amostras no betão A (mais poroso), exposto periodicamente ao contacto com solução aquosa de 3.5% de NaCl. Estes resultados referem-se a um período inicial, que precede em 41 e 50 dias, respectivamente o primeiro ciclo de exposição e a primeira série de ensaios (considerada como o instante zero), um período intermédio (de 275 a 475 dias) e um final (de 625 a 659 dias). Verifica-se que não existe uma variação significativa no valor de E_{OCP} , exibido pelas diferentes ligas ao longo do tempo de exposição, situando-se os valores médios numa faixa de potencial entre 0 e -0.1 V relativamente ao eléctrodo de titânio que apresenta no betão um valor de $(-2 \pm 2) \times 10 \text{ mV vs SCE}$.

Este tipo de análise permite avaliar a tendência global de evolução de E_{OCP} ao longo do tempo e deste modo detectar variações no comportamento à corrosão das ligas.

No entanto, convém salientar que esta análise pode mascarar eventuais fenómenos cuja frequência seja superior à do período considerado (24 horas). Todavia, desde que a frequência de aquisição de dados seja adequada, uma forma simples de ultrapassar esta limitação é a comparação dos valores mínimos, médios e máximos diários dos resultados de monitorização de E_{OCP} . Genericamente, verifica-se que os valores de E_{OCP} se mantêm estáveis ao longo do tempo, com excepção dos períodos compreendidos do 93º ao 145º e do 371º ao 424º dias, respectivamente para as amostras das ligas SS4 e SS2, que, como se demonstra em anexo (anexo I), derivam de erros experimentais.

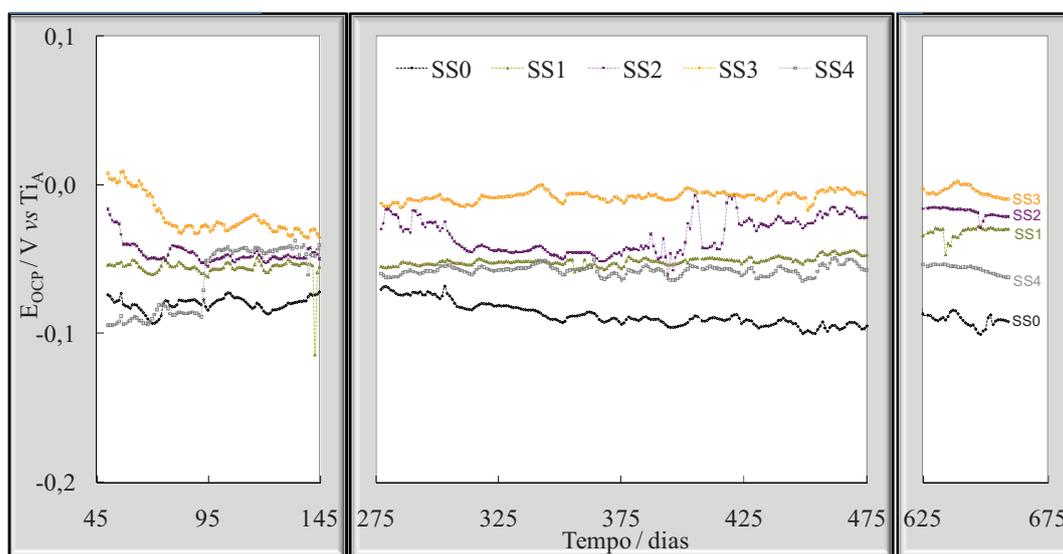


Figura 8.1 – Valores médios diários de monitorização de E_{OCP} de amostras, das ligas em estudo, no betão A na presença de iões Cl^- (AC).

A análise dos valores médios diários de E_{OCP} , associada à distribuição dos desvios, permite identificar também a ocorrência pontual de quedas de potencial nas ligas de elevado teor em manganês, tais como as que se ilustram na Figura 8.2. Estes decréscimos de E_{OCP} no sentido catódico, entre 50 a 150 mV, correspondem às variações mais pronunciadas detectadas no comportamento de cada liga. Detectaram-se 4, 3 e 1 acontecimentos, respectivamente nas curvas de evolução de E_{OCP} das ligas de Fe-Cr-Mn (SS1, SS2 e SS3) não sendo observado qualquer ocorrência similar para as ligas de Fe-Cr-Ni (SS0 e SS4). Estes eventos podem ser devidos a fenómenos de

despassivação por formação de picadas seguidos de repassivação, sendo assim de particular importância a frequência de aquisição de dados.

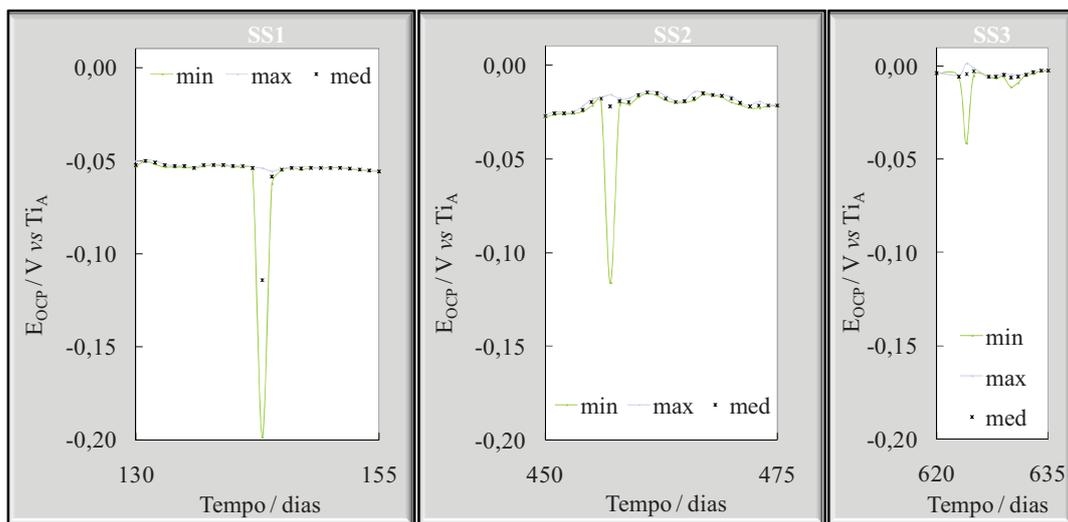


Figura 8.2 – Transientes de potencial ilustrados pelos valores mínimos, médios e máximos diários de E_{OCP} de amostras das ligas SS1, SS2 e SS3 no betão A na presença de iões Cl^- (AC).

Por motivos de ordem prática, relativos à instrumentação, a frequência de aquisição de dados foi variável ao longo do estudo. Porém foram efectuados registos periódicos com uma frequência de aquisição máxima de 1.7 mHz, tais como os ilustrados na Figura 8.3. Nesta figura apresentam-se os resultados obtidos durante curtos períodos de transição entre ciclos de exposição, respectivamente secagem até meio do dia 424, contacto com solução de NaCl, durante cerca de 7h, seguido de secagem. Regista-se uma alteração mais pronunciada na primeira transição promovida pelo contacto do betão com a solução, em resultado principalmente das alterações de condutividade do meio e consequente diminuição da queda óhmica. Durante períodos afins, não foram detectadas variações nos valores de E_{OCP} , tais como os exemplificados na Figura 8.2, observando-se apenas variações na ordem dos mV, especialmente nas amostras de elevado teor de manganês.

Os resultados mostram também que o efeito de variação da humidade relativa ambiental é mais perceptível durante o período de secagem. Apesar do efeito das condições ambientais ser pouco pronunciado nas amostras no estado passivo, destaca-se

uma evidente identificação da passagem do período de secagem ao contacto com a solução, que afecta duma forma mais pronunciada os resultados de monitorização.

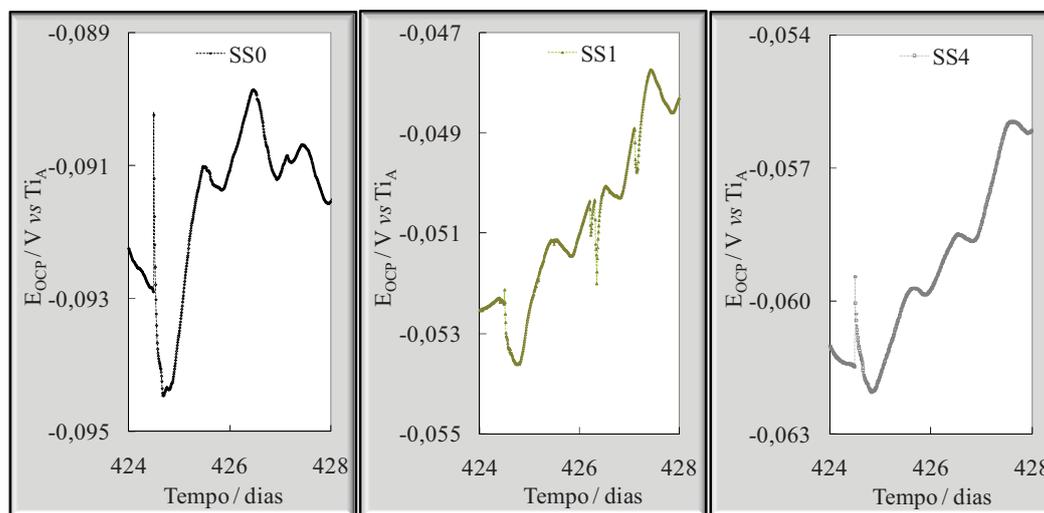


Figura 8.3 – Resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras das ligas SS0, SS1 e SS4 no betão A na presença de iões Cl⁻ (AC) ; $f_a = 1.7$ mHz.

É expectável que estas variáveis influenciem a cinética das reacções e o transporte das espécies iónicas envolvidas nos processos de passivação / corrosão das ligas no betão, promovendo variações nos valores de E_{OCP} . Deste modo, apesar de não ser possível efectuar uma atribuição efectiva de causa efeito, dado este não constituir o objectivo primário do estudo, a interpretação dos dados de monitorização de potencial em circuito aberto deve ser convenientemente ponderada.

A utilização dum eléctrodo de titânio como referência constitui ainda um factor de erro adicional nos valores de E_{OCP} monitorizados (*vide* anexo I).

Apesar de todas as causas de erro referidas, os resultados de monitorização da evolução do potencial, são de extrema utilidade na avaliação da resistência à corrosão das ligas, especialmente por permitirem a detecção de transientes consequentes da despassivação momentânea.

A comparação das amostras no betão A sob acção de iões cloreto e em condições de referência permite avaliar o efeito da contaminação do betão com agentes agressivos no comportamento das ligas ao longo do tempo. A Figura 8.4 mostra a estabilidade dos valores de E_{OCP} das amostras em condições de referência, evidenciando apenas

pequenas oscilações resultantes dos ciclos de secagem/molhagem a que o betão foi submetido. Também se detecta alguma instabilidade ocasional, associada a erros instrumentais, nomeadamente na parte inicial da exposição para a liga SS3, para todas as ligas entre os dias 384 a 386, para a liga SS1 entre no período de 414 a 430 e para a liga SS3 no período de 459 a 453.

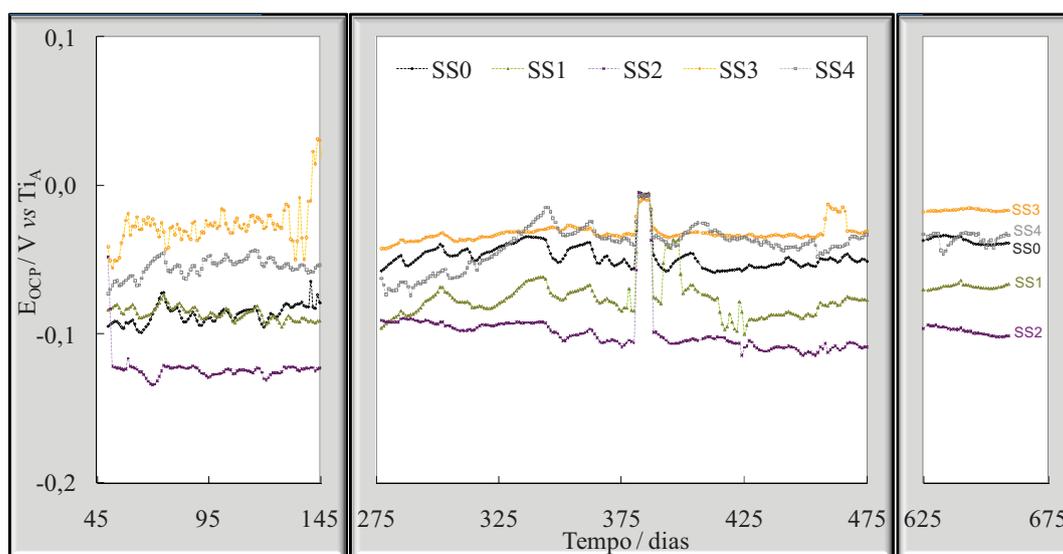


Figura 8.4 - Valores médios diários dos resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras, das ligas em estudo, no betão A em condições de referência (AR).

Apesar dos efeitos da variabilidade de E_{OCP} dos eléctrodos de titânio e da sua localização relativa às amostras, os valores de E_{OCP} vs SCE normalmente confirmam a evolução dos resultados de monitorização. Estes aumentam ao longo do tempo de exposição no sentido anódico, sendo os valores das ligas de elevado teor em manganês superiores aos das restantes (Fe-Cr-Ni) nas duas condições de exposição (*vide* Figura 8.5).

No betão A, na presença de iões Cl^- , os valores de E_{OCP} vs SCE situam-se normalmente entre -0.2 a 0.05 V. Ocorreram porém excepções, nomeadamente numa das réplicas de cada uma das ligas SS1 e SS3, que não foram consideradas na determinação dos valores médios por se ter detectado a ocorrência de corrosão intersticial, como se ilustra em anexo (anexo II).

Os valores de E_{OCP} das ligas no betão A em condições de referência são mais anódicos do que no betão na presença de NaCl, acentuando-se ligeiramente a diferença ao longo do tempo. Porém, esta é mínima podendo ser, parcialmente, devida à alteração da condutividade do betão, promovida de forma diferenciada pelo contacto com soluções distintas.

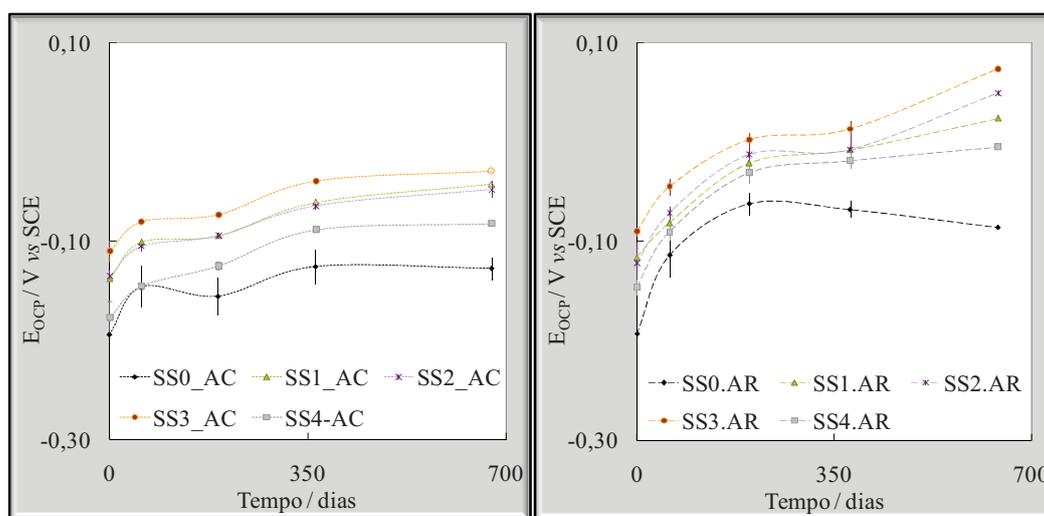


Figura 8.5 – Valores médios de E_{OCP} das ligas em estudo, no betão A na presença de íões Cl (AC) e em condições de referência (AR).

No betão B (de porosidade média), os resultados de monitorização de potencial em circuito aberto das ligas são muito similares aos obtidos no betão A (mais poroso), devendo destacar-se apenas a ocorrência de três eventos de diminuição repentina de E_{OCP} para as amostras das ligas SS2 e SS3, ilustrados na Figura 8.6, sendo que um destes é detectado na amostra da liga SS3 no betão B em condições de referência. Este caso, em particular, permite considerar a possibilidade destes acontecimentos serem originados por instabilidade temporária do sistema.

Os valores de E_{OCP} das ligas Fe-Cr-Mn são mais nobres do que os das Fe-Cr-Ni nas duas condições de exposição (BC e BR), sendo relativamente mais anódicos na condição BR (*vide* Tabela 8.1).

A comparação do comportamento nos dois betões em condições de exposição similares permite constatar que os valores de E_{OCP} são geralmente mais anódicos no betão menos poroso.

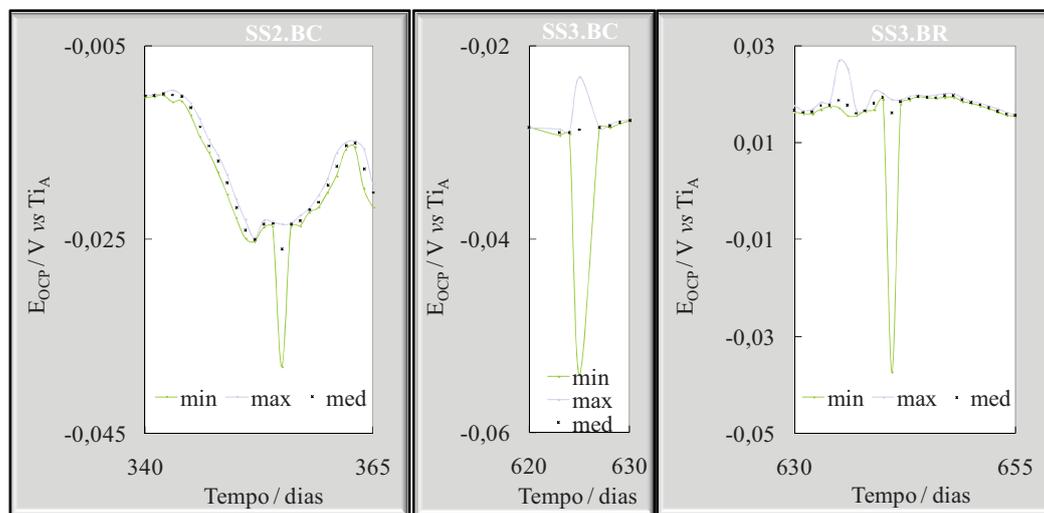


Figura 8.6 – Valores médios, mínimos e máximos de E_{OCP} de amostras das ligas SS2 e SS3 no betão B na presença de cloretos (BC) e em condições de referência (BR).

Tabela 8.1 – Valores médios de E_{OCP} de amostras, das ligas em estudo, no betão B na presença de íões Cl⁻ (BC) e em condições de referência (BR).

	E_{OCP}									
	V vs SCE									
	SS0		SS1		SS2		SS3		SS4	
	BC	BR	BC	BR	BC	BR	BC	BR	BC	BR
0	-0.17	-0.18	-0.11	-0.12	-0.11	-0.12	-0.10	-0.12	-0.16	-0.17
57/58	-0.18	-0.11	-0.12	-0.05	-0.10	-0.06	-0.10	-0.03	-0.16	-0.09
192/199	-0.13	-0.06	-0.07	-0.01	-0.06	-0.01	-0.05	-0.00	-0.10	-0.04
364/378	-0.12	-0.03	-0.07	0.03	-0.05	0.03	-0.04	0.05	-0.12	-0.01
680/641	-0.10	-0.02	-0.04	0.04	-0.00	0.04	-0.01	0.06	-0.07	0.01

8.1.1.2. Resistência de polarização

A aplicação da técnica de resistência de polarização especificamente no caso dos estudos em betão, tem associados alguns erros, tais como a influência da queda óhmica e dos respectivos parâmetros experimentais como enunciados em anexo (anexo III).

Estes erros são especialmente evidentes durante o estado passivo, sendo que o valor determinado ao potencial de corrosão contabilize a soma das resistências de polarização e do betão (*vide* Figura 8.7).

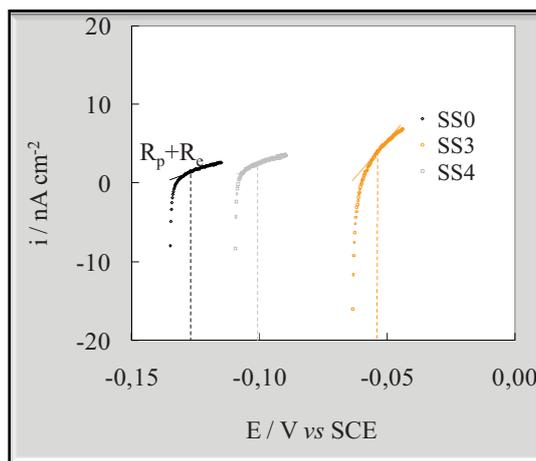


Figura 8.7 – Curvas I vs E de amostras das ligas SS0, SS3 e SS4, ilustrativos da determinação de $R_p + R_e$.

Apesar de não serem compensados relativamente à queda ôhmica, os valores de resistência de polarização medidos confirmam as diferenças indicadas pelos valores de E_{OCP} nas duas condições (*vide* Figura 8.8) *. Os valores de R_p das amostras no betão em condições de referência são superiores aos exibidos pelas correspondentes amostras em contacto com a solução de NaCl.

Os valores de resistência de polarização nas ligas Fe-Cr-Ni são superiores aos das de elevado teor em manganês (*vide* Tabela 8.2). A diferença mais evidente neste betão, em relação ao comportamento no betão A, reside nos valores de R_p serem em alguns dos casos ligeiramente inferiores nas condições de referência. Isto pode ser consequência da maior resistência do betão em condições de referência.

Os valores de R_p são ligeiramente superiores para as ligas no betão A na presença de iões Cl^- , do que no betão B, porém nos betões sob condições de referência os valores são semelhantes.

* Considerando que $R_e \ll R_p$ como se comprova pelos resultados de EIS.

Estas ligeiras diferenças podem estar relacionadas com as características de cada betão (mais e menos poroso) e consequente queda óhmica, cujo erro não é compensado na determinação da resistência de polarização.

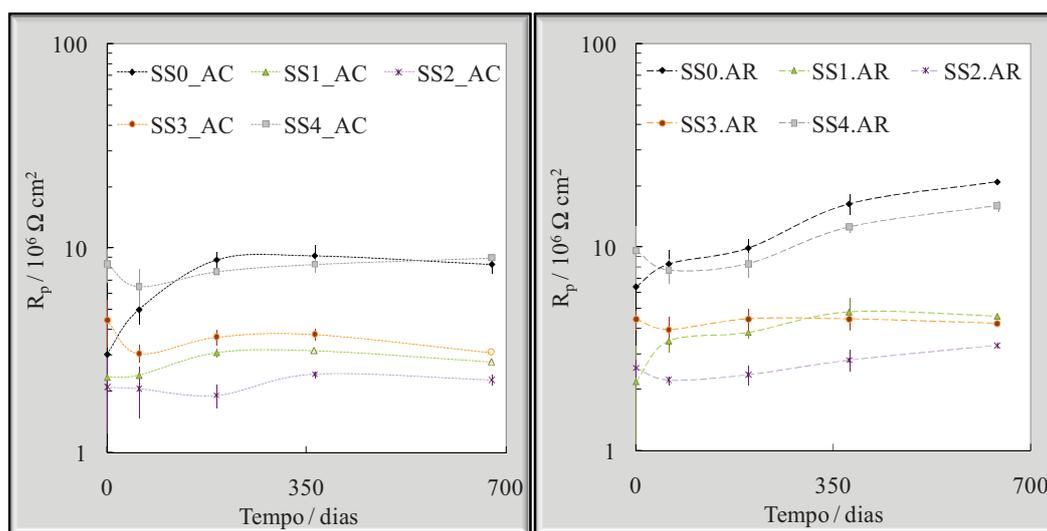


Figura 8.8 – Valores médios de R_p † das ligas em estudo no betão A na presença de iões Cl^- (AC) e em condições de referência (AR).

Tabela 8.2 - Valores médios de R_p de amostras, das ligas em estudo, no betão B na presença de iões Cl^- (BC) e em condições de referência (BR).

	R_p									
	$10^6 \Omega \text{ cm}^2$									
	SS0		SS1		SS2		SS3		SS4	
	BC	BR	BC	BR	BC	BR	BC	BR	BC	BR
0	8.4	6.6	3.0	2.9	3.4	2.7	5.1	4.9	7.6	6.4
57/58	8.4	6.1	2.3	2.4	2.5	1.9	2.5	3.1	5.9	7.8
192/199	10.7	7.2	3.1	3.3	4.1	2.4	3.8	4.0	9.0	6.8
364/378	13.5	9.6	4.1	3.8	3.8	2.8	4.4	4.3	9.7	10.0
680/641	12.2	10.8	3.5	4.3	2.9	2.8	3.5	3.5	9.7	10.4

† Considerando que $Re \ll R_p$ como se comprova pelos resultados de EIS.

8.1.1.3. Espectroscopia de impedância electroquímica

Os resultados de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) mostram que não existe variação apreciável do comportamento das ligas durante o período de exposição, tal como se ilustra na Figura 8.9 tomando como exemplos amostras das ligas SS0 e SS3 no betão A na presença de iões Cl^- .

