



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO POLITÉCNICO – IPRJ**

*Pós-Graduação em Modelagem Computacional*

**MODELAGEM DA NUCLEAÇÃO DE PITES NO PROCESSO DE  
CORROSÃO EM LIGAS METÁLICAS**

**Alessandra Ferreira**

**Nova Friburgo, RJ – Brasil  
Janeiro de 2006**

*Dedico este trabalho ao meu Deus, a quem eu sirvo, seja dada toda Honra, toda Glória e todo Louvor.*

# AGRADECIMENTOS

---

Agradeço a todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho:

- A Deus que me deu tudo que tenho e tudo que sou.
- Ao meu noivo Genilson que esteve ao meu lado em todo tempo com muito amor e paciência.
- Aos meus pais pelo apoio e pela confiança.
- Aos meus orientadores Antônio José da Silva Neto e Ivan Napoleão Bastos que acreditaram em mim e estiveram ao meu lado com muita paciência e atenção.
- Ao meu “Paistor” Pedro Paulo, à Leo e à Esther pelas orações e pelo ombro amigo nas horas em que mais precisei.
- Ao CNPq pela bolsa de estudos.
- À Pix Soft, a empresa que me acolheu com muito carinho e compreensão. Destacando o Sr. Ilan Goldman, presidente da empresa, Luis, diretor e Danielle, minha gerente, que se mostraram compreensivos e me apoiaram para o término deste mestrado.

## RESUMO

---

Nesta dissertação é modelado computacionalmente o processo de corrosão por pites em aço inoxidável. Foi implementado um programa computacional que modela a distribuição da concentração local de espécies agressivas, o grau de dano do filme passivo, a suscetibilidade a pites e a distribuição dos pites, com base no modelo de PUNCKT *et al.* [2004]. Como uma contribuição desta dissertação foi considerada uma dependência entre a concentração local de espécies agressivas e a corrente anódica simulada. Também foi considerada, como outra contribuição do presente trabalho, a existência de pites estáveis e o efeito determinístico decorrente das regiões de inclusões de *MnS* em aços inoxidáveis. A geração de pites sobre uma superfície metálica é modelada usando um processo randômico de nucleação de pites, e a solução do modelo matemático permite a visualização da superfície corroída.

Palavras-Chave: Corrosão por pites, simulação computacional, aço inoxidável.

## ABSTRACT

---

In the present work a computational model of the pitting corrosion process in stainless steel is developed. A computational program was implemented for the determination of the distribution of the local concentration of aggressive species, the degree of the passive film damage, the susceptibility of pitting and the pitting distribution, based on the PUNCKT *et al.* [2004] model. As a contribution of the present work dependence between the local concentration of aggressive species and the simulated anodic current is considered. It was also considered, as another contribution, the existence of stable pits and the deterministic effect of regions of *MnS* inclusions in stainless steel. The generation of pits over a metallic surface is modeled using a random process of pits nucleation, and the mathematical model solution gives the corroded surface visualization.

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

- $a$  - Número randômico que define o instante de geração de um grupo de pites
- $A$  - Constante de controle da intensidade do termo-fonte
- $c$  - Concentração de íons agressivos ( $mol / cm^3$ )
- $c_{Cl^-}$  - Concentração local de cloreto em meio aquoso ( $mol / cm^3$ )
- $D$  - Coeficiente de difusão ( $cm^2 s^{-1}$ )
- $F$  - Constante de Faraday (96494 C / mol)
- $H$  - Grau de aumento da taxa de corrosão
- $i$  - Posição do pite no eixo  $x$  (malha computacional)
- $i_{max}$  - Limite máximo na direção  $x$  de uma região com inclusão de  $MnS$
- $i_{min}$  - Limite mínimo na direção  $x$  de uma região com inclusão de  $MnS$
- $i(t)$  - Densidade de corrente
- $i(t)_{max}$  - Valor máximo da densidade de corrente ( $A / cm^2$ )
- $i'(t)$  - Corrente normalizada
- $j$  - Posição do pite no eixo  $y$  (malha computacional)
- $j_{max}$  - Limite máximo na direção  $y$  de uma região de inclusão de  $MnS$
- $j_{min}$  - Limite mínimo na direção  $y$  de uma região de inclusão de  $MnS$
- $S$  - Termo-fonte ( $mol / cm^3 s$ )
- $K$  - Moles de íons agressivos liberados por um pite ativo ( $mol$ )
- $l_0$  - Espessura da camada limite de difusão ( $cm$ )

$L_x$	-	Largura da chapa metálica ( $cm$ )
$L_y$	-	Comprimento da chapa metálica ( $cm$ )
$M_0$	-	Valor limite da taxa de corrosão por pites
$Nt$	-	Número máximo de intervalos na malha temporal
$N_x$	-	Número máximo de intervalos na malha espacial ao longo da direção $x$
$N_R$	-	Número de regiões de inclusão de $MnS$
$N_y$	-	Número máximo de intervalos na malha espacial ao longo da direção $y$
$p$	-	Número randômico que define a geração de pites
$q$	-	Número randômico que define se o pite gerado é estável ou meta-estável
$\vec{r}$	-	Coordenada espacial
$\vec{r}_i$	-	Localização de um pite
$s$	-	Grau do dano local do filme passivo
$s'$	-	Valor normalizado de $s$
$s_{\max}$	-	Valor máximo de $s$ em todo domínio espacial
$s_{\min}$	-	Valor mínimo de $s$ em todo domínio espacial
$t$	-	Período de exposição ( $s$ )
$t_f$	-	Tempo final ( $s$ )
$t_i$	-	Tempo de ativação de um grupo de pites ( $s$ )
$t_k$	-	Instante de tempo específico ( $s$ )
$T_0$	-	Tempo de recuperação da camada oxidada ( $s$ )
$w$	-	Suscetibilidade de pites ( $cm^{-2} s^{-1}$ )
$w_{\max}$	-	Valor máximo de $w$ em todo domínio espacial ( $cm^{-2} s^{-1}$ )
$w_{\min}$	-	Valor mínimo de $w$ em todo domínio espacial ( $cm^{-2} s^{-1}$ )

- $w_{\max}^R$  - Valor de saturação de  $w$  ( $cm^{-2} s^{-1}$ )
- $w_{\bar{r}_i}$  - Suscetibilidade à geração de pites na localização  $\bar{r}_i$  ( $cm^{-2} s^{-1}$ )
- $w'$  - Normalização de  $w$
- $w'_{\bar{r}_i}$  - Normalização de  $w_{\bar{r}_i}$
- $\bar{w}$  - Valor de  $w$  acrescido da influência do  $MnS$  ( $cm^{-2} s^{-1}$ )
- $\bar{w}_{\max}$  - Valor máximo de  $\bar{w}$  em todo domínio espacial ( $cm^{-2} s^{-1}$ )
- $\bar{w}_{\min}$  - Valor mínimo de  $\bar{w}$  em todo domínio espacial ( $cm^{-2} s^{-1}$ )
- $\bar{w}_{\bar{r}_i}$  - Valor de  $w_{\bar{r}_i}$  acrescido da influência do  $MnS$  ( $cm^{-2} s^{-1}$ )
- $\bar{w}'_{\bar{r}_i}$  - Valor de  $\bar{w}_{\bar{r}_i}$  normalizado

## Letras Gregas

- $\alpha_c$  - Parâmetro associado à concentração de íons agressivos ( $cm^3 mol^{-1}$ )
- $\alpha_s$  - Parâmetro associado à influência do nível de dano do filme passivo
- $\alpha_\Phi$  - Parâmetro associado à influência da queda de potencial ( $V^{-1}$ )
- $\beta$  - Valor acrescido ao número randômico  $q$  para permitir um controle no número de pites estáveis
- $\chi_{MnS}$  - Parâmetro associado à inclusão de  $MnS$
- $\Delta t$  - Passo no tempo ( $s$ )
- $\Delta x$  - Passo na malha espacial ao longo da direção  $x$  ( $cm$ )
- $\Delta y$  - Passo na malha espacial ao longo da direção  $y$  ( $cm$ )
- $\Phi$  - Queda ôhmica ( $V$ )



- $\Gamma$  - Intervalo de tempo (s)
- $\gamma$  - Taxa de perda de espécies agressivas ( $s^{-1}$ )
- $\eta$  - Constante utilizada para permitir um controle de intensidade da influência do  $MnS$
- $\kappa$  - Taxa de repassivação do filme passivo ( $s^{-1}$ )
- $\nu$  - Taxa de ruptura do filme passivo ( $mol^{-1} cm^3 s^{-1}$ )
- $\tau_0$  - Constante de tempo de repassivação de um pite (s)
- $\omega$  - Parâmetro associado à incidência de pites
- $\Omega$  - Área da chapa metálica (domínio físico –  $cm^2$ )

# LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1.1 – Tubo de aço inoxidável com ataque por pite .....	2
Figura 1.2 – Agrupamentos de pites numa centrífuga de aço inoxidável 316 .....	3
Figura 2.1 – Formas de corrosão por pite .....	7
Figura 2.2 – Processo autocatalítico ocorrendo em uma corrosão por pite .....	9
Figura 3.1 – Fluxograma do programa de simulação numérica .....	17
Figura 3.2 – Fluxograma do programa de simulação numérica considerando pites estáveis e metaestáveis .....	19
Figura 3.3 – Fluxograma do programa de simulação numérica com inclusões de MnS ....	22
Figura 4.1 – Domínios físico e computacional .....	25
Figura 4.2 – Densidade de pites em função do tempo .....	28
Figura 4.3 – Decaimento da intensidade do termo-fonte .....	29
Figura 4.4 – Comportamento do termo-fonte .....	31
Figura 4.5 – Localização das regiões de inclusão de <i>MnS</i> .....	32
Figura 4.6 – Evolução temporal dos pites em regiões de inclusão de <i>MnS</i> .....	33
Figura 4.7 – Registro de corrente para um tempo de observação de 60 s .....	34
Figura 4.8 – Registro temporal do transiente de corrente após eliminação da não-estacionaridade .....	36
Figura 5.1 – Influência da concentração .....	40
Figura 5.2 – Intensidade de cada um dos termos do termo-fonte .....	41
Figura 5.3 – Transiente de corrente normalizado para um único pite .....	42
Figura 5.4 – Localização dos pites estáveis e metaestáveis variando a malha espacial ....	45

Figura 5.5 – Concentração de espécies agressivos variando a malha espacial .....	46
Figura 5.6 – Estado do filme passivo variando a malha espacial .....	47
Figura 5.7 – Incidência de pite variando a malha espacial .....	48
Figura 5.8 – Comparação da variação do transiente de corrente normalizado .....	50
Figura 5.9 – Registro temporal do transiente de corrente após eliminação da não-estacionaridade .....	51
Figura 5.10 – Localização dos pites estáveis e metaestáveis variando $\beta$ .....	53
Figura 5.11 – Concentração de espécie agressiva variando $\beta$ .....	54
Figura 5.12 – Estado do filme variando $\beta$ .....	55
Figura 5.13 – Incidência de pite variando $\beta$ .....	56
Figura 5.14 – Transiente de corrente normalizado .....	59
Figura 5.15 – Registro temporal do transiente de corrente após eliminação da não-estacionaridade .....	60
Figura 5.16 – Localização dos pites estáveis e metaestáveis variando a malha temporal ..	64
Figura 5.17 – Concentração de espécie agressiva variando a malha temporal .....	65
Figura 5.18 – Estado do filme variando a malha temporal .....	66
Figura 5.19 – Incidência de pite variando a malha temporal .....	67
Figura 5.20 – Transiente de corrente normalizado .....	69
Figura 5.21 – Registro temporal do transiente de corrente após eliminação da não-estacionaridade .....	70
Figura 5.22 – Variação do parâmetro $A$ .....	73
Figura 5.23 – Variação do parâmetro $D$ .....	76
Figura 5.24 – Variação do parâmetro $\tau_0$ .....	78
Figura 5.25 – Intensidade das parcelas do termo-fonte .....	79
Figura 5.26 – Intensidade do termo-fonte .....	80

Figura 5.27 – Variação do parâmetro $\kappa$ .....	82
Figura 5.28 – Variação do parâmetro $\nu$ .....	84
Figura 5.29– Variação do parâmetro $\omega$ .....	86
Figura 5.30 – Variação do parâmetro $\alpha_c$ .....	88
Figura 5.31 – Variação do parâmetro $\alpha_s$ .....	90
Figura 5.32 – Localização das regiões de inclusão de $MnS$ .....	92
Figura 5.33 – Inclusões de $MnS$ .....	92
Figura 5.34 – Variação do parâmetro $\eta$ .....	94
Figura 5.35 – Variação dos parâmetros $\kappa$ e $\nu$ .....	96
Figura 5.36 – Variação dos parâmetros $\kappa$ e $\nu$ .....	97
Figura 5.37 – Variação dos parâmetros $A$ e $\beta$ .....	99
Figura 5.38 – Variação dos parâmetros $A$ e $\beta$ .....	100
Figura 5.39 – Variação dos parâmetros $\alpha_c$ e $\alpha_s$ .....	102
Figura 5.40 – Variação dos parâmetros $\alpha_c$ e $\alpha_s$ .....	103
Figura 5.41 – Comparação entre a simulação numérica de PUNCKT e os resultados numéricos obtidos nesta dissertação .....	104

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 5.1 – Valores de referência dos parâmetros usados na simulação computacional do processo de corrosão de materiais metálicos por pites .....	38
Tabela 5.2 – Valores para os parâmetros $\Delta x$ e $\Delta y$ de acordo com os parâmetros $N_x$ e $N_y$ utilizados na validação .....	43
Tabela 5.3 – Valores para o passo $\Delta t$ de acordo com o parâmetro $N_t$ .....	62

# ÍNDICE

---

Capítulo 1 – Introdução .....	01
Capítulo 2 – Corrosão por pites .....	07
Capítulo 3 – Formulação matemática do problema de corrosão por pites .....	11
3.1 – Primeira Contribuição: Efeito memória .....	15
3.2 – Segunda Contribuição: Geração de pites estáveis .....	18
3.3 – Terceira Contribuição: A influência da inclusão de sulfeto de manganês .....	20
3.4 – Quarta Contribuição: Cálculo da corrente .....	23
Capítulo 4 – Solução numérica da corrosão por pites .....	25
4.1 – Pites estáveis .....	30
4.2 – Inclusão de sulfeto de manganês .....	31
4.3 – Ruído eletroquímico em corrente .....	34
Capítulo 5 – Resultados e discussões .....	37
5.1 – Simulação de um pite único .....	39
5.2 – Validação .....	42
5.2.1 – Validação – Refinamento da malha espacial .....	43
5.2.2 – Validação – Geração de pites estáveis .....	52

5.2.3 – Validação – Refinamento da malha temporal .....	62
5.3 – Análise paramétrica .....	71
5.3.1 – Análise da influência do termo-fonte – $A$ .....	72
5.3.2 – Análise do coeficiente de difusão – $D$ .....	72
5.3.3 – Análise da constante de tempo de repassivação de um pite – $\tau_0$ .....	75
5.3.4 – Análise da taxa de repassivação do filme passivo – $\kappa$ .....	81
5.3.5 – Análise da taxa de ruptura do filme passivo – $\nu$ .....	83
5.3.6 – Análise da incidência de pites – $\omega$ .....	83
5.3.7 – Análise da influência da concentração de íons agressivos – $\alpha_c$ .....	87
5.3.8 – Análise da influência do dano do filme passivo – $\alpha_s$ .....	89
5.3.9 – Análise da intensidade da influência do $MnS$ – $\eta$ .....	89
5.4 – Casos-teste .....	93
5.4.1 – Variação da taxa de repassivação – $\kappa$ e da taxa de ruptura – $\nu$ do filme passivo .....	95
5.4.2 – Variação da influência do termo-fonte – $A$ e do número de pites estáveis – $\beta$ .....	98
5.4.3 – Variação da influência da concentração de íons agressivos – $\alpha_c$ e da influência do dano do filme passivo – $\alpha_s$ .....	98
5.5 – Comparação com os resultados do modelo de Punckt e colaboradores .....	101
Capítulo 6 – Conclusões finais .....	106

Capítulo 7 – Sugestões para trabalhos futuros .....	108
Referências .....	109



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

---

Em geral, os metais utilizados em engenharia não estão no estado imune, e por isto sofrem a ação do meio, corroendo-se. Diversos estudos têm mostrado que o custo anual da corrosão em países industrializados é de aproximadamente 4% do produto interno bruto [MATTSON, 1996]. Estes custos incluem os procedimentos de proteção, de reposição de partes corroídas de equipamentos e os efeitos derivados da corrosão. Várias técnicas de proteção são utilizadas com esta finalidade, tais como pintura, proteção catódica, revestimentos orgânicos e uso de metais que se passivam em contato com o ambiente de interesse. Nestes casos, forma-se na superfície metálica uma fina camada de óxido ou hidróxido que limita a degradação generalizada da superfície, podemos chamar esta camada de filme passivo. Assim, podemos citar os aços inoxidáveis, as ligas de alumínio, de titânio, de zircônio que resistem bem nas condições atmosféricas, cujos teores de água e oxigênio permitem a formação e a manutenção desta camada protetora. Estas ligas também são especificadas para resistirem a ambientes industriais mais agressivos. Nestas situações, a presença de haletos (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>) pode instabilizar estas camadas e permitir a ocorrência de corrosão localizada como, por exemplo, a corrosão por pites. Pela preponderância na atmosfera terrestre, o íon cloreto é o mais estudado, pois é também o maior causador da corrosão localizada nos materiais de engenharia [GENTIL, 1996].

A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada muito perigosa devido à rapidez com que seções metálicas podem ser perfuradas. Ela é muito comumente encontrada em estruturas em meios aquosos, como, por exemplo, tubulações de água, plataformas de petróleo

no oceano, e trocadores de calor. A corrosão por pite apresenta um comportamento não-linear, com um acentuado crescimento na taxa de corrosão mesmo com uma pequena mudança no ambiente local no qual o metal está imerso. Este ataque corrosivo pode levar ao comprometimento da estrutura ou dano do equipamento industrial com possível perda de vida útil e alto custo econômico.

Na Fig. 1.1 é mostrado um ataque de pites em tubos para realçar o caráter localizado deste tipo de corrosão.



Figura 1.1 – Tubo de aço inoxidável com ataque por pite [GENTIL, 1996].

A corrosão localizada, em especial a corrosão por pites, tem sido uma grande ameaça à integridade das indústrias químicas e petroquímicas. Dentre elas destaca-se a PETROBRAS, seja pela importância econômica que a produção de óleo e gás representa na economia do Estado do Rio de Janeiro, seja pela diversidade de formas de corrosão que este segmento industrial apresenta em suas plantas. De fato, análises feitas em gasodutos revelaram falhas devido à corrosão interna, no lado do gás, e externa, no lado da água, sendo o lado externo o mais preocupante pelo fato da corrosão ser de natureza localizada.

As instalações da PETROBRAS, como por exemplo, plataformas, refinarias, dutos e portos, são permanentemente atacados por corrosão, ocasionando paradas constantes para manutenção. Conseqüentemente as indústrias petroquímicas têm muito interesse nas técnicas de investigação do processo corrosivo.

Segundo PUNCKT *et al.* [2004] o custo anual devido à corrosão nos EUA é de 3% do Produto Interno Bruto, e um terço das avarias em equipamentos nas indústrias químicas é atribuído à corrosão localizada.

Em geral, acredita-se que a corrosão por pite seja um evento totalmente estocástico, e distribuições estatísticas são usadas para modelar o comportamento deste tipo de corrosão [SHIBATA, 1996]. Porém há evidências experimentais da ocorrência de agrupamentos de pites [HARLOW e WEI, 1998], chegando a afetar a integridade estrutural de dutos [CHOUCHAOUI e PICK, 1996]. Estes resultados sugerem que há interações entre os pites, não sendo um processo completamente randômico. Na Fig. 1.2 é mostrada a ocorrência de pites realçando o aspecto de agrupamentos. Pode ser observado que existem regiões com muitos pites e regiões praticamente isentas.



Figura 1.2 – Agrupamentos de pites numa centrífuga de aço inoxidável 316 [ASM, 1996]

A suscetibilidade à corrosão por pites depende de vários fatores, tais como potencial eletroquímico, queda ôhmica, quantidade de cloreto, temperatura, inclusões não-metálicas, oxigênio dissolvido, transporte de massa, rugosidade superficial, dentre outros. Alguns deles

têm uma ação claramente determinística, como é o caso das inclusões de MnS em aço inoxidável [SCHMUKI *et al.*, 2005, BUDIANSKI *et al.*, 2004, CASTRO, 1977]. Neste caso o pite predominantemente inicia a nucleação na interface entre a inclusão de MnS e a matriz de aço inoxidável.

Os resultados experimentais de corrosão por pite apresentam sempre um comportamento estocástico, mesmo quando em condições experimentais bem controladas [BRUSAMARELLO, 2003]. Com tal situação bastante complexa é razoável tentar desenvolver modelos matemáticos baseados numa aproximação fenomenológica. Pela simulação numérica destes modelos podemos manipular de forma adequada os parâmetros físicos relevantes ao fenômeno obtendo resultados que se aproximam dos sistemas reais.

A simulação computacional do processo corrosivo pode contribuir para um melhor conhecimento destes fenômenos que são muito complexos. Neste sentido, recentemente MALKI e BAROUX [2005] apresentaram uma simulação computacional do crescimento de pites usando as técnicas de Monte Carlo e Cellular Automata. Cada seção do metal/filme/eletrólito é considerada uma célula que muda seu estado de acordo com regras que dependem do estado inicial e do efeito das células vizinhas. Neste trabalho de pesquisa um importante papel foi atribuído à queda ôhmica IR [corrente vezes resistência do eletrólito], por exemplo, a queda ôhmica dentro do pite. Baseado nos resultados apresentados conclui-se que quando o produto IR é diferente de zero o pite cresce. Além disso, cada célula é sensível às células vizinhas, mas a influência de cada pite é de curto alcance espacial.

Um dos modelos mais interessantes já propostos leva em conta as interações espaço-temporal dos pites [PUNCKT *et al.*, 2004]. Este modelo tem assunções determinísticas e estocásticas que afetam tanto a geração quanto o crescimento dos pites. Porém, o modelo precisa ser testado com maior profundidade e aperfeiçoado, principalmente nos efeitos da realimentação depois da ocorrência de pites pré-nucleados e na análise dos parâmetros

envolvidos. Apesar deste fato, ele permite a simulação numérica de muitos fatores que são bastante conhecidos na prática e que determinam a suscetibilidade à corrosão por pite. Assim, o modelo é robusto o suficiente para permitir simular várias situações reais, embora muito ainda tenha de ser implementado.

BRUSAMARELLO [2003] implementou uma simulação computacional de processos de pites metaestáveis (aqueles cujas correntes voltam a zero com o tempo) e de pites estáveis (aqueles cujas correntes permanecem em sua amplitude máxima por todo o tempo) fazendo uso de uma função memória definida como a soma dos efeitos da concentração de espécies agressivos na geração e comportamento da repassivação do filme. Este modelo é randômico quanto ao local e instantes em que os pites serão gerados, e assim descreve a evolução dos pites ao longo do tempo de exposição ao meio corrosivo.

O objetivo desta dissertação é simular numericamente a modelagem da nucleação de pites no processo de corrosão em aço inoxidável. Um modelo computacional é implementado para o mecanismo de corrosão por pites com algumas variações com relação a outros modelos já publicados [PUNCKT *et al.*, 2004; LUNT *et al.*, 2002; BRUSAMARELLO, 2003; ORGAN *et al.*, 2005]. Uma modificação considerada é a eliminação da queda ôhmica perto da superfície visto que a concentração de cloreto no presente trabalho é considerada elevada, de aproximadamente um molar. Portanto, a condutividade elétrica é alta e o produto IR pode ser desprezado [ENGELHARDT e MACDONALD, 2004]. Uma outra modificação implementada considerada é a geração de pites inicialmente randômica, mas depois de cada nucleação um mecanismo de realimentação é empregado e o rearranjo da difusão de cloreto ao redor de cada pite modifica a lei de probabilidade original.

Esta dissertação pretende contribuir com a ampliação do emprego desta abordagem fenomenológica a outras situações não testadas pelos principais autores.

Esta dissertação está estruturada em sete capítulos, sendo o primeiro a introdução. No capítulo 2 é apresentado o mecanismo de corrosão por pites, focando em especial o caso dos aços inoxidáveis. No capítulo 3 a formulação matemática do problema de corrosão por pite é descrita. Ele é subdividido em três partes: geração de pites estáveis, inclusão de  $MnS$  e considerações sobre a corrente anódica associada à ocorrência de pites. No capítulo 4 é apresentada a solução numérica do problema de corrosão por pite, detalhando sua implementação computacional e os métodos utilizados. Também é subdividido em três partes: geração de pites estáveis, inclusão de  $MnS$  e ruído eletroquímico em corrente anódica associada à ocorrência de pites. No capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões, estando subdividido em cinco partes: na primeira é realizada uma comparação entre os resultados desta dissertação e a simulação numérica obtida por PUNCKT *et al.* [2004]; na segunda parte é realizada uma validação qualitativa do modelo computacional; na terceira parte é feita uma avaliação paramétrica; já na quarta parte são apresentados os resultados obtidos para alguns casos-teste; e na última é feita uma análise da influência de cada termo da equação que descreve a variação temporal da concentração local de espécies agressivas da camada limite de difusão do metal para um pite. As conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros são descritas nos capítulos 6 e 7, respectivamente.

## CAPÍTULO 2

### CORROSÃO POR PITES

---

A corrosão por pites é bastante localizada e forma furos com profundidades em geral maiores que os diâmetros e com formatos variáveis. A distribuição espacial dos pites pode ser isolado ou muito próximos, formando aglomerados.

Existe uma dificuldade em se detectar a corrosão por pite, pois na maioria das vezes são muito pequenos e geralmente estão cobertos por um produto de corrosão. Além disto, equipamentos corroídos por pite possuem um pequeno percentual de perda de massa. Na Fig. 2.1 é feita uma representação esquemática de algumas formas de pites.



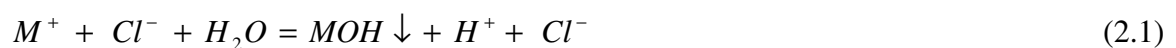
Figura 2.1 – Formas de corrosão por pite [reproduzido de ASTM, 1996]

Os pites são difíceis de serem previstos, mesmo em ensaios de laboratórios, pois precisam de um longo período de iniciação, que pode levar meses e até anos antes de se tornarem visíveis. Depois disto os pites se propagam a uma taxa elevada devido às reações

autocatalíticas que se processam no seu interior, pois o eletrólito do interior tende a ser mais concentrado que o eletrólito que circunda o metal [GENTIL, 1996].

O pite cresce geralmente na direção da gravidade, pois o eletrólito é mais denso e a permanência deste eletrólito na célula oclusa favorece a propagação.

A corrosão por pite é um processo autocatalítico, ou seja, o processo corrosivo no interior do pite é auto-estimulado. A Fig. 2.2 mostra um metal M sendo corroído por uma solução aerada de cloreto de sódio. Há uma rápida dissolução do metal no interior do pite, o que gera um excesso de carga positiva nesta região, fazendo com que os íons cloreto sejam atraídos para lá a fim de que seja mantida a eletro-neutralidade nesta região. Estes fenômenos proporcionam assim uma alta concentração de MCl como resultado da hidrólise.