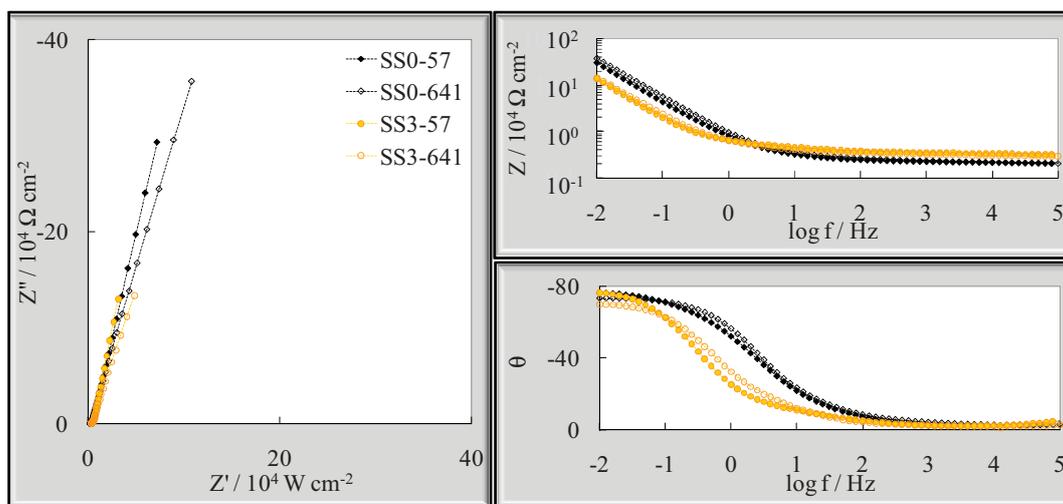


Figura 8.9 – Representação de Nyquist e de Bode dos resultados de EIS de amostras das ligas SS0 e SS3 no betão A na presença de Cl^- (AC), ao 57º e 641º dia.

Os resultados de EIS são analisados quantitativamente por ajuste ao circuito eléctrico apresentado na Figura 8.10, sendo os elementos identificados com os índices pf e dl, respectivamente atribuídos a fenómenos na interface betão|filme de passivação e na dupla camada. A utilização dos elementos de fase constante, foi imposta pelo desvio registado relativamente ao comportamento de condensador ideal.

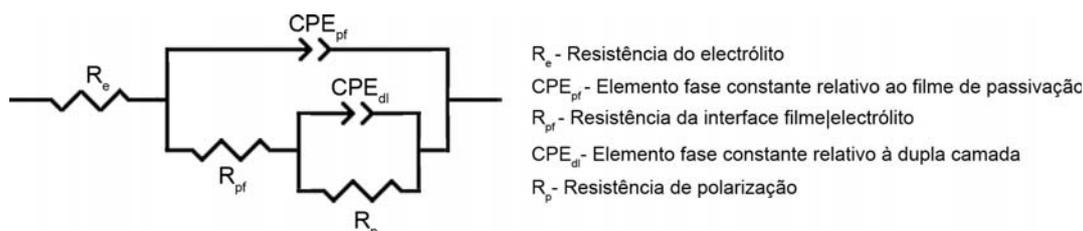


Figura 8.10 – Circuito equivalente utilizado para ajuste dos resultados de EIS.

Na Tabela 8.3 apresentam-se os resultados do ajuste do circuito equivalente aos espectros de EIS de uma amostra de cada liga, no betão A em contacto periódico com solução de NaCl e em condições de referência.

A partir dos espectros de EIS não é possível estimar a resistência de polarização (R_p), mas assume-se que deve ter um valor muito elevado evidenciando o estado passivo de todas as ligas nos dois betões.

A diferença da resistência do betão, R_e , nas duas condições de exposição é acentuada, o que se afigura de acordo com o previsto pelos resultados de E_{OCP} e de R_p .

Tabela 8.3 – Resultados do ajuste aos espectros de EIS das amostras, das ligas em estudo, no betão A na presença de Cl⁻ (AC) e em condições de referência (AR).

		R_e		Q_{pf}		α_{pf}		R_{pf}		Q_{dl}		α_{dl}	
		$10^3 \Omega \text{ cm}^2$		10^{-5} F cm^2				$10^3 \Omega \text{ cm}^2$		10^{-5} F cm^2			
		AC	AR	AC	AR	AC	AR	AC	AR	AC	AR	AC	AR
SS0	0	4.3	5.8	1.8	1.5	0.73	0.97	2.1	7.0	0.4	1.9	0.79	0.81
	56/57	2.4	15.7	1.7	2.2	0.85	0.92	3.7	26.9	1.8	0.9	0.83	0.83
	364/378	3.8	10.9	1.2	2.2	0.83	0.89	2.2	21.9	1.5	1.3	0.80	0.80
	680/641	2.5	38.3	1.4	1.7	0.80	0.89	2.7	29.2	1.2	1.4	0.85	0.85
SS1	0	5.6	8.7	3.7	1.9	0.84	0.83	9.4	8.3	2.5	4.6	0.84	0.89
	56/57	4.7	12.3	1.9	3.0	0.79	0.86	4.7	10.4	4.2	3.5	0.85	0.89
	364/378	5.0	17.7	3.4	3.7	0.80	0.87	4.6	8.9	4.6	6.3	0.82	0.89
	680/641	2.8	41.2	3.5	3.5	0.81	0.88	1.9	13.9	5.2	7.5	0.82	0.89
SS2	0	8.4	6.7	2.0	2.6	0.83	0.84	8.3	5.5	3.3	5.5	0.84	0.89
	56/57	3.7	9.7	2.1	3.6	0.82	0.86	2.8	4.9	6.3	4.8	0.88	0.88
	364/378	4.6	17.5	3.7	5.5	0.79	0.94	3.6	4.0	5.9	9.7	0.85	0.87
	680/641	2.7	54.8	4.0	7.4	0.80	0.96	2.9	13.4	7.5	11.1	0.87	0.91
SS3	0	12.4	13.0	0.9	1.3	0.79	0.81	14.5	12.3	1.3	1.7	0.80	0.83
	56/57	7.5	21.2	1.7	1.7	0.78	0.82	10.3	17.0	1.8	1.8	0.79	0.83
	364/378	4.9	32.4	2.8	2.5	0.75	0.84	4.7	12.4	2.1	4.3	0.81	0.86
	680/641	3.4	75.0	3.8	3.1	0.76	0.92	4.9	24.0	2.9	6.3	0.87	0.87
SS4	0	7.5	7.3	1.6	2.1	0.89	0.92	6.5	21.4	2.2	1.6	0.90	0.87
	56/57	4.2	14.8	1.3	1.6	0.86	0.88	5.4	19.4	2.2	1.7	0.87	0.86
	364/378	3.1	19.5	1.8	2.1	0.84	0.85	3.1	26.5	2.2	1.7	0.82	0.83
	680/641	2.6	37.7	1.1	1.7	0.83	0.84	2.2	37.2	2.4	1.5	0.82	0.82

As diferenças ao longo do tempo são pouco pronunciadas, pois as ligas exibem um estado passivo no betão A mesmo na presença de iões Cl⁻. Destaca-se apenas a diminuição da resistência na interface filme|betão, R_{pf} , com o tempo, ao contrário do que foi observado em condições de referência, o que pode ser parcialmente condicionado pela alteração das características do betão em consequência da exposição periódica às duas soluções. Nestes resultados verifica-se que todos os parâmetros são ligeiramente influenciados pelas condições de exposição promovidas (AC e AR), sendo

esta acção especialmente evidente nos valores das resistências. Genericamente os parâmetros analisados são superiores nas ligas em condições de referência, quando comparados com as amostras das mesmas ligas no betão exposto periodicamente ao contacto com NaCl, o que denota a influência do electrólito no comportamento das ligas.

Os resultados de EIS obtidos no betão B (*vide* Tabela 8.4) mostram um comportamento semelhante ao verificado no betão A com todas as ligas passivas em ambas as condições. As resistências do electrólito (R_e) e da interface betão|filme de passivação (R_{pf}) são os parâmetros que revelam uma evolução mais pronunciada no betão B nas duas condições de exposição.

Tabela 8.4 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS das amostras, das ligas em estudo, no betão B na presença de iões Cl^- (BC) e em condições de referência (BR).

		R_e		Q_{pf}		α_{pf}		R_{pf}		Q_{dl}		α_{dl}	
		$10^3 \Omega \text{ cm}^2$	$10^3 \Omega \text{ cm}^2$	$10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$	$10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$	BC	BR	$10^3 \Omega \text{ cm}^2$	$10^3 \Omega \text{ cm}^2$	$10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$	$10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$	BC	BR
SS0	0	9.7	7.5	1.8	0.8	0.89	0.81	32.1	8.4	0.9	1.3	0.84	0.83
	57/58	15.2	14.3	2.1	0.9	0.87	0.82	88.9	11.0	0.8	1.5	0.83	0.83
	364/378	18.3	39.3	2.0	0.4	0.82	0.77	120.2	23.4	0.6	1.7	0.80	0.80
	680/641	8.4	34.6	0.6	1.0	0.72	0.80	10.1	51.1	1.7	0.9	0.85	0.85
SS1	0	8.9	9.7	2.6	1.9	0.82	0.84	10.4	13.3	3.5	2.1	0.86	0.84
	57/58	16.0	20.9	2.8	2.6	0.83	0.79	11.3	20.7	3.7	1.7	0.86	0.91
	364/378	27.6	33.6	2.9	1.1	0.78	0.82	19.7	13.1	4.6	4.6	0.85	0.83
	680/641	12.3	39.3	1.7	1.8	0.78	0.81	8.1	17.1	5.3	3.5	0.79	0.81
SS2	0	7.6	7.5	2.6	3.8	0.86	0.85	7.6	12.4	3.3	3.6	0.86	0.88
	57/58	10.4	16.6	3.0	3.5	0.85	0.84	7.2	9.1	2.9	4.4	0.86	0.86
	364/378	14.7	25.2	3.5	3.8	0.86	0.84	9.7	8.2	5.1	9.1	0.85	0.86
	680/641	9.0	29.6	3.1	1.9	0.82	0.79	5.1	8.1	6.1	10.4	0.82	0.85
SS3	0	18.4	14.3	1.3	1.8	0.80	0.83	31.3	14.9	1.2	2.0	0.86	0.86
	57/58	24.0	26.7	2.0	1.9	0.75	0.78	45.8	21.5	1.1	2.4	0.86	0.89
	364/378	25.8	59.4	2.2	3.1	0.76	0.79	22.5	34.3	2.2	5.0	0.84	0.89
	680/641	21.7	59.4	2.3	2.9	0.77	0.80	18.5	29.9	3.4	7.5	0.84	0.88
SS4	0	9.1	7.2	1.8	1.3	0.89	0.87	10.5	8.2	2.2	2.3	0.90	0.87
	57/58	14.9	15.7	1.5	2.1	0.88	0.84	8.0	20.1	2.5	1.5	0.88	0.95
	364/378	12.5	36.8	2.5	1.4	0.86	0.87	19.5	23.9	1.9	2.8	0.87	0.87
	680/641	9.1	40.4	0.8	1.5	0.80	0.88	5.2	27.3	3.1	2.2	0.83	0.84

Neste caso porém R_e cresce inicialmente em ambas as condições registando-se apenas uma evolução contrária após um ano de exposição, intensificando a diferença entre a resistência do betão na presença de Cl^- e em condições de referência. R_{pf} segue

uma evolução similar, apesar da diferença entre as duas condições ser menos pronunciada do que para R_e . Os restantes parâmetros não exibem uma tendência uniforme, devendo-se destacar os valores superiores de Q_{pf} das ligas de Fe-Cr-Mn, quando comparadas com os das ligas de Fe-Cr-Ni. O termo do elemento de fase constante associado à dupla camada, Q_{dl} , é também superior para as ligas de elevado teor em manganês, demonstrando uma tendência crescente com o tempo de exposição, enquanto nas restantes exibe uma maior constância.

Estes resultados revelam o efeito das condições de exposição nas características do betão apenas após um período de exposição prolongado, corroborando a influência do tipo de betão nas consequências inerentes às condições de exposição e, então, no comportamento electroquímico das ligas.

A comparação dos resultados nas duas composições de betão, tanto nas mantidas em contacto com a solução de NaCl como em condições de referência, revela uma diferença mais pronunciada nos valores de R_e e de R_{pf} , sendo estes relativamente mais elevados no betão de menor porosidade (B). Esta diferença é especialmente evidente na comparação dos dois betões na presença de iões Cl^- .

Em ambos os betões nas diferentes condições as ligas de elevado teor em manganês exibem valores de Q_{dl} superiores aos das restantes de Fe-Cr-Ni, acentuando-se a diferença ao longo do tempo de exposição.

8.1.1.4. Polarização potenciodinâmica

No final dos estudos electroquímicos das ligas sob exposição cíclica, uma amostra de cada tipo de liga foi submetida a polarização potenciodinâmica. Duma forma geral, observa-se uma elevada resistência em toda a gama de polarização, até à libertação do oxigénio, ou a ocorrência de corrosão localizada durante o varrimento inverso (*vide* Figura 8.11).

No betão A na presença de iões Cl^- verifica-se que as ligas Fe-Cr-Ni apresentam valores de E_{corr} inferiores aos das ligas Fe-Cr-Mn. As ligas no betão B na presença de iões Cl^- suportam uma polarização superior a 0.8 V, confirmando-se os valores de E_{corr} mais baixos na liga SS0. Verifica-se adicionalmente que os valores de densidade de corrente são superiores no betão A, enquanto a gama de polarização é superior no betão B (menos poroso). Isto revela um melhor comportamento à corrosão das ligas no betão

menos poroso, o que é expectável uma vez que o acesso de iões cloreto é mais dificultado.

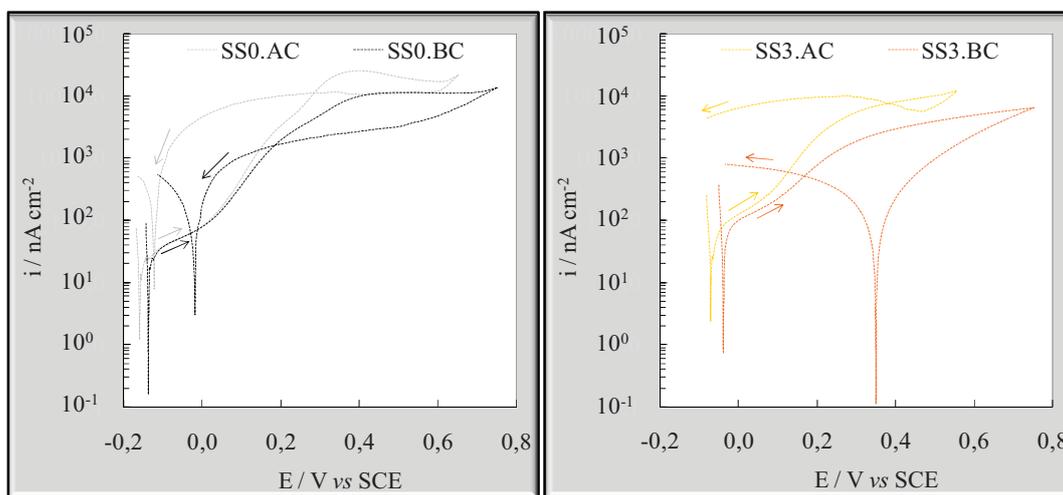


Figura 8.11 – Curvas log i vs E de amostras das ligas SS0 e SS3 nos betões A e B na presença de iões Cl (AC e BC).

8.1.1.5. Exames complementares

O teor de cloretos determinado no betão na interface com o aço, ou seja a cerca de 1 cm de recobrimento de betão, é de 2.3 e 1.9 % relativamente ao betão ou 19.4 e 13.7 % em relação ao cimento, respectivamente para os betões A e B expostos a ciclos de secagem/molhagem com a solução aquosa de NaCl. Esta diferença pode parcialmente justificar o comportamento distinto das ligas durante a polarização.

A observação das amostras findo o período de exposição (659 dias), permitiu verificar a não existência de corrosão localizada nas ligas de base Fe-Cr-Ni, enquanto que as de elevado teor em manganês, em certos casos exibiam até três áreas com picadas que revelaram ser apenas superficiais (*vide* Figura 8.12). Estas podem justificar os transientes de potencial detectados ao longo da monitorização de E_{OCP} , considerando que estes corresponderam a eventos de quebra de passivação e respectiva repassivação. Porém, atendendo ao comportamento das réplicas durante a polarização potenciodinâmica, também se pode considerar que estas áreas correspondiam

eventualmente a defeitos superficiais existentes nos varões antes da sua introdução no betão, que poderiam ter promovido a ocorrência momentânea de corrosão localizada.



Figura 8.12 – Condição superficial de alguns exemplares de amostras das ligas SS0, SS1, SS2 e SS4 findo o período de exposição do betão A (658 dias).

8.1.2. EXPOSIÇÃO NATURAL

O comportamento de resistência à corrosão das ligas sob condições de exposição natural em ambiente marítimo foi avaliada apenas no betão mais poroso (A). De acordo com os resultados de E_{OCP} e de R_p , não se registou uma alteração significativa entre a condição inicial e final (*vide* Tabela 8.5), após 528 dias de exposição.

Os valores de potencial em circuito aberto revelam uma tendência de evolução no sentido anódico em todas as ligas, enquanto os valores de R_p são da ordem de $10^6 \Omega \text{ cm}^2$. Os valores de R_p das ligas de Fe-Cr-Ni são maiores do que os correspondentes valores das ligas de Fe-Cr-Mn, enquanto os potenciais de corrosão são mais negativos nas ligas Fe-Cr-Ni.

Estes resultados comprovam a elevada resistência à corrosão das ligas estudadas também sob condições de exposição natural, tal como a evidenciado pelos resultados de ciclos de exposição controlados em laboratório.

Tabela 8.5 – Valores médios de E_{OCP} e de R_p das amostras, das ligas em estudo, no betão A em ambiente marítimo (AM).

	E_{OCP}		R_p	
	V vs SCE		$10^6 \Omega \text{ cm}^2$	
	73	528	73	528
SS0	-0.20	-0.17	6.6	9.2
SS1	-0.15	-0.13	2.7	2.9
SS2	-0.14	-0.13	2.8	2.6
SS3	-0.12	-0.06	3.2	2.3
SS4	-0.17	-0.12	8.0	7.4

O teor de cloretos ao nível das armaduras (1 cm), ao fim do período de exposição de 15 meses, era de 3.2 % ou 0.4%, respectivamente em relação à massa de cimento ou à massa de betão.

8.2. INFLUÊNCIA DA SOLDADURA NAS LIGAS

Nesta secção avalia-se a influência da soldadura na resistência à corrosão das ligas, em betão na presença de iões cloreto. Esta análise é efectuada, com base num procedimento similar ao usado em 8.1, sendo as amostras constituídas por dois troços de varão soldados, e inseridas no betão mais poroso (A) que foi exposto periodicamente a solução aquosa de 3.5% NaCl e a água destilada.

8.2.1. EXPOSIÇÃO CÍCLICA COM SOLUÇÃO AQUOSA DE NaCl

8.2.1.1. Monitorização de potencial em circuito aberto

Os resultados de monitorização de E_{OCP} revelaram uma diferença apreciável no comportamento das ligas nas duas condições de exposição (ASC e ASR). Como se mostra na Figura 8.13, verifica-se que as amostras das ligas de baixo teor em níquel (SS1 e SS3) revelam uma diminuição acentuada de E_{OCP} no início do período de monitorização, enquanto as ligas de Fe-Cr-Ni (SS0 e SS4) mantêm valores médios normalmente mais anódicos. A amostra da liga de elevado teor em manganês com molibdénio, SS2, ilustra um caso de evidente despassivação temporária, após o dia 337 com o conseqüente decréscimo de E_{OCP} para valores inferiores a -290 mV vs SCE, e posterior repassivação.

Na Figura 8.13 é também patente a ocorrência de transientes no E_{OCP} de todas as ligas, indicativos de despassivação momentânea seguida de repassivação.

Pelo contrário, sob condições de referência as amostras revelam estabilidade dos valores de E_{OCP} (*vide* Figura 8.14), apenas condicionada pelas condições ambientais e pelos ciclos de exposição, tal como ilustrado em anexo (anexo IV), e ainda pelas conseqüentes variações da microestrutura do betão decorrentes da evolução dos fenómenos de hidratação do cimento no betão.

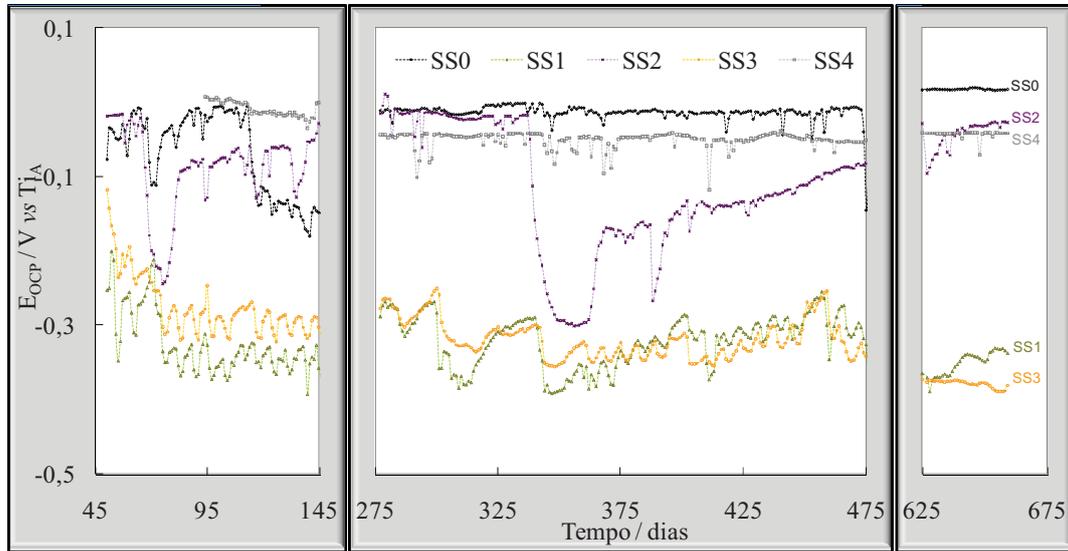


Figura 8.13 - Resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras soldadas, das ligas em estudo, no betão A na presença de iões Cl^- (ASC).

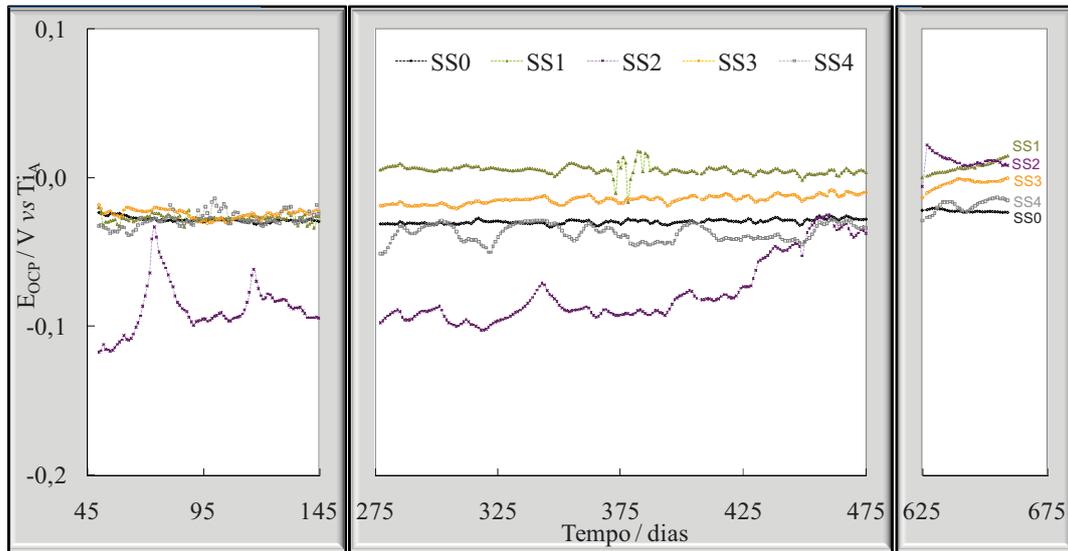


Figura 8.14 - Resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras soldadas, das ligas em estudo, no betão A em condições de referência (ASR).

A utilização dum período de aquisição baixo revelou que o decréscimo de potencial atingia, geralmente, um valor mínimo em cerca de 15 minutos, enquanto que o sequente aumento era mais longo atingindo um período total superior a 2 horas, como se exemplifica na Figura 8.15. Com base nestes resultados, conclui-se que para a detecção deste tipo de eventos a frequência de aquisição deve corresponder a um tempo de aquisição máximo de 1 hora.

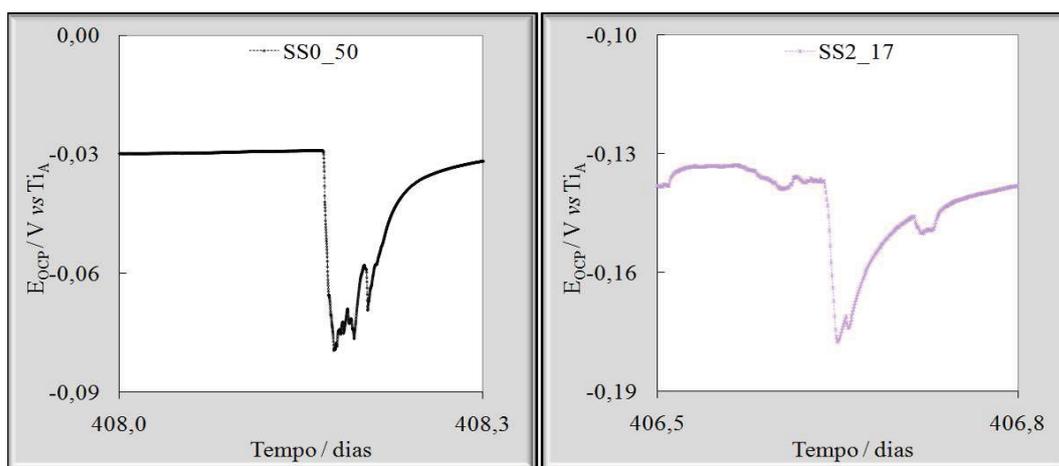


Figura 8.15 – Resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras soldadas das ligas SS0 e SS2 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC), obtidos com frequências de amostragem de 50 e 17 mHz.

Para a comparação do comportamento das amostras com soldadura consideram-se períodos de 20 dias, distribuídos uniformemente ao longo do estudo. Como exemplos ilustrativos, mostram-se na Figura 8.16 os resultados de monitorização de SS0, SS2 e SS3 no betão na presença de iões Cl^- em três destes períodos. A ocorrência de despassivação da amostra da liga SS0 é menos frequente no último período em análise. A amostra da liga SS2 revela uma grande instabilidade no início da exposição, que evolui para uma estabilização a valores de potencial mais catódicos no final do primeiro período, um menor número de transientes no segundo período e um aumento no início do último período. A amostra da liga SS3 revela uma maior instabilidade no início do estudo, mostrando um potencial relativamente estável ao longo do restante período. Estes resultados ilustram a uma grande diversidade sendo que, tal como se exemplifica nesta figura, cada réplica revela um comportamento particular denunciando uma forte dependência das características específicas da soldadura, nomeadamente dos defeitos superficiais nela existentes.

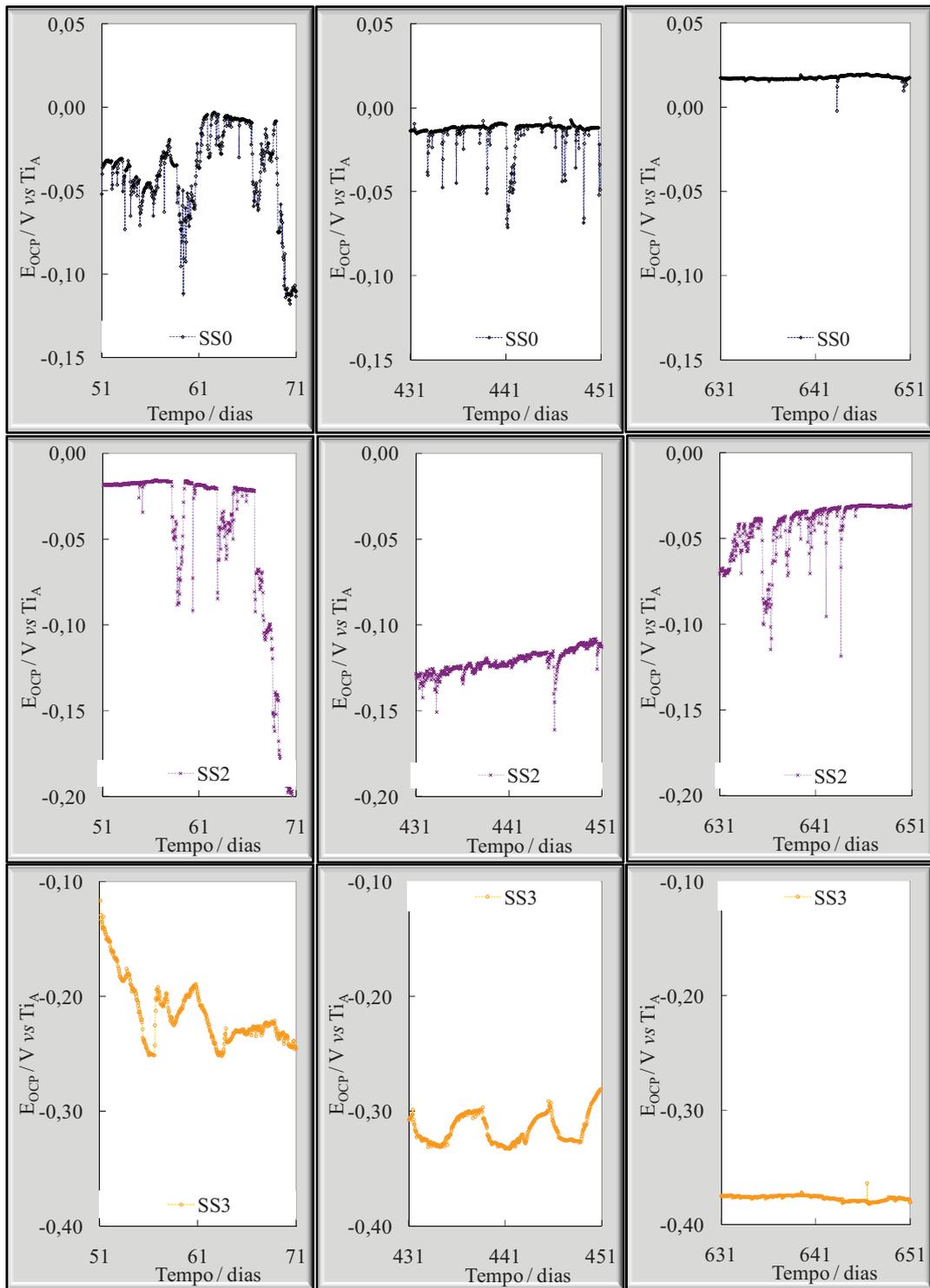


Figura 8.16 - Resultados de monitorização de E_{OCP} de amostras soldadas das ligas SS0, SS2 e SS3 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC), $f_a = 0.28$ mHz.

Considerando apenas os resultados periódicos, as diferentes ligas exibem valores de E_{OCP} relativamente nobres no betão A na presença de Cl^- (*vide* Figura 8.17), com excepção de SS1 e SS3 que, após ser atingida uma determinada concentração de iões cloreto no betão, mostram um estado activo.

Todas as ligas em condições de referência mostram valores de E_{OCP} mais nobres do que no betão na presença de iões Cl^- . Nas condições de referência as amostras exibem valores de potencial característicos dum estado passivo, enquanto que no betão na presença de Cl^- se regista um elevado erro associado aos valores médios como expectável face aos resultados na monitorização de E_{OCP} .

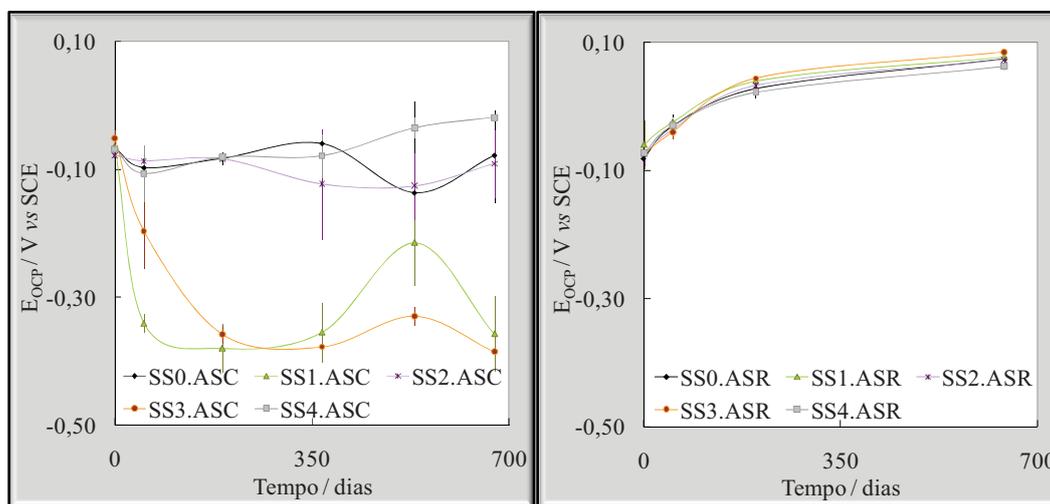


Figura 8.17 - Valores médios de E_{OCP} de amostras soldadas, das ligas em estudo, no betão A na presença de iões Cl^- (ASC) e em condições de referência (ASR).

8.2.1.2. Resistência de polarização

Os transientes de E_{OCP} , quando suficientemente longos, são detectados também pelas diferentes técnicas de aplicação periódica, permitindo confirmar a ocorrência de fenómenos de corrosão localizada com diferentes tempos de vida.

Os valores de R_p , apresentados na Figura 8.18, são geralmente superiores a $10^6 \Omega \text{ cm}^2$, excepto para as amostras soldadas das ligas de elevado teor em manganês SS1 e SS3 no betão na presença de iões Cl^- .

A variabilidade registada entre as réplicas justifica o elevado erro associado aos valores médios de R_p .

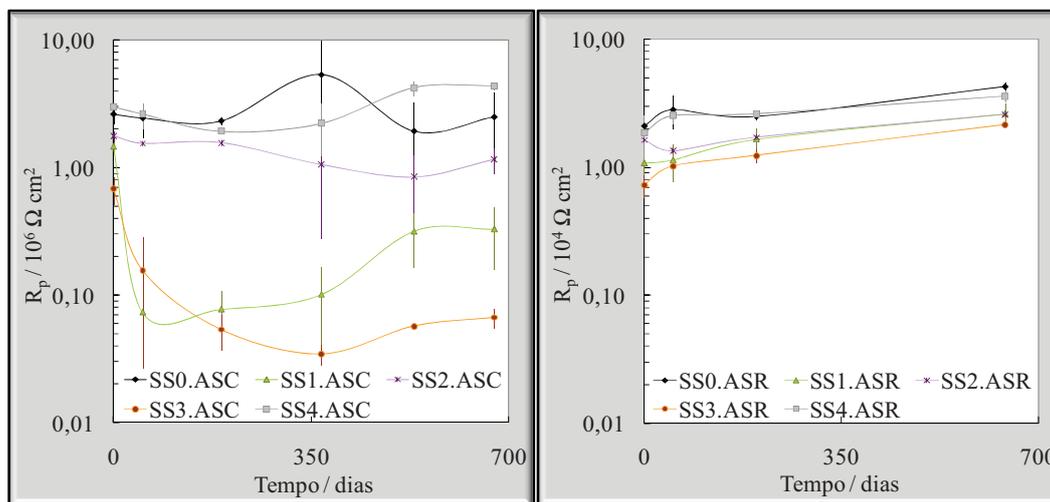


Figura 8.18 - Valores médios de R_p de amostras soldadas, das ligas em estudo, no betão A na presença de iões Cl⁻ (ASC) e em condições de referência (ASR).

8.2.1.3. Espectroscopia de impedância electroquímica

Como se pode verificar na Tabela 8.6, o ajuste aos espectros de EIS permite verificar que, geralmente, se regista uma diminuição das resistências do betão e da interface filme|betão, R_e e R_{pf} , mantendo-se os restantes parâmetros aproximadamente estáveis, com excepção dos coeficientes dos elementos de fase constante relativos às interfaces filme|betão e metal|filme, α_{pf} e α_{dl} , e da resistência de polarização, R_p , nas amostras das ligas SS1 e SS3, que mostram um estado activo no betão na presença de iões Cl⁻. Nestes casos é possível estimar a resistência de polarização por EIS, sendo que no estado activo as amostras mostram valores inferiores a $10^6 \Omega \text{ cm}^2$.

A comparação dos resultados obtidos nas duas condições de exposição, permite confirmar que sob condições de referência o betão possui uma menor condutividade. Uma outra diferença é a resistência da interface filme|betão, R_{pf} , que é menor em todas as amostras.

Tabela 8.6 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS de amostras soldadas, das ligas em estudo, no betão A na presença de iões Cl⁻ (ASC) e em condições de referência (ASR).

	R_e		Q_{pf}		α_{pf}		R_{pf}		Q_{dl}		α_{dl}		R_p		
	$10^3 \Omega \text{ cm}^2$		$10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$				$10^3 \Omega \text{ cm}^2$		$10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$				$10^6 \Omega \text{ cm}^2$		
	ASC	ASR	ASC	ASR	ASC	ASR	ASC	ASR	ASC	ASR	ASC	ASR	ASC	ASR	
SS0	0	3.5	4.1	4.5	4.2	0.86	0.79	5.4	16.4	2.8	1.2	0.87	0.89	-	-
	51	7.2	5.6	5.0	4.5	0.82	0.84	12.3	41.0	2.2	0.9	0.99	1.00	-	6.54
	368/367	3.9	17.4	5.9	5.0	0.86	0.88	3.4	11.0	7.6	6.6	0.90	0.88	-	-
	674/641	2.7	34.5	7.1	3.8	0.91	0.87	2.9	15.7	8.0	10.0	0.88	0.91	-	-
SS1	0	5.9	5.8	4.9	9.1	0.84	0.78	5.3	7.8	5.1	5.3	0.84	0.83	-	-
	51	6.7	17.9	7.1	4.3	0.81	0.78	7.7	11.1	4.7	7.6	0.84	0.87	0.14	-
	368/367	3.8	18.8	4.3	9.5	0.62	0.87	2.0	8.7	13.7	13.6	0.71	0.87	0.08	-
	674/641	2.4	35.1	4.6	6.4	0.67	0.90	1.1	12.3	13.5	20.1	0.67	0.90	0.51	-
SS2	0	11.0	9.4	2.8	2.1	0.79	0.78	12.5	10.5	3.5	4.6	0.89	0.86	-	-
	51	9.3	11.0	3.7	6.2	0.80	0.79	9.7	15.3	4.1	4.3	0.85	0.94	-	-
	-/367	-	29.0	-	2.3	-	0.68	-	19.1	-	13.0	-	0.93	-	-
	674/641	4.0	26.1	3.9	6.2	0.75	0.83	3.6	15.9	11.1	10.9	0.86	0.90	-	-
SS3	0	8.6	6.4	7.0	7.7	0.75	0.77	12.8	13.5	5.4	4.5	0.85	0.84	0.72	3.94
	51	7.3	14.7	5.3	3.5	0.86	0.76	5.2	15.0	9.5	4.3	0.85	0.88	0.07	-
	368/367	4.0	30.3	5.1	2.6	0.93	0.75	7.6	17.6	12.3	12.8	0.62	0.92	0.04	-
	674/641	2.2	25.8	9.2	5.9	0.49	0.81	1.7	15.5	6.9	11.1	0.67	0.90	0.08	-
SS4	0	-	4.3	-	4.8	-	0.81	-	8.2	-	4.9	-	0.88	-	2.23
	51	4.8	11.3	4.4	3.9	0.78	0.86	7.0	10.9	7.7	5.0	0.84	0.91	-	-
	368/367	4.6	16.7	4.2	7.3	0.80	0.90	6.3	12.5	7.9	9.1	0.85	0.90	-	-
	674/641	5.2	36.1	4.0	4.6	0.79	0.90	9.4	13.8	6.0	14.6	0.83	0.92	-	-

8.2.1.4. Análise integrada dos resultados de monitorização de E_{OCP} , de LPR e EIS

A análise integrada dos resultados de resistência de polarização e de espectroscopia de impedância electroquímica com os de monitorização de E_{OCP} , mostra que todas as ligas com soldadura revelam susceptibilidade à corrosão localizada.

Como exemplos ilustrativos do estado de despassivação temporária referem-se os resultados de R_p de réplicas das ligas SS0 e SS2, respectivamente nos dias 95 e 71 (*vide* Tabela 8.7).

Na monitorização de E_{OCP} é evidente para a réplica da liga SS2 um decréscimo desde o 66º até ao 82º dia (*vide* Figura 8.13).

Nas medidas de EIS é manifesta a diferença entre os estados passivo e activo (*vide* Figura 8.19). Neste caso é possível estimar a resistência de polarização na gama de

frequências utilizadas, sendo esta similar à determinada através da técnica LPR, tal como se mostra na Tabela 8.8.

Tabela 8.7 – E_{OCP} e R_p de réplicas de amostras das ligas SS0 e SS2 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC).

	E_{OCP}		R_p	
	V vs SCE		$10^6 \Omega cm^2$	
	SS0	SS2	SS0	SS2
51	-0.09	-0.07	2.9	1.6
71	-	-0.27	-	0.1
95	-0.12	-0.14	0.7	0.6
191	-0.09	-0.08	2.3	1.5

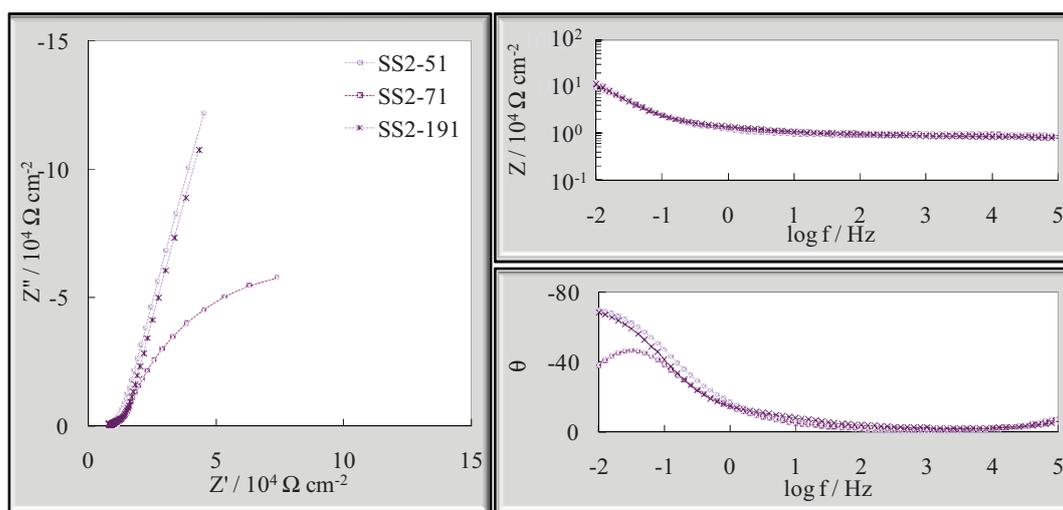


Figura 8.19 – Diagramas de Nyquist e de Bode dos resultados de EIS da réplica soldada da liga SS2 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC) ao 51º, 71º e 191º dia.

Tabela 8.8 - Resultados de ajuste aos espectros de EIS da réplica soldada da liga SS2 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC).

		R_e	Q_{pf}	α_{pf}	R_{pf}	Q_{dl}	α_{dl}	R_p
		$10^3 \Omega cm^2$	$10^{-5} F cm^{-2}$		$10^3 \Omega cm^2$	$10^{-5} F cm^{-2}$		$10^6 \Omega cm^2$
SS2	51	9.3	3.7	0.80	9.7	4.1	0.85	-
	71	10.7	3.6	0.78	8.3	5.0	0.85	0.16
	191	9.5	2.0	0.76	7.4	6.9	0.85	-

8.2.1.5. Exames complementares

Após ocorrência da despassivação das amostras soldadas das ligas SS1 e SS3, a percentagem de Cl⁻, determinada relativamente à massa de betão, situava-se entre 0.29 e 0.48 % na zona de interface aço|betão, respectivamente a 6 e 10 mm de recobrimento.

A observação da superfície das amostras no final do estudo permitiu identificar ainda um caso de corrosão intersticial, numa das réplicas da liga SS4, pelo que os respectivos resultados não foram considerados.

Genericamente as amostras apresentavam produtos de corrosão em zonas de defeitos superficiais, cuja geometria favoreceu a ocorrência de corrosão localizada (*vidé* Figura 8.20), que constituíram um principal condicionante ao comportamento exibido por cada réplica.

Apesar da variabilidade detectada, verifica-se que enquanto as ligas de Fe-Cr-Ni revelam uma maior capacidade de repassivação, as ligas de elevado teor em manganês, em particular SS1 e SS3, se mantêm normalmente num estado activo estável.

Nas ligas de Fe-Cr-Mn (SS1 e SS3) que mantiveram um estado activo, uma vez iniciada a corrosão, ao longo do período de exposição, constata-se que a corrosão ocorreu em áreas não afectadas termicamente pelo processo (*vidé* Figura 8.20).

A análise microestrutural confirmou que nas ligas SS0, SS2 e SS4 a corrosão se iniciou em interstícios existentes nas soldadura e principalmente nas áreas afectadas termicamente, sendo que na liga SS4 se deu preferencialmente na zona bruta de fusão (*vidé* Figura 8.21).

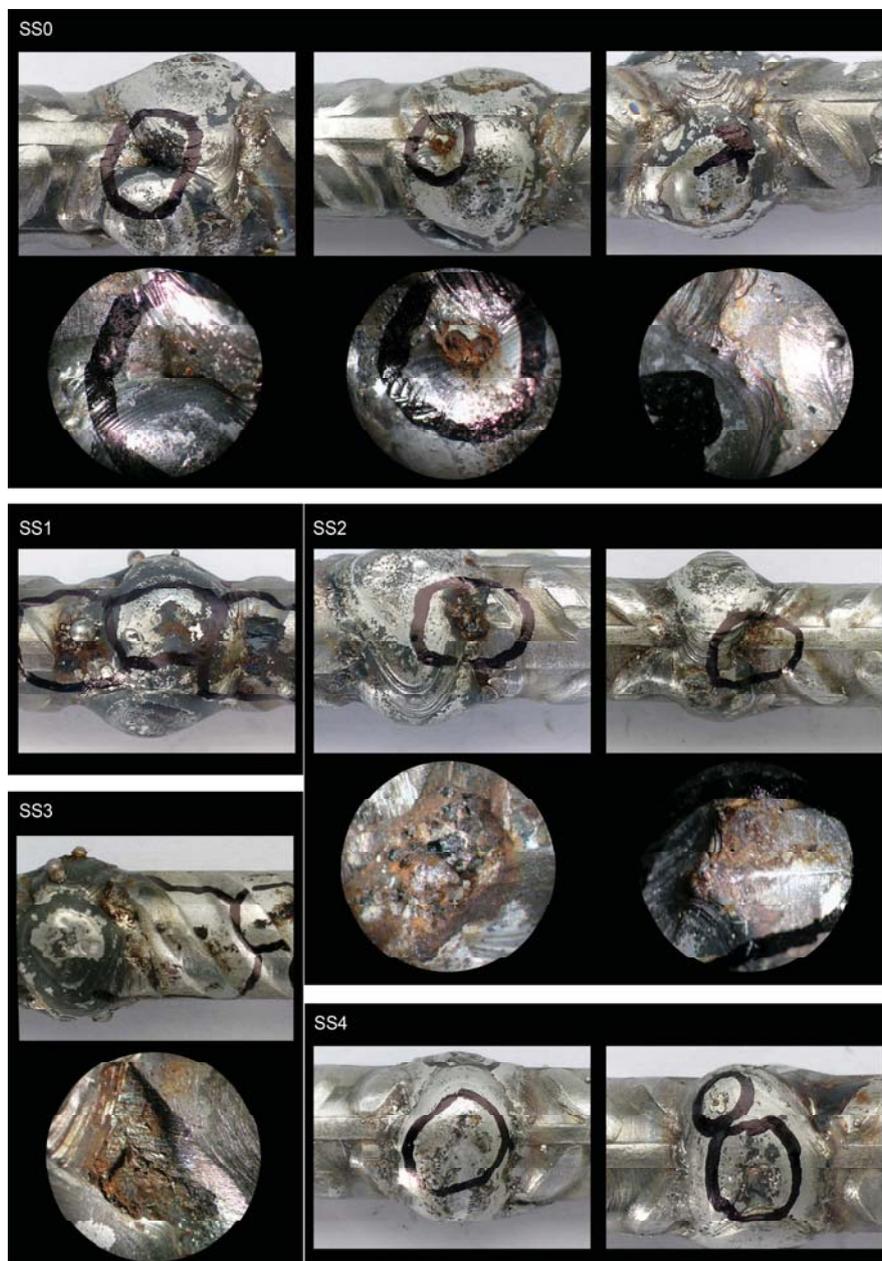


Figura 8.20 - Condição superficial de alguns exemplares das amostras soldadas das ligas em estudo findo o período de exposição no betão na presença de Cl⁻ (ASC), destacando-se os locais preferenciais de ocorrência de corrosão localizada.

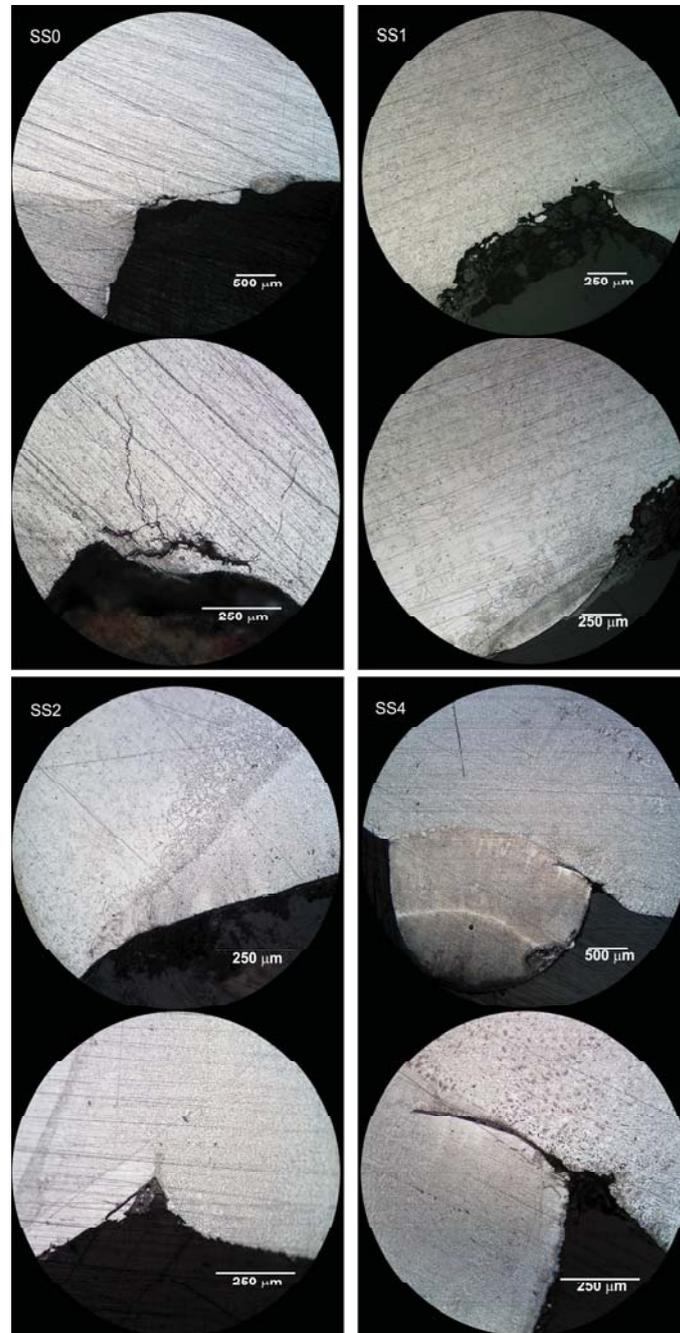


Figura 8.21 – Observação microestrutural das áreas corroídas nas amostras soldadas das ligas SS0, SS1, SS2 e SS4 findo o período de exposição no betão na presença de Cl⁻ (ASC).