Com isso há uma alta concentração de íons de hidrogênio no interior do pite formando ácido clorídrico que se dissocia em  $H^+$  e  $Cl^-$ . Tanto o íon de hidrogênio quanto o íon de cloreto estimulam a dissolução de uma quantidade adicional de metal, e este processo se acelera com o tempo. O teor de oxigênio se reduz rapidamente no interior do pite e dificulta a repassivação, ou seja, a formação da camada passiva que protege o metal da degradação generalizada da superfície. Concomitantemente ocorre na superfície ao redor do pite uma reação de redução, suprimindo desta forma a corrosão, pois o potencial eletroquímico é abaixado, quando em meio aerado [FONTANA, 1987]. A reação de redução em meio oxidante é





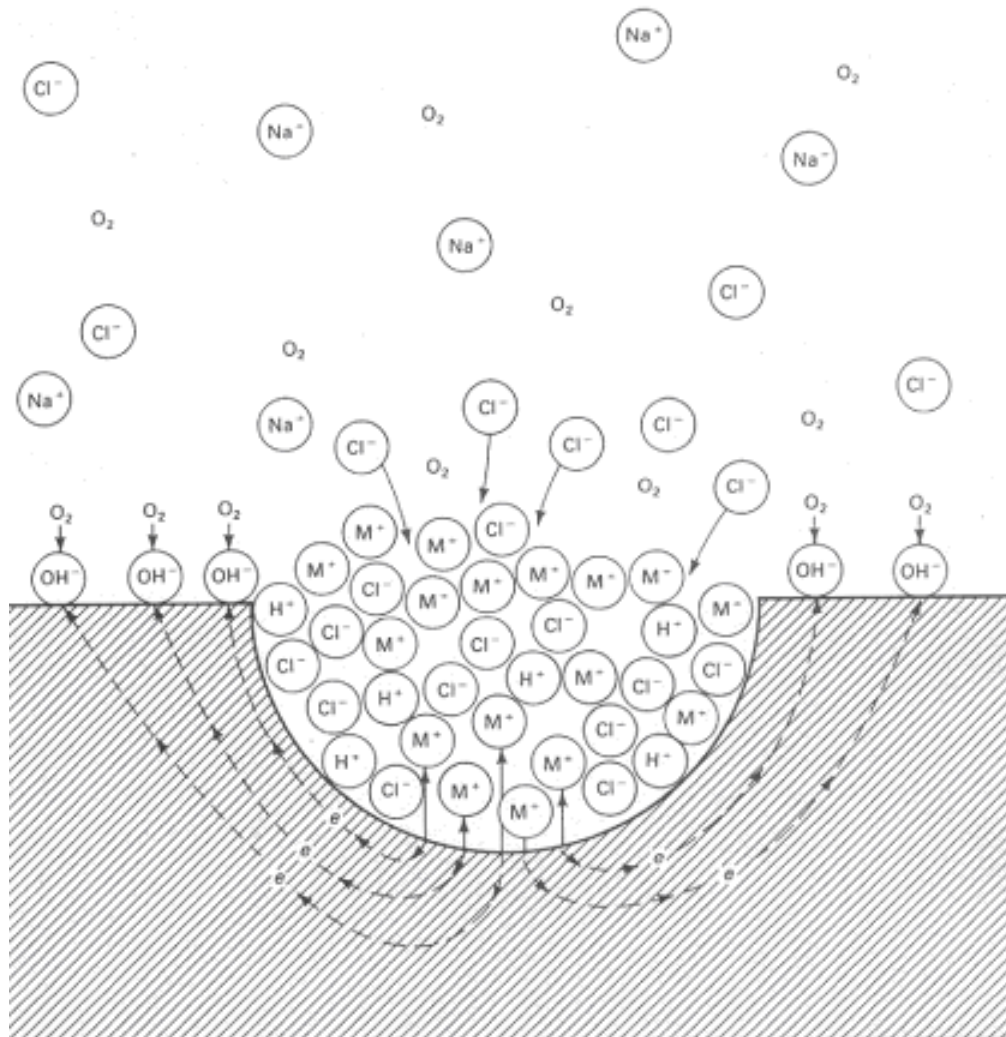


Figura 2.2 – Processo autocatalítico ocorrendo em uma corrosão por pite. O metal, M, está sendo corroído por uma solução aquosa aerada contendo NaCl. Rápida dissolução ocorre no interior do pite, enquanto o processo catódico ocorre na superfície adjacente à cavidade [ASM, 1996].

Existem várias teorias, de diferentes autores, sobre o mecanismo de formação de pites, porém nenhuma tem aceitação geral. SZKLARSKA-SMIALOWSKA [2002] classifica estas teorias em três grupos:

- 1) O cloreto penetra no filme antes da dissolução local do óxido sem destruí-lo, e a dissolução somente ocorre quando o íon  $\text{Cl}^-$  atinge a interface metal-óxido;
- 2) Existe a ocorrência de uma ruptura mecânica do filme antes da dissolução;
- 3) O filme se afina, com o tempo, até expor o metal nu.

Além disto, ainda existe muita discussão sobre como ocorre a ruptura do filme passivo, algumas teorias envolvendo a influência de campo elétrico no filme passivo, outras envolvendo uma falha mecânica na película passiva, porém experimentalmente, muitas vezes o comportamento observado do pite não se encaixa perfeitamente nas teorias existentes. A possibilidade de se empregar modelagem computacional, no presente trabalho, visa testar parâmetros que influem na fase de nucleação para pites estáveis e metaestáveis e propagação para pites estáveis, colaborando na escolha dos mecanismos mais coerentes com a observação experimental.

## CAPÍTULO 3

### FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROBLEMA DE CORROSÃO POR PITES

---

---

O formalismo matemático desenvolvido nesta dissertação para o mecanismo de corrosão por pites em aço inoxidável é baseado no modelo formulado por PUNCKT *et al.* [2004].

A variação temporal da concentração local de espécies agressivas da camada limite de difusão do metal pode ser calculada com

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\gamma c + D \nabla^2 c + \sum_i S(t - t_i) \quad (3.1)$$

onde  $c$  representa a concentração do íon capaz de destruir a passivação,  $\gamma$  a taxa de perda de espécies agressivas devido à difusão para o eletrólito no qual o metal está imerso,  $D$  é o coeficiente de difusão relacionado à difusão de íons na camada limite de difusão, e  $\sum_i S(t - t_i)$  representa o termo-fonte associado com os pites gerados nos tempos de ativação representados por  $t_i$  com  $i = 1, 2, \dots, t_N$ , onde  $t_N$  é menor que o tempo final de observação  $t_f$ .

Na Eq. (3.1) a taxa  $\gamma$  é expressa como

$$\gamma = \frac{2D}{l_o^2} \quad (3.2)$$

onde  $l_0$  é a espessura da camada limite de difusão. Este termo representa a ida dos íons para o seio da solução, por efeito, por exemplo, da velocidade do fluido que escoia sobre a superfície do material sob análise [WHARTON e WOOD, 2004].

Nesta dissertação os íons considerados agressivos são os cloretos, mas em situações mais complexas outros tipos de espécies químicas podem ser considerados, tais como íons metálicos e íons  $H^+$  dissolvidos simultaneamente com o cloreto [WHARTON e WOOD, 2004]. A Eq. (3.1) descreve como os íons cloreto se difundem paralela e ortogonalmente à superfície metálica com o tempo. O primeiro termo do lado direito da Eq. (3.1) indica como as espécies agressivas se difundem normal à superfície e podem reduzir a concentração de espécies corrosivas. Este comportamento tem respaldo nos resultados experimentais nos quais a incidência de pites se reduz com o aumento da velocidade do fluido [FONTANA, 1987; WHARTON e WOOD, 2004 e GENTIL, 1996]. O segundo termo do lado direito da Eq. (3.1) modela a difusão lateral dos íons cloreto dentro da camada limite de difusão. Esta parcela é bastante importante, pois altera a distribuição de espécies químicas modificando substancialmente o teor de cloreto, e assim muda a suscetibilidade ao pite. O efeito da temperatura, que altera fortemente o coeficiente de difusão pela conhecida equação de Arrhenius, pode permitir um aumento do coeficiente de difusão aumentando a distância de interação crítica e conseqüentemente elevando a incidência de pites numa área maior da amostra. Porém, este efeito pode ser mais importante no estado de degradação do filme, pois é conhecido que o aumento da temperatura eleva a incidência de pites, isto é, a probabilidade de pites, e apenas o fluxo para o seio da solução atua no sentido oposto.

O termo-fonte, terceiro termo do lado direito da Eq. (3.1), é ativado somente quando um pite ocorre. Para manter a eletroneutralidade local, mais íons de cloreto são atraídos para o local do pite. O termo-fonte é matematicamente modelado como

$$S(t - t_i) = \frac{AK}{l_0} g(t - t_i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (3.3)$$

onde  $A$  é uma constante que permite o controle da influência do termo-fonte;  $K$  representa o número de mols de íons agressivos atraídos para um pite durante seu tempo de vida,  $\delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$  é a função delta de Dirac,  $\vec{r}$  é a coordenada espacial e  $\vec{r}_i$  representa a localização de um pite. Nesta dissertação uma formulação mais geral é empregada na qual ao mesmo tempo um grupo de pites pode ser ativado simultaneamente, e portanto  $\vec{r}_i$  representa a localização de todos os pites gerados num dado instante que serão considerados como um grupo de pites com índice  $i$ , e tempo de ativação  $t_i$ . Um decaimento exponencial a taxas constantes do pite com o tempo é considerado,

$$g(t - t_i) = \begin{cases} \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t - t_i}{\tau_0}\right), & t > t_i \\ 0, & t < t_i \end{cases} \quad (3.4)$$

onde  $\tau_0$  é a constante de tempo de repassivação do filme. Neste modelo todos os pites metaestáveis são considerados idênticos pois a constante de tempo de repassivação  $\tau_0$  e seu valor máximo, dado por  $\frac{AK}{l_0 \tau_0}$ , que é obtido quando  $t = t_i$ , são iguais.

O filme passivo é afetado por uma concentração de íons agressivos que produz uma perda de resistência à corrosão, porém, na ausência destes íons agressivos, o filme passivo é capaz de se restaurar sozinho, isto é, se repassar. No modelo de PUNCKT *et al.* [2004], uma variável fenomenológica  $s$  é então introduzida como uma medida do grau do dano local do filme. Considerando uma variação linear da taxa de variação de  $s$  com a concentração de cloreto e uma dependência linear com o nível de dano, resulta no balanço do estado do filme,

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -k s + \nu c \quad (3.5)$$

onde  $k$  é a taxa de repassivação e  $\nu$  é a taxa de ruptura do filme passivo. O tempo de recuperação da camada oxidada é

$$T_o = \frac{1}{\nu} \quad (3.6)$$

De um modo geral o comportamento do filme irá depender de fatores como: difusão do cloreto, do oxigênio, do hidrogênio e de cátions metálicos, da reação do filme a este novo estado local do eletrólito e do efeito protetor da componente catódica que reduz o potencial eletroquímico. Assim, em cada ponto da amostra haverá uma variação dinâmica dos efeitos de degradação e de proteção, sendo possível prever um modelo fenomenológico que irá indicar, para cada ponto da amostra e a cada instante, se há pites nucleados e como esta configuração espacial afeta os demais pites vizinhos.

No modelo desenvolvido por PUNCKT *et al.* [2004] a taxa local de geração de pites ativos  $w$  aumenta com a concentração de espécies agressivos  $c$  e com o nível de dano  $s$  da camada oxidada, mas é reduzido com queda do potencial ôhmico  $\phi$  que tem um efeito de pequeno alcance

$$w_{\bar{i}}(c, s, \phi) = \frac{w_{\max}^R}{1 + \exp\left[\frac{M_0 - \alpha_c c - \alpha_s s + \alpha_\phi \phi}{H}\right]} \quad (3.7)$$

onde  $w_{\vec{r}_i}(c, s, \phi)$  indica a suscetibilidade à geração de pites na localização  $\vec{r}_i$ ,  $w_{\max}^R$  é o valor da saturação.  $M_0$  é um valor limite no qual inicia um acentuado aumento na taxa de corrosão por pites em função de diversos fatores que alteram a incidência de pites, tais como a concentração de cloreto, o estado do filme e o potencial eletroquímico, o parâmetro  $H$  determina quão acentuado é este aumento,  $\alpha_c$  determina a influência da concentração de íons agressivos,  $\alpha_s$  a influência do nível de dano do filme e  $\alpha_\phi$  reflete a influência da queda de potencial, respectivamente, na taxa de geração de pites.

A taxa de geração de pites espontâneos para uma superfície livre de dano ( $s = 0$ ), na ausência de íons agressivos ( $c = 0$ ), e sem o efeito protetor da queda de potencial é dada por

$$w_0 = \frac{w_{\max}^R}{1 + \exp\left(\frac{M_0}{H}\right)} \quad (3.8)$$

### 3.1. PRIMEIRA CONTRIBUIÇÃO: EFEITO MEMÓRIA

Como uma variação no modelo desenvolvido por PUNCKT *et al.* [2004], a seguinte normalização é utilizada, e corresponde à primeira contribuição desta dissertação no estudo de pites.

$$w'_{\vec{r}_i} = \frac{w - w_{\min}}{w_{\max} - w_{\min}} \quad (3.9)$$

tal que  $0 \leq w'_{\vec{r}_i} \leq 1$ , onde  $w_{\max}$  e  $w_{\min}$  são os valores máximo e mínimo, respectivamente, calculados para  $w$  em todo domínio espacial, em cada instante  $t$ , no período de observação  $0 \leq t \leq t_f$ . Um número pseudo-randômico  $p$  é então gerado, de acordo com o relógio do computador, no intervalo  $[0, 1]$ . Se  $p < (w'_{\vec{r}_i} \times \omega)$  um pite é gerado em uma localização  $\vec{r}_i$  randomicamente escolhida, produzindo o termo-fonte conforme as Eqs. (3.3) e (3.4), onde  $\omega$  é uma constante utilizada para permitir um melhor ajuste do valor de  $w'_{\vec{r}_i}$ , controlando assim o número de pites que serão gerados. Esta normalização permite alterar probabilisticamente a nucleação local de pites, e com isto determinar a quantidade de pites que serão nucleados no tempo posterior.

Em cada instante  $t_i$  é definido randomicamente se será gerado ou não um novo grupo de pites. Inicialmente, nas primeiras duas gerações de pites, a distribuição randômica de pites metaestáveis nucleados é feita com uma densidade média fixa atendendo à norma ASTM G46-92 que identifica 5 grupos diferentes de densidade de pites. Como exemplo, nesta dissertação é usada a densidade intermediária que especifica  $5 \text{ pites/cm}^2$  correspondendo à densidade 3A da referida norma. Porém, nos tempos posteriores, a quantidade de pites a ser nucleados deixa de ser determinística e passa a ser estocástica, ou seja, não existe mais um número exato de pites a ser nucleado. Eles passam a ser nucleados de acordo com os valores normalizados  $w'$  calculado com a Eq. (3.9).

A Fig. 3.1 mostra o fluxograma do modelo matemático implementado nesta dissertação.



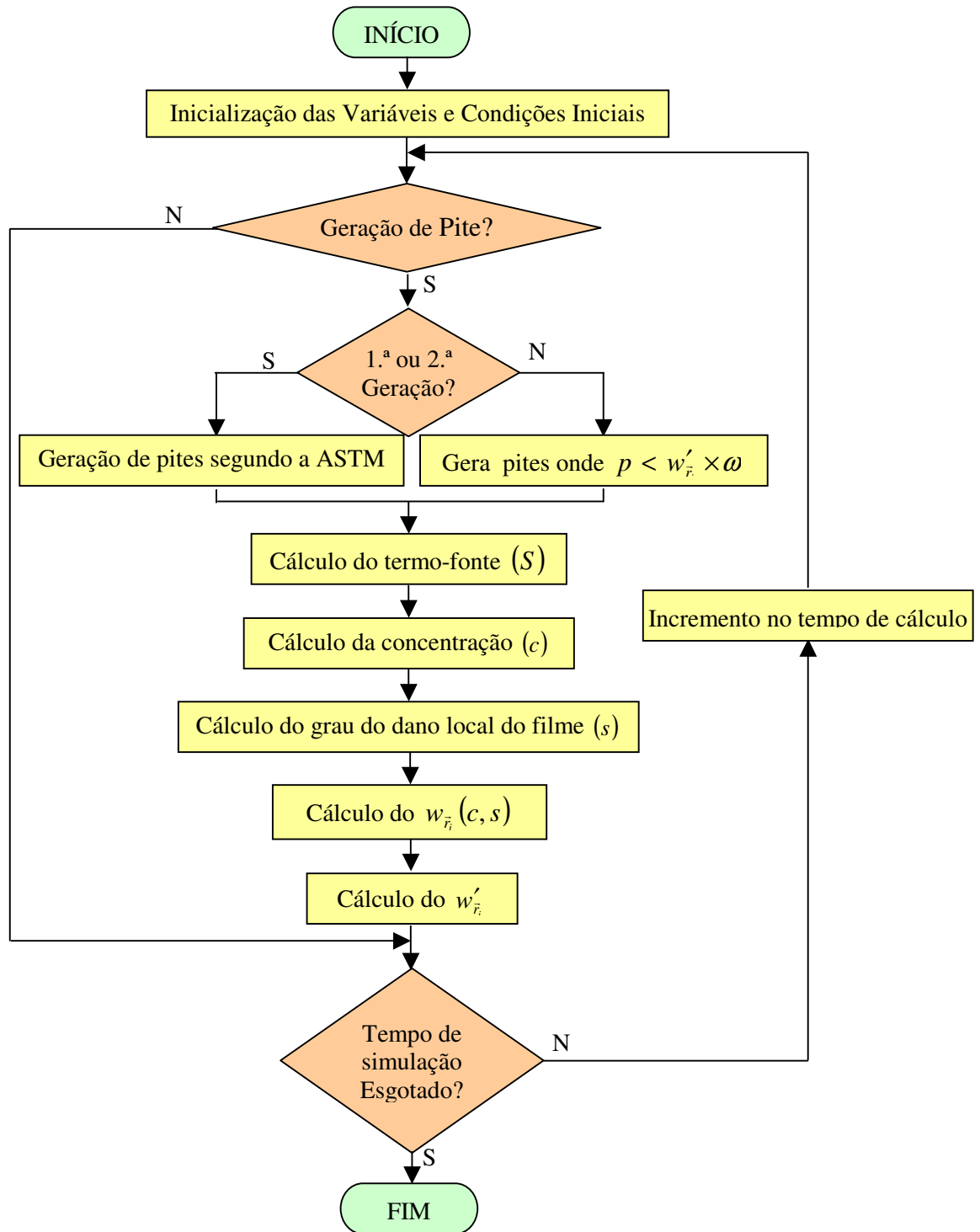


Figura 3.1 – Fluxograma do programa de simulação numérica desenvolvido (N = não, S = sim).

### 3.2. SEGUNDA CONTRIBUIÇÃO: GERAÇÃO DE PITES ESTÁVEIS

Outra modificação é introduzida no modelo desenvolvido por PUNCKT *et al.* [2004] visando permitir a geração de pites estáveis. Um pite estável é aquele cuja corrente não volta a zero com o tempo, mas mantém um valor constante, isto é, passa para a etapa de propagação. Admite-se nesta dissertação que o mecanismo de pite divide-se em nucleação e propagação, a etapa de propagação só ocorre para pites estáveis. Uma segunda normalização foi usada para considerar separadamente a ocorrência de pites estáveis e metaestáveis,

$$s' = \frac{s - s_{\min}}{s_{\max} - s_{\min}} \quad (3.10)$$

tal que  $0 \leq s' \leq 1$ , onde  $s_{\max}$  e  $s_{\min}$  são os valores máximo e mínimo, respectivamente, calculados para  $s$  em todo domínio espacial, em cada instante  $t$ , no período de observação  $0 \leq t \leq t_f$ . Um número randômico  $q$  é gerado no intervalo  $[0, 1]$ , e é verificada a condição

$$(q + \beta) < s' \quad (3.11)$$

Se a Eq. (3.11) é satisfeita, um pite é gerado na posição  $\vec{r}_i$ , e tem amplitude máxima  $\frac{AK}{l_0 \tau_0}$ , e se mantém constante para todo o tempo posterior  $t_i \leq t \leq t_f$ , isto é, não decai exponencialmente com o tempo, e se mantém estável. O parâmetro  $\beta$  foi acrescentado ao número randômico  $q$  para permitir um melhor controle no número de pites estáveis.

A Fig. 3.2 mostra o fluxograma do programa implementado para resolver o modelo matemático considerando pites estáveis e metaestáveis:

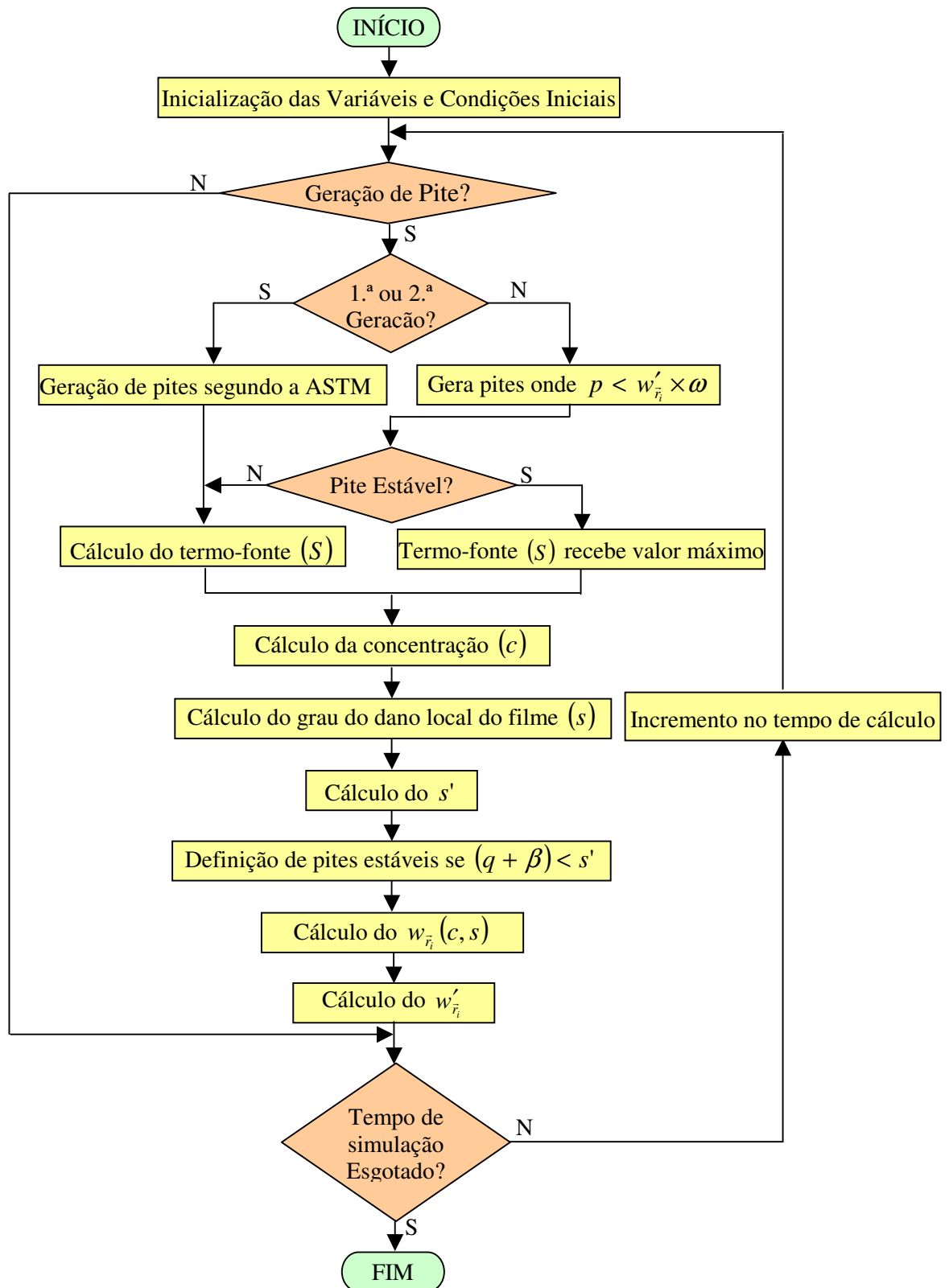


Figura 3.2 – Fluxograma do programa de simulação numérica desenvolvido considerando pites estáveis e metaestáveis.  
(N = não, S = sim)

### 3.3. TERCEIRA CONTRIBUIÇÃO: A INFLUÊNCIA DA INCLUSÃO DE SULFETO DE MANGANÊS

A presença de sulfetos interfere notoriamente na incidência de pites em aços inoxidáveis [SCHMUKI *et al.*, 2005 e CASTRO, 1977]. A simulação deste efeito pôde ser implementada considerando que nas regiões onde se atribui a presença de sulfeto de manganês há uma alteração da probabilidade de ocorrência dos pites.

A terceira modificação introduzida no modelo original de PUNCKT *et al.* [2004] é a inclusão de uma contribuição adicional à probabilidade de ocorrência de pites associada ao sulfeto de manganês, ou seja, a inclusão de  $MnS$ , na seguinte forma.

$$\bar{w}_{\bar{r}_i} = w'_{\bar{r}_i} + \eta \chi_{MnS} \quad (3.12)$$

onde  $w'_{\bar{r}_i}$  é a normalização de  $w_{\bar{r}_i}$  dada pela Eq. (3.9),  $\chi_{MnS}$  é tal que

$$\chi_{MnS} = \begin{cases} 1, & \text{se existe inclusão de } MnS \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.13)$$

e  $\eta$  é um número escolhido no intervalo  $[0, 1]$  que é acrescentado na equação para permitir um melhor controle da influência do  $MnS$  sobre a geração de pites. Com isto não se exclui a nucleação em outras regiões, porém aumenta muito a probabilidade onde há  $MnS$ .

Uma nova normalização é feita, dessa vez utilizando os valores máximo e mínimo obtidos com a Eq. (3.12)

$$\bar{w}'_{\bar{r}_i} = \frac{\bar{w} - \bar{w}_{\min}}{\bar{w}_{\max} - \bar{w}_{\min}} \quad (3.14)$$

tal que  $0 < \bar{w}'_{\bar{r}_i} \leq 1$ , onde  $\bar{w}_{\max}$  e  $\bar{w}_{\min}$  são os valores máximo e mínimo, respectivamente, calculados para  $\bar{w}$  em todo domínio espacial, em cada instante  $t$ , no período de observação. Um número randômico  $p$  é então gerado no intervalo  $[0, 1]$ . Se  $p < (\bar{w}'_{\bar{r}_i} \times \omega)$  um pite é gerado em uma localização  $\bar{r}_i$  randomicamente escolhida, produzindo o termo-fonte descrito pelas Eqs. (3.3) e (3.4), onde  $\omega$  é uma constante utilizada para permitir um melhor controle do valor de  $\bar{w}'_{\bar{r}_i}$ , controlando assim o número de pites que serão gerados.

Deterministicamente são definidas as regiões com inclusão de *MnS*. Desta maneira, temos um aumento na probabilidade da geração de pites dentro das regiões com inclusão de *MnS*.

A Fig. 3.3 mostra o fluxograma do programa implementado para a simulação de pites em chapas metálicas com inclusões de *MnS*.