8.3. INFLUÊNCIA DA FISSURAÇÃO DO BETÃO

Nesta secção avalia-se a influência da presença de fissuras no betão na resistência à corrosão das cinco ligas (Fe-Cr-Mn e Fe-Cr-Ni), na presença de iões cloreto. O estudo é efectuado com base nos resultados de avaliação do comportamento electroquímico das ligas em dois tipos de betão designados de C e D, respectivamente de classes de resistência C60/75 e C45/55, com fissuras induzidas por flexão (CF e DF), sendo os provetes expostos em contacto permanente com solução de NaCl com 3% de iões Cl⁻.

8.3.1. EXPOSIÇÃO PERMANENTE À SOLUÇÃO AQUOSA DE NaCl

8.3.1.1. Monitorização de potencial

A Figura 8.22 mostra os resultados de monitorização de E_{OCP}^{\ddagger} das amostras das ligas no betão de classe de resistência C60/75 fissurado (C). Estas revelam um comportamento passivo mantendo desde o início valores de E_{OCP} estáveis, normalmente com tendência para aumentar no sentido anódico. Com excepção da amostra da liga SS3, que apresenta valores de E_{OCP} da ordem de 0 a -0.05 V relativamente ao eléctrodo de titânio, as restantes exibem valores que variam entre -0.08 a -0.2 V.

A diferença de comportamento da liga SS3 poderá ter várias causas, nomeadamente, a diferente espessura de recobrimento do betão (42 mm) e a consequente espessura da fissura junto da superfície do aço, as características da liga, as propriedades do betão e o eléctrodo de referência.

De notar um decréscimo acentuado no valor de E_{OCP} da amostra da liga SS1 após 672 dias de exposição contínua à solução de NaCl, que evidencia a ocorrência de corrosão localizada.

No betão de classe de resistência C45/55 fissurado (D), os valores de E_{OCP} decrescem inicialmente de forma acentuada, progredindo ao longo do tempo no sentido

[‡] Este estudo iniciou-se com amostras de quatro das ligas (SS0, SS1, SS2 e SS4), sendo posteriormente incluídas amostras da liga SS3, após 345 dias.

anódico (*vide* Figura 8.23). Observam-se ainda casos pontuais de instabilidade que estão associados a erros instrumentais.

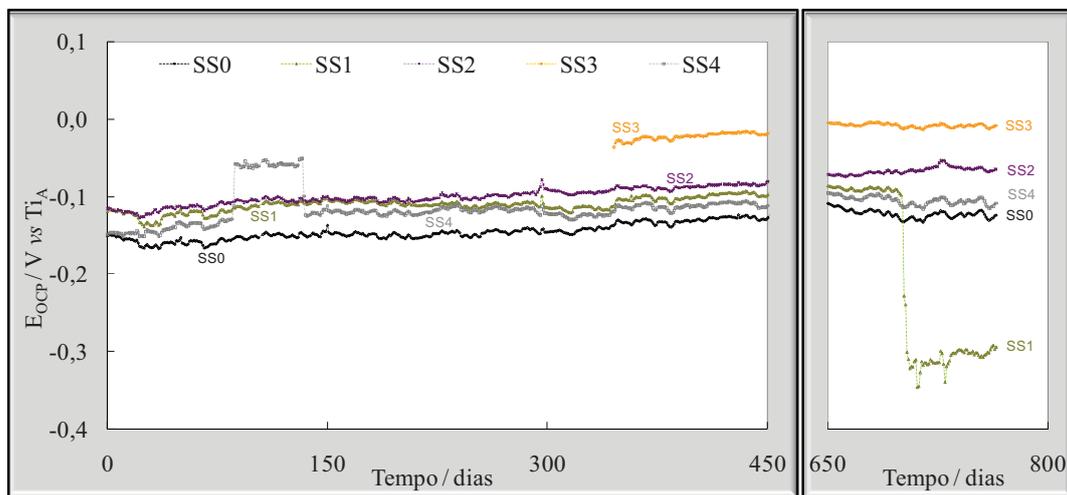


Figura 8.22 – Valores médios diários da monitorização do E_{OCP} das amostras, das ligas em estudo, no betão C fissurado e na presença de iões Cl^- .

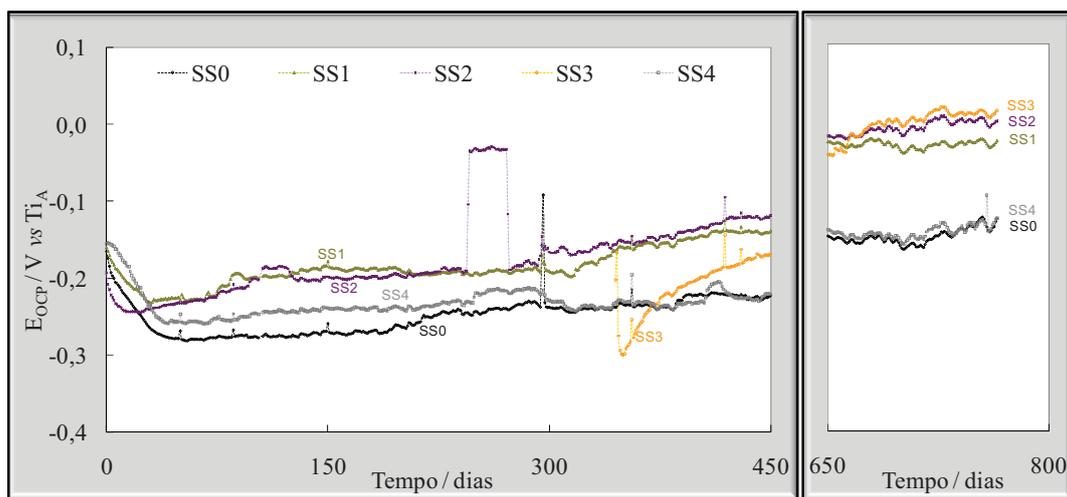


Figura 8.23 - Valores médios diários da monitorização de E_{OCP} das amostras, das ligas em estudo, no betão D fissurado e na presença de iões Cl^- .

8.3.1.2. Resistência de polarização

De acordo com os valores de R_p , que são superiores a $10^6 \Omega \text{ cm}^2$, no betão C todas as ligas se mantêm passivas desde o início da experiência, com excepção da liga SS1 no final do período (*vide* Figura 8.24) para a qual o decréscimo de R_p é acompanhado pela diminuição de potencial para cerca de -0.4 V vs SCE . No entanto, a evidência de ocorrência de corrosão localizada foi apenas detectada numa das réplicas, cujo valor é representado graficamente na Figura 8.24.

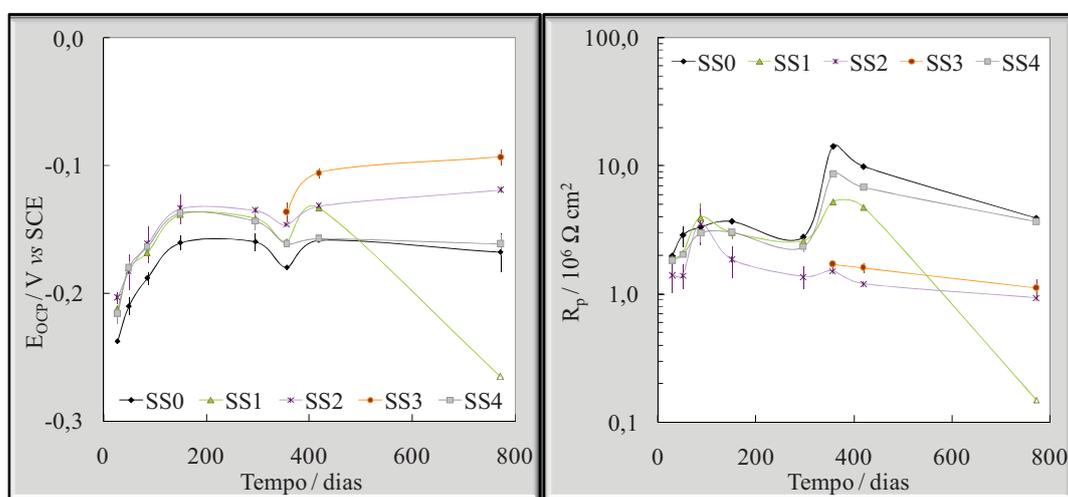


Figura 8.24 – Valores médios de E_{OCP} e de R_p das amostras, das ligas em estudo, no betão C fissurado e na presença de iões Cl^- .

No betão D fissurado o decréscimo inicial acentuado de E_{OCP} não foi evidenciado nestes resultados, pois a primeira série de ensaios foi efectuada apenas 28 dias após o início da exposição. Porém, a sua análise revela um aumento dos valores de E_{OCP} e de R_p ao longo do tempo, sendo esta tendência mais pronunciada no início da exposição (*vide* Figura 8.25).

No betão D fissurado todas as ligas exibem um comportamento similar, destacando-se apenas o elevado erro associado especialmente à média de E_{OCP} das amostras da liga SS0, que é consequência de numa das réplicas não ter existido o contacto permanente com a solução por dificuldades surgidas em garantir que a montagem se mantivesse estanque.

Duma forma geral os resultados de E_{OCP} e R_p mostram uma ligeira diferença entre os dois tipos de ligas, sendo que as de Fe-Cr-Ni apresentam valores, respectivamente mais catódicos e superiores aos das ligas de elevado teor em manganês.

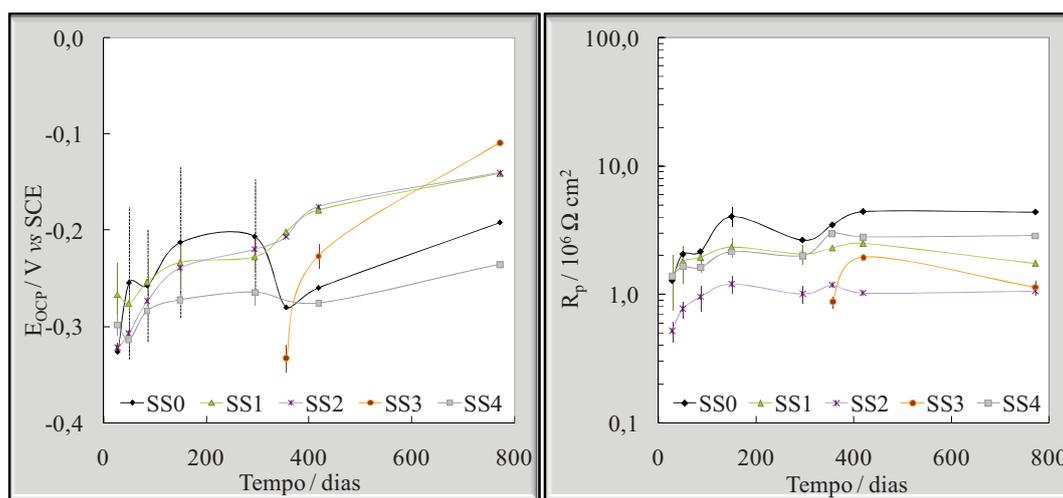


Figura 8.25 - Valores médios de E_{OCP} e de R_p das amostras, das ligas em estudo, no betão D fissurado e na presença de iões Cl^- .

8.3.1.3. Espectroscopia de impedância electroquímica

Através dos resultados de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) confirma-se que não há alteração apreciável do comportamento das ligas no betão C fissurado, com excepção da réplica da liga SS1, tal como se exemplifica nos diagramas de Nyquist e de Bode para as amostras das ligas SS0 e SS1 (*vide* Figura 8.26).

Os resultados de EIS foram analisados através de ajuste ao circuito equivalente apresentado na Figura 8.27, cuja escolha se baseou na diminuição dos erros traduzidos pela respectiva análise estatística. Os parâmetros R e CPE com índices pf e dl representam, respectivamente os processos na interface betão|filme de passivação nas proximidades da fissura e na dupla camada, representando R_p a resistência de polarização.

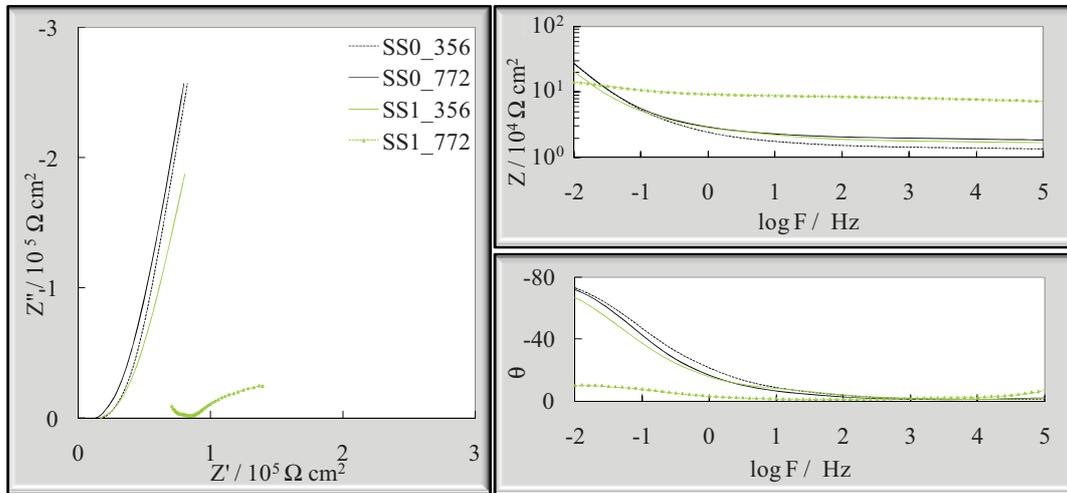


Figura 8.26 - Representação de Nyquist e de Bode dos resultados de EIS das réplicas das ligas SS0 e SS1 no betão C, fissurado e na presença de iões Cl^- , ao 356º e 772º dia.

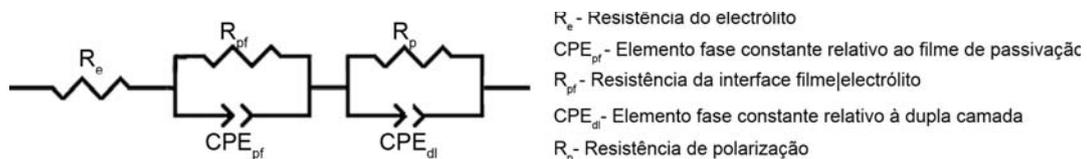


Figura 8.27 – Circuito equivalente usado no ajuste dos resultados de EIS.

Na Tabela 8.9 confirma-se, genericamente, que as ligas no betão C fissurado se mantêm passivas ao longo do período de exposição, com excepção duma réplica da liga SS1. Como na gama de frequências utilizadas não foi possível estimar a resistência de polarização (R_p), esta deverá ser elevada. O mesmo argumento é considerado em relação a R_{pf} . Os restantes parâmetros decrescem ligeiramente ou permanecem aproximadamente constantes.

Tabela 8.9 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS das amostras, das ligas em estudo, nos betões C e D fissurados na presença de iões Cl⁻.

		R_e		R_{pf}		Q_{pf}		α_{pf}		R_p		Q_{dl}		α_{dl}	
		10 ³ Ω cm ²		10 ³ Ω cm ²		10 ⁻⁵ F cm ⁻²				10 ³ Ω cm ²		10 ⁻⁵ F cm ⁻²			
		CF	DF	CF	DF	CF	DF	CF	DF	CF	DF	CF	DF	CF	DF
SS0	50	22.5	20.1	-	55.6	4.0	1.5	0.48	0.39	-	-	7.8	2.7	1.00	0.78
	296	26.4	21.6	-	72.1	4.1	1.0	0.40	0.51	-	-	6.6	3.0	0.99	0.84
	356	18.7	14.7	-	51.7	5.1	1.0	0.35	0.56	-	-	5.9	2.7	0.95	0.81
	772	13.4	11.7	-	82.7	4.8	1.5	0.37	0.48	-	-	6.1	3.0	0.95	0.86
SS1 [§]	50	22.5	25.6	-	15.5	4.4	1.3	0.40	0.58	-	-	8.3	2.5	0.93	0.63
	296	17.3	25.8	-	36.3	3.6	1.0	0.33	0.57	-	-	8.5	2.6	0.97	0.69
	356	16.3	20.3	-	32.0	4.7	1.1	0.30	0.58	-	-	7.7	2.4	0.92	0.69
	772	61.3	14.8	27.9	36.6	0.1	1.3	0.28	0.55	89.2	-	4.6	2.3	0.60	0.72
SS2	50	23.3	30.4	-	15.1	6.8	1.3	0.36	0.57	-	-	10.6	3.8	0.87	0.61
	296	26.7	28.9	-	36.3	5.4	1.4	0.36	0.51	-	-	12.9	4.0	0.90	0.67
	356	19.6	21.2	-	39.0	6.5	1.7	0.33	0.52	-	-	11.2	3.6	0.88	0.67
	772/419	19.1	22.2	-	53.6	7.2	1.5	0.28	0.50	-	-	10.9	3.5	0.85	0.69
SS4	50	24.6	28.1	-	10.8	4.1	2.3	0.46	0.60	-	-	8.6	2.4	0.94	0.64
	296	25.9	24.0	-	30.7	3.4	1.0	0.40	0.60	-	-	7.3	2.2	0.97	0.68
	356	20.6	13.7	-	25.5	3.8	1.4	0.40	0.63	-	-	6.8	2.6	0.95	0.69
	772	15.6	9.3	-	33.0	4.2	1.5	0.38	0.61	-	-	4.4	2.3	0.87	0.75
SS3	11/356	17.6	34.7	-	7.6	5.2	1.7	0.38	0.61	-	-	8.6	2.8	0.85	0.58
	427/772	13.4	23.7	11.8	36.9	1.4	0.9	0.55	0.54	-	-	3.4	1.6	0.68	0.62

O espectro de EIS da réplica SS1.1 no 772º dia mostra um comportamento distinto, com o evidente decréscimo de R_{pf} , R_p , Q_{pf} e α_{dl} , sendo os valores de resistência inferiores a $10^6 \Omega \text{ cm}^2$. A comparação com a outra réplica que se manteve passiva, cujos resultados são apresentados na Tabela 8.10, permite realçar estas diferenças.

Tabela 8.10 - Resultados do ajuste aos espectros de EIS da réplica 2 da liga SS1 no betão C fissurado e na presença de iões Cl⁻.

		R_e		R_{pf}	Q_{pf}		α_{pf}	R_p	Q_{dl}		α_{dl}
		10 ³ Ω cm ²			10 ⁻⁵ F cm ⁻²				10 ⁻⁵ F cm ⁻²		
SS1.2	50	21.9	-	-	3.5	0.4	-	7.8	0.99		
	772	12.2	-	-	4.3	0.3	-	6.0	0.90		

No betão D fissurado a resistência da interface filme|betão, R_{pf} , é estimável na gama de frequências utilizada, constituindo a principal diferença do comportamento das

[§] No betão C os resultados indicados são relativos à réplica SS1.1.

ligas nos dois betões (C e D). Todos os restantes parâmetros também são ligeiramente inferiores, com excepção de α_{pf} . Neste betão a liga SS3 evidencia diferenças ao fim de 427 dias de exposição (correspondente ao 772^o dia para as restantes amostras). Nestas condições R_{pf} é determinante, apesar de apresentar um valor relativamente elevado, e Q_{pf} e α_{dl} decrescem. Isto pode indiciar que, desde que se mantenha a tendência, a susceptibilidade à ocorrência de corrosão localizada deverá aumentar.

Apesar de não se registarem diferenças apreciáveis entre as ligas, SS2, que revela uma resistência de polarização menor, exhibe valores de R_e e de Q_{dl} ligeiramente superiores. O parâmetro Q_{dl} , que representa a capacidade de armazenamento de carga da dupla camada, pode justificar parcialmente esta diferença, porém a análise deve integrar todas as restantes contribuições.

A análise destes resultados, no entanto, deve ter em conta que as condições ambientais, tais como temperatura e humidade relativa, foram variáveis ao longo da experiência, pelo que é expectável alguma variabilidade daqui decorrente. Outro factor a ponderar é a própria evolução dos fenómenos de hidratação do betão que também influencia todos estes parâmetros.

A ligeira evolução observada, especialmente no betão D fissurado, deverá ser também consequência da alteração das suas características nas proximidades da fissura, eventualmente pela maior facilidade na formação de produtos que favoreçam a sua comatagem. Porém, julga-se que este efeito terá sido mais evidente numa fase inicial, sobrepondo-se posteriormente a acção do contacto prolongado com a solução de NaCl.

8.3.1.4. Exames complementares

Todos os resultados revelaram o início de corrosão numa réplica da liga SS1 no betão C fissurado (C60/75), porém apenas a sua observação no final do período de exposição permitiu confirmar a ocorrência de corrosão sob tensão, que conduziu à ruptura da réplica (*vide* Figura 8.28). A análise fractográfica revela que o mecanismo de ruptura se inicia de forma intergranular progredindo por clivagem transgranular.

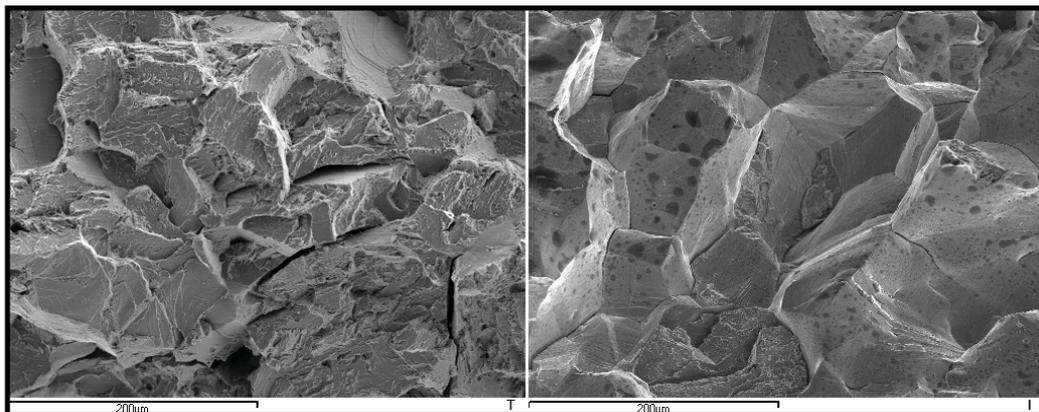


Figura 8.28 – Imagens em MEV da superfície de fractura da réplica 2 da liga SS1 após ruptura no betão C fissurado: I – fractura intergranular; T – fractura transgranular.

Após a ruptura do varão o teor de Cl^- no betão, na interface metal|betão, era de 1 % em relação à massa de betão.

No betão D fissurado (C45/55) não existem evidências de despassivação das ligas a não ser a queda acentuada de E_{OCP} no início da exposição. A observação de réplicas de cada uma das ligas, ao fim de cerca de 1 ano de exposição, permitiu verificar que todas revelavam a ocorrência de corrosão localizada nas proximidades da fissura (*vide* Figura 8.29). No entanto, não foi possível determinar o momento exacto de ocorrência de do fenómeno de corrosão localizada.

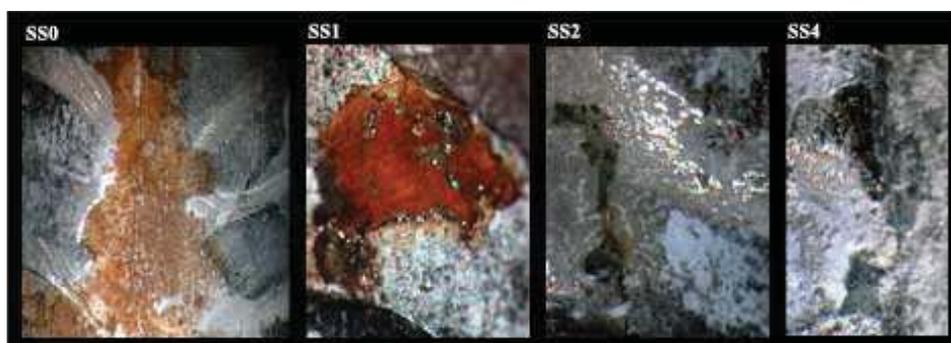


Figura 8.29 – Amostras exibindo os efeitos da corrosão localizada no betão D fissurado.

Uma das réplicas SS2 no betão C fissurado, que foi seleccionada com base nos seus inferiores resultados de R_p , não exhibe corrosão localizada ao fim do mesmo tempo de exposição (*vide* Figura 8.30).



Figura 8.30 – Imagem da superfície duma réplica da liga SS2 na proximidade da fissura existente no betão C.

8.4. DISCUSSÃO

Apesar da diversidade dos resultados experimentais reportados na literatura, existe unanimidade no que respeita à elevada resistência à corrosão exibida pelo aço inoxidável em meio alcalino. De acordo com Bertolini *et al.* [25], que representaram graficamente os campos de aplicabilidade das armaduras de aço inoxidável tomando em consideração as condições mais adversas, algumas das ligas podem de forma segura ser usadas, uma vez que os teores críticos de cloretos destas raramente são atingidos na interface metal|betão, mesmo quando o betão tem elevada porosidade e após longos períodos de exposição. Também na presente dissertação se comprova a elevada resistência à corrosão de várias ligas austeníticas, em diferentes composições de betão, mesmo sob condições de extrema agressividade e com recobrimentos do betão reduzidos (10 mm). Esta resistência foi demonstrada sob a acção de teores de iões cloreto, nomeadamente superiores a 1.9% em relação à massa do betão ou 13.7% em relação ao cimento.

Os valores de teores de cloretos obtidos neste estudo são superiores aos teores admissíveis documentados na literatura, tais como os indicados por Sørensen *et al.* [27], determinados com base em resultados de experiências potenciostáticas e potenciodinâmicas, para as ligas austeníticas 1.4301 e 1.4436, que se situam respectivamente entre 5 e 8% e superiores a 8% (percentagem relativa à massa de cimento). Cox e Oldfield [10] não observaram a iniciação de corrosão em diferentes ligas de aço inoxidável após 12 anos de exposição com teores de 3.2% de Cl⁻ (em relação à massa de cimento). Bertolini *et al.* [18]-[20] verificaram o comportamento passivo das ligas austeníticas 1.4307 e 1.4404, e austeno-ferrítica 1.4462, quer em betão com adição de 5% Cl⁻ quer por exposição dos provetes de betão armado em solução de NaCl atingindo teores superiores a 6% de Cl⁻. Estes últimos constituem alguns dos resultados referidos na literatura que evidenciam um melhor comportamento quando a avaliação é efectuada por ensaios electroquímicos não destrutivos.

Neste estudo, mesmo sob elevadas condições de agressividade, as ligas resistem a polarizações até ao potencial de libertação de oxigénio sem exibirem corrosão localizada. O risco porém aumenta depois de se efectuar a polarização, provavelmente em consequência da alteração das características dos filmes de passivação. Os resultados obtidos revelam, adicionalmente, uma elevada capacidade de repassivação

das ligas depois de iniciada a corrosão, tanto a que é induzida por polarização como a que surge naturalmente em locais que favoreçam a sua ocorrência. Este facto é comprovado através de polarizações sucessivas após a indução da corrosão e pelos transientes de E_{OCP} . A ocorrência destes eventos de despassivação momentânea foi ainda confirmada pela observação das amostras após a conclusão do estudo electroquímico, sendo que, dependendo da sua duração, apenas a monitorização de E_{OCP} os permitiu detectar. Este facto reforça a importância da frequência de aquisição dos dados.

Deste modo, considera-se que tal como documentado por Hashimoto *et al.* ^[226], a monitorização do potencial ao longo do tempo pode fornecer informações importantes acerca do processo de corrosão localizada. Esta técnica não sendo intrusiva permite avaliar a susceptibilidade à corrosão do material, sob condições similares às de aplicação, excluindo adicionalmente o efeito de eventuais alterações nas propriedades dos filmes de passivação induzidas pelo método de ensaio.

Com base na análise dos resultados de monitorização de E_{OCP} das amostras no betão, verifica-se que a corrosão localizada ocorre preferencialmente nas ligas de elevado teor em manganês, sendo detectados no máximo quatro eventos indicadores de despassivação ao longo do período de exposição.

A comparação da resistência à corrosão das diferentes ligas de aço inoxidável, que constituía um dos objectivos enunciados nesta parte do trabalho experimental, não revela diferenças apreciáveis especialmente se forem consideradas as condições superficiais iniciais das amostras. Isto porque as ligas de elevado teor em manganês revelaram durante a sua preparação a existência de locais com defeitos superficiais que poderiam favorecer o desenvolvimento de corrosão localizada, ao contrário das Fe-Cr-Ni. Estas imperfeições, conseqüentes do processo de formação das nervuras que nas novas ligas foi dificultado devido às suas propriedades mecânicas, constituíram provavelmente a causa das diferenças de comportamento registadas.

Apesar de não ser possível determinar os teores críticos de iões cloreto admissíveis, os elevados valores determinados no final da experiência traduzem a elevada resistência à corrosão das ligas, sob condições de elevada agressividade que dificilmente serão encontradas no betão.

Os resultados revelaram também que a existência de locais cuja geometria propicie a ocorrência de corrosão intersticial, pode condicionar seriamente a resistência à corrosão das ligas. Este facto foi documentado para algumas réplicas, em

consequência de deficiente preparação experimental, e evidenciado especialmente nas amostras soldadas. Neste caso, os resultados são consonantes com a formação de picadas, cuja estabilidade é variável. Esta é fortemente condicionada pelo estado da superfície da amostra, cuja heterogeneidade justifica o elevado erro associado às medições.

Apesar da soldadura diminuir significativamente a resistência à corrosão das ligas de aço inoxidável ^{[1],[3],[9],[20],[24],[25],[27]}, tem-se constatado que esta pode ser substancialmente melhorada através da execução de decapagem ^{[1],[9],[20]}. O facto de não ter sido efectuado qualquer tratamento da superfície na área de soldadura, para além da remoção dos óxidos, pode constituir um dos principais motivos da baixa resistência à corrosão das ligas neste estudo. Outro motivo é a formação de defeitos superficiais, cuja geometria favoreceu a ocorrência de corrosão intersticial.

De acordo com Pedferri ^[13], os teores críticos de cloretos no betão diminuem aproximadamente 1/3 nos aços soldados relativamente aos exibidos na ausência de soldadura. Bertolini *et al.* ^[20] recomendam que, por razões de segurança, sejam assumidos valores críticos de cloretos de 3.5% nas ligas soldadas de aço inoxidável austenítico. Os resultados obtidos neste estudo são similares, dado que o início da despassivação das amostras foi detectado desde os momentos iniciais de monitorização de E_{OCP} , que corresponderam a um teor de iões cloreto máximo de 0.48% e de 4.06%, respectivamente, em relação à massa de betão e de cimento. Porém atendendo à concentração de iões cloreto determinada no final do estudo no betão mais poroso, confirma-se que o teor máximo admissível nas ligas com soldadura é inferior a 1/3 deste valor, especialmente para as ligas de elevado teor em manganês SS1 e SS3. Nestas, a corrosão localizada desenvolveu-se numa forma estável depois de iniciada ao longo de todo o período de exposição, com excepção de algumas das réplicas que no final do estudo revelaram tendência para se repassivarem.

A observação microestrutural foi especialmente útil para identificar as principais causas do comportamento distinto exibido pelas ligas. Desta forma, as diferenças observadas devem resultar do efeito de corrosão galvânica gerado entre o material de enchimento (1.4436) da soldadura e as ligas estudadas. Este efeito foi mais pronunciado para as ligas de elevado teor em manganês SS1 e SS3 e menos para a liga de Fe-Cr-Ni-Mo (SS4). Como a liga SS2 revelou um comportamento distinto das restantes de elevado teor em manganês (SS1 e SS3), esta diferença permite identificar como eventual causa o distinto teor de molibdénio. Nas ligas com menor teor em molibdénio a

corrosão ocorre preferencialmente na matriz, em consequência do efeito galvânico devido à composição do material de enchimento.

Verifica-se assim que o distinto comportamento das ligas com soldadura pode ser devido à heterogeneidade da superfície nas zonas afectadas termicamente ou à indução diferenciada de efeito galvânico através da utilização do mesmo material de enchimento.

Na avaliação da influência da soldadura no comportamento das ligas é especialmente evidente a formação e repassivação de picadas metaestáveis através dos resultados de monitorização de E_{OCP} . Deste modo, a técnica de ruído electroquímico deverá ser especialmente útil para efectuar a comparação do comportamento das ligas ao longo do tempo, assim como tem sido demonstrado por diferentes autores no estudo de diferentes sistemas ^{[227]-[246]}.

As restantes técnicas electroquímicas utilizadas (LPR e EIS) também possibilitaram a detecção dos eventos de despassivação temporária, sempre que a sua duração se prolongou durante o tempo suficiente para a respectiva detecção e aplicação atempada de cada uma das técnicas. Todas elas revelam porém o problema de deficiente contabilização da área activa do eléctrodo, pelo que os resultados de R_p são sobrestimados quando iniciada a corrosão localizada. Outra dificuldade que está implícita à sua utilização é a estimativa da densidade de corrente de corrosão, pois o conhecimento do sistema aço inoxidável/betão existente é ainda limitado. Apesar destas limitações ambas as técnicas permitem detectar a ocorrência de corrosão localizada das amostras no betão, desde que os valores sejam interpretados em relação a um valor de referência no qual se garante um estado de passivação estável.

Adicionalmente, a interpretação dos resultados de espectroscopia de impedância electroquímica, EIS, contribuiu com importante informação complementar acerca das características das diferentes ligas, possibilitando a identificação dos principais condicionantes aos processos de transferência nas interfaces metal|filme e filme|electrólito.

Os resultados de EIS obtidos neste estudo foram ajustados por recurso a circuitos equivalentes considerando a existência de duas constantes de tempo, sendo uma atribuída à interface filme|electrólito e outra às propriedades e processos de transferência de carga na dupla camada. Deste modo, verificou-se que o aumento da susceptibilidade à corrosão localizada é traduzida por um decréscimo da resistência da interface filme|betão. A ocorrência de corrosão localizada provoca um decréscimo dos

coeficientes do elemento de fase constante, que traduzem o afastamento ao comportamento de condensador ideal, e o decréscimo da resistência de transferência de carga normalmente para valores inferiores a $10^6 \Omega \text{ cm}^2$.

Outra vantagem da utilização de EIS consistiu na detecção da influência de distintas condições de exposição e composições de betão na estabilidade das ligas. O contacto do betão com a solução de cloreto de sódio traduz-se pela diminuição generalizada dos parâmetros de ajuste, especialmente pelas resistências do electrólito e da interface filme|betão. Em consequência destas alterações observa-se normalmente um aumento da susceptibilidade à corrosão localizada.

A composição do betão e a alteração das respectivas características também influenciam o comportamento das ligas. Esta influência é detectada através da comparação das composições de betão, com diferentes graus de porosidade, A e B e numa forma mais evidente no estudo em betão fissurado com betões de classe de resistência C60/75 e C45/55. Neste caso os resultados de EIS evidenciaram a maior susceptibilidade à corrosão das amostras inseridas no betão de classe de resistência C45/55 fissurado, através dos baixos valores de resistência da interface filme|betão nas proximidades da fissura e dos parâmetros relativos às características da dupla camada.

A maioria das ligas em estudo resiste à corrosão no betão mesmo na presença de uma fissura com 0.8 mm de espessura na superfície do betão na presença de 3% de iões Cl^- . Estes resultados, que traduzem uma elevada resistência à corrosão, estão de acordo com resultados publicados sobre o comportamento do aço inoxidável em betão fissurado. Nürnberger e Beul ^[24] também confirmaram que o aço inoxidável, de elevado teor em elementos de liga, não se corrói mesmo em betão fissurado com fissuras até 1 mm de espessura mesmo para elevados conteúdos em iões cloreto.

É expectável que nas fissuras ocorra uma diminuição de pH local, agravando o efeito de arejamento diferencial promovido pela própria fissura. Na literatura verifica-se que o decréscimo de pH provoca a diminuição do potencial de picada ^{[9],[24]} e dos teores críticos de cloretos ^{[1],[16],[20],[24],[25]}, sendo estes consistentes com um pior desempenho do aço inoxidável em meios de baixo pH. A diminuição do pH localmente é também uma possível explicação do decréscimo repentino de E_{OCP} , revelando susceptibilidade à corrosão localizada das ligas especialmente no betão de classe de resistência C45/55 fissurado. No entanto, esta foi detectada apenas numa fase inicial, sendo evidente a tendência de repassivação em todos os casos. Este comportamento pode ser consequente da alteração das características do betão, especialmente nas proximidades da fissura,

sendo os resultados de resistência na interface betão|filme consistentes com esta evolução. Este parâmetro evidencia ainda as diferenças registadas nos dois betões, pois na generalidade este é suficientemente elevado de forma a não constituir um factor condicionante no betão de classe de resistência C60/75 fissurado. O ambiente na interface aço|fissura é condicionado pelo tipo de betão, sendo este um dos principais condicionantes da resistência à corrosão das ligas.

No betão de resistência superior, as ligas revelam uma elevada resistência à corrosão. Os resultados de EIS são particularmente elucidativos das diferenças de susceptibilidade à corrosão exibida pelas ligas, tal como evidenciado pela liga SS3 e numa réplica da liga SS1 que exibiu corrosão sob tensão. A iniciação de corrosão nesta réplica da liga SS1 foi seguida por um decréscimo abrupto de E_{OCP} no 699^o dia, com conseqüente ruptura sob tensão. Esta verificação está de acordo com os estudos de corrosão sob tensão, efectuados em solução de hidróxido de cálcio saturada, que demonstraram a susceptibilidade da liga SS1 ao fenómeno de corrosão sob tensão ^{[8],[36]}.

A susceptibilidade à corrosão sob tensão da liga SS1 no betão de classe de resistência C60/75 fissurado deve-se à acção conjugada da tensão e do ambiente que promove a ocorrência de corrosão localizada, pelo que pode ser resultado do nível de tensão aplicada para indução da fissuração do betão ou eventualmente da geometria da fissura. Estas podem também justificar o distinto comportamento das ligas nos dois betões. Porém, estas hipóteses só poderão ser confirmadas em novos estudos nos quais se preveja o controle das tensões aplicadas, a aplicação de diferentes tensões nos domínios elástico e plástico e a formação de fissuras com diferentes espessuras.

O facto de se ter registado a ocorrência da corrosão sob tensão apenas numa das réplicas no betão de classe de resistência C60/75, suporta a hipótese de existirem características específicas para a ocorrência de corrosão sob tensão numa liga susceptível. Por outro lado, a hipótese que considera a aplicação duma tensão que propicie a ocorrência da corrosão sob tensão é reforçada pelo facto de, apesar de estarem reunidas as condições favoráveis à iniciação da corrosão no betão de classe de resistência C45/55, o fenómeno de corrosão sob tensão não ter sido observado.

No presente estudo efectuou-se uma estimativa da força aplicada às amostras da liga SS1, sendo a força estimada de 465 MPa, correspondendo a cerca de 61% do limite de elasticidade, pelo que se conclui que a liga revelou susceptibilidade à corrosão sob tensão do domínio elástico.

CAPÍTULO 9. PASSIVAÇÃO | CORROSÃO

Neste capítulo, com base na análise e discussão integrada dos resultados apresentados nos capítulos 6, 7 e 8, identificam-se os parâmetros determinantes no comportamento electroquímico das ligas em estudo, tecem-se considerações sobre as propriedades dos filmes de passivação e a resistência à corrosão das ligas e evidencia-se a contribuição da presente dissertação no âmbito da passivação e dos mecanismos de corrosão.

9.1. MODELO DE PASSIVAÇÃO E MECANISMOS DE QUEBRA

Os filmes de passivação, formados nas ligas de aço inoxidável em meio alcalino, foram estudados atendendo à validade dos pressupostos nos quais assentam os modelos baseados nas propriedades semicondutoras dos filmes.

Os resultados de capacidade diferencial dos filmes de passivação, formados nas ligas em estudo em condições de potencial em circuito aberto, traduzem um comportamento de semicondutores tipo-n e tipo-p para potenciais anódicos e catódicos relativamente aos potenciais de banda plana. Este comportamento demonstra conformidade com o modelo de junção p-n, que tem sido corroborado por diferentes autores ^{[101],[103],[109],[110],[136],[147]} no estudo de ligas de aço inoxidável. Na sua forma mais simples, enquanto uma camada se encontra em acumulação a outra comporta-se como uma barreira de Schottky e *vice-versa*. A confirmação desta hipótese e a consequente elaboração dum modelo baseado na estrutura de bandas exige porém a confirmação duma estrutura em bi-camada do filme, por caracterização da sua composição química em perfil, e determinação do hiato de energia.

As espécies iónicas de ferro e de crómio são os principais constituintes dos filmes de passivação corroborando a sua influência determinante nas propriedades dos filmes. Contudo, não sendo possível caracterizar a sua distribuição no filme, pode apenas considerar-se como hipótese a estrutura em bi-camada constituída por uma camada interna de óxidos de crómio e uma externa de óxidos de ferro, respectivamente com comportamento de semicondutores tipo-p e tipo-n.

Uma das principais diferenças dos filmes formados nos dois grupos de ligas foi detectada em condições de formação a valores anódicos de potencial, sendo promovida a ionização dum nível de doadores profundo nas ligas Fe-Cr-Mn evidenciado pela descontinuidade nos gráficos de C^{-2} vs E registada a um potencial crítico.

Este comportamento está de acordo com o modelo teórico proposto por Dean e Stimming ^[61] para um semiconductor tipo-n com M níveis discretos, sendo M igual a dois neste caso específico, descrito através duma equação de Poisson com a função de distribuição de carga dependente do potencial. Para um nível de energia fixo dos doadores profundos e com a respectiva densidade variável, mantendo-se a energia e

densidade do nível raso, a razão das densidades adimensional determina o aparecimento dum máximo de capacidade centrado em $\Delta\phi_{sc} = (E_F - E_{D_2})/e$, cuja magnitude depende do aumento relativo da densidade de doadores do nível profundo. Nos gráficos de Mott-Schottky a curva atinge um máximo seguido de um mínimo antes de voltar a exibir um comportamento linear, sendo os declives nesta região de potencial inversamente proporcionais à soma das densidades dos dois níveis doadores.

Este modelo teórico descreve os resultados obtidos para a camada semicondutora tipo-n nas ligas de elevado teor em manganês, pelo que o seu ajuste aos dados seria útil à interpretação, sendo neste caso necessário um estudo mais detalhado das restantes propriedades do semicondutor.

Dean e Stimming ^[61] referem ainda que, uma distribuição contínua de estados doadores, pode inviabilizar a utilização da análise de Mott-Schottky na determinação da densidade de doadores de um semicondutor tipo-n, reforçando a necessidade de estudos mais aprofundados neste âmbito.

A dependência da capacidade da frequência pode, neste caso, ser justificada pela existência de estados doadores profundos, apesar de estes não terem sido detectados nas ligas de Fe-Cr-Ni. Outra hipótese é a alteração dos filmes promovida pela polarização, acentuando-se com a diminuição da frequência.

Segundo Hakiki ^[110], a dependência da capacidade da frequência pode ser correlacionada com o expoente da impedância dum elemento de fase constante, que tendo um valor muito aproximado de 1, justificando a improbabilidade do sistema filme|electrólito ser representado por uma resistência ou por um elemento de Warburg.

Numa larga região de polarização, sob diferentes condições de exposição, o estudo realizado comprova que o valor associado ao elemento de fase constante é geralmente superior a 0.8, excepto em condições específicas que envolvam a ocorrência de corrosão localizada. Este facto pode também fundamentar o desenvolvimento dos mecanismos de quebra de passivação.

Independente do mecanismo o comportamento dum metal passivo é determinado pelas interfaces metal|filme e filme|electrólito, sendo de extrema utilidade os estudos de impedância electroquímica.

Como referido por Strehblow ^[178], a queda de potencial na interface metal|filme influencia a cinética das reacções de dissolução dos iões metálicos, o crescimento do filme de passivação, e a densidade de corrente de corrosão. O transporte iónico é

particularmente importante, assim como a transferência electrónica, especialmente sob condições de circuito aberto. A queda de potencial filme|electrólito influencia a adsorção de aniões agressivos, a formação de O^{2-} e de OH^- a partir do electrólito e a transferência de catiões metálicos, controlando a formação do filme e a densidade de corrente de corrosão.

Na presente dissertação, os resultados de instabilidade das ligas, promovida especialmente pela polarização potencioestática, sugerem que condições não estacionárias favorecem a quebra do filme.

De acordo com o mecanismo de quebra de filme, em condições não estacionárias, promovidas por alterações do potencial de eléctrodo, surgem tensões podendo provocar a fissuração do filme. De acordo com Strehblow^[178], alterações químicas explicam este mecanismo, sendo que uma alteração brusca de potencial promove a libertação de Fe^{2+} em consequência de eventos de quebra e repassivação do filme, pelo que na presença de cloretos, o seu acesso à superfície impede a repassivação favorecendo a corrosão por picadas. Este mecanismo constitui uma hipótese para a quebra de passivação, apesar da discussão deste tema, atendendo aos diferentes mecanismos comprovados na literatura para diferentes sistemas, exigir desenvolvimentos adicionais.

Outra hipótese a considerar é a eventual influência da ionização de dois níveis de doadores, com o consequente aumento relativo das respectivas densidades.

9.2. FILMES DE PASSIVAÇÃO | RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Dada a complexidade inerente ao fenómeno de passivação, apesar dos inúmeros estudos de investigação, as relações entre as propriedades do filme de passivação e a electroquímica da liga ou metal passivos não se encontram ainda estabelecidas.

Apesar da dificuldade enunciada, os resultados obtidos na presente dissertação demonstram que as ligas de Fe-Cr-Mn possuem menores razões de densidades de aceitadores com as de doadores ou com as densidades totais de portadores de carga, do que as ligas Fe-Cr-Ni. Considerando que as densidades de aceitadores e doadores são, respectivamente, relativas aos óxidos de crómio e de ferro, conclui-se que a superior resistência à corrosão das ligas Fe-Cr-Ni pode ser relacionada com a maior razão Cr/Fe, assim como tem sido sugerido por outros autores^{[42],[43],[46],[135],[177]}.

A instabilidade relativa das ligas de elevado teor em manganês, especialmente evidenciada pela polarização, pode também ser promovida pela ionização dum nível de doadores profundo, com conseqüente alteração da razão de densidades de aceitadores com as densidades de portadores de carga.

9.3. PRINCIPAIS CONDICIONANTES DE DESEMPENHO

Um princípio fundamental no desenvolvimento de novos materiais deverá ser a manutenção dum estado estável de passivação, como garantia duma elevada resistência à corrosão, sendo essencial a compreensão da influência da composição química e da microestrutura das ligas.

Duma forma geral a presente dissertação demonstrou que a influência do crómio, níquel e molibdénio é determinante nas características dos filmes de passivação promovidas pela polarização a potenciais anódicos na gama de transpassivação.

Actualmente a estabilidade do filme de passivação e a elevada resistência à corrosão das ligas de aço inoxidável é atribuída fundamentalmente ao crómio [129],[134],[136],[161].

A acção do níquel pode eventualmente passar pela sua superior estabilidade, diminuindo as velocidades de dissolução dos restantes elementos, tal como indicado por outros autores [85].

Apesar de não se ter determinado o mecanismo de actuação, de acordo com os resultados obtidos nesta dissertação o molibdénio parece actuar na prevenção da quebra do filme de passivação e na repassivação após iniciada a corrosão localizada. Porém, a sua influência parece não ser resultante duma intervenção directa nas propriedades dos filmes mas sim pela da estabilização dos óxidos de crómio ou no sinergismo com outros elementos tal como reportado por outros autores [39],[85],[205]-[207]. Outras hipóteses podem ser consideradas com base na pesquisa bibliográfica, tais como, a absorção de compostos de molibdénio na superfície do filme, formação de um sal insolúvel promovendo a repassivação das picadas, promoção da selectividade de natureza catiónica da camada externa do filme e formação de cloro-complexos de molibdénio [197]-[199],[200]-[204].

Apesar dos estudos realizados na presente dissertação não serem conclusivos quanto aos mecanismos de actuação dos elementos de liga, considera-se ainda que outros elementos poderão ter uma influência determinante no comportamento electroquímico do aço inoxidável, tais como, o manganês, o cobre e o azoto.

O manganês pode prejudicar a dissolução do ferro limitando o enriquecimento relativo em crómio no filme de passivação ^{[195],[196]}, podendo justificar as menores razões das densidades de aceitadores, com as densidades de portadores de carga, dos filmes da liga SS3, dado o seu maior teor em manganês relativamente às restantes ligas de Fe-Cr-Mn.

O azoto ^{[176],[206],[207],[209],[210]} e o cobre ^[247], sendo normalmente associados à capacidade de repassivação, podem ter exercido duma forma mais pronunciada o seu efeito na liga que tem maior concentração destes elementos (SS3), que atendendo ao grau de severidade de inclusões mais acentuado deveria ter demonstrado mais dificuldade na repassivação.

A acção dos elementos de liga também pode justificar o comportamento relativo da liga SS1, uma vez que das ligas Fe-Cr-Mn é a que contém menores concentrações dos elementos referidos com reportada influência benéfica, tais como, níquel, molibdénio cobre e azoto.

A microestrutura das ligas também parece ter condicionado o seu comportamento electroquímico, nomeadamente a existência de inclusões e de fases residuais. A presença de ferrite pode justificar a ionização dum nível de doadores profundo nas ligas de Fe-Cr-Mn, facilitando a corrosão localizada promovida pela polarização a valores de potencial na gama de passivação em presença de aniões cloreto. As inclusões podem ter condicionado especialmente o desempenho da liga SS3, através da sua dissolução preferencial, favorecendo a ocorrência de corrosão intersticial nestes locais. Apesar das limitações dos diagramas de potencial-pH, que não consideram a existência de óxidos complexos e a acção dos iões em solução, estes podem ser úteis para verificar a estabilidade das inclusões, sendo que em soluções alcalinas foi detectada a dissolução de inclusões de sulfureto de manganês ^[192].

O estado superficial do aço constitui outro factor determinante das propriedades dos filmes de passivação formados nas ligas, condicionando a razão das densidades dos diferentes portadores de carga e a resistência à corrosão das ligas.

A influência da condição superficial é patente nos estudos em betão das amostras com soldadura sem tratamento da superfície. Neste caso, a existência de locais cuja

geometria induziu a corrosão intersticial condicionou a baixa resistência à corrosão das ligas. A ocorrência de transientes de potencial permitiu a detecção de eventos de nucleação, crescimento e repassivação das picadas. A estabilidade da corrosão localizada e a repassivação, foram neste caso condicionadas pelas propriedades da liga e, eventualmente, por efeitos de corrosão galvânica entre a liga e o material de enchimento das soldaduras.

As propriedades dos filmes de passivação e a resistência à corrosão dependem da acção simultânea, não só das propriedades do aço inoxidável mas também dos factores externos relativos às condições de exposição.

O efeito dos iões cloreto e a detecção de cálcio nos filmes constituem evidências da dependência das propriedades dos filmes de passivação das características do meio electrolítico. Os iões cloreto geralmente promovem um aumento das densidades de portadores de carga e a diminuição relativa das densidade de aceitadores, pelo que é previsível uma inferior resistência à corrosão. Esta é confirmada por espectroscopia de impedância electroquímica, apesar da evolução em condições de circuito aberto demonstrar a melhoria das suas propriedades com o envelhecimento do filme.