### 3.4. QUARTA CONTRIBUIÇÃO: CÁLCULO DA CORRENTE

A quarta alteração introduzida no modelo original de PUNCKT *et al.* [2004] é o cálculo da corrente associada a cada pite. É possível assumir a hipótese de que a dissolução localizada dependa apenas da concentração local de íons cloreto haja vista os muitos resultados experimentais que mostram existir um aumento da dissolução anódica com o aumento do teor de cloreto em solução [LAYCOCK e NEWMAN, 1997, CHENG *et al.*, 1999, REFAEY *et al.*, 2005].

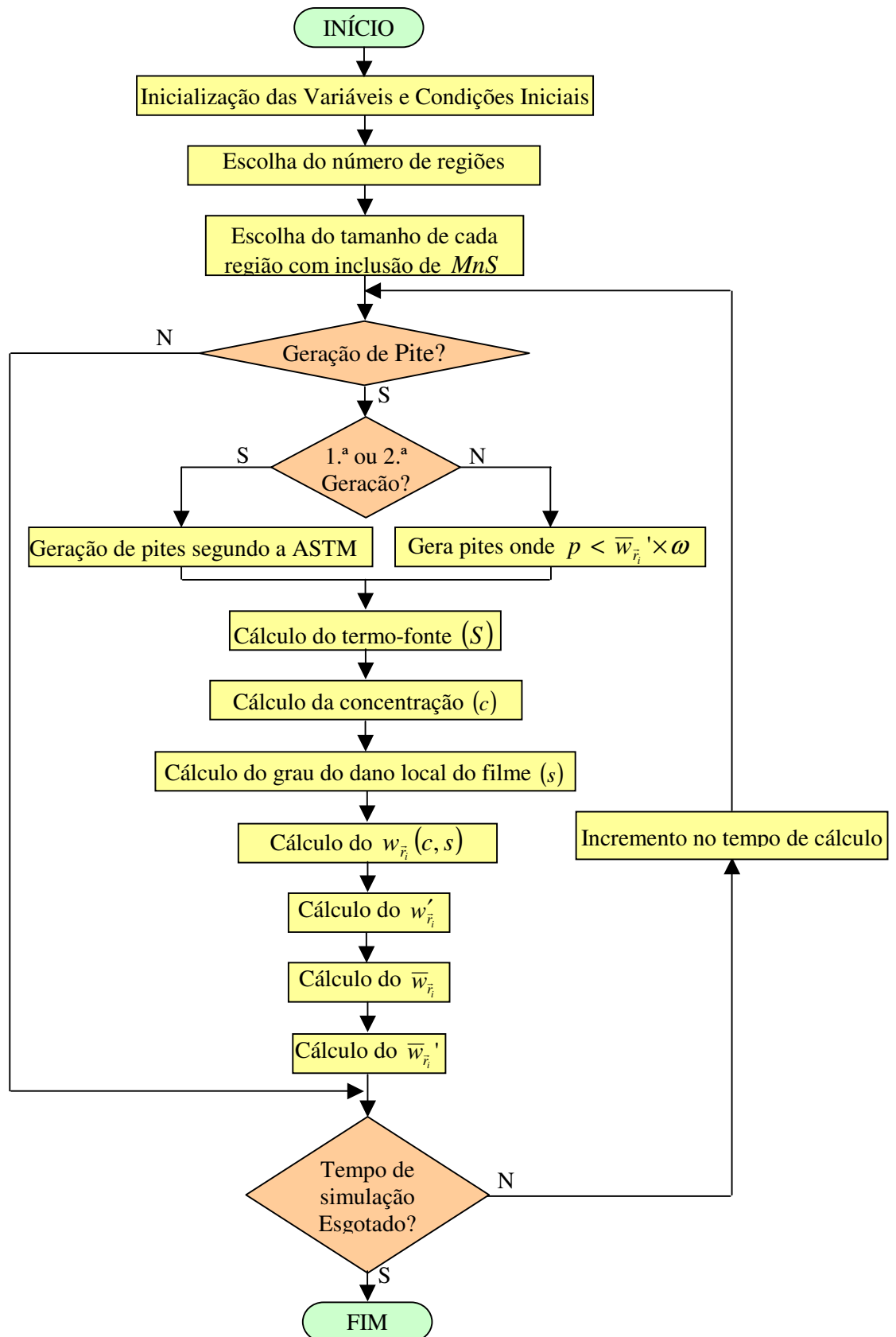


Figura 3.3 – Fluxograma do programa de simulação numérica desenvolvido para a obtenção de pites em chapas metálicas com inclusões de MnS.  
(N = não, S = sim)

Embora uma relação explícita entre a densidade de corrente de corrosão e o teor de cloreto não tenha sido encontrada na revisão da literatura realizada, há muitas evidências experimentais desta dependência. Neste trabalho é empregada a hipótese de que a concentração local depende linearmente do teor de cloreto, isto é, que todo cloreto reage com o metal, gerando um corrente anódica.

Segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA [2002], na corrosão de metais passivos em meios aquosos ocorre a formação de uma camada adsorvida complexada vizinha ao eletrólito.



Desta forma, os íons cloreto interagem com esta camada adsorvida e formam um complexo cloretado resultando numa reação anódica adicional



Nota-se que é possível admitir uma dependência entre o teor local de cloreto e a densidade de corrente anódica, isto é,  $i \propto c_{Cl^-}$ . O modelo de OKAMOTO [1973] tem semelhanças com este mecanismo ao considerar que o cloreto adsorvido troca de lugar com a molécula de água, tornando possível a elevada dissolução do filme. ENGELHARDT e MACDONALD [2004] consideram reações que formam as espécies  $MCl^-$  e  $MCl_2$ , porém a proporcionalidade entre a corrente e o teor de cloreto é mantida apesar das espécies resultantes e dos mecanismos propostos serem diferentes. Além disto, a dependência da taxa de nucleação de pites com a concentração de cloreto tem uma dependência com o cubo da concentração de cloreto, segundo CHENG *et al.* [1999]. A taxa de dissolução, expressa em densidade de

corrente ( $A/cm^2$ ), está relacionada com a concentração de íons metálicos segundo a lei de Faraday (WOLYNEC, 2003).

A Eq. (3.17) expressa a densidade de corrente de picos de corrente, com isto é possível ter os transientes de corrente simulados que caracterizam a nucleação de pites,

$$i = \frac{n F D c_{Cl^-}}{l_0} \quad (3.17)$$

onde  $l_0$  representa a distância da camada limite de difusão dos íons, sendo aqui usado o valor de 0,005 cm. O parâmetro  $n$  representa a valência, que para o ferro puro vale 2, se o ferro formar íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ), e 1 para o cloreto ( $Cl^-$ ),  $F$  é a constante de Faraday (96.494 C/mol),  $D$  o coeficiente de difusão de cloretos (da ordem de  $10^{-5}$   $cm^2/s$ ) e  $c_{Cl^-}$  é a concentração local de cloreto em meio aquoso.

A concentração de íons cloreto na camada limite de difusão varia de acordo com o local da superfície. Logo, o valor da densidade de corrente  $i$ , Eq. (3.17), também varia localizadamente. A densidade de corrente é então dada pelo somatório dos valores de corrente de cada região num determinado tempo  $t_k$ . O transiente de corrente é obtido do somatório das correntes de cada instante  $t_k$  até o tempo final de simulação.

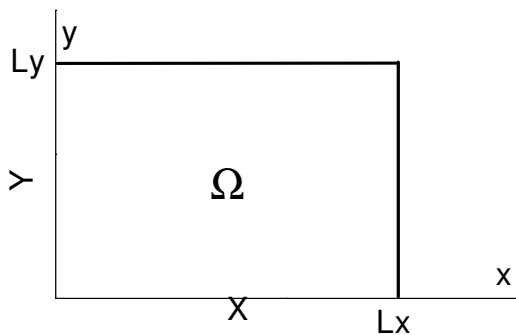


# CAPÍTULO 4

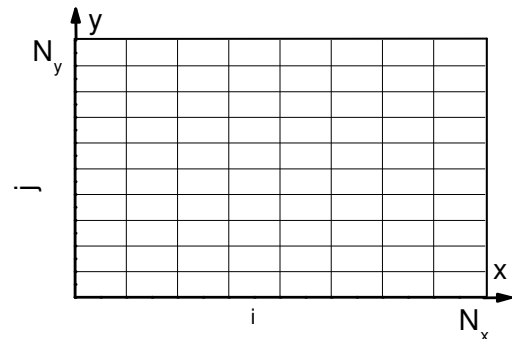
## SOLUÇÃO NUMÉRICA DA CORROSÃO POR PITES

---

Na presente análise uma placa de um aço inoxidável idealizada com dimensões  $L_x \times L_y$  é considerada, como mostrado na Fig. 4.1. Na Fig. 4.1(a) temos o domínio físico da amostra metálica, no qual  $L_x$  é o comprimento da chapa,  $L_y$  é a largura e  $\Omega$  representa a chapa (domínio físico). Na Fig. 4.1(b) está representada a discretização da amostra, onde o índice  $i$  representa os nós da malha computacional ao longo da direção  $x$  e o índice  $j$  os nós ao longo da direção  $y$ .



a) Domínio físico



b) Domínio computacional

Figura 4.1. Domínios físico e computacional.

O modelo matemático descrito no capítulo anterior é agora aplicado para o domínio bidimensional representado na Fig. 4.1(a).

$$\frac{\partial c(x, y, t)}{\partial t} = -\gamma c(x, y, t) + D \left[ \frac{\partial^2 c(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c(x, y, t)}{\partial y^2} \right] + S(i, t_i, w', s') \text{ em } \Omega \text{ e } \Gamma$$

(4.1)

$$\frac{\partial s(x, y, t)}{\partial t} = -k s(x, y, t) + \nu c(x, y, t) \text{ em } \Omega \text{ e } \Gamma$$

(4.2)

$$w(x, y, t) = \frac{w_{\max}^R}{1 + \exp[(M_o - \alpha_c c(x, y, t) - \alpha_s s(x, y, t)) / H]} \text{ em } \Omega \text{ e } \Gamma$$

(4.3)

onde

$$\Omega = (0, L_x) \times (0, L_y) \text{ e } \Gamma = [0, t_f]$$

(4.4)

Na Eq. (4.1)  $S$  representa o termo-fonte dado pelas Eqs. (3.3) e (3.4).

Comparando as Eqs. (3.7) e (4.3) pode ser observado que o efeito da queda de potencial ôhmico foi desprezado. Este efeito é importante para eletrólitos menos condutores ou correntes elevadas. Para resolver as Eqs. (4.1) e (4.2) é necessário estabelecer as condições iniciais e de contorno. No presente trabalho as seguintes condições são consideradas.

$$c(x, y, t) = 0 \text{ em } \Omega, \text{ para } t=0$$

(4.5)

$$s(x, y, t) = 0 \text{ em } \Omega, \text{ para } t=0$$

(4.6)

$$c(x, y, t) = 0 \text{ em } \partial\Omega, \text{ para } 0 \leq t \leq t_f$$

(4.7)

Foi utilizada uma formulação explícita para a aproximação por diferenças finitas para o problema descrito pelas Eqs. (4.1 – 4.7), sendo usado o domínio computacional representado na Fig. 4.1 (b). O termo-fonte  $J$ , na Eq.(4.1), foi calculado com um atraso em um passo no

tempo discreto no que se refere às contribuições de  $s$  e  $w$  para cada instante. O seguinte conjunto de equações desacopladas é então obtido:

$$c_{i,j}^{n+1} = c_{i,j}^n + \Delta t \left\{ -\gamma c_{i,j}^n + \frac{D}{\Delta x^2} [c_{i-1,j}^n - 2c_{i,j}^n + c_{i+1,j}^n] + \frac{D}{\Delta y^2} [c_{i,j-1}^n - 2c_{i,j}^n + c_{i,j+1}^n] + S(i, t_i, s^n, w^n) \right\}$$

$$i = 1, 2, \dots, Nx-1, j = 1, 2, \dots, Ny-1 \quad e \quad n = 0, 1, \dots, N_t \quad (4.8)$$

$$s_{i,j}^{n+1} = s_{i,j}^n + \Delta t (-ks_{i,j}^n + vc_{i,j}^n), \quad i = 1, 2, \dots, Nx-1, j = 1, 2, \dots, Ny-1 \quad e \quad n = 0, 1, \dots, N_t \quad (4.9)$$

$$w_{i,j}^n = \frac{w_{\max}^R}{1 + \exp[(M_o - \alpha_c c_{i,j}^n - \alpha_s s_{i,j}^n)/H]},$$

$$i = 1, 2, \dots, Nx-1, j = 1, 2, \dots, Ny-1 \quad e \quad n = 0, 1, \dots, N_t \quad (4.10)$$

$$\Delta t = \frac{t_f}{N_t}; \quad \Delta x = \frac{L_x}{N_x - 1}; \quad \Delta y = \frac{L_y}{N_y - 1} \quad (4.11a-c)$$

No modelo matemático implementado é feita a geração de um número randômico  $a$  que pode ser 0 ou 1 para identificar se num dado tempo  $t_i$  será gerado ou não um novo grupo de pites. Se no instante  $t_i$  o número randômico  $a$  for igual a 1 será gerado um novo grupo de pites, porém se for igual a 0, nenhum pite será gerado neste instante.

Como apresentada no capítulo 3, as duas primeiras gerações de grupos de pites são feitas de forma determinística, com uma densidade fixa, como por exemplo  $5 \text{ pites/cm}^2$ . Computacionalmente isto é realizado na fase de discretização dos pontos onde pode ocorrer a nucleação randômica de pites inicialmente metaestáveis começando com as condições iniciais

$c_{i,j}^0 = s_{i,j}^0 = 0$ ,  $i = 1, 2, \dots, N_x - 1$ ,  $j = 1, 2, \dots, N_y - 1$  uma varredura posterior é feita no domínio de tempo discretizado  $n = 0, 1, \dots, N_t$ , com as Eqs. (4.8 – 4.11) produzindo os valores de  $c$ ,  $s$  e  $w$ . Nas gerações posteriores o número de pites passa a ser estocástico, de acordo com os valores normalizados  $w$ , dado pela Eq (3.9), onde a probabilidade e a geração de pites aumenta com o aumento do valor de  $w$ . A Fig. 4.2 mostra a densidade de pites por tempo numa chapa com  $1,0 \text{ cm} \times 1,0 \text{ cm}$  para uma simulação típica.

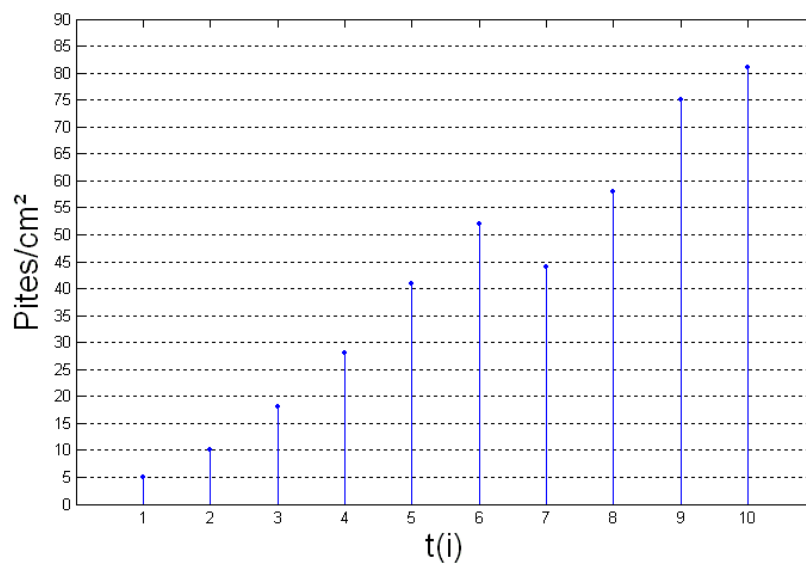


Figura 4.2 – Densidade de pites acumulados em função do tempo numa chapa  $1,0 \text{ cm} \times 1,0 \text{ cm}$ .

Da Fig. 4.2 podemos observar que nas duas primeiras gerações foram gerados apenas 5 pites em cada instante, acumulando assim no segundo instante um total de 10 pites. Nos instantes subsequentes foi observado um comportamento estocástico.

Uma descrição do procedimento a ser usado para calcular o termo-fonte  $J$  na Eq. (4.8) foi dada no capítulo anterior. A Eq. (3.4) considera um decaimento exponencial do termo-fonte com o tempo para os pites metaestáveis. Neste modelo, todos os pites são considerados idênticos no tocante à intensidade máxima, à constante de tempo de repassivação

e à forma do transiente. Podemos observar na Fig. 4.3 os termos-fonte de dois grupos de pites que foram gerados em instantes distintos e seus respectivos decaimentos.

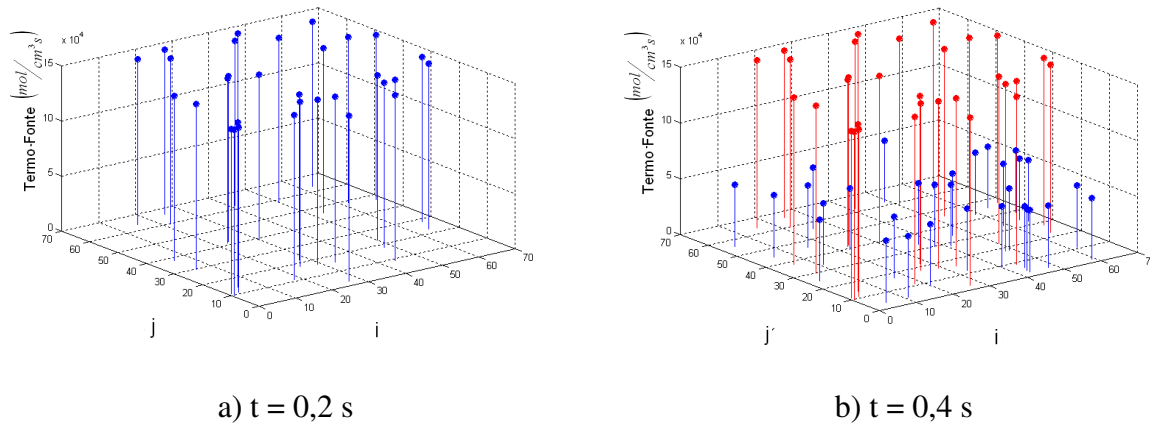


Figura 4.3. Decaimento da intensidade do termo-fonte.

- a) Intensidade do termo-fonte do primeiro grupo de pites gerado, em azul.
- b) Intensidade do segundo grupo de pites gerado, em vermelho, e decaimento da intensidade do termo-fonte do primeiro grupo de pites gerado, em azul.

Os primeiros dois grupos de pites foram gerados em  $t = 0,2 \text{ s}$  e  $t = 0,4 \text{ s}$ . Nenhum pite novo foi gerado em  $t = 0,3 \text{ s}$ . Na Fig. 4.3(b) pode ser observado que o primeiro grupo de pites, em azul, já estava decaindo quando o segundo grupo de pites, em vermelho, foi gerado.

Após o cálculo do termo-fonte, de  $c$ , de  $s$  e de  $w$  é feito o cálculo de  $w'$  (Eq. 3.9). Computacionalmente é feita uma varredura dos valores de  $w$  em toda malha  $i, j$  para cada instante discretizado  $n = 0, 1, \dots, N_t$ . O objetivo dessa varredura é encontrar os valores máximo e mínimo de  $w$ , isto é,  $w_{\max}$  e  $w_{\min}$ , respectivamente. De posse desses valores podemos calcular  $w'$  para cada ponto da malha discretizada  $i, j$ , segundo.

$$w'_{i,j} = \frac{w_{i,j} - w_{\min}}{w_{\max} - w_{\min}} \quad (4.12)$$

#### 4.1. PITES ESTÁVEIS

No presente trabalho é levado em consideração que o pite será estável dependendo do valor de  $s$ , como mostrado na seção 3.1, calculado pela Eq. (4.9). Para isso, normalizamos o valor de  $s$  utilizando a Eq. (3.10), onde os valores  $s_{\max}$  e  $s_{\min}$  são obtidos por uma varredura em todo o domínio discretizado para cada instante discretizado, obtendo, assim, os valores de  $s'$  para cada ponto da malha.

$$s'_{i,j} = \frac{s_{i,j} - s_{\min}}{s_{\max} - s_{\min}} \quad (4.13)$$

Quando um pite é considerado estável, seu termo-fonte assume o valor máximo,  $\frac{AK}{l_0\tau_0}$ , não decaindo com o tempo, permanecendo assim constante como podemos observar na Fig. 4.4(a).

Utilizando as Eqs. (3.3) e (3.4) com  $A=1,5\times 10^5$ ,  $K=2,1\times 10^{-12}$  mol,  $l_0=0,005$  cm,  $\tau_0=1$  s e  $t=10$  s foram obtidos os resultados apresentados na Fig. 4.4. A Fig. 4.4(a) mostra o comportamento do termo-fonte de um pite estável, que, como pode ser observado, se mantém constante, enquanto a Fig. 4.4(b) mostra o comportamento do termo-fonte de um pite meta-estável, que decai até se tornar desprezível.

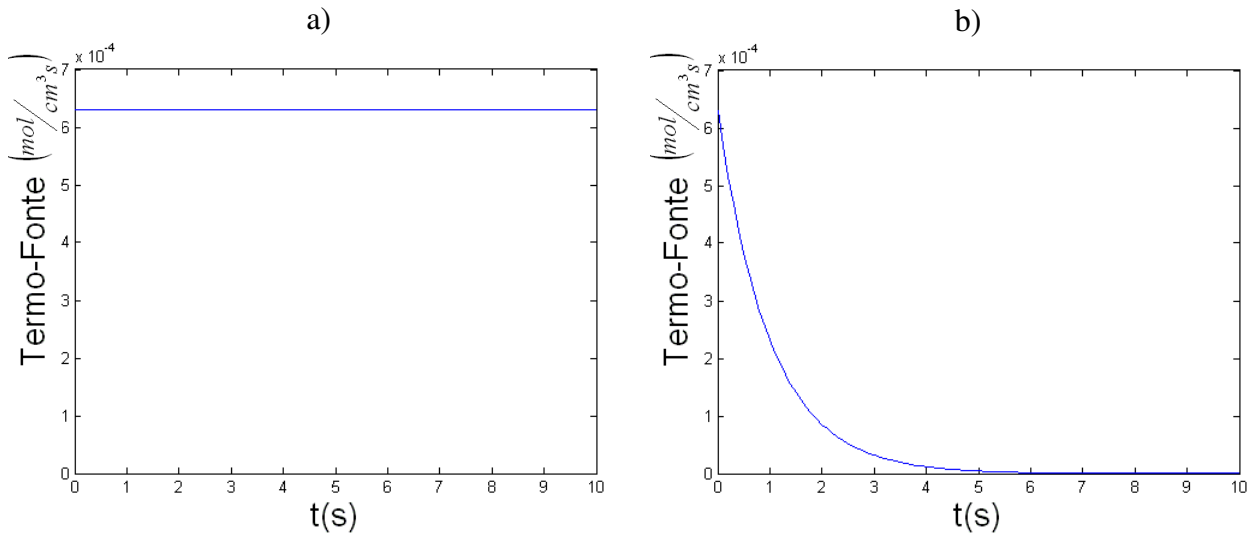


Figura 4.4 – Comportamento do termo-fonte.  
a) Termo-fonte de um pite estável e b) Termo-fonte de um pite meta-estável.

## 4.2. INCLUSÃO DE SULFETO DE MANGANÊS

Nos aços inoxidáveis a presença de sulfeto de manganês eleva bastante a incidência de pites e esta ocorrência é investigada nesta seção.

Computacionalmente, antes de haver geração de pites já são definidas quais áreas da chapa metálica serão afetadas pelo sulfeto de manganês, ou seja, quais regiões terão inclusão de  $MnS$ .

As regiões de inclusão de  $MnS$  são definidas da seguinte maneira:

- 1) Randomicamente é escolhido um número inteiro de regiões  $N_R$  entre 0 e 6;
- 2) Ainda randomicamente é escolhido o tamanho destas regiões retangulares tal que, para

cada região temos:  $\begin{cases} i_{\min} , i_{\max} \\ j_{\min} , j_{\max} \end{cases}$ , onde  $i_{\min}$  e  $i_{\max}$  representam os limites em relação ao

eixo  $x$ , e  $j_{\min}$  e  $j_{\max}$  os limites em relação ao eixo  $y$  de cada região de inclusão de

$MnS$  na chapa metálica.

A probabilidade de geração de cada pite depende do valor de  $\bar{w}_{\bar{r}_i}$ , dado pela Eq. (3.12). Para isso, é feita uma normalização utilizando a Eq. (3.14), onde os valores  $\bar{w}_{\max}$  e  $\bar{w}_{\min}$  são obtidos através de uma varredura dos valores de  $\bar{w}_{\bar{r}_i}$  em todo o domínio discretizado para cada tempo discretizado obtendo, assim  $\bar{w}'$  para cada ponto da malha.

$$\bar{w}'_{i,j} = \frac{\bar{w}_{i,j} - \bar{w}_{\min}}{\bar{w}_{\max} - \bar{w}_{\min}} \quad (4.14)$$

A Fig. 4.5 mostra a localização das regiões de inclusão de *MnS* na chapa metálica de dimensões  $2,50 \text{ cm} \times 2,50 \text{ cm}$ . A Fig. 4.6 ilustra a evolução do surgimento de pites em regiões de inclusão *MnS*, com o tempo.

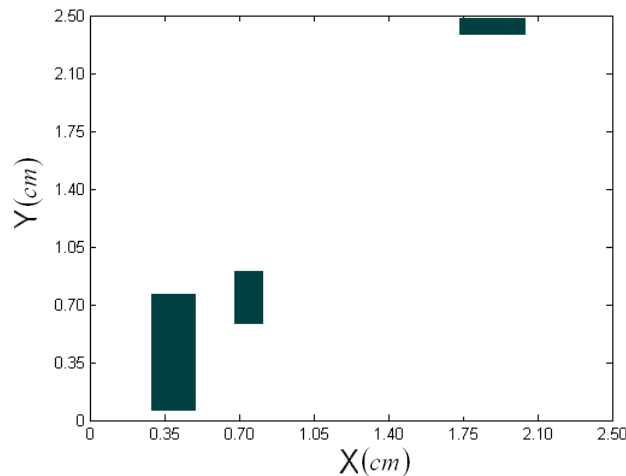


Figura 4.5 – Localização randômica das regiões de inclusão de *MnS*

Na Fig. 4.6, podemos observar nitidamente, no tempo  $t=10 \text{ s}$ , a ocorrência de pites nas três regiões retangulares de inclusão de *MnS*, e a partir daí, sua evolução com o tempo até o tempo  $t=60 \text{ s}$ .



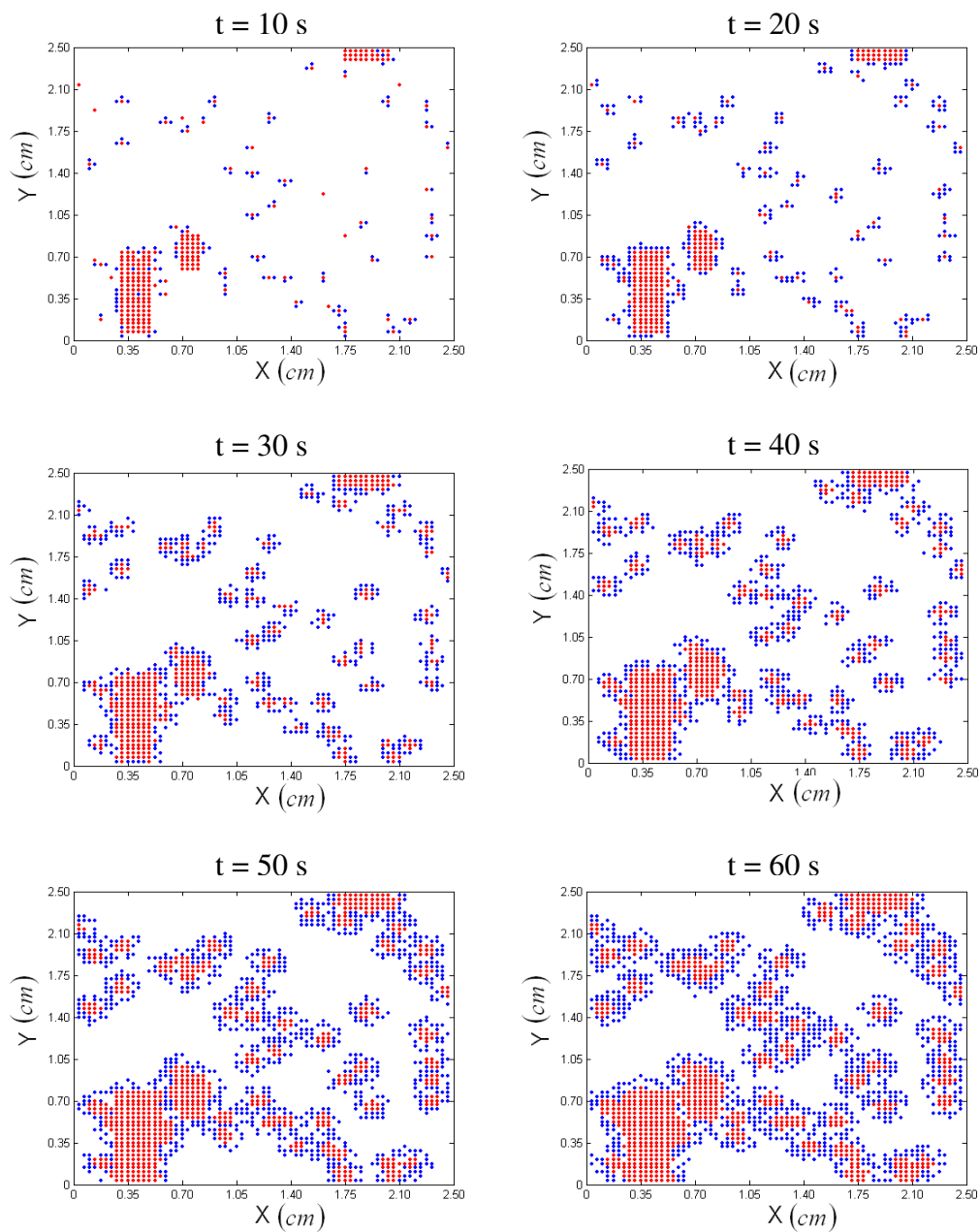


Figura 4.6 - Evolução temporal do surgimento de pites em regiões de inclusão de  $MnS$  numa chapa metálica de  $2,50\text{ cm} \times 2,50\text{ cm}$ . Em vermelho, encontram-se os pites estáveis, e em azul, os metaestáveis.

### 4.3. RUÍDO ELETROQUÍMICO EM CORRENTE

Segundo Nogueira [1997], o ruído eletroquímico é a grandeza de caráter aleatório que compreende as flutuações, ou oscilações, intrínsecas e espontâneas do sistema eletroquímico em torno do par  $(V_o, I_o)$ , isto é o potencial e da corrente estacionária. Este nome deriva do fato, que estas oscilações já estavam presentes no sistema físico considerado, mas estavam inacessíveis pelas técnicas até então empregadas.

Conforme descrito na seção 3.3, o transiente de corrente é obtido pelo somatório das correntes de cada área discreta, dada pela Eq. (3.17), para cada instante  $t_k$ , como podemos ver na Eq. (4.15).

$$Corrente(t_k) = \sum_{i,j} i_{i,j} = \sum_{i,j} \frac{n F D c_{i,j}}{l_0} c_{i,j}^{-1} \quad (4.15)$$

Na Fig. 4.7 podemos observar um registro de corrente para um tempo total de observação de 60 segundos. O valor da corrente foi ajustado em relação ao valor máximo para a obtenção de valores entre 0 e 1.

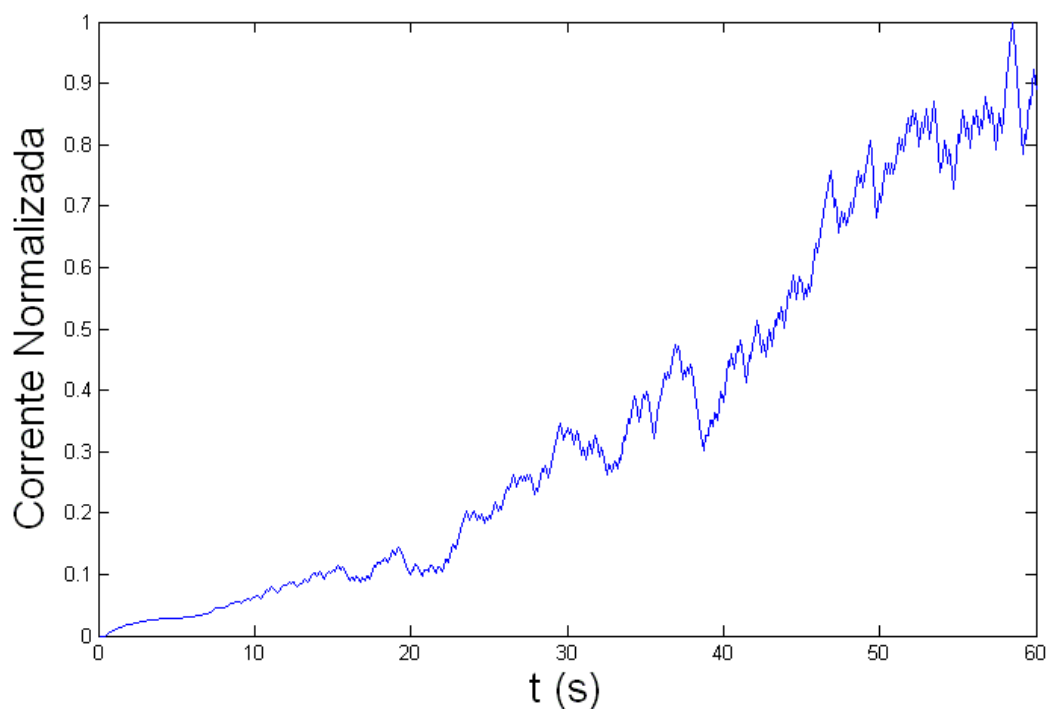


Figura 4.7 –Registro de corrente para um tempo de observação de 60 s.

Como o modelo utilizado nesta dissertação não foi ainda calibrado com dados experimentais optou-se por fazer uma normalização do transiente de corrente utilizada para a obtenção da Fig. 4.7, que é dada pela Eq. (4.16),

$$corrente'(t_k) = \frac{corrente(t_k)}{corrente_{\max}} \quad (4.16)$$

onde o valor  $corrente_{\max}$  é obtido por uma varredura dos valores de  $corrente'(t_k)$  para cada tempo discretizado  $n = 0, 1, \dots, N_t$ .

Os valores apresentados na Fig. 4.7 foram normalizados na faixa  $[0,1]$ , segundo a Eq. (4.16), pois o modelo desenvolvido ainda não foi calibrado para dados experimentais. O parâmetro  $A$  da Eq. (3.3) teve um valor bastante elevado de forma a simular um ataque bastante agressivo. Conseqüentemente, o tempo de exposição foi muito curto e a concentração de cloreto elevada, ocasionando alta corrente anódica. Este parâmetro deverá ser ajustado para fornecer tempos de exposição mais amplos, concentração mais baixa e corrente com valores mais realísticos, entretanto nesta dissertação será empregado sempre o parâmetro  $A$  com valor igual a  $1,5 \times 10^5$ .

Para retirar do registro temporal o efeito dos pites estáveis, que por não perderem amplitude tornam o sinal não-estacionário, foi subtraído do sinal original a curva que ajusta a corrente segundo um polinômio de 5º grau. Segundo BERTOCCI *et al.* [2004], este procedimento aplicado no domínio temporal, e não no de frequência, é suficiente para eliminar o “drift” do sinal, mantendo apenas as componentes estacionárias, que são devidas aos pites que se repassivam como mostra a Fig. 4.8. Este procedimento é fundamental se há a intenção de calcular a densidade espectral de potência do registro temporal. Embora isto não seja feito nesta dissertação, a retirada do “drift” permite analisar o comportamento da corrente com o

tempo. Nota-se, por exemplo, que a taxa de nucleação de pites aumenta com o tempo de exposição e em decorrência disto, a amplitude da corrente obtida.

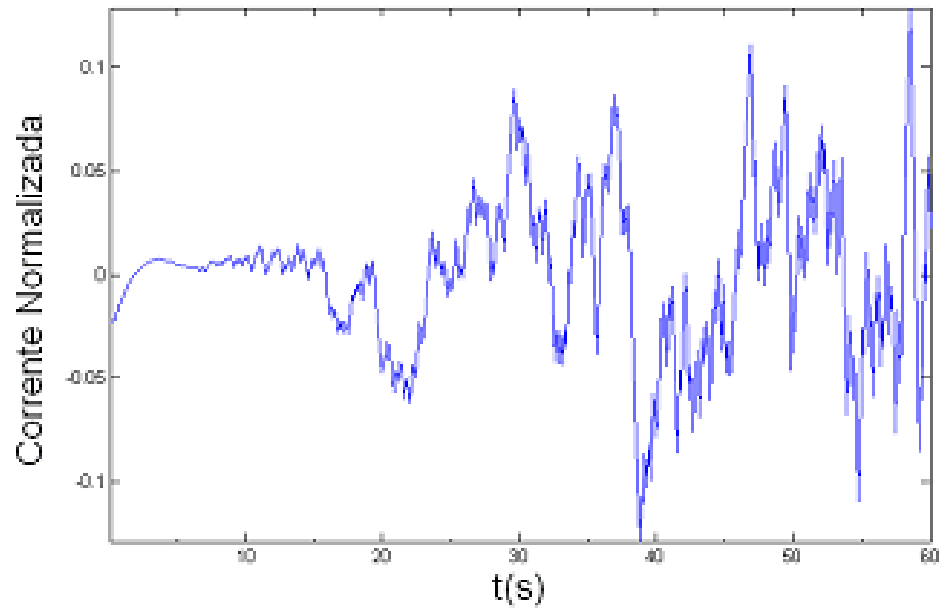


Figura 4.8 – Registro temporal do transiente de corrente após eliminação da não-estacionaridade por um filtro polinomial de 5° grau.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

---

Uma simulação da corrosão por pites para um único pite, as validações: refinamento da malha espacial, geração de pites estáveis e refinamento da malha temporal, as análises da influência do termo-fonte –  $A$ , do coeficiente de difusão –  $D$ , da constante de tempo de repassivação de um pite –  $\tau_0$ , da taxa de repassivação do filme passivo –  $\kappa$ , da taxa de ruptura do filme passivo –  $\nu$ , de incidência de pites –  $\omega$ , da influência da concentração de íons agressivos –  $\alpha_c$ , da influência do nível de dano do filme passivo –  $\alpha_s$  e da intensidade da influência do  $MnS$  –  $\eta$ , os casos-teste: variação da taxa de repassivação e da taxa de ruptura do filme passivo, variação da influência do termo-fonte e do número de pites estáveis e variação da influência da concentração de íons agressivos e da influência do dano do filme passivo e uma comparação com os resultados do modelo original [PUNCKT *et al.*, 2004] foram implementados para investigar o comportamento presente modelo de corrosão por pites em aço inoxidável descrito nos capítulos 3 e 4. Na Tabela 5.1 são apresentados os valores de referência para os parâmetros. Com fundo branco estão os que foram obtidos de PUNCKT *et al.* [2004], e com fundo azul estão os que foram modificados com o objetivo de alcançar um comportamento mais realístico na simulação computacional.

É importante ressaltar que por se tratar de uma implementação computacional com nucleação de pites aleatória, não existirão registros temporais em uma ou duas dimensões com dados exatamente iguais.

Tabela 5.1 – Valores de referência dos parâmetros usados na simulação computacional do processo de corrosão de materiais metálicos por pites. Com fundo branco estão os valores dos parâmetros obtidos de PUNCKT *et al.* [2004], com fundo em azul estão os que foram modificados com o objetivo de alcançar um comportamento mais realístico na simulação computacional.

Parâmetro	Descrição Física	Equação	Valor
$\gamma$	Taxa de perda de espécies agressivas	Eq. (3.2)	$0,8 \text{ s}^{-1}$
$D$	Coefficiente de difusão	Eq. (3.1)	$10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$l_0$	Espessura da camada limite de difusão	Eq. (3.2)	$0,005 \text{ cm}$
$K$	Mols de íons agressivos liberados por um pite ativo	Eq. (3.3)	$2,1 \times 10^{-12} \text{ mol}$
$\tau_o$	Constante de tempo de repassivação de um pite	Eq. (3.4)	$1 \text{ s}$
$\kappa$	Taxa de repassivação do filme passivo	Eq. (3.5)	$0,033 \text{ s}^{-1}$
$\nu$	Taxa de ruptura do filme passivo	Eq. (3.5)	$10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
$w_{\max}^R$	Valor de saturação de $w$	Eq. (3.7)	$5000 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$M_0$	Valor limite da taxa de corrosão por pites	Eq. (3.7)	$50$
$\alpha_c$	Influência da concentração de íons agressivos	Eq. (3.7)	$8,78 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
$\alpha_s$	Influência do nível do dano do filme passivo	Eq. (3.7)	$7210$
$H$	Grau de aumento da taxa de corrosão	Eq. (3.7)	$10$
$A$	Intensidade do termo-fonte	Eq. (3.3)	$1,5 \times 10^5$
$L_x$	Largura da chapa metálica	Eq. (4.4)	$2,5 \text{ cm}$
$L_y$	Comprimento da chapa metálica	Eq. (4.4)	$2,5 \text{ cm}$
$N_x$	Número de intervalos na malha especial ao longo da direção $x$	Eq. (4.8)	$70$
$N_y$	Número de intervalos na malha especial ao longo da direção $y$	Eq. (4.8)	$70$
$N_t$	Número de intervalos na malha temporal	Eq. (4.8)	$600$
$\Delta t$	Passo de tempo	Eq. (4.11a)	$0,1 \text{ s}$
$\Delta x$	Passo na malha espacial ao longo da direção $x$	Eq. (4.11b)	$0,036 \text{ cm}$
$\Delta y$	Passo na malha espacial ao longo da direção $y$	Eq. (4.11c)	$0,036 \text{ cm}$
$\omega$	Parâmetro associado à incidência de pites	Capítulo 3	$0,9$
$n$	Valência do ferro	Eq. (3.3.3)	$2$
$F$	Constante de Faraday	Eq. (3.3.3)	$96484 \text{ C / mol}$
$t_f$	Tempo final	Eq. (4.4)	$60 \text{ s}$
$\alpha_\phi$	Influência da queda de potencial	Eq. (3.7)	$0$
$\beta$	Controle do número de pites estáveis	Eq. (3.1.2)	$0,3$
$\eta$	Controle da intensidade da influência do $MnS$	Eq. (3.2.1)	$0$

## 5.1. SIMULAÇÃO DE UM PITE ÚNICO

Toda a teoria empregada nas simulações assume que uma forte dependência espacial e temporal ocorra na nucleação de pites. Esta dependência foi formulada essencialmente para descrever a correlação pite-pite. Foi feita uma análise de cada termo da equação Eq. (3.1) para um único pite, visando avaliar qual a real influência de cada termo sobre os resultados que ainda serão apresentados. Foram tomados cuidados especiais para ter-se apenas um pite nucleado e em posição afastada das bordas, empregando critérios de geração randômica, mas com densidade de pites bastante baixa para atingir este objetivo.

Para melhor entendimento dos resultados aqui apresentados é repetida a Eq. (3.1)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\gamma c + D \nabla^2 c + \sum_i S(t - t_i) \quad (3.1)$$

cuja forma discretizada é dada pela Eq. (4.8) repetida a seguir

$$c_{i,j}^{n+1} = c_{i,j}^n + \Delta t \left\{ -\gamma c_{i,j}^n + \frac{D}{\Delta x^2} [c_{i-1,j}^n - 2c_{i,j}^n + c_{i+1,j}^n] + \frac{D}{\Delta y^2} [c_{i,j-1}^n - 2c_{i,j}^n + c_{i,j+1}^n] + S(i, t_i, s'^n, w'^n) \right\}$$

$$i = 1, 2, \dots, Nx-1, j = 1, 2, \dots, Ny-1 \quad e \quad n = 0, 1, \dots, N_t \quad (4.8)$$

que efetivamente é a equação implementada no programa computacional.

Utilizando os valores contidos na Tabela 5.1, foram feitos os gráficos que mostram a influência da concentração  $c$ , Fig. 5.1, e a influência de cada um dos três termos da Eq. (3.1) com o tempo, Fig. 5.2.

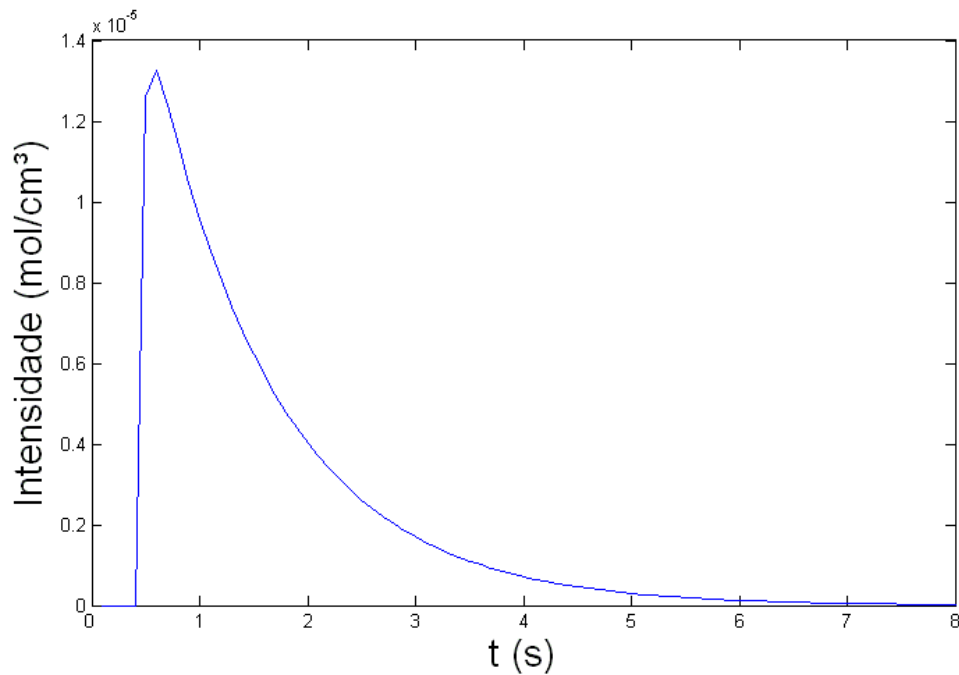


Figura 5.1 – Influência da concentração  $c$  ( $mol/cm^3$ )

Da Fig. 5.1 pode ser notado que o pite foi gerado no tempo  $t = 0,5$  s, onde houve um pico relacionado com a nucleação de pites. A partir deste instante a intensidade começou a decair até ficar próximo a zero. Pode ser notado que no instante  $t = 8$  s a intensidade da Eq. (3.1) já é desprezível. Podemos concluir que este pite no instante  $t = 8$  s se repassivou.

Na Fig. 5.2 podemos ver claramente a influência de cada termo de forma isolada para um pite. Em vermelho encontra-se o primeiro termo  $-\gamma c$ , em azul  $D \nabla^2 c$  e o terceiro  $\sum_i S(t-t_i)$ , em verde. A intensidade do termo associado à difusão lateral foi considerada insignificante frente à importância do termo-fonte.

É interessante observar que este termo-fonte teve o comportamento esperado, ou seja, no tempo de ativação do pite ( $t = 0,5$  s) houve um salto na sua intensidade que foi decaindo em seguida e se aproximou de zero antes mesmo de 1 s. A queda deste termo tem um perfil exponencial tal como descrito na Eq. 3.4.



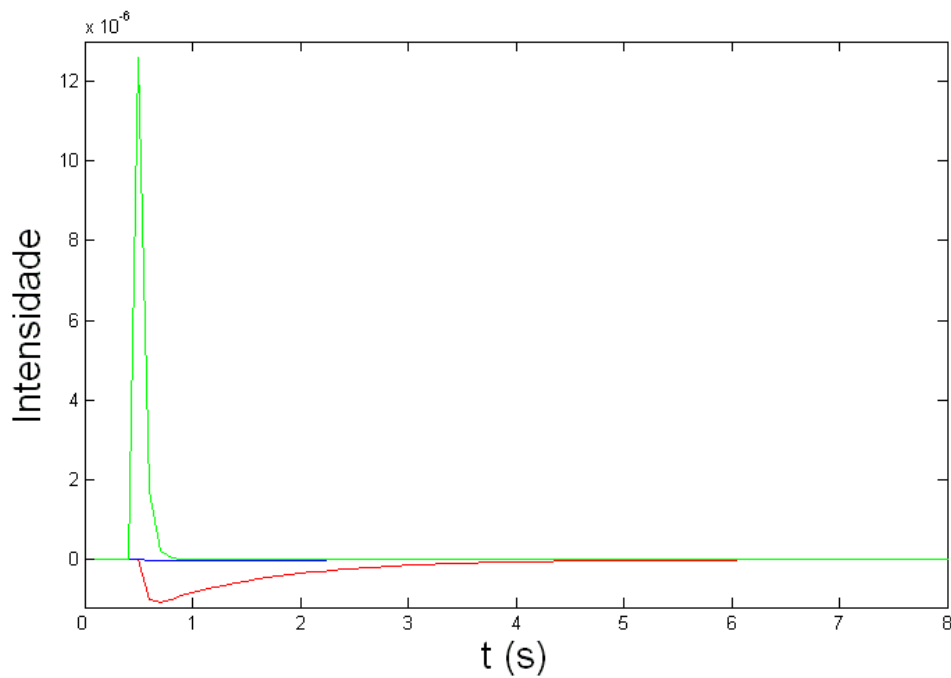


Figura 5.2 – Intensidade de cada um dos termos da Eq. (3.1). Em vermelho a parcela  $-\gamma c$ , em azul  $D \nabla^2 c$  e em verde  $\sum_i S(t-t_i)$ .

Podemos chegar à conclusão de que o segundo termo de Eq. (3.1) é praticamente insignificante por todo o tempo, e que o termo-fonte (terceiro termo) tem maior influência sobre um curto intervalo tempo. Estes efeitos são influenciados pelos valores adotados na simulação e praticamente anulou a importância de fenômenos difusivos. Quando for realizada a extensão para tempos de exposição mais longos, da ordem de horas e mesmo dias, haverá provavelmente um reconhecimento do valor exagerado atribuído ao termo-fonte e então a importância relativa dos fenômenos difusivos será realçada.

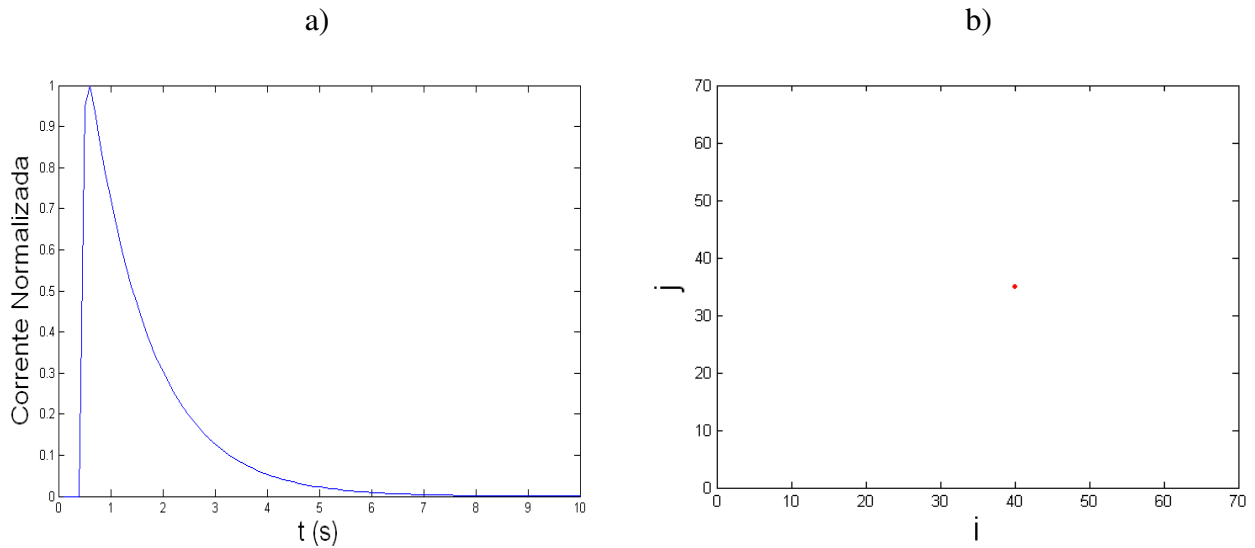


Figura 5.3 – a) Transiente de corrente normalizado para um único pite. b) Intensidade de  $w$  para um único pite.

## 5.2. VALIDAÇÃO

Com o objetivo de validar a implementação realizada foram feitos alguns testes utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 5.1. Foram variados os seguintes parâmetros:  $N_x$  e  $N_y$ ,  $\beta$  e  $Nt$ .

A seguir são apresentados os resultados gerados pelo programa que simula numericamente o processo de corrosão por pites. Os principais parâmetros avaliados foram a localização dos pites na malha  $\vec{r}_i$ , a de íons agressivos,  $c$  ( $mol/cm^3$ ), o grau de dano do filme passivo,  $s$ , e a probabilidade de geração de novos pites,  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ).

Considerou-se uma chapa metálica de dimensões  $2,5\text{ cm} \times 2,5\text{ cm}$ . Estas dimensões coincidem com a recomendada pela norma ASTM G46-92 usada para estimar a incidência de pites em ligas metálicas.

### 5.2.1. VALIDAÇÃO – REFINAMENTO DA MALHA ESPACIAL

Com o objetivo de promover a validação foram escolhidos os seguintes valores para a discretização da área exposta  $N_x$  e  $N_y$ :  $30 \times 30$ ,  $50 \times 50$  e  $70 \times 70$ . Esses valores foram selecionados com a finalidade de mostrar o comportamento da nucleação de pites estáveis e metaestáveis, da concentração de íons agressivos, do grau de dano do filme passivo, da probabilidade de geração de novos pites e da corrente numa malha grande, numa malha média e na malha mínima possível devido às limitações do computador utilizado.

Quando variamos os parâmetros  $N_x$  e  $N_y$ , segundo as Eqs. (4.11b) e (4.11c), estamos variando também os parâmetros  $\Delta x$  e  $\Delta y$ , respectivamente. A Tabela 5.2 mostra os valores para os parâmetros  $\Delta x$  e  $\Delta y$  de acordo com os parâmetros  $N_x$  e  $N_y$  utilizados.

Tabela 5.2 – Valores para os parâmetros  $\Delta x$  e  $\Delta y$  de acordo com os parâmetros  $N_x$  e  $N_y$  utilizados na validação.