Esta técnica é particularmente útil na caracterização dos processos envolvidos na interface filme|electrólito e metal|filme, permitindo a identificação de duas constantes de tempo que evidenciam as diferenças nos diferentes meios de exposição (solução e betão).

As características dos filmes e o envelhecimento do betão são dependentes das condições de exposição, como foi claramente traduzido pelos resultados, justificando o comportamento electroquímico das ligas nas diferentes condições. Os diferentes estudos confirmam que os processos nas interfaces filme|electrólito e metal|filme são facilitados nos betões mais porosos, resultando numa maior susceptibilidade à corrosão localizada das ligas.

A análise integrada de todos os estudos permite enumerar os principais condicionantes de desempenho das ligas de aço inoxidável em meio alcalino, nomeadamente, a composição e a microestrutura das ligas, o estado superficial do aço e as condições de exposição.

Ao desenvolvimento de novas ligas interessa então otimizar a composição da liga, a sua microestrutura e os processos condicionantes do estado de superfície do aço.

Especialmente importante é também garantir características que diminuam a susceptibilidade do aço à corrosão sob tensão, uma vez que este tipo de corrosão poderá

ter graves consequências no comportamento estrutural dos sistemas aço inoxidável / betão.

Na aplicação do aço inoxidável no betão interessa garantir a manutenção da elevada alcalinidade e minimizar a existência de condições geométricas particulares que promovam a ocorrência do fenómeno de corrosão intersticial.

CAPÍTULO 10. CONCLUSÕES

Neste capítulo são sistematizadas as principais conclusões decorrentes dos estudos desenvolvidos na presente dissertação e apresentadas propostas para o prosseguimento dos estudos.

No âmbito do estudo da passivação, as diferentes ligas revelaram um comportamento típico de semicondutores tipo-p ou tipo-n, respectivamente para valores de potenciais catódicos e anódicos em relação aos potenciais de banda plana. Genericamente confirmou-se a aplicabilidade do modelo baseado nas propriedades semicondutoras dos filmes, desde que seja considerada a influência da camada de Helmholtz e a influência de níveis doadores adicionais localizados no hiato de energia.

Dependendo do potencial de formação do filme nas ligas de Fe-Cr-Mn e Fe-Cr-Ni geram-se filmes com propriedades distintas, denotando-se a ionização dum nível profundo de doadores nas ligas de elevado teor em manganês.

Ao nível de doadores profundo e às menores razões Cr/Fe, traduzidas pelas respectivas razões de densidades de portadores de carga, está associada a menor resistência à corrosão das ligas de Fe-Cr-Mn, concluindo-se que as propriedades dos filmes de passivação são determinantes no desempenho das ligas.

Para além do crómio, outros elementos de liga revelam ter uma acção determinante no comportamento electroquímico das ligas em estudo, tais como o níquel, o molibdénio e o manganês. O molibdénio justifica a maior resistência à corrosão das ligas Fe-Cr-Ni-Mo (SS4) e Fe-Cr-Mn-Mo (SS2) em relação às restantes Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn, enquanto o níquel influencia as reacções de libertação de oxigénio e do hidrogénio e, assim como o manganês, pode justificar as diferentes razões de densidades de aceitadores com as densidades de portadores de carga determinada nos dois grupos de ligas. Deste modo, conclui-se que os elementos de liga são determinantes na resistência à corrosão das ligas de aço inoxidável, independentemente da sua acção se poder também reflectir nas características dos filmes de passivação.

A microestrutura das ligas também pode ser relacionada com as propriedades dos filmes de passivação ou intervir no processo de estabilidade da corrosão localizada e respectiva repassivação. A ionização do nível mais profundo de doadores pode ser favorecida nas ligas de Fe-Cr-Mn por conterem ferrite, justificando-se assim as distintas propriedades dos seus filmes de passivação. Um grau de severidade de inclusões maior pode justificar não só a susceptibilidade à corrosão localizada como também a dificuldade de repassivação devida à dissolução e à formação de condições propícias à ocorrência de corrosão intersticial.

Outros parâmetros identificados como determinantes foram o envelhecimento natural do filme e a polarização, sendo que a estabilidade dos filmes de passivação revelou ser superior nos filmes formados em circuito aberto e que o efeito diferenciado

da polarização nas ligas Fe-Cr-Mn e Fe-Cr-Ni pode justificar a inferior resistência à corrosão das primeiras. Estes factos fomentam a utilidade de aplicação de técnicas não destrutivas na avaliação do desempenho das ligas de aço inoxidável.

As condições de exposição, nomeadamente a composição e as características dos electrólitos, constituem outro factor crítico no comportamento das ligas em estudo. Independentemente do mecanismo, a influência dos iões cloreto foi detectada na alteração das propriedades dos filmes de passivação, estando geralmente associada ao aumento das densidades de portadores de carga e à diminuição das densidades relativas de aceitadores. Associada a estas alterações regista-se uma diminuição do desempenho à corrosão apesar das ligas se manterem passivas, em condições de circuito aberto, em presença de elevadas concentrações de iões cloreto. A influência destes iões é também evidente nas próprias propriedades do electrólito pela diminuição da sua resistência, condicionando as constantes de tempo envolvidas, especialmente, nos processos na interface filme|electrólito.

Os estudos em betão provam que os fenómenos de corrosão localizada são facilmente detectados pela monitorização do potencial através de transientes, em condições de formação de picadas instáveis, e pela diminuição significativa de valores perante um crescimento estável. Outras técnicas provaram a sua utilidade neste âmbito, desde que os fenómenos se mantenham estáveis durante um período de tempo suficiente.

Em meio alcalino (solução e betão) as ligas revelam uma elevada resistência à corrosão traduzida por elevados valores de potencial de picada superiores a 0.4 V vs SCE, em soluções com 10% de iões cloreto, e elevada resistência à corrosão sob polarizações impostas superiores a 0.8 V no betão onde o contacto com solução de NaCl conduziu a teores de cloreto superiores a 13% relativamente à massa de cimento.

A susceptibilidade à corrosão do aço inoxidável aumenta em condições que favoreçam a ocorrência de corrosão intersticial, como se concluiu nos estudos da influência da soldadura das ligas e da fissuração do betão. Nestes estudos todas as ligas foram susceptíveis à corrosão localizada, pelo que neste casos a repassivação revelou ter um papel determinante no comportamento electroquímico das ligas. As ligas de Fe-Cr-Mn possuem uma capacidade de repassivação inferior às de Fe-Cr-Ni, com excepção da liga com molibdénio (SS2) evidenciando os diferentes mecanismos de acção deste elemento.

O estudo em betão fissurado, ainda que não intencional, demonstrou também a susceptibilidade da liga SS1 à corrosão sob tensão, sendo que a sua ocorrência apenas se verificou no betão com maior resistência à compressão comprovando que para que este fenómeno ocorra não é apenas necessário uma liga susceptível em condições que promovam a corrosão localizada, mas também que as tensões nele actuantes sejam superiores a um determinado valor.

Com esta dissertação identificam-se como determinantes do comportamento electroquímico do aço inoxidável, a composição e a microestrutura das ligas, a condição superficial do aço e a existência de heterogeneidades que promovam a ocorrência de corrosão intersticial, a presença de iões despassivantes como é o caso dos iões cloreto e as características específicas do meio ambiente.

No âmbito de desenvolvimento de novas ligas de base Fe-Cr-Mn, conclui-se pela acção benéfica do molibdénio e do níquel como elementos de liga, enquanto que as inclusões e a precipitação de ferrite têm um efeito contrário.

Em resultado dos estudos de investigação incluídos na presente dissertação, consideram-se atingidos os objectivos propostos, nomeadamente pela contribuição ao estudo da passivação do aço inoxidável em meio alcalino e pela definição de parâmetros, que são determinantes nas propriedades dos filmes e na resistência à corrosão do aço inoxidável no betão, que possam servir de base ao desenvolvimento de novas ligas e ao estabelecimento das condições críticas para a sua utilização no betão.

No que se refere à passivação a utilidade e aplicabilidade do modelo com base nas propriedades dos semicondutores foi demonstrada, apesar da complexidade do fenómeno e dos inúmeros condicionantes justificar a necessidade de desenvolvimentos futuros.

O bom desempenho à corrosão das novas ligas de elevado teor em manganês fomenta o interesse do desenvolvimento deste tipo de ligas, por constituírem uma opção competitiva para a prevenção da corrosão do aço no betão. Para suporte ao desenvolvimento de novas ligas são indicados na presente dissertação vários factores críticos no seu comportamento, tais como a composição química e a microestrutura. A análise pormenorizada dos mecanismos de actuação de cada um destes factores carece ainda de estudos futuros.

Na presente dissertação identificaram-se também outros factores críticos no comportamento electroquímico do aço inoxidável no betão, inerentes às condições de exposição e ao estado superficial do aço, que são particularmente úteis à manutenção dum estado estável de passivação.

A realização de estudos em diferentes meios electrolíticos, permitiu estabelecer um paralelismo do desempenho em solução e em betão, muito útil na investigação do comportamento de resistência à corrosão das ligas. Neste âmbito foi também demonstrada a utilidade dos diferentes métodos electroquímicos e fundamentado o interesse de aplicação de outros métodos específicos em função dos objectos de estudo, tais com ruído electroquímico e técnicas de aplicação localizada.

A importância dos estudos de avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão foi também evidenciada como constituindo uma ferramenta importante de avaliação do desempenho de novas ligas, podendo ser especialmente relevante na sua aplicação no betão de pré-esforço.

PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

A dependência da resistência à corrosão localizada, de diferentes ligas de aço inoxidável, das propriedades electrónicas dos filmes de passivação é evidenciada pelos resultados dos estudos efectuados, o que comprova o interesse fundamental deste tema como base do desenvolvimento e avaliação de novos materiais.

A influência do crómio, níquel e molibdénio provou ser determinante no comportamento das ligas em estudo nesta dissertação, porém julga-se importante uma análise mais pormenorizada do efeito dos diferentes elementos de liga, inclusive daqueles cuja acção não foi tão evidente, tais como manganês, azoto e cobre. A acção de outras características da liga, nomeadamente alterações microestruturais, nas propriedades dos filmes e resistência à corrosão constituem também importantes assuntos de investigação neste âmbito.

Apesar da contribuição dada por esta dissertação no estudo do modelo de passivação do aço inoxidável em meio alcalino e, especialmente, no efeito da polarização nas características dos filmes, considera-se que existem vários aspectos que requerem esclarecimentos adicionais. Outros estudos com base na aplicação de diferentes técnicas, nomeadamente, fotoelectroquímica e espectroscópicas de análise *in-situ* da composição do filme em perfil, serão muito úteis à obtenção de informação essencial a um maior progresso nesta área.

A influência das inclusões e de outras heterogeneidades superficiais, como locais de nucleação de picadas e/ou de corrosão intersticial, foi indicada pelos resultados dos estudos desta dissertação. No entanto, investigações adicionais são essenciais para averiguar a natureza estocástica ou determinística do processo de iniciação de corrosão localizada em meio alcalino, julgando-se neste âmbito vantajoso a utilização de novas

técnicas electroquímicas *in situ* de aplicação local. Estes estudos poderão adicionalmente contribuir para o conhecimento dos mecanismos de corrosão localizada.

A aplicação da técnica de ruído electroquímico poderá também ser uma importante ferramenta nesta área de I&D, em particular no estudo de sistemas, tais como o aço inoxidável no betão, para os quais é essencial uma avaliação muito prolongada no tempo que não introduza perturbação significativa do sistema.

Embora a susceptibilidade à corrosão sob tensão apenas se tenha registado numa das ligas de aço inoxidável de baixo teor em níquel, o motivo desta fragilidade deverá ser aprofundado, nomeadamente, pela detecção de eventuais alterações, quer microestruturais quer do filme de passivação, decorrentes da deformação que possam condicionar o processo. Neste sentido os estudos de corrosão sob tensão são de extrema importância ao desenvolvimento de novas ligas para diferentes aplicações no betão, assim como ao esclarecimento dos mecanismos e principais condicionantes à ocorrência do fenómeno. Diferentes técnicas podem contribuir para este conhecimento, tais como microscópicas com respectiva análise fractográfica e, especialmente, as que possibilitem o estudo do comportamento electroquímico *in situ* após eventos de deformação local.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] U. Nürnberger, *Stainless steel in concrete*, EFC-18, The Institute of Materials, London (1996).
- [2] L. Bertolini, *Armature di acciaio inossidabile Part II: applicazioni e costi per le opere in c.a.*, enco-Journal, 20 (2002).
- [3] *Guidance on the use of stainless steel reinforcement*, Technical Report 51, Concrete Society, Camberley (1998).
- [4] *Pier in Progreso, Mexico: Evaluation of the Stainless Steel Reinforcement*, March 1999; ARMINOX, www.arminox.com.
- [5] ASTM A955M-96 – *Deformed and plain stainless steel bars for concrete*.
- [6] BS 6744:2001 – *Stainless steel bars for the reinforcement of and use in concrete*.
- [7] ASTM A955/A955M-04 – *Deformed and plain stainless steel bars for concrete reinforcement*.
- [8] M. J. Correia, *Comportamento electroquímico de aços inoxidáveis em meios contaminados*, Dissertação de Mestrado, FCUL, Lisboa (2004).
- [9] COST 521, *Corrosion of Steel Reinforced Concrete Structures – Final Report*, Ed. R. Cigna, C. Andrade, U. Nürnberger, R. Polder, R. Weydert, E. Seitz (2003).
- [10] R. N. Cox and J. W. Oldfield, *The long term performance of austenitic stainless steel in chloride contaminated concrete*, Corrosion of reinforcement in concrete construction, Ed. C. L. Page, P. B. Bamforth, J. W. Figg, Society of Chemical Industry; London (1996).
- [11] M. C. García-Alonso, J. A. González, J. Miranda, M. L. Escudero, M. J. Correia, M. M. Salta, A. Bennani, *Corrosion behaviour of innovative stainless steels in mortar*, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 1562-1569.
- [12] M. C. García-Alonso, M. L. Escudero, J. M. Miranda, M. I. Vega, F. Capilla, M. J. Correia, M. M. Salta, A. Bennani, J. A. González, *Corrosion behaviour of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete*, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 1463-1471.
- [13] P. Pedferri, *Behaviour of stainless steels in concret, Repair and rehabilitation of reinforced concrete structures*, Ed. W. Silva Araya, O. T. De Rincón, L. P. O’Neil, ASCE, Reston (1997) 192-206.
- [14] W. H. Hartt, R. G. Powers, V. Leroux, D. K. Lysogorski, *Critical literature review of high performance corrosion reinforcements in concrete bridge*

- applications*, Report No. FHWA-RD-04-093, Federal Highway Administration, Washington (2004).
- [15] L. Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastori, P. Pedferri, *Behaviour of stainless steel in simulated concrete pore solution*, Br. Corros. J. 31 (1996) 218-222.
- [16] L. Bertolini, P. Pedferri, *Stainless Steel in Reinforced Concrete Structures, Concrete Under Severe Conditions 2 – Environment and Loading*, Ed. O. E. Gjörv, K. Sakai, N. Bathia, E&FN Spon, Routledge, London, vol. 1 (1998) 94-103.
- [17] L. Bertolini, P. Pedferri, *Laboratory and field experience on the use of stainless steel to improve durability of reinforced concrete*, Corros. Rev. 20 (2002) 129-152.
- [18] L. Bertolini, M. Gastaldi, T. Pastore, M. P. Pedferri, *Corrosion behaviour of stainless steels in chloride contaminated and carbonated concrete*, Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege, Aedificatio Publishers, 6 (2000) 273-292.
- [19] L. Bertolini, M. Gastaldi, P. Pedferri, *Stainless steel in concrete*, COST 521 2001 workshop, Ed. J. Mattila, Tampere, (2001) 29.
- [20] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, R. Polder, *Corrosion of Steel in Concrete – Prevention, Diagnosis, Repair*, WILEY-VCH, Weinheim (2004) 249-270.
- [21] A. K. C. Ip, F. Pianca, B. B. Hope, *Application of stainless steel reinforcement for highway bridges in Ontario*, Concrete under severe conditions 2 – Environment and loading, Ed. O. E. Gjörv, K. Sakai, N. Bathia, E&FN Spon, Routledge, London, vol. 3, (1998) 1883-1892.
- [22] D. B. McDonald, P. D Krauss, *Corrosion-resistant reinforcing steel: results from 96 weeks of in-concrete tests*, Concrete under severe conditions 2 – environment and loading, Ed. O. E. Gjörv, K. Sakai, N. Bathia, E&FN Spon, Routledge, London, vol. 1 (1998) 382-391.
- [23] L.-O. Nilsson, *Concepts in chloride ingress modelling*, 3rd International RILEM Workshop Testing and Modelling Chloride Ingress into Concrete, Ed. C. Andrade, J. Kropp, Madrid (2002) 29-48.
- [24] U. Nürnberger, W. Beul, *Corrosion of Stainless Steel Reinforcement in Cracked Concrete*, Otto-Graf-Journal 10 (1999) 23-37.
- [25] U. Nürnberger, *Supplementary Corrosion Protection of Reinforcing Steel*, Otto-Graf-Journal 11 (2000) 77-108.
- [26] U. Nürnberger, *Stainless steel reinforcement – a survey*, Otto-Graf-Journal 16 (2005) 111-138.
- [27] B. Sørensen, P. B. Jensen, E. Maahn, *The corrosion properties of stainless steel reinforcement*, Corrosion of reinforcement in concrete, Ed. C. L. Page, K. W. J. Treadaway, P. B. Bamforth, Society of Chemical Industry/Elsevier Science Publishers, Barking (1990) 601-605.
- [28] U. Nurnberger, *Corrosion behaviour of welded stainless reinforced steel in concrete*, Corrosion of reinforcement in concrete construction, Ed. C. L. Page, B. B. Bamsorth, J. W. Figg, Society of Chemical Industry/Royal Society of Chemistry, Cambridge (1996) 623-629.
- [29] P. Pernice, A. Aronne, S. Muscetta, *Behaviour of stainless steel in Ca(OH)₂ saturated solution containing chlorides*, J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994) 289-290.
- [30] P. Gu, B. Arsenault, J. J. Beaudoin, J. G. Legoux, B. Harvey, J. Fournier, *Polarization resistance of stainless steel-coated rebars*, Cem. Concr. Res. 28 (1998) 321-327.

-
- [31] Rasheeduzzafar, F. H. Dakhil, M. A. Bader, M. M. Khan, *Performance of corrosion resisting steels in chloride bearing concrete*, ACI Mater. J., Sept.-Oct. (1992) 439-448.
- [32] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, *Corrosion behaviour of low-nickel austenitic stainless steels reinforcements: A comparative study in simulated pore solutions*, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 1922-1930.
- [33] H. Castro, C. Rodriguez, F. J. Belzunce, A. F. Canteli, *Mechanical properties and corrosion behaviour of stainless steel reinforcing bars*, J. Mater. Process. Technol. 143-144 (2003) 134-137.
- [34] M. Sádaba, G. Martínez, M. Sánchez, *Use of stainless steel as a reinforced material in concrete structures*, Portugaliae Electrochim. Acta 23 (2005) 55-75.
- [35] A. Knudssen, F. M. Jensen, O. Klinghoffer, T. Skovsgaard, *Cost effective enhancement of durability of concrete structures by intelligent use of stainless steel reinforcement*, Conference on corrosion and rehabilitation of reinforced concrete structures, Florida, December 8-11 (1998).
- [36] M. J. Correia, M. M. Salta, *Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel Alloys for Reinforced Concrete*, Advanced Materials Forum III - Mater. Sci. Forum 514-516 (2006) 1511-1515.
- [37] D. D. Macdonald, *Passivity – the key to our metals-based civilization*, Pure Appl. Chem. 71 (1999) 951-978.
- [38] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, *Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research*, Electrochim. Acta 45 (2000) 2499-2513.
- [39] C. R. Clayton, I. Olefjord, *Passivity of austenitic stainless steel*, Corrosion mechanisms in theory and practice, Ed. P. Marcus; 2nd ed., Marcel Dekker, Inc.; New York (2002) 217-242.
- [40] L. Veleva, M. A. Alpuche-Aviles, M. K. Graves-Brook, D. O. Wipf, *Voltammetry and surface analysis of AISI 316 stainless steel in chloride-containing simulated concrete pore environment*, J. Electroanal. Chem. 578 (2005) 45-53.
- [41] L. Veleva, M. A. Alpuche-Aviles, M. K. Graves-Brook, D. O. Wipf, *Comparative cyclic voltammetry and surface analysis of passive films grown on stainless steel 316 in concrete pore model solutions*, J. Electroanal. Chem. 537 (2002) 85-93.
- [42] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, R.J. Rodríguez, *Modifications of the stainless steels passive films induced by cerium implantation*, Surf. Coat. Technol. 158–159 (2002) 582–587.
- [43] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, *High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium*, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 335-345.
- [44] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, *Long-term behaviour of AISI 304L passive layer in chloride containing medium*, Electrochim. Acta 51 (2006) 1881-1890.
- [45] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, *Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium*, Electrochim. Acta 49 (2004) 3049-3056.
-

- [46] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, *The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels*, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2991-3000.
- [47] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, *Effect of surface preparation on the evolution of the passive films formed on AISI 304L*, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 259-262.
- [48] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, *Effect of chromium and nitrogen co-implantation on the characteristics of the passive layer developed on austenitic and duplex stainless steels*, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 294-298.
- [49] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, P. Merino, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, *Electrochemical behaviour of an AISI 304L stainless steel implanted with nitrogen*, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6000-6007.
- [50] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, *Characterisation of the electrochemical behaviour of cerium implanted stainless steels*, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2215-2222.
- [51] D. Addari, B. Elsener, and A. Rossi; *Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions*; *Electrochim. Acta* 53 (2008) 8078-8086.
- [52] G. Blanco, A. Bautista, H. Takenouti, *EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions*, *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 212-219.
- [53] N. Sato, *An overview on the passivity of metals*, *Corros. Sci.* 31 (1990) 1-19.
- [54] J. R. Davis, *Corrosion: understanding the basics*, ASM international, NY (1999).
- [55] F. P. Fehlner, M. J. Graham, *Thin oxide film formation on metals*, *Corrosion mechanisms in theory and practice*, Ed. P. Marcus; 2nd ed., Marcel Dekker, Inc.; New York (2002) 171-188.
- [56] T. L. S. L. Wijesinghe, D. J. Blackwood, *Characterisation of passive films on 300 series stainless steels*, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1006-1009.
- [57] U. Stimming, J. W. Schultze, *A semiconductor model of the passive layer on iron electrodes and its application to electrochemical reactions*, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 859-869.
- [58] A. J. Bard, R. Memming, B. Miller, *Terminology in semiconductor electrochemistry and photoelectrochemical energy conversion*, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 569-596.
- [59] F. Di Quarto, M. Santamaria, *Semiconductor electrochemistry approach to passivity and passivity breakdown of metals and metallic alloys*, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 39 (2004) 71-81.
- [60] M. H. Dean, U. Stimming, *The electronic properties of disordered passive films*, *Corros. Sci.* 29 (1989) 199-211.
- [61] M. H. Dean, U. Stimming, *Capacity of semiconductor electrodes with multiple bulk electronic states Part I. Model and calculations for discrete states*, *J. Electroanal. Chem.* 228 (1987) 135-151.
- [62] M. Tomkiewicz, *The potential distribution at the TiO₂ aqueous electrolyte interface*, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1505-1510.
- [63] G. Nogami, *Some aspects of large frequency dispersion of Mott-Schottky plots in TiO₂ electrodes*, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 76-81.

- [64] G. Nogami, *Theory of capacitance-voltage characteristics of semiconductor electrodes with interface states*, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 525-531.
- [65] A. M. Goodman, *Metal-semiconductor barrier height measurement by the differential capacitance method - one carrier system*, J. Appl. Phys. 34 (1963) 329-338.
- [66] R. R. Senechal, J. Basinski, *Capacitance measurements on Au-GaAs Schottky barriers*, J. Appl. Phys. 39 (1968) 4581-4589.
- [67] W. G. Oldham, *Radiation produced trapping effects in devices - invited paper*, IEEE Transactions on Nuclear Science 19 (1972) 347-354.
- [68] J. H. Kennedy, K. W. Frese, Jr., *Flatband potentials and donor densities of polycrystalline alpha-Fe₂O₃ determined from Mott-Schottky plots*, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 723-726.
- [69] G. Oskam, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, *A reappraisal of the frequency dependence of the impedance of semiconductor electrodes*, J. Electroanal. Chem. 315 (1991) 65-85.
- [70] A. M. Sukhotin, M. S. Grilikhes, E. V. Lisovaya, *The influence of passivation on the kinetics of the dissolution of iron - I. Outer layer of the passivating film as a heavy doped thin semiconductor and Mott-Schottky equation*, Electrochim. Acta 34 (1989) 109-112.
- [71] A. Di Paola, D. Shukla, U. Stimming, *Photoelectrochemical study of passive films on stainless steel in neutral solutions*, Electrochim. Acta 36 (1991) 345-352.
- [72] M. Büchler, P. Schmuki, H. Böhni, T. Stenberg, T. Mäntylä, *Comparison of the semiconductive properties of sputter-deposited iron oxides with the passive film on iron*, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 378-385.
- [73] Y. F. Cheng, J. L. Luo, *A comparison of the pitting susceptibility and semiconducting properties of the passive films on carbon steel in chromate and bicarbonate solutions*, Appl. Surf. Sci. 167 (2000) 113-121.
- [74] L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, *Characterization of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy*, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 1510-1519.
- [75] E. Leiva, P. Meyera, W. Schmickler, *Electron transfer through passive films: role of localized electronic states*, Corros. Sci. 29 (1989) 225-236.
- [76] R. De Gryse, W. P. Gomes, F. Cardon, J. Vennik, *On the interpretation of Mott-Schottky plots determined at semiconductor/electrolyte systems*, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 711-712.
- [77] M. H. Dean, U. Stimming, *Capacity of semiconductor electrodes with multiple bulk electronic states. 2. Applications to amorphous semiconductor electrodes*, J. Phys. Chem. 93 (1989) 8053-8059.
- [78] N. E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, *Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels*, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3821-3829.
- [79] B. D. Cahan, C.-T. Chen, *The nature of the passive film on iron. II. A-C impedance studies*, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 474-480.
- [80] B. D. Cahan, C.-T. Chen, *The nature of the passive film on iron. III. The chemi-conductor model and further supporting evidence*, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 921-925.