$N_x$ e $N_y$	$\Delta x$ e $\Delta y$
30	0,86 mm
50	0,51 mm
70	0,36 mm

Quando variamos  $N_x$  e  $N_y$ , estamos alterando o número de nós na malha da superfície discretizada, logo, estamos aumentando ou diminuindo o número de locais possíveis de se nuclear os pites. Na Fig. 5.4 fica realçado que quanto mais fina a malha menor a área de cada pite. Além disto fica claro que os pites estáveis ocorrem apenas onde a concentração de íons agressivos é maior. Nas bordas, a concentração é menor e o dano do filme também; gerando apenas pites metaestáveis, isto é, aqueles que se repassivam.

Na Fig. 5.4, temos a localização dos pites estáveis (em vermelho), que ocorrem em regiões com maiores concentrações de cloreto e tendem a se localizar no centro da região onde

surgiu um núcleo, e a localização dos pites metaestáveis (em azul). A Fig. 5.4(a) mostra a chapa metálica com uma malha  $N_x \times N_y = 30 \times 30$  nos tempos 1, 30 e 60 s. A Fig. 5.4(b) mostra a chapa metálica com uma malha  $N_x \times N_y = 50 \times 50$  nos tempos 1, 30 e 60 s. E a Fig. 5.4(c) mostra a chapa metálica com uma malha  $N_x \times N_y = 70 \times 70$  também nos tempos 1, 30 e 60 s. Pôde ser observado que na Fig. 5.4(a), no tempo  $t = 1$  s, não existem pites nucleados, isso acontece porque, randomicamente, foi escolhido não ser gerado pites no instante  $t = 1$  s, enquanto nas Figs. 5.4(b) e 5.4(c), foi escolhido ser gerado neste instante.

Mesmo com malhas distintas, e com número de pites diferentes, as Figs. 5.4(a), 5.4(b) e 5.4(c) apresentam aparências semelhantes.

As Figs 5.5(a), 5.5(b) e 5.5(c) mostram como a concentração de íons  $\text{Cl}^-$ ,  $c$  ( $\text{mol} / \text{cm}^3$ ), se distribui na superfície metálica, para as malhas, respectivamente,  $N_x \times N_y = 30 \times 30$ ,  $50 \times 50$  e  $70 \times 70$  divisões, para os instantes  $t = 1$  s,  $t = 30$  s e  $t = 60$  s. Observa-se que à medida que o tempo passa se torna maior a concentração de íons, e conseqüentemente maior a degradação geral da superfície. Todas as figuras possuem um comportamento semelhante, porém podemos notar que a distribuição da Fig. 5.5(a) apresenta formas mais angulosas, isso acontece devido à malha possuir intervalos grandes.

Um comportamento semelhante pode ser observado nas Figs 5.6(a), 5.6(b) e 5.6(c), que representam o grau de dano do filme passivo,  $s$ , para as malhas, respectivamente,  $N_x \times N_y = 30 \times 30$ ,  $50 \times 50$  e  $70 \times 70$  divisões, todas para tempos de 1, 30 e 60 s. Podemos notar que os comportamentos são muito semelhantes.

As Figs 5.7(a), 5.7(b) e 5.7(c) representam a incidência de pites  $w$  ( $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), para as malhas, respectivamente,  $N_x \times N_y = 30 \times 30$ ,  $50 \times 50$  e  $70 \times 70$ , todas para os tempos de 1, 30 e 60 s. De uma forma geral os resultados destas simulações são semelhantes pois eles têm grande dependência entre si, e por isto suas visualizações se parecem.

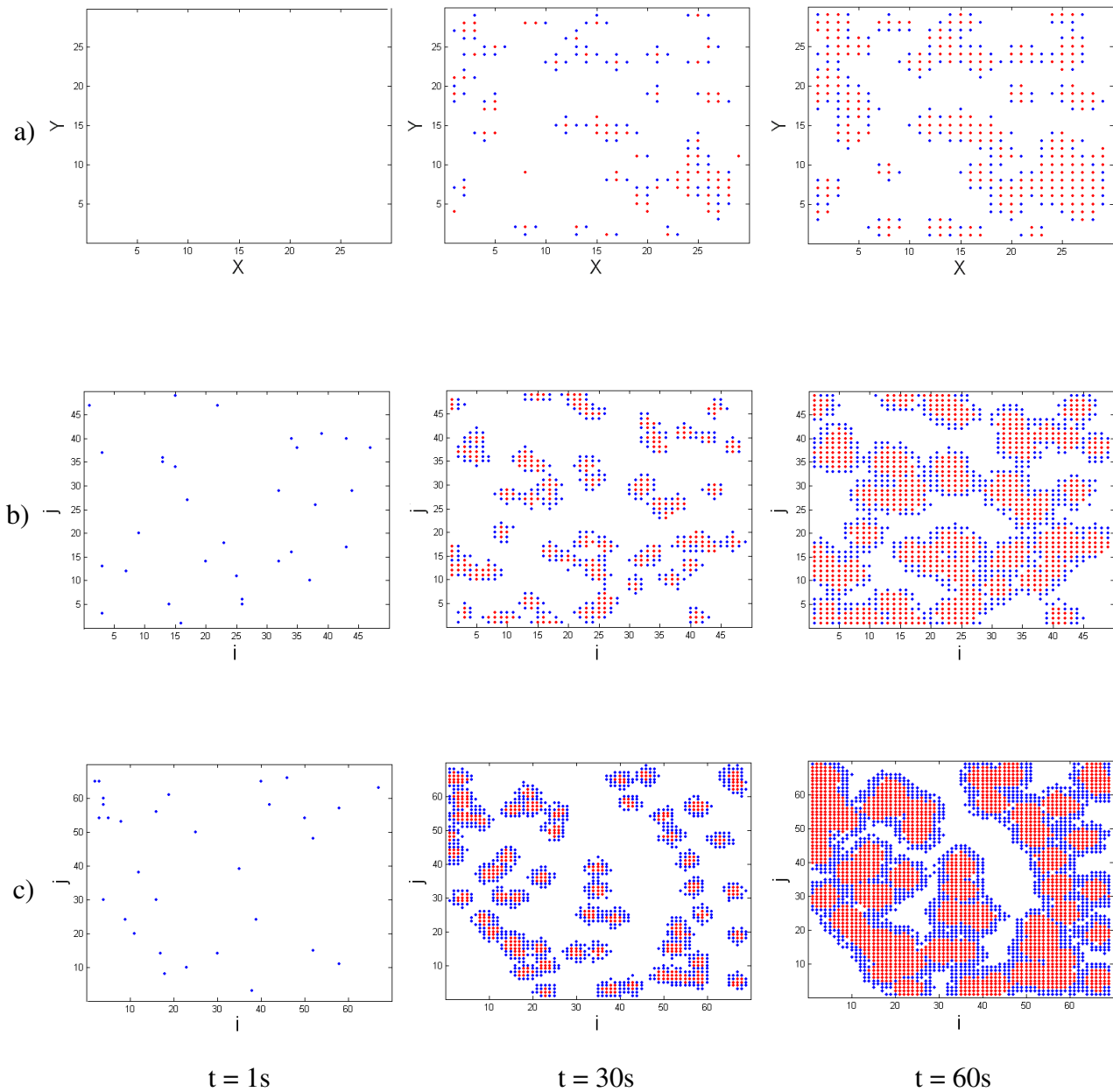


Figura 5.4 – Localização dos pites estáveis (em vermelho) e metaestáveis (em azul) para: a)  $N_x \times N_y = 30 \times 30$ , b)  $50 \times 50$  e c)  $70 \times 70$ , nos tempos 1s, 30s e 60s.

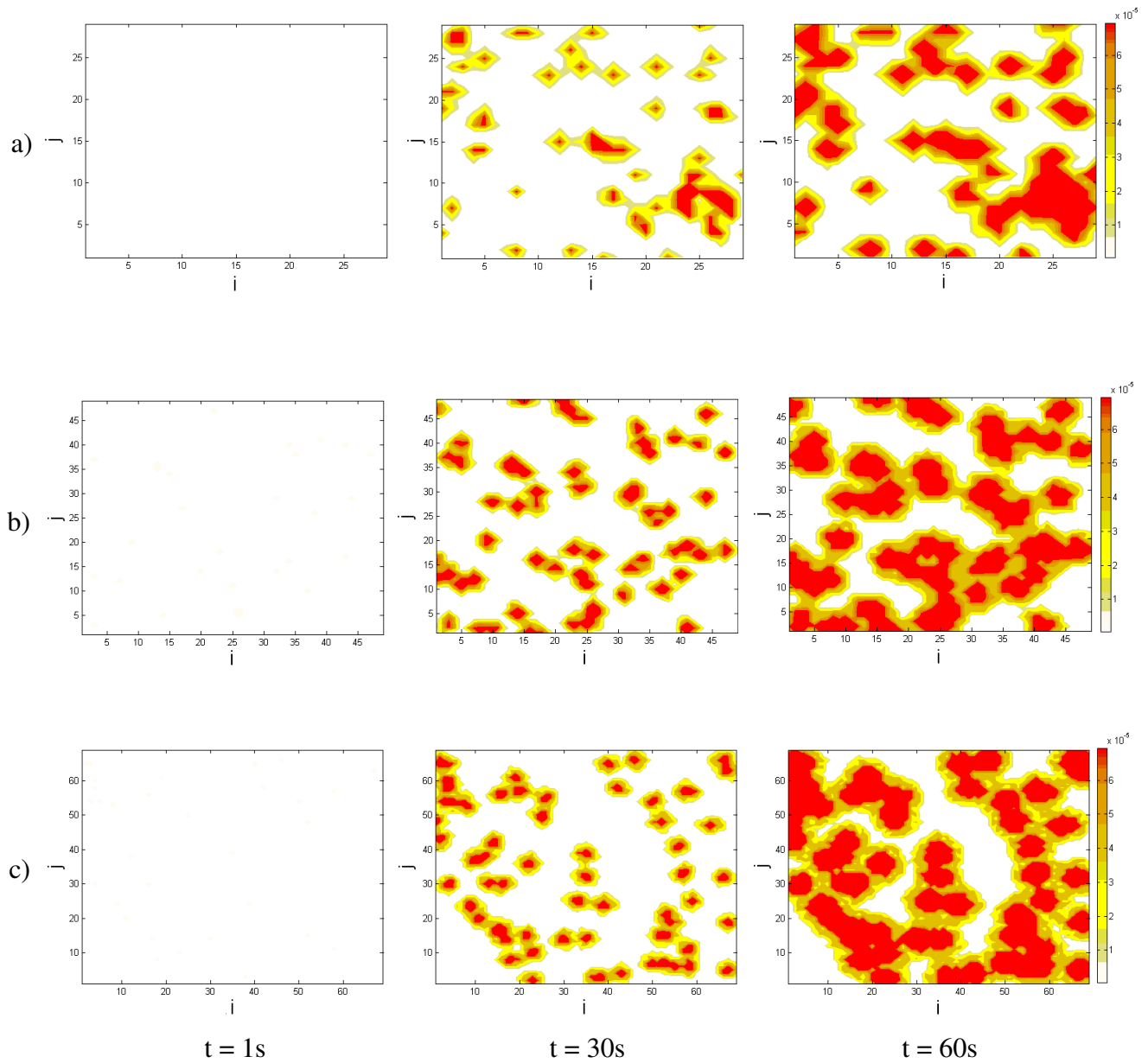


Figura 5.5 – Concentração de espécies agressivas  $c$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) para: a)  $N_x \times N_y = 30 \times 30$ , b)  $50 \times 50$  e c)  $70 \times 70$ , nos tempos 1s, 30s e 60s.

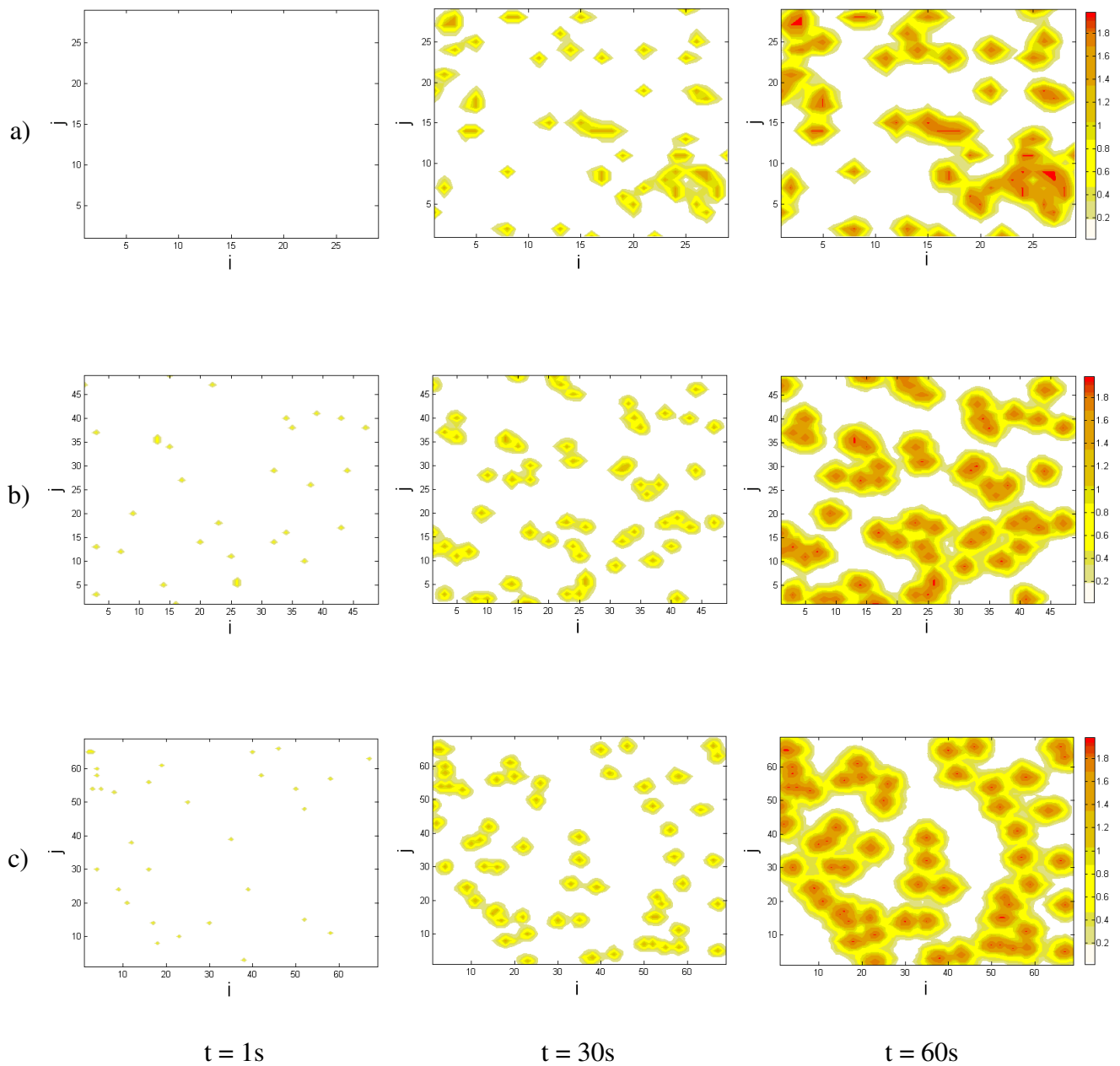


Figura 5.6 – Estado do filme passivo  $s$  para: a)  $N_x \times N_y = 30 \times 30$ , b)  $50 \times 50$  e c)  $70 \times 70$ , nos tempos 1s, 30s e 60s.

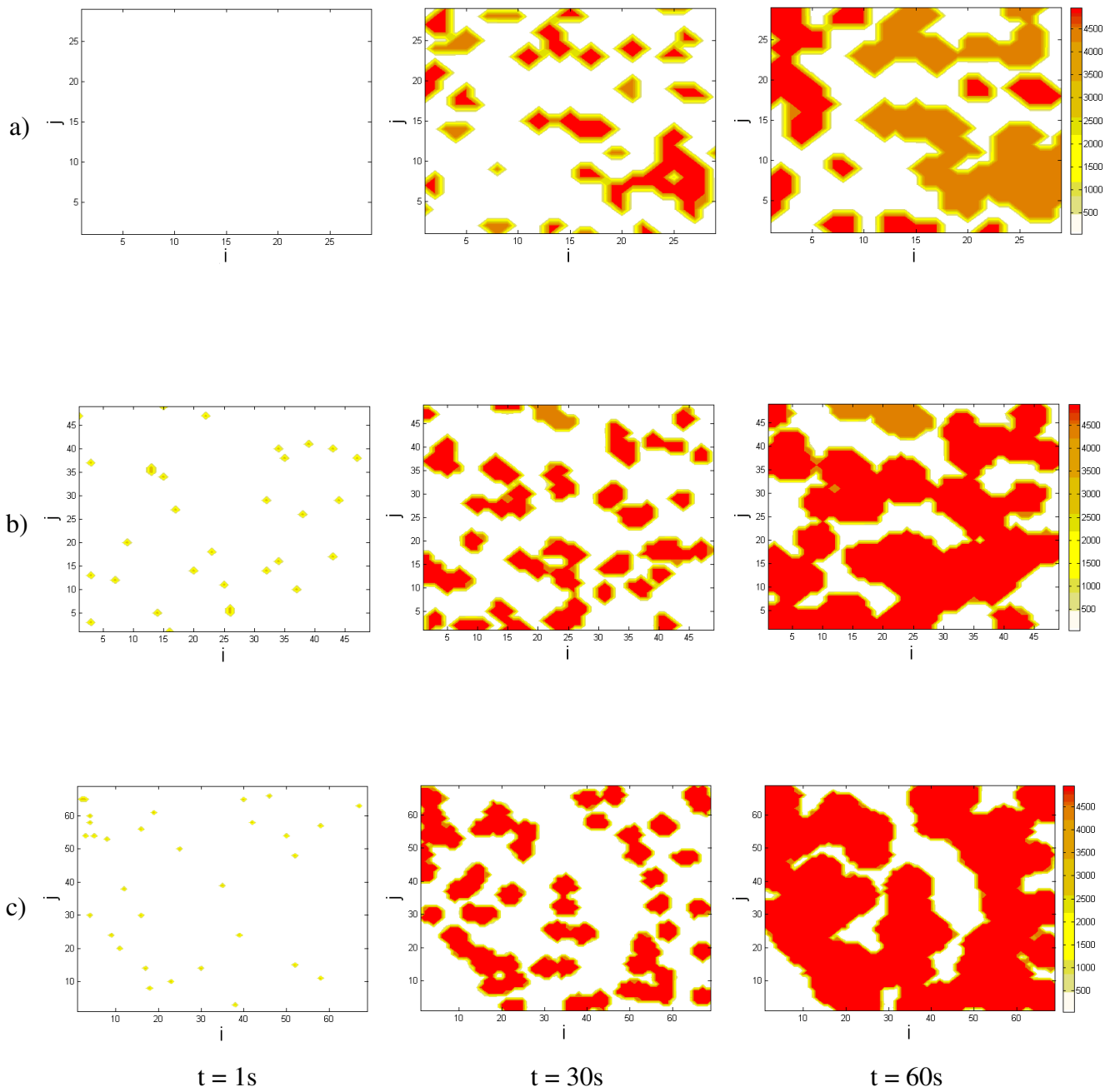


Figura 5.7 – Incidência de pite  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ) para: a)  $N_x \times N_y = 30 \times 30$ ,  
 b)  $50 \times 50$  e c)  $70 \times 70$ , nos tempos 1s, 30s e 60s.



Assim, vale ressaltar que, como não houve nucleação de pites no instante de tempo  $t = 1$  s na Fig. 5.4(a), não deverá haver valor para  $c$  ( $mol / cm^3$ ), para  $s$  e para  $w$  ( $cm^{-2} s^{-1}$ ), respectivamente mostradas nas Figs. 5.5(a), 5.6(a) e 5.7(a), para o tempo  $t = 1$  s.

Um outro fator importante a ser observado para validação está relacionado com a corrente. A corrosão por pites gera ruído eletroquímico cujas características de amplitude e distribuição em frequência indicam a intensidade do processo corrosivo e torna possível identificar grandezas associadas a pites não disponíveis com técnicas determinísticas tais como impedância eletroquímica. As correntes apresentadas na Fig. 5.8 representam a soma das correntes individuais de cada seção discretizada.

A Fig. 5.8 mostra a corrente normalizada para os três casos de tamanho de malha:  $N_x \times N_y = 30 \times 30$ , em azul,  $50 \times 50$ , em verde, e  $70 \times 70$ , em vermelho. Como já apresentado anteriormente, as gerações de pites têm controle randômico, por isso, os gráficos da corrente normalizada para os três casos não serão iguais, porém, deverão ter comportamentos similares. Caso se calculasse a densidade espectral de potência destes registros temporais ela seria única se fossem estacionárias pelo menos no sentido amplo apesar da diferença entre os registros.

Como podemos observar na Fig. 5.8, até o tempo 20 s temos uma corrente destacadamente elevada referente à malha  $N_x \times N_y = 30 \times 30$  (em azul) justificada pela estocasticidade da implementação computacional, e no decorrer do tempo os três gráficos praticamente se misturam apresentando um comportamento muito similar. Para este caso, a corrente que surge atua numa região grande e isto faz com que atinja inicialmente uma amplitude bastante elevada nos instantes iniciais. Pela Fig. 5.8 percebe-se que as oscilações não são estacionárias nem no sentido amplo, que requer que a média seja constante durante todo o tempo de observação [PAPPOULIS, 1984].

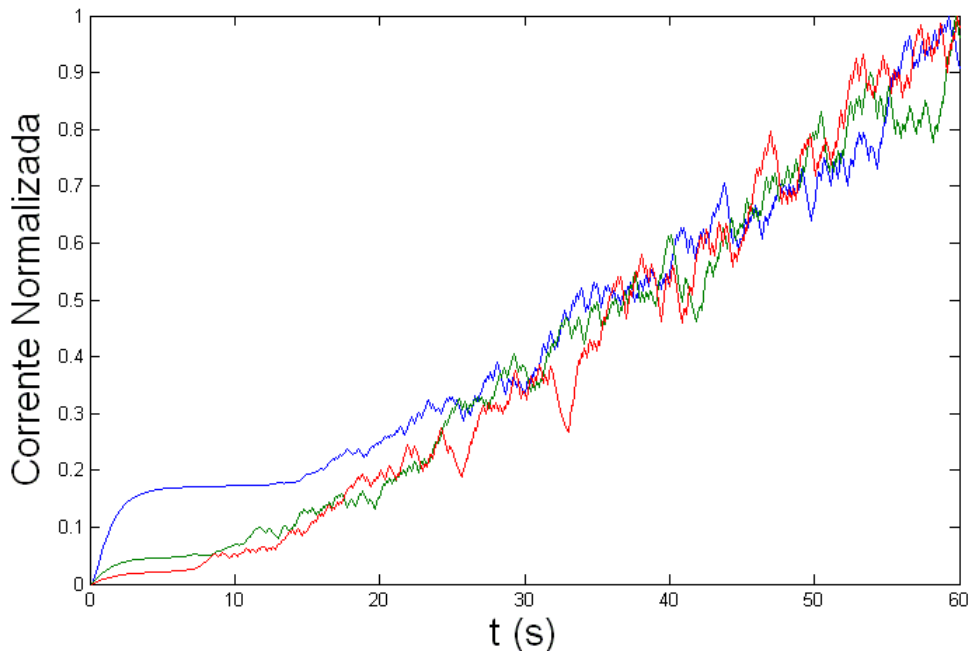


Figura 5.8 – Comparação da variação do transiente de corrente normalizado para três valores distintos de  $N_x \times N_y$ . Azul  $N_x \times N_y = 30 \times 30$ , Verde  $50 \times 50$  e Vermelho  $70 \times 70$  divisões.

A Fig. 5.9 apresenta o registro temporal do transiente de corrente após eliminação da não-estacionaridade, com uso de um filtro polinomial de 5º grau para os três casos de malha:  $N_x \times N_y = 30 \times 30$ , em azul,  $50 \times 50$ , em verde, e  $70 \times 70$  divisões, em vermelho.

A Fig. 5.9 elucida o fato de que os gráficos da Fig. 5.8 apresentam um comportamento similar. Podemos observar que a amplitude dos picos de corrente em todos os três gráficos se mantém numa faixa aproximada. Entretanto, uma outra não-estacionaridade se revela, que é a taxa de nucleação de pites que aumenta durante o intervalo de observação. Ou seja, quanto maior for o tempo, mais pontos da superfície se tornam suscetíveis a nuclear pites.

Com isso observamos então, que mesmo com malhas de tamanhos distintos, obtemos um comportamento semelhante na nucleação de pites, validando assim o modelo.

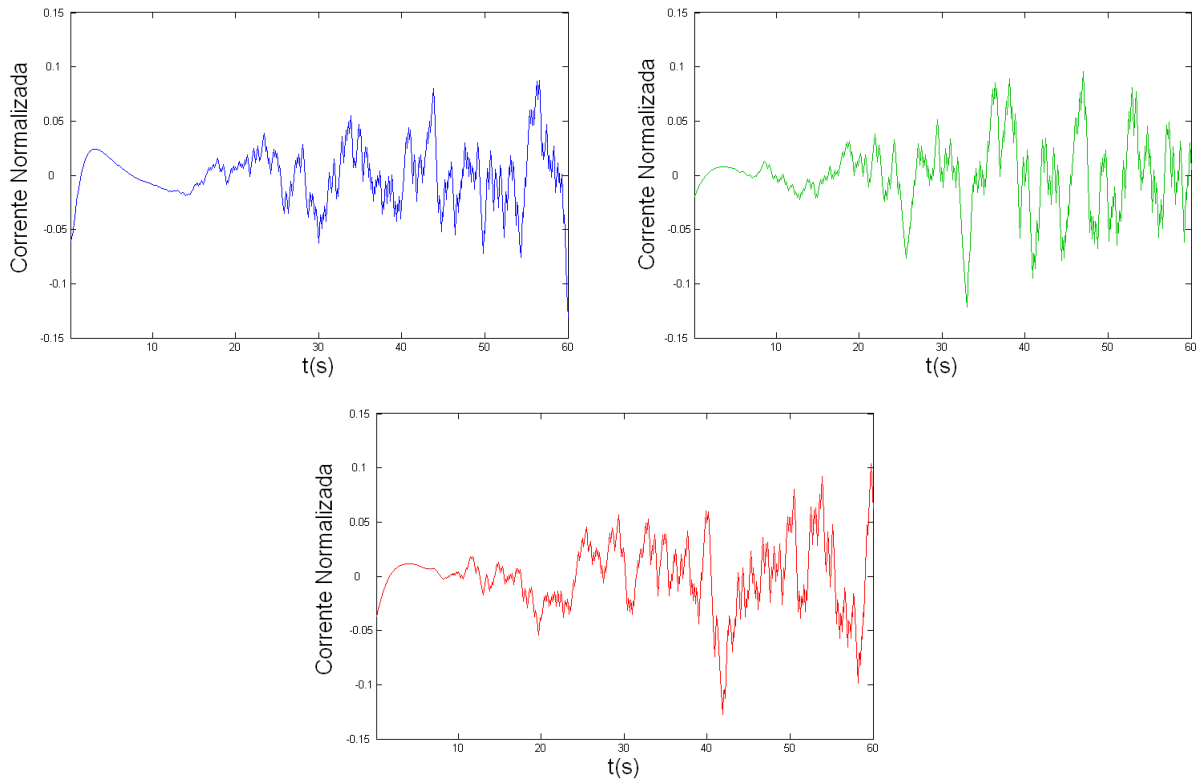


Figura 5.9 – Registro temporal do transiente de corrente após eliminação da não-estacionaridade, com uso de um filtro polinomial de 5º grau. Azul  $N_x \times N_y = 30 \times 30$ , Verde  $50 \times 50$  e Vermelho  $70 \times 70$ .

### 5.2.2. VALIDAÇÃO – GERAÇÃO DE PITES ESTÁVEIS $\beta$

Da Eq. (3.11), sabemos que  $\beta$  é o parâmetro que controla estatisticamente a ocorrência de pites estáveis e que, se  $\beta = 1$ , a probabilidade de existência de pites estáveis é nula; se  $\beta = 0$ , a probabilidade de existência de pites estáveis é máxima. Para melhor analisar este parâmetro foi necessário a escolha de um valor intermediário entre o valor de  $\beta$  máximo e o valor de  $\beta$  mínimo. Como variação do parâmetro  $\beta$  utilizamos os seguintes valores:

$\beta = 0$ ,  $\beta = 0,3$  e  $\beta = 1$ . Foram feitos vários testes, e a partir deles encontramos em  $\beta = 0,3$ , o melhor valor intermediário para se ter simulações de pites estáveis e metaestáveis.

Nas figuras a seguir são mostrados o comportamento da nucleação de pites estáveis e metaestáveis, da concentração de íons agressivos, do grau de dano do filme passivo, da probabilidade de geração de novos pites e da corrente para cada um destes valores de  $\beta$ .

Pela Eq. (3.11) nota-se que quanto maior o valor atribuído a  $\beta$ , menor será a probabilidade de surgir pites estáveis, pois só ocorrem se  $(q + \beta) < s'$ . De fato, os resultados da Fig. 5.8 revelam claramente esta tendência.

Como os pites metaestáveis reduzem rapidamente a amplitude do termo-fonte, decorre que a concentração de íons agressivos se reduz. Efeito contrário é observado para pites estáveis que seus termos-fonte atua permanentemente e mantém a concentração elevada. Estes resultados são confirmados nas simulações apresentadas na Fig. 5.11.

Semelhantemente ao observado para  $c$ , o estado do filme descritos pelos parâmetros: estado do filme  $s$  e suscetibilidade a pites  $w$  (Figs. 5.12 e 5.13) refletem esta tendência.

O parâmetro  $w$  é uma expressão fenomenológica que indica se ocorrerá pite ou não. Ele é influenciado por fatores que restringem a ocorrência de pites como a redução do potencial eletroquímico e fatores que elevam a incidência como a concentração de espécies agressivas, tal como cloreto, que piora o estado superficial. No presente trabalho apenas o efeito do potencial foi negligenciado, pois foi considerado um eletrólito bastante condutor de modo a reduzir este efeito.

Nesta dissertação o ataque ocorre de forma bastante intensa, fruto dos valores adotados para os parâmetros de referência.

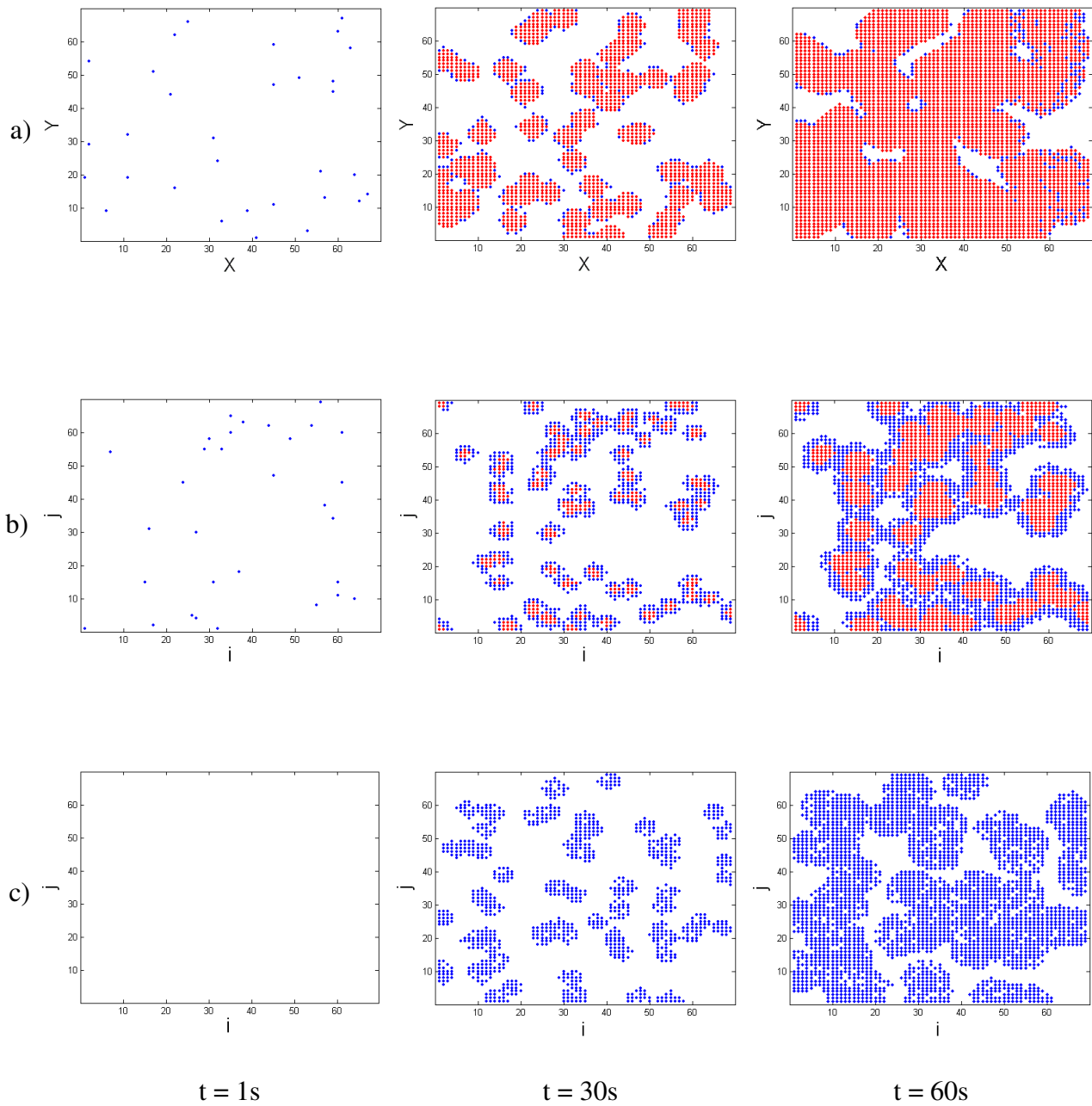


Figura 5.10 – Localização dos pites estáveis (em vermelho) e metaestáveis (em azul) para: a)  $\beta = 0$ , b)  $0,3$  e c)  $1$ , nos tempos  $1, 30$  e  $60s$ .

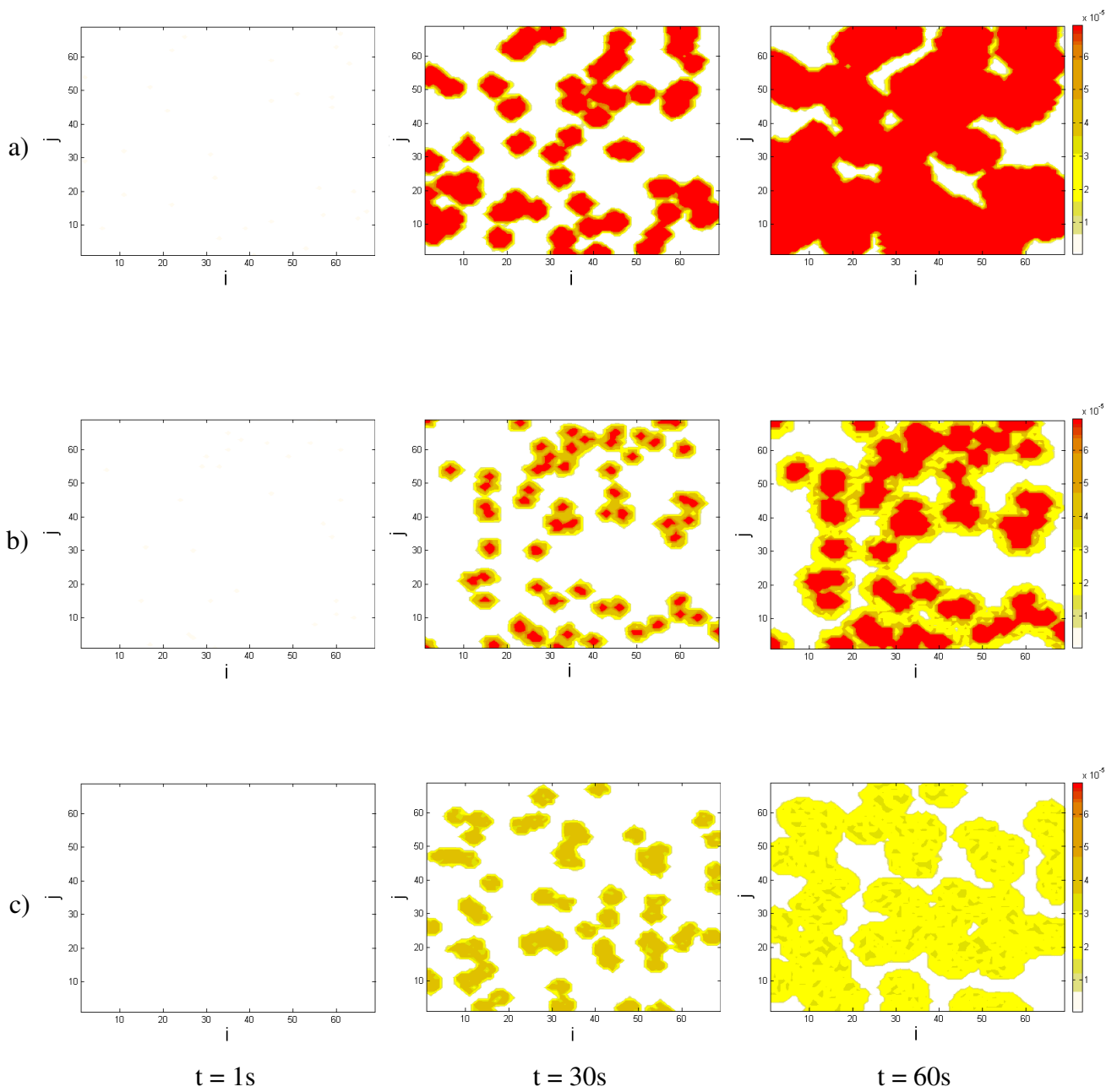


Figura 5.11 – Concentração de espécie agressiva  $c$  ( $\text{mol/cm}^3$ ) para: a)  $\beta = 0$ , b) 0,3 e c) 1, nos tempos 1, 30 e 60s.

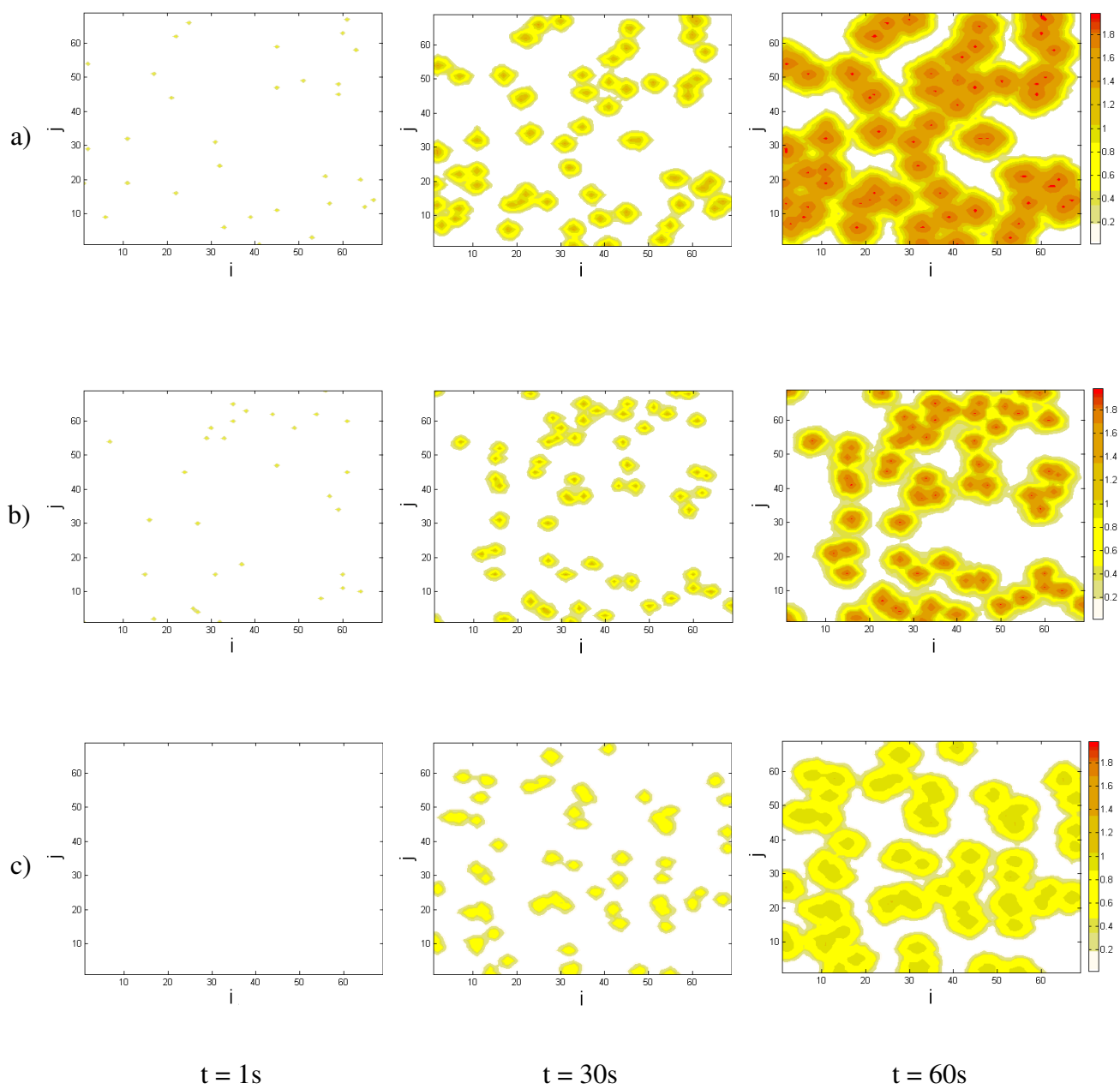


Figura 5.12 – Estado do filme  $s$  para: a)  $\beta = 0$ , b) 0,3 e c) 1, nos tempos 1, 30 e 60s.

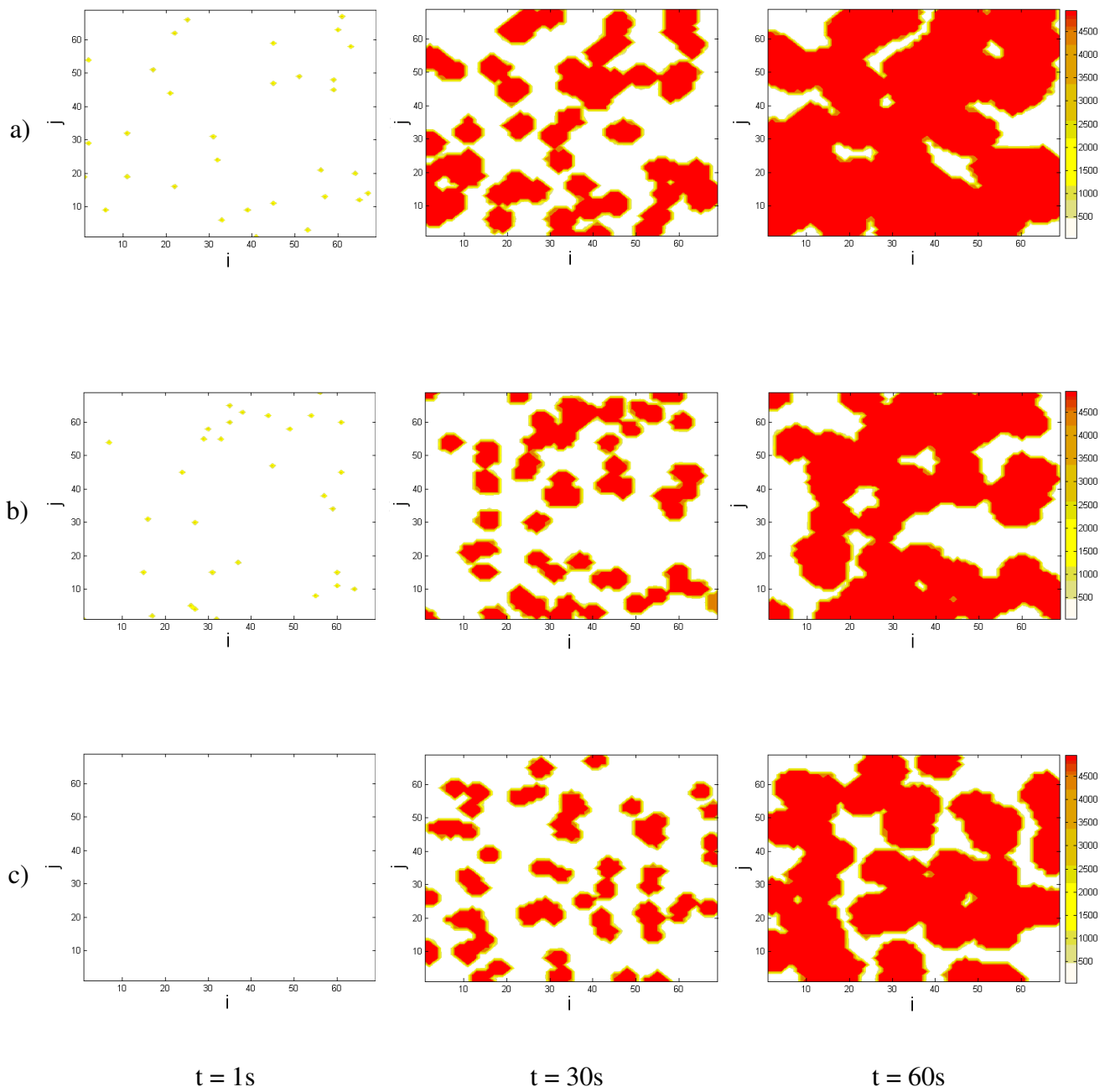


Figura 5.13 – Incidência de pite  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ) para: a)  $\beta = 0$ , b) 0,3 e c) 1, nos tempos 1, 30 e 60s.



Assim, mesmo um tempo de exposição extremamente curto, da ordem de 60 s, não inviabiliza este estudo, pois o comportamento geral está coerente com os publicados em diversas fontes [BRUSAMARELLO, 2003, PUNCKT *et al.*, 2004, ORGAN *et al.*, 2005], mas requer em trabalhos futuros uma calibração para ajustá-lo à observação experimental.

Na Fig. 5.10 temos a localização dos pites estáveis (em vermelho) que ocorrem em regiões com maiores concentrações de cloreto e tendem a se localizar no centro da região onde surgiu um núcleo, e a localização dos pites metaestáveis (em azul). A Fig. 5.10(a) mostra o caso em que  $\beta = 0$  para os tempos 1, 30 e 60 s. A Fig. 5.10(b) mostra o caso em que  $\beta = 0,3$  para os tempos 1, 30 e 60 s. A Fig. 5.10(c) mostra o caso em que  $\beta = 1$  também para os tempos 1, 30 e 60 s. Pôde ser observado que na Fig. 5.10(c), no tempo  $t = 1$  s, não existem pites nucleados, isso acontece porque, randomicamente, foi escolhido não gerar pites no instante de tempo  $t = 1$  s, enquanto nas Figs. 5.10(a) e 5.10(b), foi escolhido nuclear neste instante.

O parâmetro  $\beta$  mantém o controle estatístico da quantidade de pites estáveis que serão gerados. Na Fig. 5.10(a),  $\beta$  é mínimo, logo o número de pites estáveis (em vermelho) será máximo. Observando sua evolução temporal podemos notar um número muito pequeno de pites metaestáveis (em azul). Já na Fig. 5.10(b), é apresentado um valor intermediário para  $\beta$ , podendo ser observado assim, vários pites estáveis (em vermelho) e vários pites metaestáveis (em azul). Enquanto que na Fig. 5.10(c),  $\beta$  é máximo, ou seja, a probabilidade de geração de pites estáveis é nula, como pode ser observado na figura, todos os pites são azuis, ou seja, metaestáveis.

As Figs 5.11(a), 5.11(b) e 5.11(c) mostram como a concentração de íons  $\text{Cl}^-$ ,  $c$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), se distribui na superfície metálica, para os casos, respectivamente,  $\beta = 0$ ,  $\beta = 0,3$  e  $\beta = 1$ , para os instantes de tempo  $t = 1$  s,  $t = 30$  s e  $t = 60$  s. Observa-se que à medida que o tempo passa se torna maior a concentração de íons, e conseqüentemente maior a degradação geral da superfície. Comparando as Figs. 5.11(a), 5.11(b) e 5.11(c) podemos notar

um comportamento já esperado, pois como na Fig. 5.11(a) o número de pites estáveis é muito grande, é esperado que a concentração de íons agressivos seja muito maior do que na Fig. 5.11(c), onde não existe pites estáveis.

O dano do filme apresentado nas Figs 5.12(a), 5.12(b) e 5.12(c), que representam o grau de dano do filme passivo,  $s$ , para os casos, respectivamente,  $\beta = 0$ ,  $\beta = 0,3$  e  $\beta = 1$ , para os instantes de tempo  $t = 1$  s,  $t = 30$  s e  $t = 60$  s. Como a concentração de íons agressivos é muito maior no caso em que  $\beta = 0$  e menor no caso em que  $\beta = 1$ , é natural se esperar que o nível do grau de dano do filme passivo seja muito maior no caso em que  $\beta = 0$  e menor no caso em que  $\beta = 1$ . O que pode ser facilmente observado se compararmos as Figs. 5.12(a), 5.12(b) e 5.12(c).

As Figs 5.13(a), 5.13(b) e 5.13(c) mostram a suscetibilidade a pites  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), para os casos, respectivamente,  $\beta = 0$ ,  $0,3$  e  $1$ , para os instantes de  $1$ ,  $30$  e  $60$  s.

Os transientes de corrente apresentados na Fig. 5.14 mostram a tendência de se ter pites estáveis, à medida que se reduz o valor do parâmetro  $\beta$ , maior a probabilidade de ocorrer nucleação de pites estáveis. Quando ocorre de um pite ser estável a corrente anódica associada a cada pite individualmente se mantém num patamar fixo. Este fato indica que há um acúmulo da incidência de pites e a corrente associada a toda a área se torna crescente e, portanto, não-estacionária. Quando se reduz a probabilidade de ocorrência de pites estáveis a quantidade de transientes individuais se reduz, pois ocorre a repassivação e a corrente anódica tende a ser mais estacionária, isto é, composta de muitos transientes associados a pites metaestáveis.

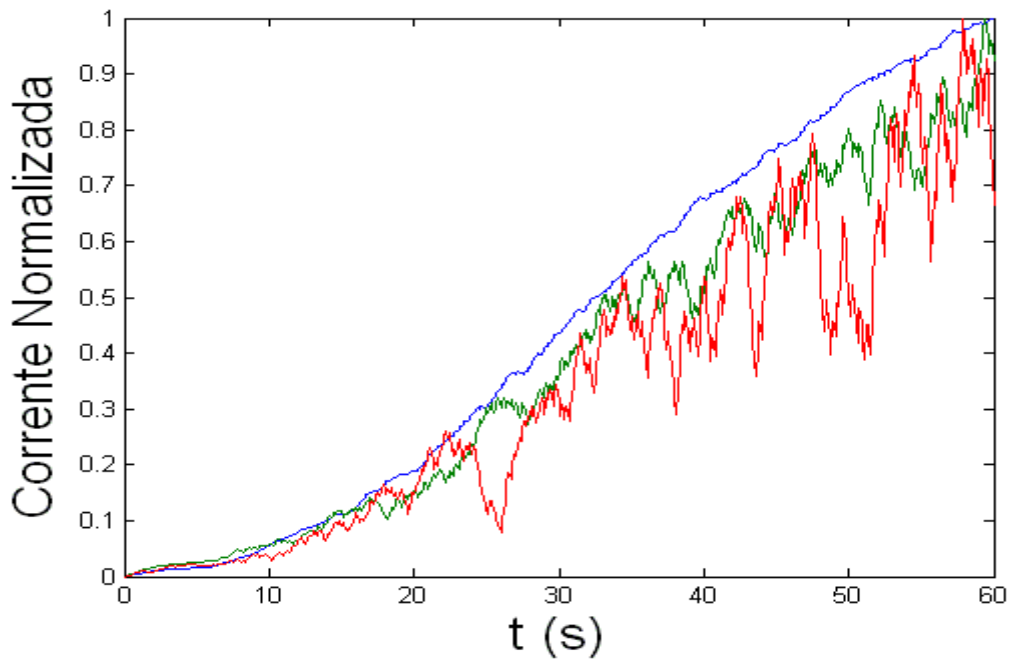


Figura 5.14 – Transiente de corrente normalizado para três valores distintos de  $\beta$ . Azul 0, Verde 0,3 e Vermelho 1.

Na Fig. 5.14 pode-se ver que quanto menor o valor de  $\beta$  ( $\beta = 0$ , em azul), mais intensa é a elevação do valor médio da corrente. Isto se deve a dois fatores: primeiro, quanto mais tempo de exposição do metal ao meio maior a região afetada pela redistribuição de cloreto e, segundo, o efeito do valor escolhido de  $\beta$ , que possibilita manter no estado ativo uma maior quantidade de pites. Ambos os fatores tendem a elevar a corrente com o tempo. Porém, para  $\beta = 1$  só existem pites metaestáveis e conseqüentemente a intensidade das oscilações é maior, porém o valor médio, que se relaciona com a estacionaridade do sinal é o menos intenso. Em ruído eletroquímico o valor médio não traz informação sobre os processos estocásticos da corrosão localizada, porém dificulta a análise dos dados.