- [81] B. D. Cahan, C.-T. Chen, *The nature of the passive film on iron. I. Automatic ellipsometric spectroscopy studies*, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 17-26.
- [82] L. Young, *Anodic oxide films. Part 4 - The interpretation of impedance measurements on oxide coated electrodes on niobium*, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1250 – 1260.
- [83] J. Kruger, *The nature of the passive film on iron and ferrous alloys*, Corros. Sci. 29 (1989) 149-162.
- [84] M. Keddam, *Anodic dissolution*, Corrosion mechanisms in theory and practice, Ed. P. Marcus; 2nd ed., Marcel Dekker, Inc.; New York (2002) 97-170.
- [85] C.-O. A. Olsson, D. Landolt, *Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth*, Electrochim. Acta 48 (2003) 1093-1104.
- [86] R. Kirchheim, *Growth kinetics of passive films*, Electrochim. Acta 32 (1987) 1619-1629.
- [87] R. Kirchheim, *The growth kinetics of passive films and the role of defects*, Corros. Sci. 29 (1989) 183-190.
- [88] N. Sato, M. Cohen, *The Kinetics of Anodic Oxidation of Iron in Neutral Solution. I. Steady Growth Region*, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 512-519.
- [89] N. Sato, M. Cohen, *The Kinetics of Anodic Oxidation of Iron in Neutral Solution. II. Initial Stages*, J. Electrochem. Soc. Volume 111 (1964) 519-522.
- [90] D. MacDonald, B. Roberts, *The cyclic voltammetry of carbon steel in concentrated sodium hydroxide solution*, Electrochim. Acta 23 (1978) 781-786.
- [91] C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald, *A point defect model for anodic passive films - III. Impedance response*, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1874-1879.
- [92] C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald, *A point defect model for anodic passive films*, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1874-1879.
- [93] C. Y. Chao, L. F. Lin, D. D. Macdonald, *A point defect model for anodic passive films - I. Film growth kinetics*, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1187-1194.
- [94] D. D. Macdonald, *The point defect model for the passive state*, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 3434-3449.
- [95] B. Beverskog, M. Bojinov, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, *A mixed-conduction model for oxide films on Fe, Cr and Fe-Cr alloys in high-temperature aqueous electrolytes-II. Adaptation and justification of the model*, Corros. Sci. 44 (2002) 1923-1940.
- [96] I. Betova, M. Bojinov, P. Kinnunen, K. Mäkelä, T. Saario, *Conduction mechanism in oxide films on ferrous alloys studied by impedance spectroscopy in symmetrical and asymmetrical configurations*, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 211-223.
- [97] B. Beverskog, M. Bojinov, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, *A mixed-conduction model for oxide films on Fe, Cr and Fe-Cr alloys in high-temperature aqueous electrolytes - II. Adaptation and justification of the model*, Corros. Sci. 44 (2002) 1923-1940.
- [98] A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, B. Rondot, M. da Cunha Belo, *Study of passive films formed on AISI 304 stainless steel by impedance measurements and photoelectrochemistry*, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 82-87.

- [99] M. F. Montemor, A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, *The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels*, Corros. Sci. 41 (1999) 17-34.
- [100] M. Da Cunha Belo, N. E. Hakiki, M. G. S. Ferreira, *Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements*, Electrochim. Acta 44 (1999) 2473-2481.
- [101] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, *Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments*, Corros. Sci. 42 (2000) 1635-1650.
- [102] M. J. Carmezim, A. M. P. Simões, M. F. Montemor, M. Da Cunha Belo, *Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel*, Corros. Sci. 47 (2005) 581-591.
- [103] N. B. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, *The electronic structure of passive films formed on stainless steels*, Corros. Sci. 37 (1995) 1809-1822.
- [104] A. Di Paola, F. Di Quarto, C. Sunseri, *A photoelectrochemical characterization of passive films on stainless steels*, Corros. Sci. 26 (1986) 935-948.
- [105] A. Di Paola, *Semiconducting properties of passive films on stainless steels*, Electrochim. Acta 34 (1989) 203-210.
- [106] C. Sunseri, S. Piazza, A. Di Paola, F. Di Quarto, *A Photocurrent spectroscopic investigation of passive films on ferritic stainless steels*, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 2410-2416.
- [107] P. Schmuki, H. Böhni, *Metastable Pitting and semiconductive properties of passive films*, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1908-1913.
- [108] M. da Cunha Belo, B. Rondot, C. Campere, M. F. Montemor, A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, *Chemical composition and semiconducting behaviour of stainless steel passive films in contact with artificial seawater*, Corros. Sci. 40 (1998) 481-494.
- [109] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara, T. Shibata, *Semiconductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe-Cr alloys in sulfuric acid solution*, Electrochim. Acta 47 (2002) 4357-4366.
- [110] N. E. Hakiki, *Influence of surface roughness on the semiconducting properties of oxide films formed on 304 stainless steel*, J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 679-687.
- [111] R. Babić, M. Metikoš-Huković, *Semiconducting properties of passive films on AISI 304 and 316 stainless steels*, J. Electroanal. Chem. 358 (1993) 143-160.
- [112] A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, G. Lorang, M. da Cunha Belo, *Influence of temperature on the properties of passive films formed on AISI 304 stainless steel*, Electrochim. Acta 36 (1991) 315-320.
- [113] M. G. S. Ferreira, J. L. Dawson, *Electrochemical studies of the passive film on 316 stainless steel in chloride media*, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 760-765.
- [114] P. Schmuki, H. Böhni, *Metastable pitting and semiconductive properties of passive films*, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 1908-1913.
- [115] C. M. Rangel, M. da Cunha Belo, *Semiconductor electrochemistry and localised corrosion*, Portugaliae Electrochim. Acta 22 (2004) 295-304.

- [116] G. Lorang, M. Da Cunha Belo, A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, *Chemical composition of passive films on AISI 304 stainless steel*, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 3347-3356.
- [117] N. Ramasubramanian, N. Preocanin, R. D. Davidson, *Analysis of passive films on stainless steel by cyclic voltammetry and Auger spectroscopy*, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 793-798.
- [118] I. Olefjord, L. Wegrelius, *Surface analysis of passive state*, Corros. Sci. 31 (1990) 89-98.
- [119] V. Maurice, W. P. Yang, P. Marcus, *X-Ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy study of passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single-crystal surfaces*, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 909-920.
- [120] T. L. Sudesh, L. Wijesinghe, D. J. Blackwood, *Electrochemical & optical characterisation of passive films on stainless steels*, J. Phys: Conf. Ser. 28 (2006) 74-78.
- [121] G. Lothongkum, S. Chaikittisilp, A.W. Lothongkum, *XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels*, Appl. Surf. Sci. 218 (2003) 202-209.
- [122] E. Cho, H. Kwon, D. D. Macdonald, *Photoelectrochemical analysis on the passive film formed on Fe-20Cr in pH 8.5 buffer solution*, Electrochim. Acta 47 (2002) 1661-1668.
- [123] E. Cho, S. Ahn, H. Kwon, *Effects of EDTA on the electronic properties of passive film on Fe-20Cr in pH 8.5 buffer solution*, Electrochim. Acta 50 (2005) 3383-3389.
- [124] B. MacDougall, M. J. Graham, *Growth and stability of passive films*, Corrosion mechanisms in theory and practice, Ed. P. Marcus; 2nd ed., Marcel Dekker, Inc.; New York (2002) 189-216.
- [125] D. Wallinder, J. Pan, C. Leygraf, A. Delblanc-Bauer, *EIS and XPS study of surface modification of 205LVM stainless steel after passivation*, Corros. Sci. 41 (1999) 275-289.
- [126] S. Mischler, A. Vogel, H. J. Mathieu, D. Landolt, *The chemical composition of the passive film on Fe-24Cr and Fe-24Cr-11Mo studied by AES, XPS and SIMS*, Corros. Sci. 32 (1991) 925-944.
- [127] A. Alamr, D. F. Bahr, M. Jacroux, *Effects of alloy and solution chemistry on the fracture of passive films on austenitic stainless steel*, Corros. Sci. 48 (2006) 925-936.
- [128] S. Ningshen, U. K. Mudali, V. K. Mittal, H. S. Khatak, *Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels*, Corros. Sci. 49 (2007) 481-496.
- [129] K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, *An XPS study of the passivity of a series of iron-chromium alloys in sulphuric acid*, Corros. Sci. 18 (1978) 151-160.
- [130] C.-O. A. Olsson, F. Pons, *An AES and XPS study of the high alloy austenitic stainless steel 254 SMO® tested in a ferric chloride solution*, Corros. Sci. 36 (1994) 141-151.
- [131] K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, *XPS determination of compositions of alloy surfaces and surface oxides on mechanically polished iron-chromium alloys*, Corros. Sci. 17 (1977) 713-723.

- [132] A. Kocijan, Č. Donik, M. Jenko, *Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions*, Corros. Sci. 49 (2007) 2083-2098.
- [133] J. Kolchakov, T. Tzvetkoff, M. Bojinov, *In situ and ex situ characterization of the passive film on a ferritic stainless steel in molten sodium hydroxide*, Appl. Surf. Sci. 249 (2005) 162-175. K. Asami, K. Hashimoto, *Importance of initial surface film in the degradation of stainless steels by atmospheric exposure*, Corros. Sci. 45 (2003) 2263-2283.
- [135] S. V. Phadnis, A. K. Satpati, K. P. Muthe, J. C. Vyas, R. I. Sundaresan, *Comparison of rolled and heat treated SS304 in chloride solution using electrochemical and XPS techniques*, Corros. Sci. 45 (2003) 2467-2483.
- [136] M. G. S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, N. E. Hakiki, G. Goodlet, M. F. Montemor, A. M. P. Simões, *Semiconducting Properties of Oxide and Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel and Alloy 600*, J. Braz. Chem. Soc. 13 (2002) 433-440.
- [137] J. Liu, D. D. Macdonald, *The passivity of iron in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid. II. The defect and electronic structures of the barrier layer*, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) B425-B430.
- [138] H. Krawiec, V. Vignal, O. Heintz, R. Oltra, *Influence of the dissolution of MnS inclusions under free corrosion and potentiostatic conditions on the composition of passive films and the electrochemical behaviour of stainless steels*, Electrochim. Acta 51 (2006) 3235-3243.
- [139] M. Houmard, G. Berthomé, L. Boulangé, J. C. Joud, *Surface physico-chemistry study of an austenitic stainless steel: Effect of simple cold rolling treatment on surface contamination*, Corros. Sci. 49 (2007) 2602-2611.
- [140] V. Vignal, C. Valot, R. Oltra, M. Verneau, L. Coudreuse, *Analogy between the effects of a mechanical and chemical perturbation on the conductivity of passive films*, Corros. Sci. 44 (2002) 1477-1496.
- [141] M. da Cunha Belo, B. Rondot, F. Pons, J. Le Héricy, J. P. Langeron, *Study by Auger spectrometry and cathodic reduction of passive films formed on ferritic stainless steels*, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1317-1324.
- [142] A. E. Yaniv, J. B. Lumsden, R. W. Staehle, *The composition of passive films on ferritic stainless steels*, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 490-496.
- [143] P. Marcus, I. Olefjord, *A Round Robin on combined electrochemical and AES/ESCA characterization of the passive films on Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys*, Corros. Sci. 28 (1988) 589-602.
- [144] J.-B. Lee, S.-W. Kim, *Semiconducting properties of passive films formed on Fe-Cr alloys using capacitance measurements and cyclic voltammetry techniques*, Mater. Chem. Phys. 104 (2007) 98-104.
- [145] M. Murayama, N. Makiishi, Y. Yazawa, T. Yokota, K. Tsuzaki, *Nano-scale chemical analyses of passivated surface layer on stainless steels*, Corros. Sci. 48 (2006) 1307-1318.
- [146] N. Hara, S. Matsuda, K. Sugimoto, *In-situ analysis of passive films on high purity Fe-Cr alloys using ellipsometry and potential-modulated reflection spectroscopy*, ISIJ International 1991 (31) 154-161.
- [147] N. E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, *Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels*, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3821-3829.

- [148] T. L. S. L. Wijesinghe, D. J. Blackwood, *Photocurrent and capacitance investigations into the nature of the passive films on austenitic stainless steels*, Corros. Sci. 50 (2008) 23-34.
- [149] R. Babic, M. Metikos-Hukovic, *Semiconducting properties of passive films on AISI 304 and 316 stainless steels*, J. Electroanal. Chem. 358 (1993) 143-160.
- [150] T. L. S. L. Wijesinghe, D. J. Blackwood, *Characterisation of passive films on 300 series stainless steels*, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 1006-1009.
- [151] T. Du, J. Yu, C. Cao, *Photoelectrochemical investigation of ac modulated passive films on 304 stainless steel in weak alkaline and neutral solutions*, Br. Corros. J. 35 (2000) 70-72.
- [152] A. Di Paola, D. Shukla, U. Stimming, *Photoelectrochemical study of passive films on stainless steel in neutral solutions*, Electrochim. Acta 36 (1991) 345-352.
- [153] H.-H. Ge, G.-D. Zhou, W.-Q. Wu, *Passivation model of 316 stainless steel in simulated cooling water and the effect of sulfide on the passive film*, Appl. Surf. Sci. 211 (2003) 321-334.
- [154] N. Li, Y. Li, S. Wang, F. Wang, *Electrochemical corrosion behavior of nanocrystallized bulk 304 stainless steel*, Electrochim. Acta 52 (2006) 760-765.
- [155] T.-B. Du, *Electronic structure study of acmodified passive film on stainless steel*, Br. Corros. J. 37 (2002) 18-22.
- [156] U. Stimming, *Photoelectrochemical studies of passive films*, Electrochim. Acta 31 (1986) 415-429.
- [157] H. Gerischer, *Models for the discussion of the photo-electrochemical response of oxide layers on metals*, Corros. Sci. 29 (1989) 257-266.
- [158] S. Fujimoto, H. Tsuchiya, *Semiconductor properties and protective role of passive films of iron base alloys*, Corros. Sci. 49 (2007) 195-202.
- [159] M. Bojinov, I. Betova, G. Fabricius, T. Laitinen, R. Raicheff, T. Saario, *The stability of the passive state of iron-chromium alloys in sulphuric acid solution*, Corros. Sci. 41 (1999) 1557-1584.
- [160] Cs. Vértés, M. L. Varsányi, A. Vértés, W. Meisel, P. Gütlich, *A Mössbauer study of the crystalline structure of the passive film formed on iron in aqueous sulfate solution containing sulfite in low concentration*, Electrochim. Acta 38 (1993) 2253-2256.
- [161] K. Asami, K. Hashimoto, T. Masumoto, S. Shimodaira, *ESCA study of the passive film on an extremely corrosion-resistant amorphous iron alloy*, Corros. Sci. 16 (1976) 909-914.
- [162] R. Kirchheim, B. Heine, S. Hofmann, H. Hofsäss, *Compositional changes of passive films due to different transport rates and preferential dissolution*, Corros. Sci. 31 (1990) 573-578.
- [163] C. Pallotta, N. De Cristofano, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *The influence of temperature and the role of chromium in the passive layer in relation to pitting corrosion of 316 stainless steel in NaCl solution*, Electrochim. Acta 31 (1986) 1265-1270.
- [164] K. Sugimoto, *Simulation analysis of electrochemical nature of real passive films with artificial passivation films*, Corros. Sci. 49 (2007) 63-71.
- [165] J. O. M. Bockris, *Spectroscopic observations on the nature of passivity*, Corros. Sci. 29 (1989) 291-312.

- [166] R. W. Revie, B. G. Baker, J. O'M. Bockris, *The passive film on iron: An application of Auger Electron Spectroscopy*, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1460-1466.
- [167] O. A. Albani, J. O. Zerbino, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *A comparative electrochemical and ellipsometric study of the iron electrodes in different alkaline electrolytes*, Electrochim. Acta 31 (1986) 1403-1411.
- [168] G. M. Bulman, A. C. C. Tseung, *An ellipsometric study of passive film growth on stainless steel*, Corros. Sci. 13 (1973) 531-544.
- [169] S. Juanto, R. S. Schrebler, J. O. Zerbino, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *The influence of different cations on the electrochemical and ellipsometric behaviour of iron in alkaline media*, Electrochim. Acta 36 (1991) 1143-1150.
- [170] S. Juanto, J. O. Zerbino, M. I. Miguez, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *Ellipsometry of polycrystalline iron electrodes in alkaline solutions containing chloride ions under different electrochemical conditions*, Electrochim. Acta 32 (1987) 1743-1749.
- [171] O. A. Albani, J. O. Zerbino, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *A comparative electrochemical and ellipsometric study of the iron electrodes in different alkaline electrolytes*, Electrochim. Acta 31 (1986) 1403-1411.
- [172] R. S. S. Guzmán, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *The potentiodynamic behaviour of iron in alkaline solutions*, Electrochim. Acta 24 (1979) 395-403.
- [173] H. Oranowska, Z. Szklarska-Smialowska, *An electrochemical and ellipsometric investigation of surface films grown on iron in saturated calcium hydroxide solutions with or without chloride ions*, Corros. Sci. 21 (1981) 735-747.
- [174] W. Li, J. Luo, *Electric properties and pitting susceptibility of passive films formed on iron in chromate solution*, Electrochem. Commun. 1 (1999) 349-353.
- [175] Y. F. Cheng, J. L. Luo, *Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel*, Electrochim. Acta 44 (1999) 2947-2957.
- [176] S. Ningshen, U. K. Mudali, V. K. Mittal, H. S. Khatak, *Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels*, Corros. Sci. 49 (2007) 481-496.
- [177] M. F. López, A. Gutiérrez, F. J. Pérez, M. P. Hierro, F. Pedraza, *Soft X-ray absorption spectroscopy study of the effects of Si, Ce, and Mo ion implantation on the passive layer of AISI 304 stainless steel*, Corros. Sci. 45 (2003) 2043-2053.
- [178] H.-H. Strehblow, *Mechanisms of pitting corrosion*, Corrosion mechanisms in theory and practice, Ed. P. Marcus; 2nd ed., Marcel Dekker, Inc.; New York (2002) 243-286.
- [179] Uhlig, H. H.; Revie, R. W., *Corrosion and corrosion control – An introduction to corrosion Science and engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
- [180] P. Combrade, *Crevice corrosion of metallic materials*, Corrosion mechanisms in theory and practice, Ed. P. Marcus; 2nd ed., Marcel Dekker, Inc.; New York (2002) 349-398.
- [181] G. S. Frankel, *Localized corrosion of metals; a review of the rate controlling factors in the initiation and growth*, Passivity of Metals and Semiconductors: Proceedings of the Eighth International Symposium; Ed. M. B. Ives, J. L. Luo, John R. Rodda; The Electrochemical Society, 2001.
- [182] G. S. Frankel, *Pitting corrosion of metals - a summary of the critical factors*, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2186-2199.

- [183] J. Stewart, D. E. Williams, *The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions*, Corros. Sci. 33 (1992) 457-474.
- [184] G. T. Burstein, P. C. Pistorius, S. P. Mattin, *The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel*, Corros. Sci. 35 (1993) 57-62.
- [185] J. R. Galvele, *Transport processes in passivity breakdown - II. Full hydrolysis of the metal ions*, Corros. Sci. 21 (1981) 551-579.
- [186] P. Ernst, R. C. Newman; *Pit Growth Studies in Stainless Steel Foils: I Introduction and Growth Kinetics*; Corros. Sci. 44 (2002) 927-941.
- [187] M. G. S. Ferreira, A. M. P. Simões, *Passivation and localized corrosion*, Electrochemical and optical techniques for the study and monitoring of metallic corrosion, Ed. M. G. S. Ferreira, C. A. Melendres, NATO ASI – Series E, Vol. 203; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).
- [188] G. S. Eklund, *Initiation of pitting at sulfide inclusions in stainless steel*, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 467-473.
- [189] M. A. Baker, J. E. Castle, *The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions*, Corros. Sci. 34 (1993) 667-682.
- [190] B. Baroux, *Further insights on the pitting corrosion of stainless steel*, Corrosion mechanisms in theory and practice, Ed. P. Marcus; 2nd ed., Marcel Dekker, Inc.; New York (2002) 311-348.
- [191] T. Suter, E. G. Webb, H. Böhni, R. C. Alkire, *Pit initiation on stainless steels in 1 M NaCl with and without mechanical stress*, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) B174-B185.
- [192] J. E. Castle, R. Ke, *Studies by auger spectroscopy of pit initiation at the site of inclusions in stainless steel*, Corros. Sci. 30 (1990) 409-428.
- [193] G. Wranglen, *Pitting and sulphide inclusions in steel*, Corros. Sci. 14 (1974) 331-349.
- [194] G. S. Frankel, *Localized corrosion phenomenology and controlling parameters*, Waste Package Materials Performance Peer Review – A compilation of special topics reports, Ed. Frank M.G. Wong, Joe H. Payer, U.S. Department of Energy and Bechtel SAIC Company, LLC May 31 (2002).
- [195] Y. S. Zhang, X. M. Zhu, S. H. Zhong, *Effect of alloying elements on the electrochemical polarization behavior and passive film of Fe-Mn base alloys in various aqueous solutions*, Corros. Sci. 46 (2004) 853-876.
- [196] A. Devasenapathi, M. Asawa, *Effect of applied potential on the nature of surface film and SCC of a high Mn stainless steel in 1 M HCl*, J. Mater. Sci. 34 (1999) 5847-5851.
- [197] R. Qvarford, *Some observations regarding the influence of molybdenum on the pitting corrosion resistance of stainless steels*, Corros. Sci. 40 (1998) 215-223.
- [198] G. Ilevbare, G. T. Burstein, *The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels*, Corros. Sci. 43 (2001) 485-513.
- [199] J. M. Bastidas, C. L. Torres, E. Cano, J. L. Polo, *Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment*, Corros. Sci. 44 (2002) 625-633.
- [200] V. Vignal, J. M. Olive, D. Desjardins, *Effect of molybdenum on passivity of stainless steels in chloride media using ex situ near field microscopy observations*, Corros. Sci. 41 (1999) 869-884.

-
- [201] W. R. Cieslak, D. J. Duquette, *An Electrochemical study of the pit initiation resistance of ferritic stainless steels*, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 533-537.
- [202] K. Sugimoto, Y. Sawada, *The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions*, Corros. Sci. 17 (1977) 425-445.
- [203] R.C. Newman, *The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum - II. Dissolution kinetics in artificial pits*, Corros. Sci. 25 (1985) 341-350.
- [204] J. R. Galvele, J. B. Lumsden, R. W. Staehle, *Effect of molybdenum on the pitting potential of high purity 18% Cr ferritic stainless steels*, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1204-1208.
- [205] J.-B. Lee, *Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique*, Mater. Chem. Phys. 99 (2006) 224-234.
- [206] I. Olefjord, L. Wegrelius, *The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels*, Corros. Sci. 38 (1996) 1203-1220.
- [207] R. F. A. Jargellius-Pettersson, *Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels*, Corros. Sci. 41 (1999) 1639-1664.
- [208] H. Baba, T. Kodama, Y. Katada, *Role of nitrogen on the corrosion behaviour of austenitic stainless steels*, Corros. Sci. 44 (2002) 2393-2407.
- [209] Y. C. Lu, R. Bandy, C. R. Clayton, R. C. Newman, *Surface enrichment of nitrogen during passivation of a highly resistance stainless steel*, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 1774.
- [210] Y. C. Lu, M. B. Ives, C. R. Clayton, *Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels*, Corros. Sci. 35 (1993) 89-90.
- [211] J. C. Scully, *Stress corrosion cracking: Introductory remarks*, The theory of stress corrosion cracking in alloys, Ed. J. C. Scully; North Atlantic Treaty Organization, Brussels (1971).
- [212] T. P. Hoar, *Stress corrosion cracking: some electrochemical contributions*, The theory of stress corrosion cracking in alloys, Ed. J. C. Scully; North Atlantic Treaty Organization, Brussels (1971).
- [213] F. P. Ford, *Stress corrosion cracking*, Corrosion processes, Ed. R. N. Parkins, Applied Science Publishers, London (1982).
- [214] R. W. Staehle, *Predictions and experimental verification of the slip dissolution model for stress corrosion cracking of low strength alloys*, Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys, Ed. R. W. Staehle, J. Hochmann, R. D. Mcwright, J. E. Slater (1973), International corrosion conference series, NACE – 5, Houston (1977).
- [215] R. W. Staehle, *Stress corrosion cracking of the Fe-Cr-Ni alloy system*, The theory of stress corrosion cracking in alloys; Ed. J. C. Scully; North Atlantic Treaty Organization, Brussels (1971) 223-288.
- [216] D. A. Vermilyea, *A film rupture model for stress corrosion cracking*, Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys, Ed. R. W. Staehle, J. Hochmann, R. D. Mcwright, J. E. Slater (1973), International corrosion conference series, NACE – 5, Houston (1977).