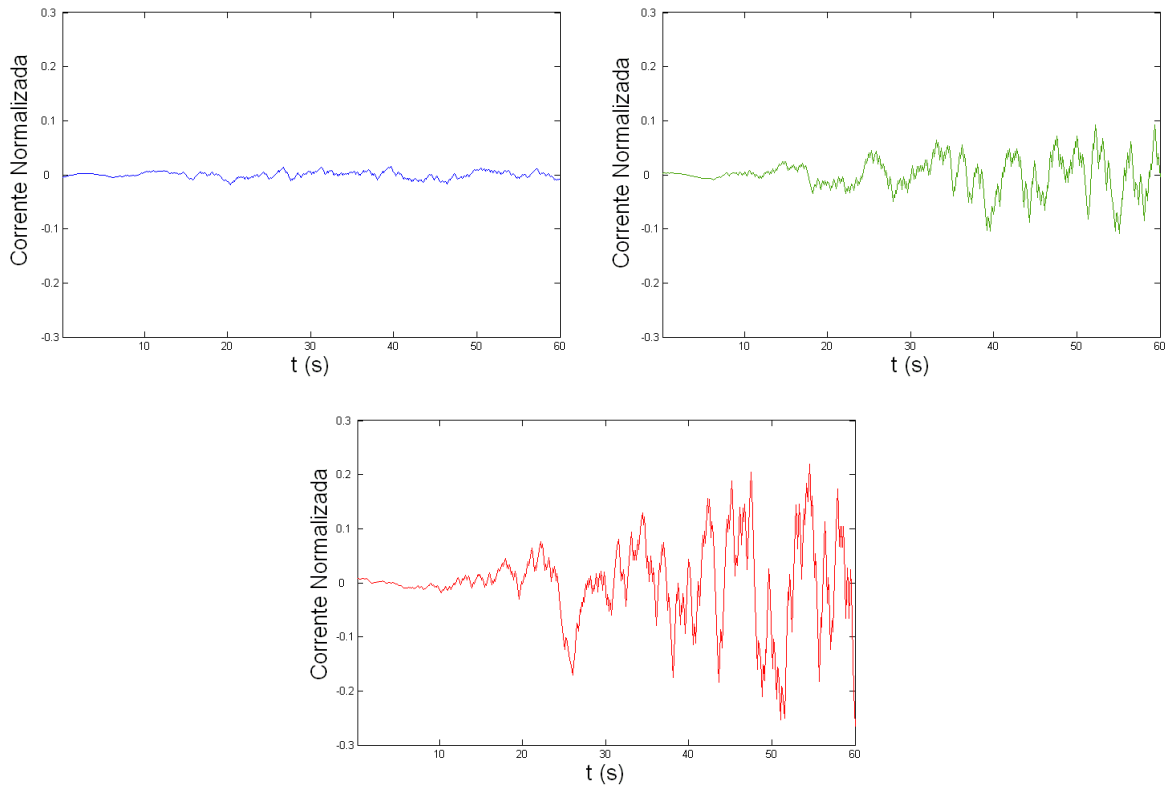


Figura 5.15 – Registro temporal do transiente de corrente após eliminação da não-estacionaridade, com uso de um filtro polinomial de 5º grau. Azul  $\beta = 0$ , Verde 0,3 e Vermelho 1.

Os registros temporais variam entre si, pois os eventos são aleatórios, porém se representados na forma de densidade espectral de potência eles serão idênticos. Para se obter a densidade espectral de potência, o sinal deve ser estacionário pelo menos no sentido amplo, isto é, a média deve ser constante, e a função de autocorrelação deve independe do tempo de exposição. A observação da Fig. 5.15 com  $\beta = 1$  mostra que há um aumento da taxa de nucleação ao longo do tempo de exposição, mesmo que a função de autocorrelação não tenha sido estimada. Esta característica confere adicionalmente uma não-estacionaridade e inviabiliza a obtenção da densidade espectral de potência. Para que os registros temporais

simulados tenham esta característica é necessário ajustar os parâmetros para gerarem registros temporais estacionários.

Para retirar do registro temporal o efeito dos pites estáveis, que por não perderem amplitude torna o sinal não-estacionário, foi subtraído do sinal original a curva que a ajusta segundo um polinômio de 5º grau. Obtendo assim a Fig. 5.15 que mostra o registro temporal do transiente de corrente após a eliminação da não-estacionaridade, com um filtro polinomial de 5º grau. Essas figuras reforçam o que já foi descrito anteriormente, que quanto maior o valor de  $\beta$ , maior será a amplitude das oscilações, e quanto menor o valor de  $\beta$ , menor será a amplitude das oscilações. Isto é visto de forma clara na Fig. 5.15, a primeira figura (em azul), mostra a intensidade das oscilações para  $\beta = 0$ , a segunda (em verde) mostra a intensidade das oscilações para  $\beta = 0,3$ , e a terceira (em vermelho) mostra a intensidade das oscilações para  $\beta = 1$ . Comparando as três figuras vemos que para  $\beta = 0$  a intensidade das oscilações é bem pequena e menor do que a intensidade das oscilações para  $\beta = 0,3$ , que por sua vez, é menor do que a intensidade das oscilações para  $\beta = 1$ . Ainda que a taxa de nucleação total seja a mesma para qualquer valor de  $\beta$ , a ocorrência crescente de pites estáveis apenas desloca o valor contínuo da corrente, cujo valor é suprimido ao se empregar a filtragem passa-alta, isto é, um filtro que permite apenas a passagem de frequências consideradas altas.

Após a análise dos dados expostos nesta seção, podemos chegar a conclusão de que o modelo que simula a nucleação de pites em aço inoxidável retornou valores coerentes com a realidade física, validando assim o modelo.

### 5.2.3. VALIDAÇÃO – REFINAMENTO DA MALHA TEMPORAL

Foram escolhidos três valores distintos de  $Nt$  para promover a validação da implementação computacional, mantendo  $t_f$  fixo no valor de referência dado pela Tabela 5.1. Utilizamos  $Nt = 300, 450$  e  $600$ . Estes valores foram selecionados com a finalidade de mostrar o comportamento da nucleação de pites estáveis e metaestáveis, da concentração de íons agressivos, do grau de dano do filme passivo, da probabilidade de geração de novos pites e da corrente numa discretização de tempo pequena, numa discretização de tempo média e na discretização de tempo máxima possível devido às limitações do computador utilizado. Este parâmetro fornece o tamanho do passo de tempo entre cada avaliação do pite.

Quando variamos o parâmetro  $Nt$ , segundo a Eq. (4.11a), estamos variando também o parâmetro  $\Delta t$ . A Tabela 5.3 mostra os valores para o parâmetro  $\Delta t$  de acordo com o parâmetro  $Nt$  utilizado.

Tabela 5.3 – Valores para o passo  $\Delta t$  de acordo com o parâmetro  $Nt$ .

$Nt$	$\Delta t$
300	0,2 s
450	0,13 s
600	0,1 s

Quando diminuimos o valor do parâmetro  $Nt$ , estamos diminuindo o número de gerações de pites, logo, o comportamento esperado é que o número de pites gerados com este parâmetro seja menor do que o número de pites gerados com um parâmetro  $Nt$  maior. Isso pode ser observado, ainda que de forma sutil na Fig. 5.16.

A Fig. 5.16 mostra a localização dos pites estáveis (em vermelho), que ocorrem em regiões com maiores concentrações de cloreto e tendem a se localizar no centro da região onde surgiu um núcleo, e também a localização dos pites metaestáveis (em azul). A Fig. 5.16(a) mostra a chapa metálica com  $Nt = 300$  nos tempos 1, 30 e 60 s. A Fig. 5.16(b) mostra a chapa metálica com  $Nt = 450$  nos tempos 1, 30 e 60 s, e a Fig. 5.16(c) mostra a chapa metálica com  $Nt = 600$  também nos tempos 1, 30 e 60 s. Pôde ser observado que na Fig. 5.16(b), no tempo  $t = 1$ s, não existem pites nucleados, isso acontece porque, randomicamente, foi escolhido não ser gerado pites no instante de tempo  $t = 1$ s, enquanto nas Figs. 5.16(a) e 5.16(c), foi escolhido ser gerado neste instante.

Podemos observar que as Figs. 5.16(a), 5.16(b) e 5.16(c) possuem aparências semelhantes, porém, o esperado era que o número de pites nucleados na Fig. 5.16(a) fosse menor que o número de pites nucleados na Fig. 5.16(b), e o número de pites gerado na Fig. 5.16(b) fosse menor que o número de pites gerado na Fig. 5.16(c). Isso pode ser observado de forma sutil se compararmos a Fig. 5.16 no tempo 60s. Na Fig. 5.16(a), no tempo 60s, foram gerados 3015 pites, na Fig. 5.16(b), no instante 60s, foram gerados 3101 pites e na Fig. 5.16(c), no instante 60s, foram gerados 3493 pites. Essa diferença pequena do número de pites entre as gerações com  $Nt$  diferentes se deve ao fato de que muitos pites são gerados sobre os pites já existentes, uma vez que nestas regiões a probabilidade de geração é muito maior do que em outras regiões.

A Fig. 5.17 mostra como a concentração de íons  $\text{Cl}^-$  se distribui na superfície metálica, para  $Nt = 300$ , 450 e 600 passos, respectivamente, para os instantes de tempo 1, 30 e 60 s. Observa-se que à medida que o tempo passa maior se torna a concentração de íons, e conseqüentemente maior a degradação geral da superfície.

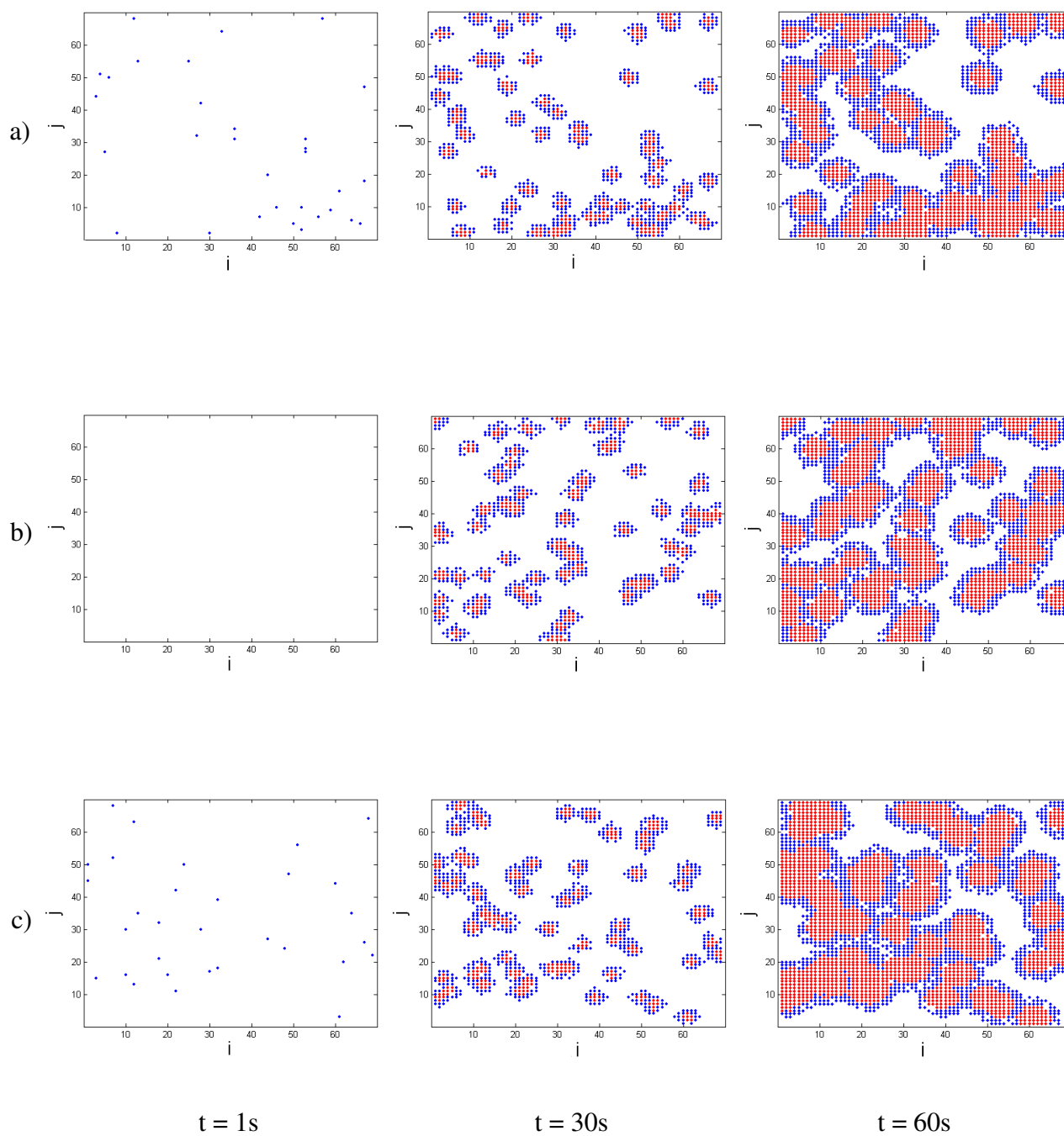


Figura 5.16 – Localização dos pites estáveis (em vermelho) e metaestáveis (em azul) para  $Nt$  :  
 a) 300, b) 450 e c) 600 , nos tempos 1, 30 e 60s.



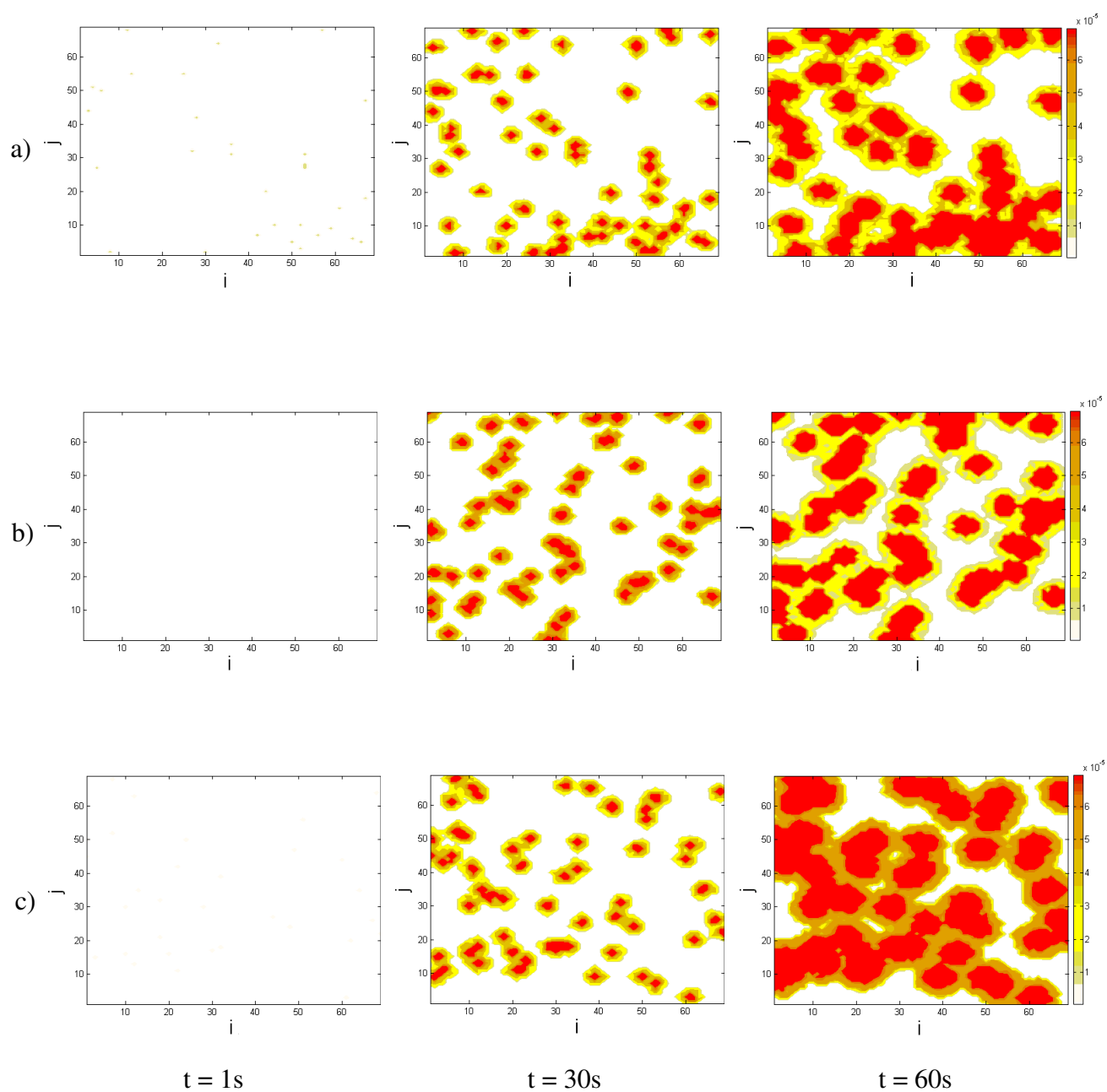


Figura 5.17 – Concentração de espécie agressiva  $c$  ( $mol/cm^3$ ) para: a)  $Nt = 300$ , b) 450 e c) 600, nos tempos 1, 30 e 60s.

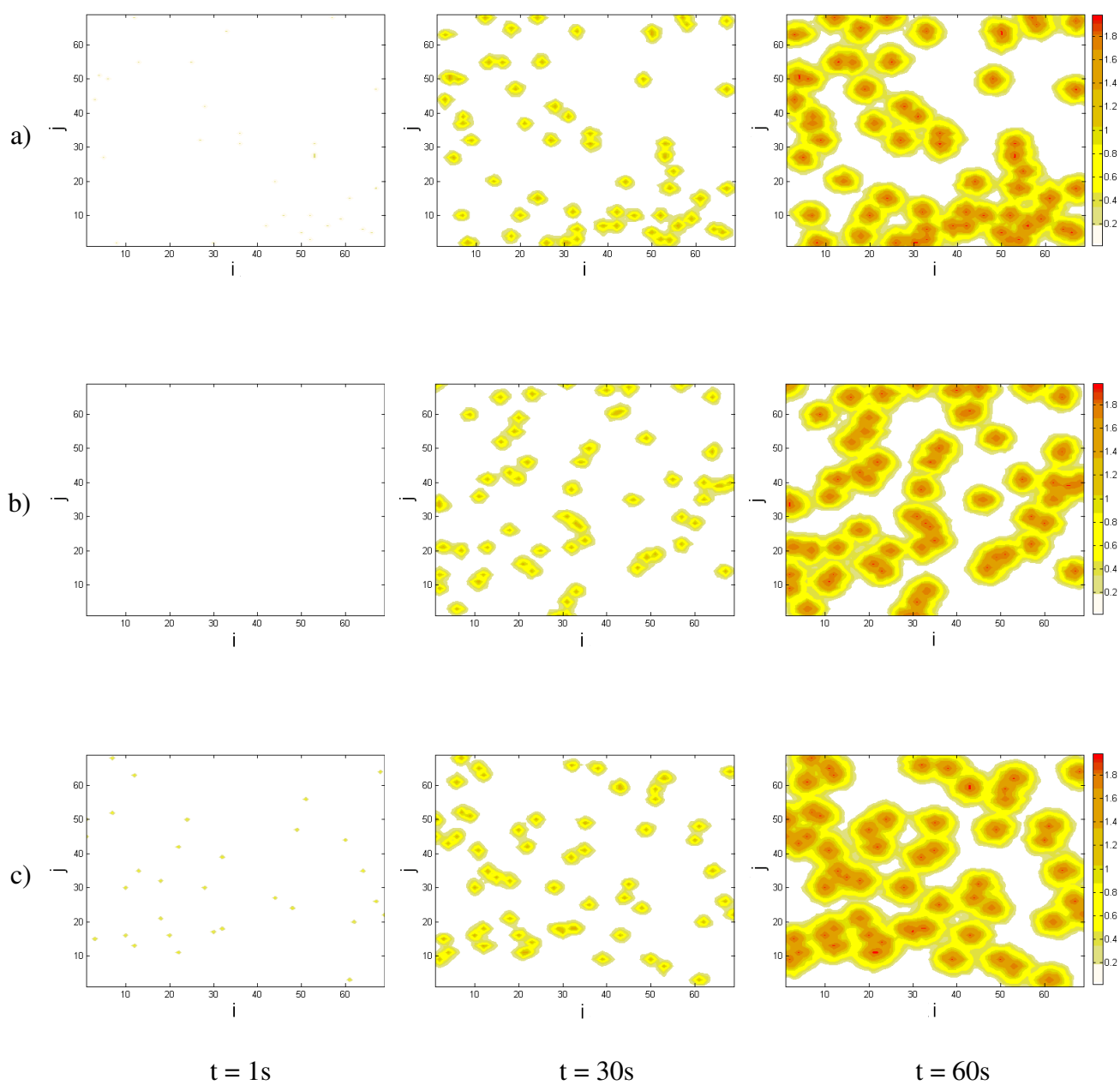


Figura 5.18 – Estado do filme  $s$  para: a)  $Nt = 300$ , b) 450 e c) 600 , nos tempos 1, 30 e 60s.

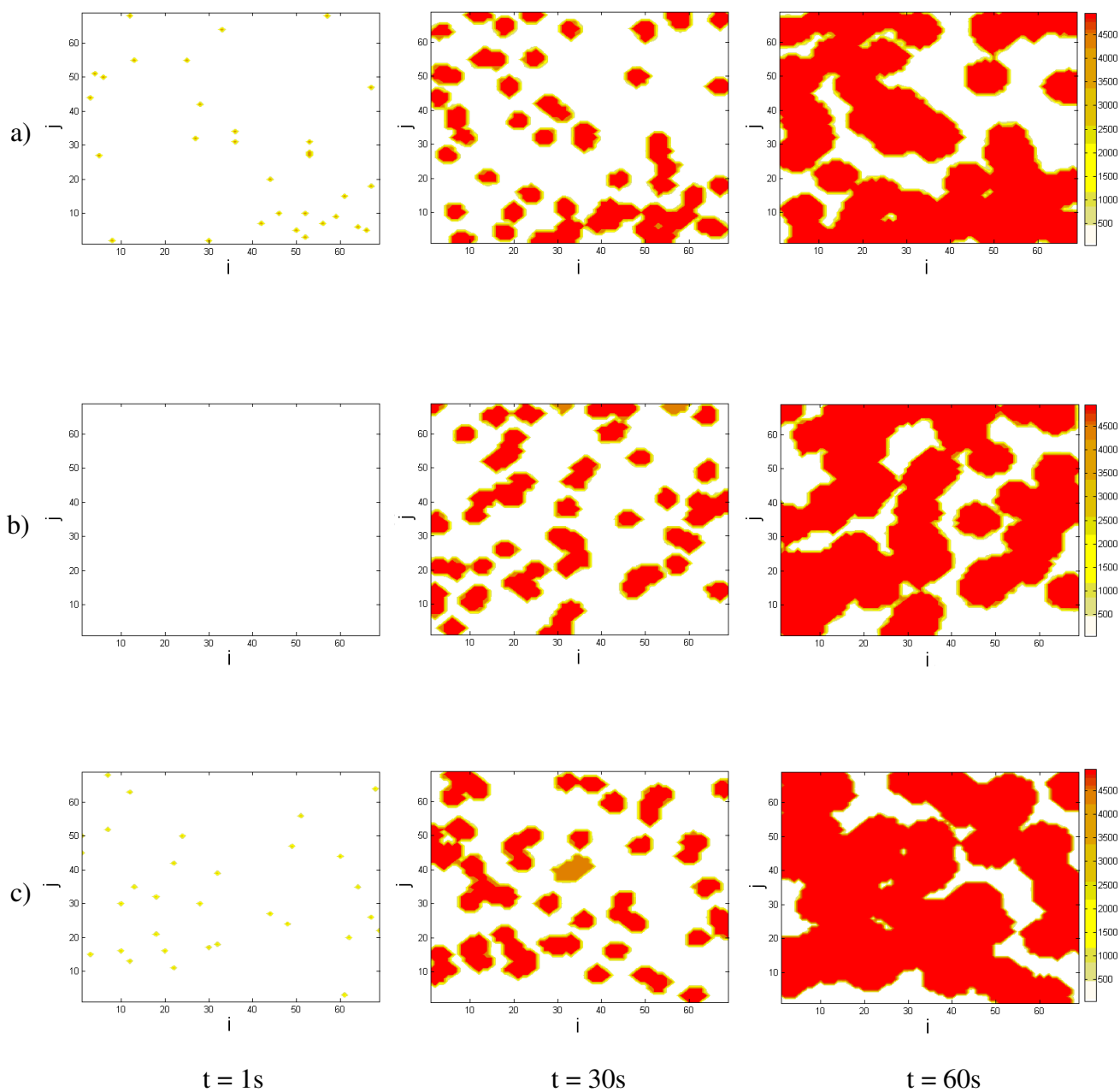


Figura 5.19 – Incidência de pite  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ) para: a)  $Nt = 300$ , b) 450 e c) 600, nos tempos 1, 30 e 60s.

Todas as figuras possuem um comportamento semelhante, pois estão fortemente relacionados, porém podemos notar que a área coberta pela distribuição da Fig. 5.17(a), no tempo 60s, é menor do que a área coberta na Fig. 5.17(c), no tempo 60s. Este fato se deve ao número de pites que é menor na primeira figura, fazendo com que a concentração de íons agressivos cubra uma área menor na região que houver menos pites e uma área maior na região que houver mais pites.

As Figs 5.18(a), 5.18(b) e 5.18(c) que apresentam o grau de dano do filme passivo,  $s$ , para respectivamente,  $Nt = 300, 450$  e  $600$ , todas para os instantes de 1, 30 e 60 s possuem um comportamento quase igual.

A Fig. 5.19(a-c) representa a incidência de pite,  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), para respectivamente,  $Nt = 300, 450$  e  $600$ , todas para os instantes 1, 30 e 60 s. Como já apresentado para as Figs. 5.17 e 5.18, todos os resultados têm um comportamento parecido e já esperado. Assim o fato da área coberta na Fig. 5.19(c), no tempo de 60s ser maior que a área coberta na Fig. 5.19(a), no tempo correspondente a 60 s é um resultado esperado devido ao formalismo matemático utilizado na simulação. Vale ressaltar que, como não houve nucleação de pites no tempo de 1s da Fig. 5.16(b), não deverá haver valor mensurável para concentração de íons, para o estado da superfície e para a incidência de pites nas Figs. 5.17(b), 5.18(b) e 5.19(b), para o mesmo instante.

Para que possamos promover uma validação é muito importante observarmos o comportamento da corrente. A Fig. 5.20 mostra o comportamento da corrente para os três casos de  $Nt$ , pois ela é muito utilizada em experimento de ensaios de pite quando se emprega amperimetria de resistência nula [HUET *et al.*, 1999]. Uma característica importante deste estudo seria recuperar dos registros temporais a identificação dos transientes elementares com decaimento exponencial, tal como é descrito na literatura [ORGAN *et al.*, 2005, PUCKT *et al.*, 2004]. Na Fig. 5.20 é mostrado um registro temporal da corrente para diversos valores de  $Nt$ .

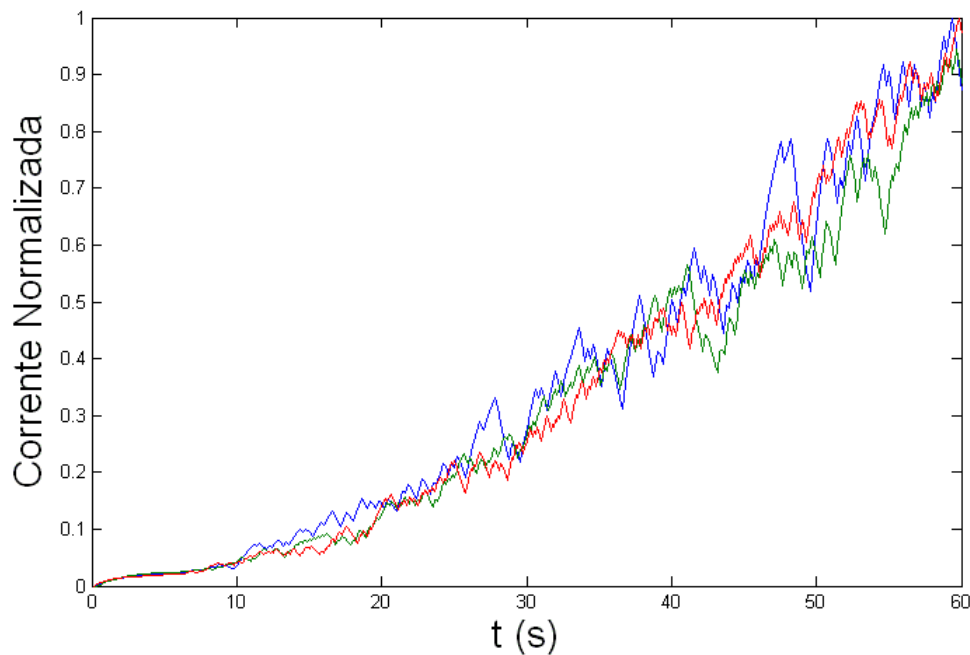


Figura 5.20 – Transiente de corrente normalizado para três valores distintos de  $N_t$ . Azul 300, Verde 450 e Vermelho 600.