- [217] R. C. Newman, *Stress corrosion cracking mechanisms*, Corrosion mechanisms in theory and practice, Ed. P. Marcus; 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York (2002) 399-450.
- [218] J. S. L. Leach, *The possible role of surface films in stress corrosion cracking*, Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys, Ed. R. W. Staehle, J. Hochmann, R. D. Mccright, J. E. Slater (1973), International corrosion conference series, NACE – 5, Houston (1977).
- [219] J. R. Galvele, *Past, present and future of stress corrosion cracking*, Corrosion 55 (1999) 723-731.
- [220] R. M. Carranza, J. R. Galvele, *Repassivation kinetics in stress corrosion cracking – I. Type AISI 304 stainless steel in chloride solutions*, Corros. Sci. 28 (1988) 233-249.
- [221] J. R. Galvele, *Stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility*, Corros. Sci. 27 (1987) 1-33.
- [222] ASTM Standard E 407-99 - *Standard practice for microetching metals and alloys*.
- [223] ASTM Standard E 112-96 - *Standard test method for determining average grain size*.
- [224] ASTM Standard E 45-97 (2002) - *Standard test methods for determining the inclusion content of steel*.
- [225] A. Shahryari, S. Omanovic, J. A. Szpunar, *Electrochemical formation of highly pitting resistant passive films on a biomedical grade 316LVM stainless steel surface*; Mater. Sci. Eng. C 28 (2008) 94–106.
- [226] M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata, *A spectrum analysis of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron*, Corros. Sci. 33 (1992) 917-925.
- [227] M. Leban, Ž. Bajt, A. Legat, *Detection and differentiation between cracking processes based on electrochemical and mechanical measurements*, Electrochim. Acta 49 (2004) 2795–2801.
- [228] A. Benzaïd, F. Huet, M. Jérôme, F. Wenger, C. Gabrielli, J. Galland, *Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel. I. Characterisation of hydrogen evolution on vertical unstressed electrodes*, Electrochim. Acta 47 (2002) 4315-4323.
- [229] A. Benzaïd, F. Huet, M. Jérôme, F. Wenger, C. Gabrielli, J. Galland, *Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel. II. Identification of potential fluctuation sources for unstressed electrodes*, Electrochim. Acta 47 (2002) 4325-4332.
- [230] A. Benzaïd, F. Huet, M. Jérôme, F. Wenger, C. Gabrielli, J. Galland, *Electrochemical noise analysis of cathodically polarised AISI 4140 steel. III. Influence of hydrogen absorption for stressed electrodes*, Electrochim. Acta 47 (2002) 4333-4338.
- [231] R. A. Cottis, *Interpretation of electrochemical noise data*, Corrosion 57 (2001) 265-285.
- [232] R. A. Cottis, M.A.A. Al-Awadhi, H. Al-Mazeedi and S. Turgoose, *Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise*, Electrochim. Acta 46 (2001) 3665–3674.

- [233] J. L. Luo, L. J. Qiao, *Application and evaluation of processing methods of electrochemical noise generated during stress corrosion cracking*, Corrosion 55 (1999) 870-876.
- [234] G. Gusmano, G. Montesperelli, S. Pacetti, A. Petitti, A. D'Amico, *Electrochemical noise resistance as a tool for corrosion rate prediction*, Corrosion 53 (1997) 860-868.
- [235] T. Anita, M.G. Pujar, H. Shaikh, R.K. Dayal, H.S. Khatak, *Assessment of stress corrosion crack initiation and propagation in AISI type 316 stainless steel by electrochemical noise technique*, Corros. Sci. 48 (2006) 2689–2710.
- [236] G. Gusmano, F. Marchioni, G. Montesperelli, *A crevice corrosion study by Electrochemical Noise Analysis*, Mater. Corros. 51 (2000) 537-544.
- [237] M. Leban, A. Legat and V. Doleček, *Electrochemical noise during non-stationary corrosion processes*, Mater. Corros. 52 (2001) 418-425.
- [238] F. Mansfeld, Z. Sun and C.H. Hsu, *Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media*, Electrochim. Acta 46 (2001) 3651–3664.
- [239] P.-Q. Wu, Z. L. Quan, J.-P. Celis, *On-line corrosion and corrosion-wear monitoring using a modified electrochemical noise technique*, Mater. Corros. 56 (2005) 379-383.
- [240] Y. F. Cheng, B. R. Rairdan, J. L. Luo, *Features of electrochemical noise generated during pitting of inhibited A516-70 carbon steel in chloride solutions*, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 1371-1375.
- [241] A. Conde, D. E. Williams, *Crevice corrosion and pitting detection on 304 stainless steel using electrochemical noise*, Mater. Corros. 50 (1999) 585-590.
- [242] Y.F. Cheng, J.L. Luo, M. Wilmott, *Spectral analysis of electrochemical noise with different transient shapes*, Electrochim. Acta 45 (2000) 1763–1771.
- [243] C. C. Lee, F. Mansfeld, *Analysis of electrochemical noise data for a passive system in the frequency domain*, Corros. Sci. 39 (1998) 848-851.
- [244] M. G. Pujar, T. Anita, H. Shaikh, R. K. Dayal, H. S. Khatak, *Analysis of electrochemical noise (EN) data using MEM for pitting corrosion of 316 SS in chloride solution*, Int. J. Electrochem. Sci. 2 (2007) 301–310.
- [245] K. Darowicki, A. Zieliński, *Joint time–frequency analysis of electrochemical noise*, J. Electroanal. Chem. 504 (2001) 201–207.
- [246] Guofu Qiao, Jinping Ou, *Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA*, Electrochim. Acta 52 (2007) 8008–8019.
- [247] A. Pardo, M. C. Merino, M. Carboneras, F. Viejo, R. Arrabal, J. Muñoz, *Influence of Cu and Sn content in the corrosion of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄*, Corros. Sci. 48 (2006) 1075-1092.
- [248] F. Mansfeld, *The polarization resistance technique for measuring corrosion currents*, Advance in Corrosion Science and Technology, Ed. M. G. Fontana, R. W. Staehle, Plenum Press, New York (1976) 163-253.
- [249] M. Kouřil, P. Novák, M. Bojko, *Limitations of the linear polarization method to determine stainless steel corrosion rate in concrete environment*, Cem. Concr. Comp. 28 (2006) 220-225.

ANEXOS

Contêm informações complementares obtidas experimentalmente, que fundamentam considerações e hipóteses essenciais à análise crítica dos resultados.

Anexo I: Causas de erro na monitorização do potencial em circuito aberto.

Anexo II: Identificação e interpretação de resultados anómalos.

Anexo III: Limitações associadas à técnica da resistência de polarização.

Anexo IV: Influência das condições de exposição na monitorização de potencial em circuito aberto.

ANEXO I: CAUSAS DE ERRO NA MONITORIZAÇÃO DO POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO

As principais causas de erro identificadas nos resultados de monitorização de E_{OCP} são as ligações eléctricas deficientes e a utilização dum eléctrodo de referência não reversível.

Ligações deficientes

A Figura 0.1 mostra que valores mínimos, médios e máximos diários de E_{OCP}, das amostras das ligas SS2 e SS4 no betão A, apresentam temporariamente uma elevada dispersão, que se comprovou ser consequência de problemas na ligação dos eléctrodos de referência. Estes casos tipificam a variabilidade consequente de problemas relativos a instabilidade promovida por deficiências nas ligações eléctricas dos eléctrodos ao sistema de aquisição.

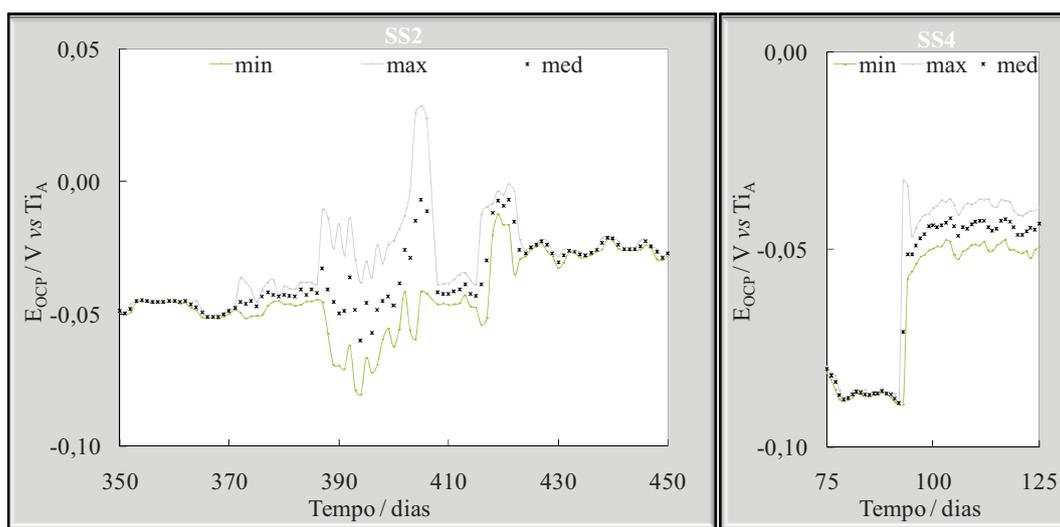


Figura 0.1 - Valores mínimos, médios e máximos diários dos resultados de monitorização de E_{OCP} das amostras das ligas SS2 e SS4 no betão A na presença de iões Cl⁻.

Eléctrodos de referência

A utilização do eléctrodo de titânio activado como referência constitui uma outra fonte de erro. Estes são eléctrodos que apresentam um valor médio de E_{OCP} em betão de $(-2 \pm 2) \times 10$ mV vs SCE, dependente das condições ambientais. Apesar da diferença relativa de valores de E_{OCP} , os eléctrodos de titânio revelam um comportamento muito similar, quando o betão se encontra em contacto com a solução de NaCl, apresentando variações inferiores a 1 mV ao longo de 8 horas com as alterações de temperatura e de humidade relativa de 18 a 19 °C e entre 73 a 51%, respectivamente (*vide* exemplos na Figura 0.2). A variação de E_{OCP} das respectivas amostras de aço é também mínima, podendo parcialmente ser consequente das oscilações de E_{OCP} dos eléctrodos de titânio. Uma comparação entre os valores de E_{OCP} não é possível dada a heterogeneidade do betão e as diferentes posições relativas destes eléctrodos, relativamente à referência.

Os valores na Figura 0.2 foram registados sob condições de total saturação do betão, uma vez que estas correspondiam às condições experimentais mais favoráveis à monitorização de E_{OCP} dos eléctrodos de titânio relativamente a um eléctrodo externo. Porém, é previsível que os eléctrodos de titânio variem numa forma mais acentuada com os ciclos de exposição.

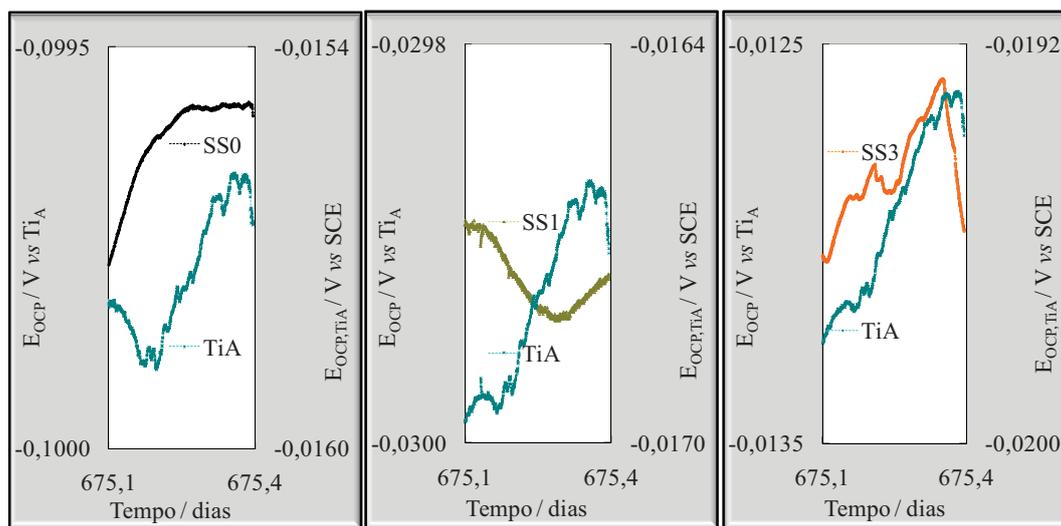


Figura 0.2 – Resultados de monitorização de E_{OCP} de três eléctrodos de titânio activado e das respectivas amostras de aço (SS0, SS1 e SS3).

ANEXO II: IDENTIFICAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS ANÓMALOS

Após a conclusão dos ensaios, constatou-se durante a observação das amostras que inadvertidamente, devido a deficiências no decurso da preparação experimental, se induziram condições para a ocorrência de corrosão intersticial em três réplicas das ligas SS1 e SS3, nomeadamente em duas no betão A, SS1 e SS3, e numa no betão B, SS3 (*vide* Figura 0.3).

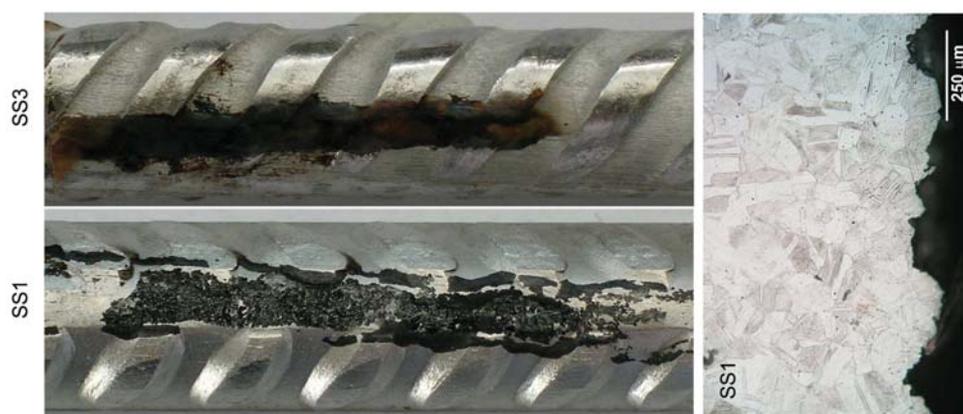


Figura 0.3 – Corrosão intersticial em amostras das ligas SS1 e SS3, respectivamente nos betões A e B na presença de Cl^- (AC e BC).

Apesar destes resultados não terem sido considerados, a sua análise permite identificar diferenças evidentes entre o estado passivo, que foi registado para a maioria das amostras, e o estado activo sob condicionantes particulares de corrosão intersticial.

Tomando como exemplo a liga SS1 no betão A na presença de iões Cl^- , regista-se uma alteração pronunciada no espectro de EIS, especialmente a baixas frequências (*vide* Figura 0.4). A análise destes resultados permite determinar o valor de R_p , que é inferior a $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ (*vide* Tabela 0.1). A comparação das réplicas com e sem corrosão intersticial revela que esta constitui a principal diferença, apesar de se registar que α_{pf} e Q_{dl} são ligeiramente inferiores para as amostras activas.

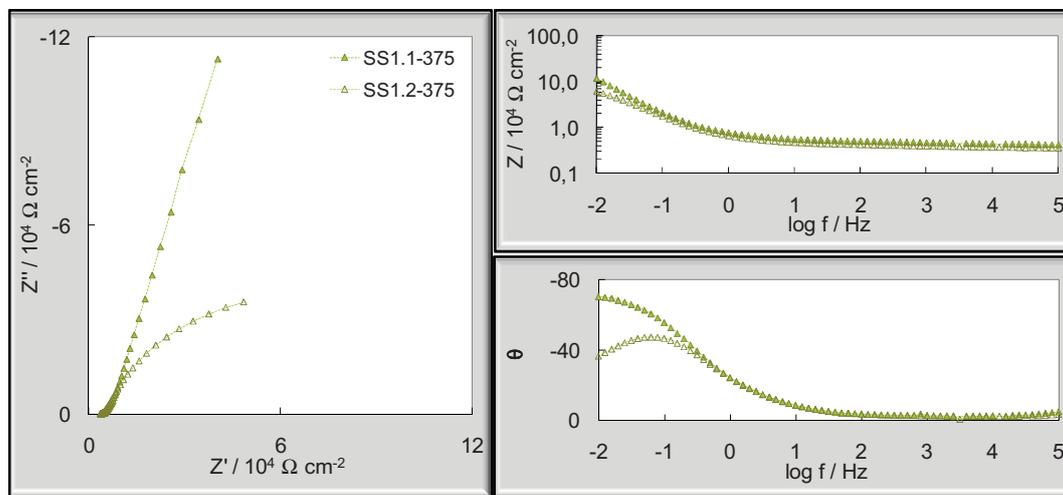


Figura 0.4 – Diagramas de Nyquist e de Bode dos resultados de EIS no dia 375 das réplicas da liga SS1 no betão A na presença de iões Cl⁻: 1 – passivo; 2 – activo (corrosão intersticial).

Tabela 0.1 – Comparação dos resultados de ajuste de EIS das réplicas SS1 e SS3, respectivamente nos betões A e B – AC e BC: 1 – passiva; 2 – activa (corrosão intersticial).

		R_e	Q_{pf}	α_{pf}	R_{pf}	Q_{dl}	α_{dl}	R_p
		$10^3 \Omega \text{ cm}^2$	$10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$		$10^3 \Omega \text{ cm}^2$	$10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$		$10^6 \Omega \text{ cm}^2$
A	SS1.1	5.0	3.4	0.80	4.6	4.6	0.82	-
	SS1.2	4.2	6.7	0.70	8.2	2.6	0.86	0.1
B	SS3.1	25.8	2.2	0.76	22.5	2.2	0.84	-
	SS3.2	26.3	2.7	0.72	27.4	1.9	0.84	0.5

E_{OCP} e R_p são após iniciada a corrosão, respectivamente, inferiores a -300 mV vs SCE e $10^6 \Omega \text{ cm}^2$, tal como se mostra na Tabela 0.2 e na Tabela 0.3.

Tabela 0.2 – Valores de E_{OCP} das réplicas SS1 e SS3 nos betões A e B, exibindo corrosão intersticial.

		E_{OCP}						
		mV vs SCE						
		0	56	192	364	457	534	625
A	SS1	-0.14	-0.10	-0.09	-0.37	-0.36	-0.36	-0.37
	SS3	-0.12	-0.08	-0.07	-0.04	-0.12	-0.28	-0.37
B	SS3	-0.08	-0.09	-0.06	-0.26	-0.33	-0.34	-0.34

Tabela 0.3 – Valores de R_p das réplicas SS1 e SS3 nos betões A e B, exibindo corrosão intersticial.

		R_p						
		$10^6 \Omega \text{ cm}^2$						
		0	56	192	364	457	534	625
A	SS1	2.4	2.5	3.2	0.1	0.1	0.1	0.1
	SS3	3.3	3.4	4.0	4.0	0.8	0.3	0.1
B	SS3	5.1	2.3	4.0	0.7	0.3	0.2	0.1

ANEXO III: LIMITAÇÕES ASSOCIADAS À TÉCNICA DA RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO

Os problemas associados ao método de resistência de polarização são interpretados por Mansfeld ^[248], que enumera os pressupostos de aplicabilidade do método.

Os resultados de LPR, especialmente num meio muito resistivo e para amostras passivas, cujos valores de corrente são baixos em torno de E_{corr} , são fortemente condicionados pelos parâmetros experimentais tais como pela velocidade de varrimento, (*vidé* Figura 0.5). A escolha da velocidade de varrimento utilizada foi efectuada de forma a minimizar os erros enunciados.

Os pressupostos de aplicação desta técnica são verificados para as amostras num estado activo diminuindo a acção destes efeitos, porém prevalece o problema da área activa, uma vez que a corrosão ocorre de forma localizada. Assim, apesar desta técnica permitir uma clara distinção entre os estados passivo e activo, tem importantes limitações no que respeita à estimativa de i_{corr} , sendo esta subestimada devido à área efectiva que é muito inferior à área total do eléctrodo.

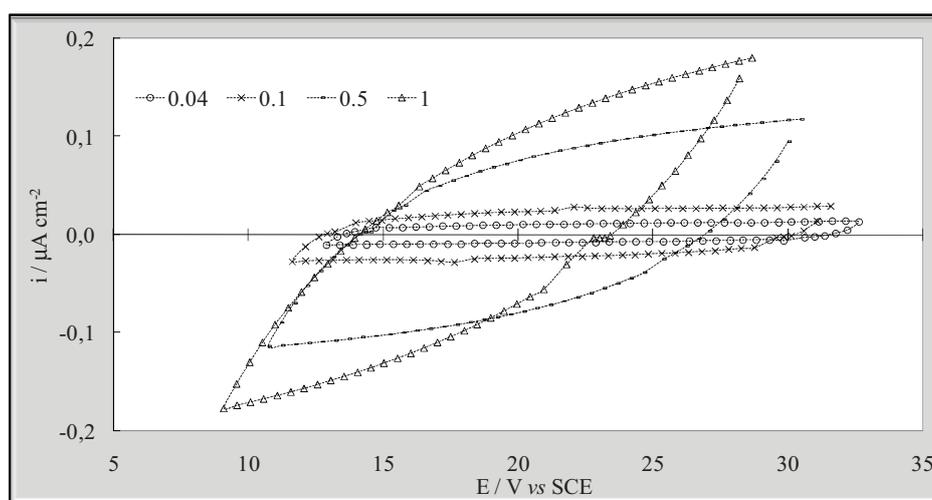


Figura 0.5 – Resultados de LPR a diferentes velocidades de varrimento – 0,04, 0,1, 0,5 e 1 mV s^{-1} .

A escassez na literatura dedicada ao estudo do sistema aço inoxidável/betão e a diversidade de ligas existentes, cujas propriedades e respectivos filmes de passivação condicionam estes parâmetros, constituem outro problema.

Os valores determinados pela aplicação deste método, (assim como de E_{OCP}) não são compensados relativamente à queda óhmica do meio, pelo que as ligeiras diferenças exibidas ao longo do tempo, entre as amostras nos distintos betões, podem ser fundamentalmente consequência das alterações das propriedades do betão. Em particular, o efeito da resistência do meio traduz-se no desvio do traçado da tangente à curva para determinação de R_p , que neste caso é efectuada no potencial de corrosão e não no ponto de corrente nula, contabilizando-se a soma das duas resistências (R_p e R_e) [249].

ANEXO IV: INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO NA MONITORIZAÇÃO DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO

A variação de E_{OCP} com as condições de exposição é ilustrada na Figura 0.6, tomando como exemplos duas das réplicas de amostras soldadas das ligas SS0 e SS1 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC) e em condições de referência (ASR).

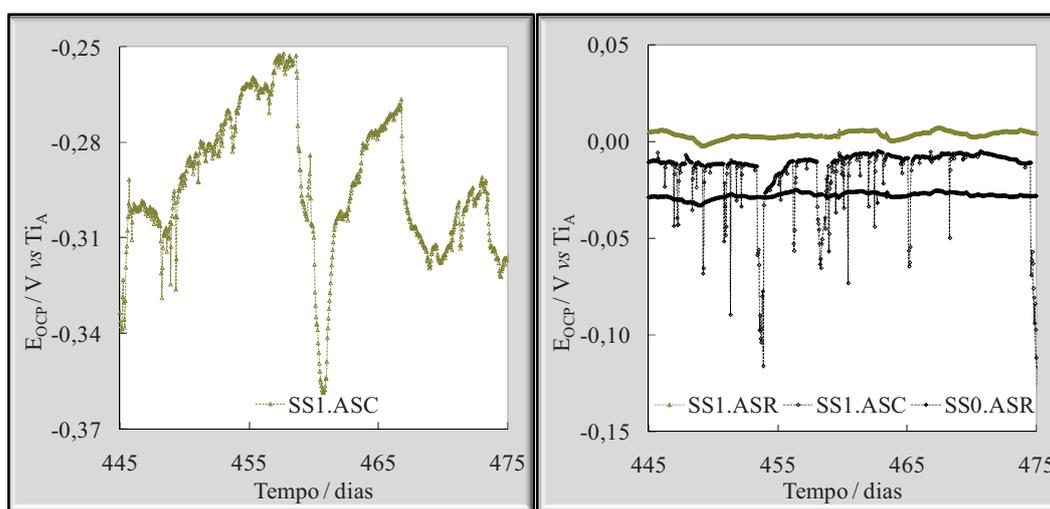


Figura 0.6 – Resultados de monitorização das amostras SS0 e SS1 no betão A na presença de iões Cl^- (ASC) e em condições de referência (ASR).

Apesar das oscilações de temperatura e humidade relativa ambientes, como se comprova na Figura 0.7, a influência mais evidente é dos ciclos de exposição que condicionam o estado de saturação do betão. Também se demonstra que esta influência é mais notória nas amostras activas, como se exemplifica para a amostra da liga SS1 soldada no betão A na presença de iões Cl^- .

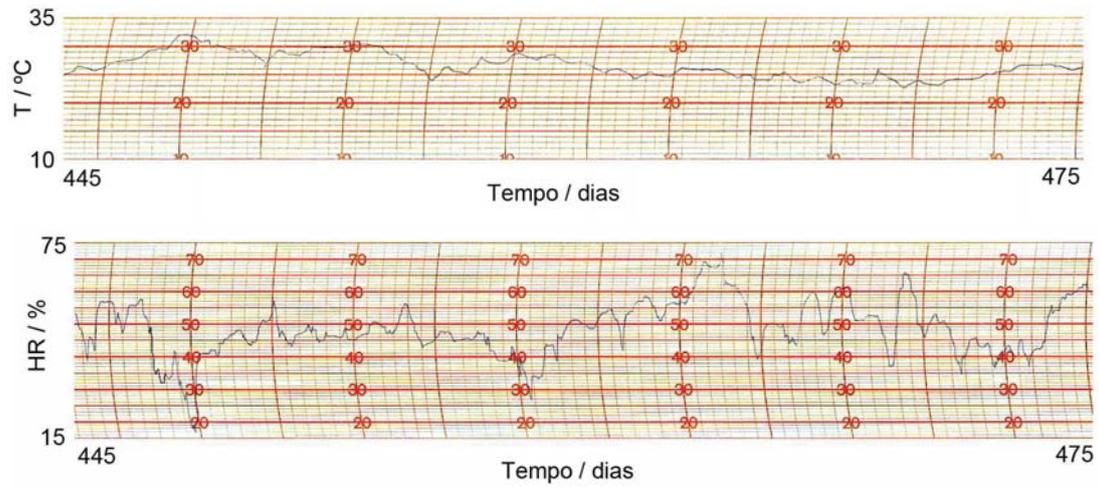


Figura 0.7 – Resultados da monitorização da temperatura e humidade relativa ambientes durante o período de tempo analisado na Figura 0.6 (445 a 475).