Mais uma vez podemos mostrar a validade do programa que simula a nucleação de pites pela observação do comportamento da corrente. Na Fig. 5.20 é feita uma comparação da variação do transiente de corrente normalizado para os três valores de  $N_t$ : em azul encontra-se o transiente de corrente normalizado para  $N_t = 300$ , em verde para 450, e em vermelho, para 600.

Pode ser observado na Fig. 5.20 que desde o início dos gráficos até o fim deles, eles se misturam mantendo um comportamento similar, entretanto a frequência máxima que compõe estes sinais são maiores à medida que  $N_t$  aumente, segundo a equação de Nyquist, ou seja,

$$f_{\max} = \frac{1}{2 \times \Delta t} = \frac{N_t}{2 \times T_{\max}}$$

A Fig. 5.21 apresenta o registro temporal do transiente de corrente após eliminação da não-estacionaridade, com uso de um filtro polinomial de 5º grau para os três casos:  $N_t = 300$ , em azul, 450 em verde e 600 em vermelho.

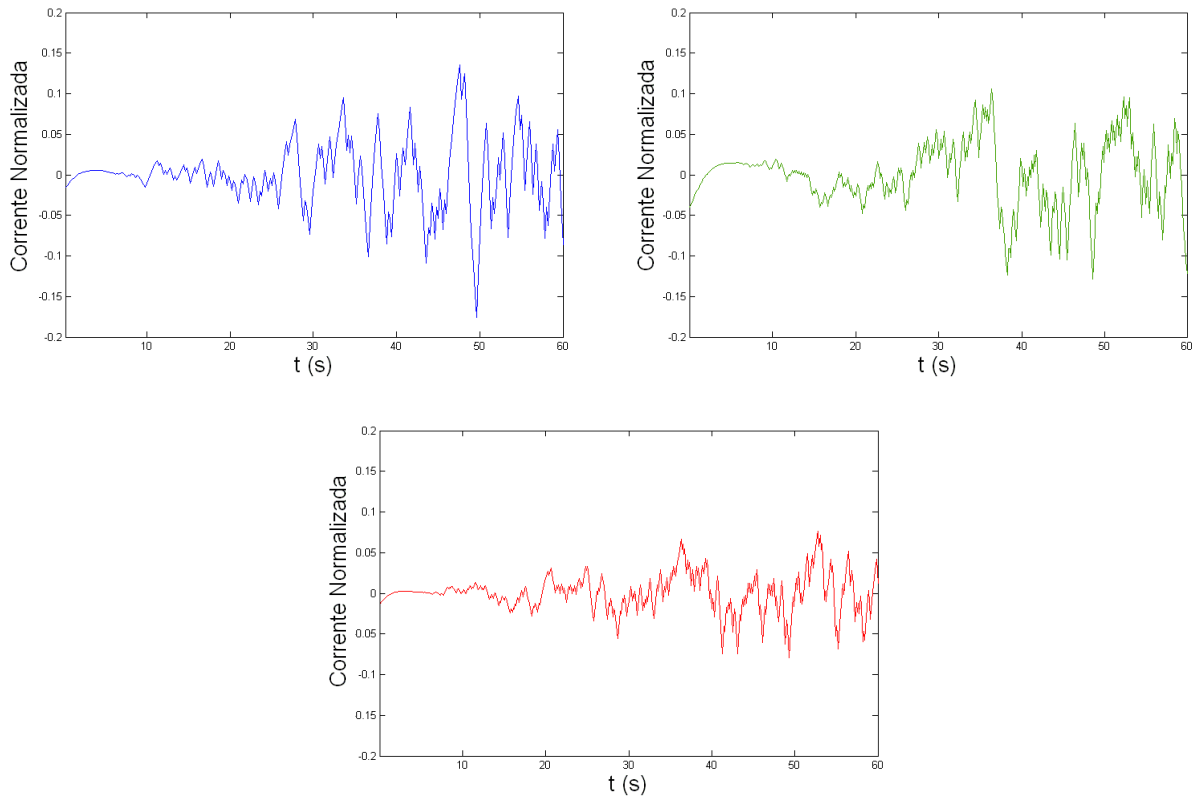


Figura 5.21 – Registro temporal do transiente de corrente após eliminação da não-estacionaridade, com uso de um filtro polinomial de 5<sup>o</sup> grau. Azul  $Nt = 300$ , Verde  $Nt = 450$  e Vermelho  $Nt = 600$ .

Podemos notar na Fig. 5.21 que os picos de corrente para a condição de  $Nt = 300$  são maiores do que os picos de corrente com  $Nt = 400$  que por sua vez são maiores que os picos de corrente com  $Nt = 600$ . Isto se deve ao fato de que a proporção de pites estáveis não se manteve nos três casos devido unicamente à aleatoriedade, e não ao efeito do  $Nt$  escolhido para a simulação. No primeiro caso, com  $Nt = 300$ , tem-se 53% de pites estáveis, no segundo, com  $Nt = 450$ , 55% de pites estáveis e no terceiro caso, com  $Nt = 600$ , 59% de pites estáveis. Como já validado na seção anterior, sabemos que, quanto maior o número de pites estáveis, menor será a intensidade das oscilações, e analogamente, quanto menor o

número de pites estáveis, maior será a intensidade das oscilações. Validando assim o programa que simula a nucleação de pites em aço inoxidável para o refinamento da malha temporal.

### 5.3. ANÁLISE PARAMÉTRICA

Com o objetivo de avaliar o comportamento de alguns parâmetros e de analisá-los de modo a compará-los com a realidade física esperada para o problema, faremos uma análise de alguns deles. Esta análise será simples ou conjugada com dois parâmetros.

Os parâmetros físicos analisados serão:  $A$ ,  $D$ ,  $\tau_0$ ,  $\kappa$ ,  $\nu$ ,  $\omega$ ,  $\alpha_c$ ,  $\alpha_s$  e  $\eta$ , que são respectivamente a intensidade do termo-fonte, o coeficiente de difusão, a constante de tempo de repassivação, a taxa de repassivação do filme passivo, a taxa de ruptura do filme passivo, a intensidade da incidência de pites, a influência da concentração de íons agressivos, a influência do nível de dano do filme passivo e a intensidade da influência de  $MnS$ .

Para analisar cada um destes parâmetros foram utilizados dois valores, um menor que o valor de referência e um maior para que uma comparação do comportamento pudesse ser feita. Para cada um destes valores foram traçados os resultados simulados referentes à concentração de íons agressivos, ao grau de dano do filme passivo, à ocorrência de novos pites e à localização espacial dos pites estáveis e metaestáveis. Foi escolhido um único instante para que os resultados fossem apresentados. Neste caso o instante escolhido foi 60s.

### 5.3.1. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TERMO-FONTE – $A$

Como já foi apresentado no capítulo 3, o parâmetro  $A$  foi adicionado ao modelo de PUNCKT *et al.* [2004] para que se pudesse haver um controle da influência do termo-fonte. A Fig. 5.22 mostra o comportamento de  $c$ ,  $s$ ,  $w$  para  $A = 5,0 \times 10^4$ , Fig. 5.22(a), e para  $A = 2,5 \times 10^5$ , Fig. 5.22(b).

Após vários testes, foi escolhido  $A = 5,0 \times 10^4$  para o valor mínimo do parâmetro  $A$  porque valores abaixo deste resultaram numa quantidade muito pequena de pites nucleados. Para valores acima do valor máximo escolhido,  $A = 2,5 \times 10^5$ , resultaram na região completamente coberta por pites nucleados, ou seja, tendência à corrosão uniforme e não localizada.

Comparando as Figs. 5.22(a) e 5.22(b), podemos chegar à conclusão que, quanto maior o valor de  $A$ , maior será a influência do termo-fonte, e maior será o número de pites nucleados, pois há maior concentração de íons agressivos.

É possível notar também que a concentração de íons  $\text{Cl}^-$  é muito maior e conseqüentemente mais agressiva na Fig. 5.22(b), onde o parâmetro  $A$  possui o valor máximo. Resultado análogo ocorre para o dano do filme passivo Fig. 5.22(b).

### 5.3.2. ANÁLISE DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO – $D$

O parâmetro  $D$  representa o coeficiente de difusão lateral de íons sobre o filme passivo. A Fig. 5.23 mostra o comportamento de  $c$ ,  $s$ ,  $w$  e o comportamento dos pites para  $D = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , Fig. 5.23(a), e para  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , Fig. 5.23(b).



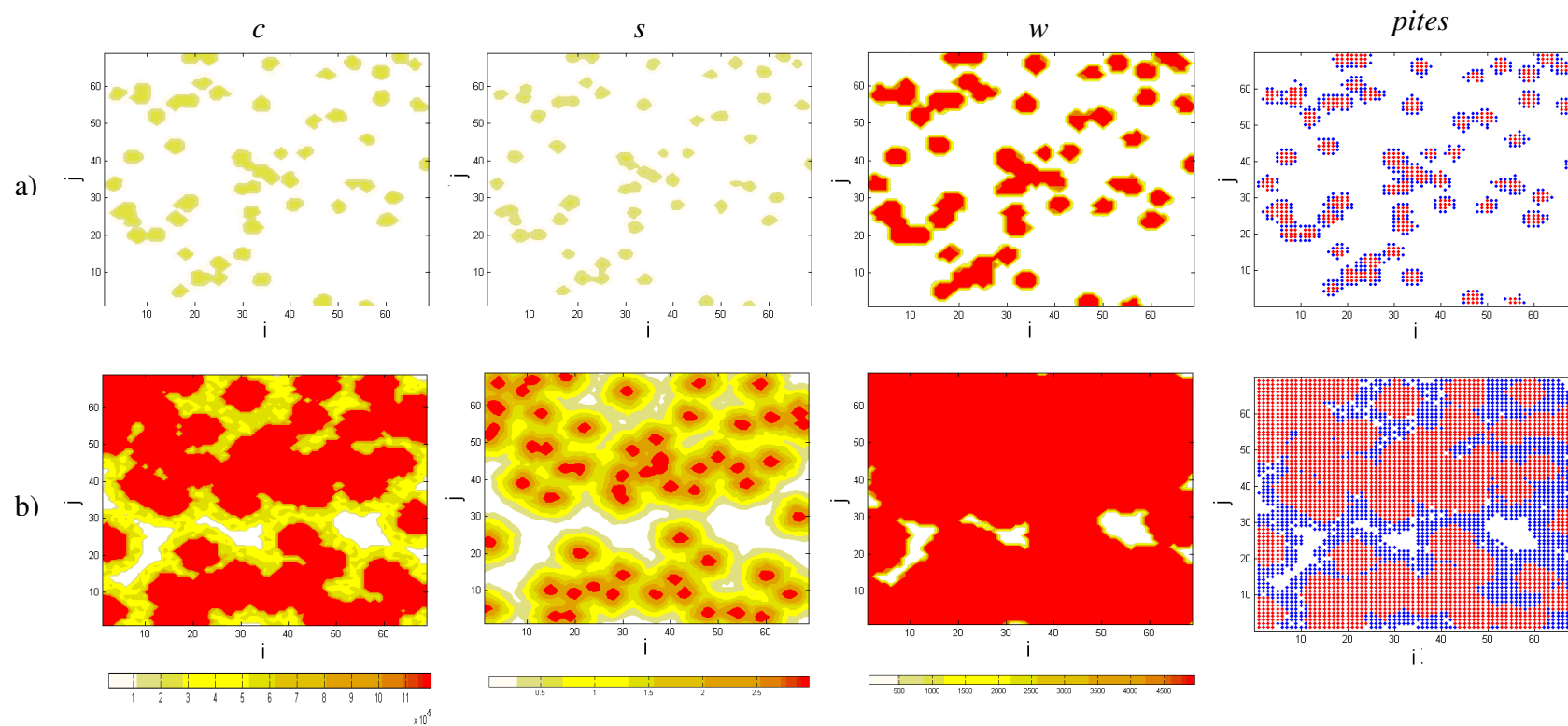


Figura 5.22 – Distribuição de  $c$  ( $mol/cm^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60$  s . a)  $A = 5,0 \times 10^4$  e b)  $A = 2,5 \times 10^5$ .

Foi escolhido como valor mínimo  $D = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  porque um valor inferior ocasionou um número insignificante de pites, e como valor máximo foi escolhido  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  porque um valor superior a este ocasionou um número excessivo de pites.

Este coeficiente de difusão representa a difusão lateral em meios aquosos. Admite-se que a difusão nos líquidos também obedeça à equação de Arrhenius em relação à dependência com a temperatura, isto é,

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5.1)$$

onde, segundo NOGUEIRA,  $D_0$  é exponencialmente associado à entropia do processo de difusão quando a difusão ocorre por movimentação de vacância,  $Q$  representa a energia de ativação de difusão e  $R$  a constante universal dos gases. Porém existe uma dificuldade experimental na sua determinação, pois as correntes de convecção natural se sobrepõem à própria difusão.

No presente formalismo esta componente tem grande importância na formação de aglomerados de pites, pois há uma redistribuição de cloreto por difusão que eleva a probabilidade de surgimento de pites em regiões vizinhas.

Podemos observar, comparando as Figs. 5.23(a) e 5.23(b), que o resultado apresentado condiz com o comportamento físico do fenômeno, ou seja, quanto menor o coeficiente de difusão de forma mais concentrada ficam os íons cloreto, se tornando assim muito agressivos e produzindo um dano intenso no filme passivo, como pode ser observado na Fig. 5.23(a), em relação à concentração e ao estado da superfície. Por outro lado, quanto maior o coeficiente de difusão mais espalhados ficam os íons cloreto, se tornando assim menos agressivos e produzindo um dano no filme passivo menos intenso, porém atingindo

uma área maior. Em resumo, o aumento do coeficiente de difusão homogeneiza a concentração de cloreto e reduz a concentração localizada.

### 5.3.3. ANÁLISE DA CONSTANTE DE TEMPO DE REPASSIVAÇÃO DE UM PITE

–  $\tau_0$

O parâmetro  $\tau_0$  representa a constante de tempo de repassivação de um pite. A Fig. 5.24 mostra o comportamento de  $c$ ,  $s$ ,  $W$  e o comportamento dos pites para  $\tau_0 = 0,5 s$ , Fig. 5.24(a), e para  $\tau_0 = 1,5 s$ , Fig. 5.24(b).

Os valores máximo e mínimo de  $\tau_0$  foram escolhidos com base no valor de  $\tau_0$  dado por PUNCKT *et al.* [2004] cujo valor de referência considerado foi  $\tau_0 = 1 s$ . O valor mínimo utilizado,  $\tau_0 = 0,5 s$ , representa o valor dado por PUNCKT *et al.* [2004] menos 50%, e o valor máximo utilizado,  $\tau_0 = 1,5 s$ , representa o valor dado por PUNCKT *et al.* [2004] mais 50%.

A determinação do tempo de repassivação é um parâmetro que apenas pode ser obtido por técnicas eletroquímicas não-determinísticas como em ruído eletroquímico. Este tempo mostra a capacidade de recuperação do filme. Ele é importante também para determinar a massa metálica que se dissolve para formar a cavidade do pite ou de trincas e corrosão sob tensão. Neste caso, STAEBLE [1971] propôs que superfícies metálicas com tempo de repassivação muito grande tenderiam a apresentar corrosão uniforme e por outro lado com tempo muito curto estabeleceriam integralmente a capacidade protetora do filme.

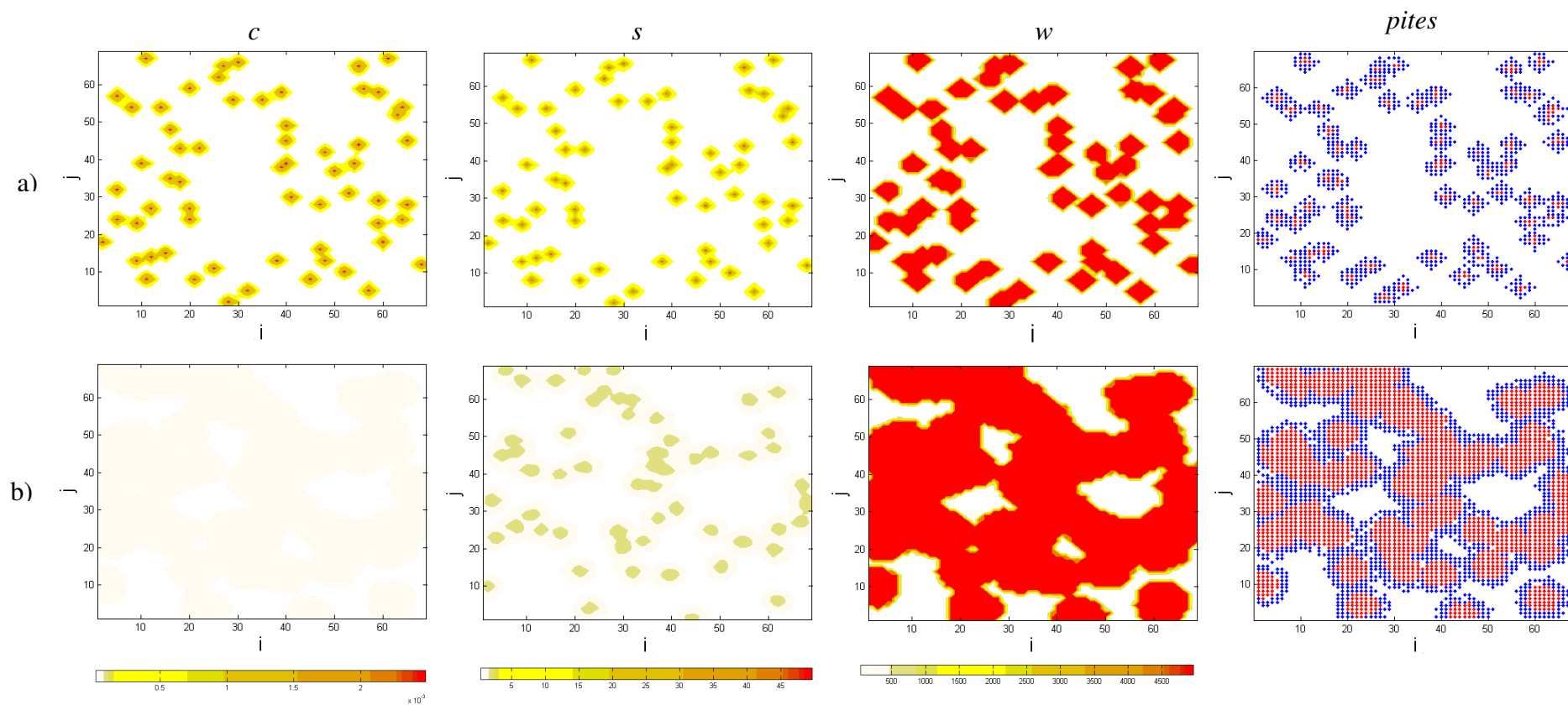


Figura 5.23 – Distribuição de  $c$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60 \text{ s}$ . a)  $D = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e b)  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Apenas uma taxa intermediária dissolveria uma massa metálica cujo volume permitiria a trinca se propagar de modo instável. No caso de pites pode-se estender esta interpretação para criação de um volume que estabelecesse as condições típicas de célula oclusa e seus fenômenos típicos: aumento da concentração de cloreto, abaixamento do pH e redução do potencial eletroquímico. Daí a importância do estudo dos valores do tempo de repassivação.

Nossa intuição sobre o problema físico nos leva a acreditar que quanto maior for o tempo de vida de um pite, ou seja, quanto maior for o valor de  $\tau_0$ , maior será o número de pites nucleados no final de, por exemplo, 60s, se comparado com uma outra geração de pites com um  $\tau_0$  menor no final do mesmo tempo de exposição. Isto porque o termo-fonte ficará ativo por mais tempo.

Porém, se observarmos as Figs. 5.24(a) e 5.24(b) notamos um comportamento contrário a este pensamento. Notamos que a Fig. 5.24(a), onde o  $\tau_0$  utilizado é o menor valor estudado,  $\tau_0 = 0,5 s$ , possui muito mais pites do que a Fig. 5.24(b), onde o  $\tau_0$  utilizado é maior,  $\tau_0 = 1,5 s$ .

Nesta dissertação, o parâmetro  $\tau_0$  é utilizado em apenas uma ocasião: no cálculo do termo-fonte, mais especificamente no cálculo da Eq. (3.4).

$$g(t-t_i) = \begin{cases} \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{t-t_i}{\tau_0}\right), & t > t_i \\ 0, & t < t_i \end{cases} \quad (3.4)$$

Com o objetivo de esclarecer o porquê deste resultado controverso, foram feitos dois estudos para uma análise das duas parcelas da equação para  $\tau_0 = 0,5 s$  e para  $\tau_0 = 1,5 s$ .

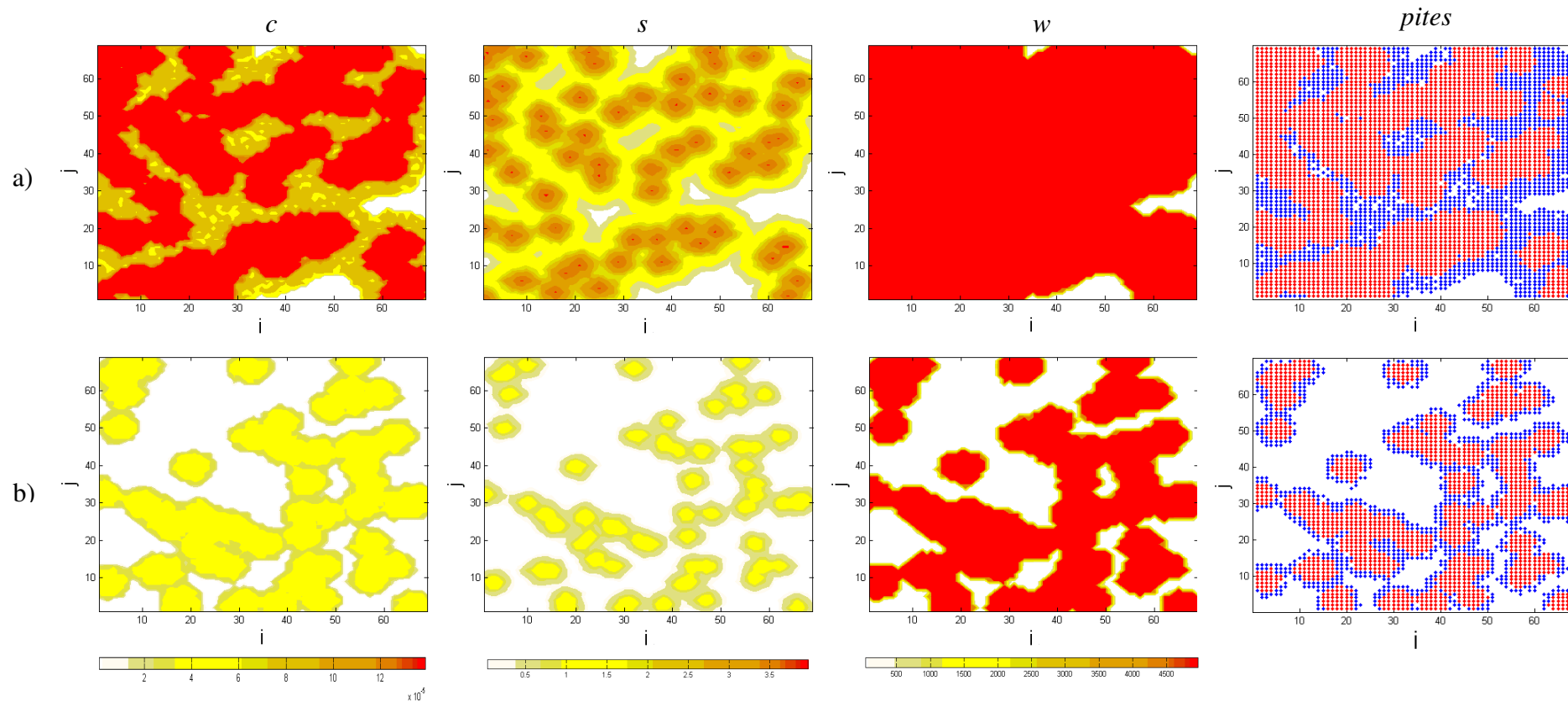


Figura 5.24 – Distribuição espacial da concentração  $c$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60 \text{ s}$ . a)  $\tau_0 = 0,5 \text{ s}$  e b)  $\tau_0 = 1,5 \text{ s}$ .

Em ambas as Figs. 5.25 e 5.26, a linha azul representa  $\tau_0 = 0,5 \text{ s}$  e a linha vermelha,  $\tau_0 = 1,5 \text{ s}$ .

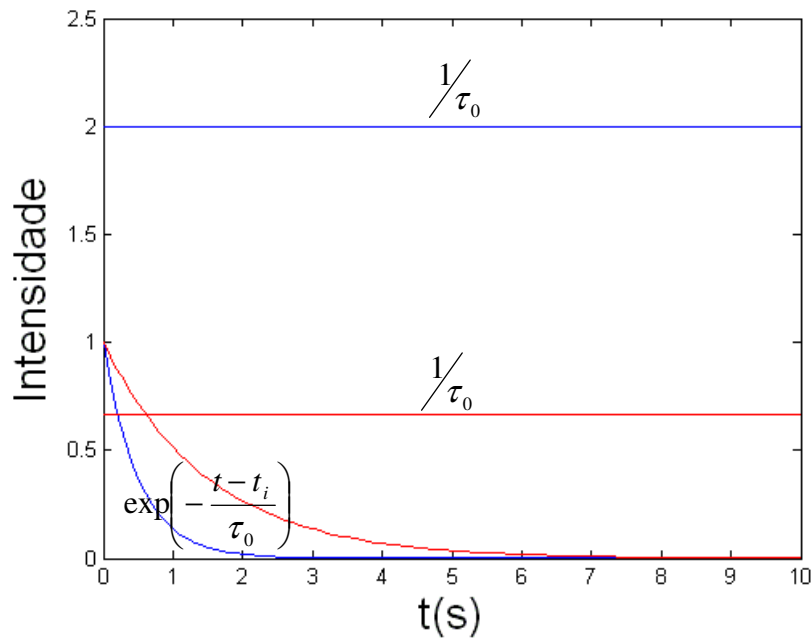


Figura 5.25 – Intensidade das parcelas da Eq. (3.4).  $\tau_0 = 0,5 \text{ s}$  em azul,  $\tau_0 = 1,5 \text{ s}$  em vermelho.

Da Fig. 5.25 pode ser observado que o primeiro termo da Eq. (3.4) para  $\tau_0 = 0,5 \text{ s}$  (reta azul) é maior do que o primeiro termo da Eq. (3.4) para  $\tau_0 = 1,5 \text{ s}$  (reta vermelha). Isso faz com que o produto  $\frac{1}{\tau_0} \times \exp\left(-\frac{t-t_i}{\tau_0}\right)$ , onde  $t > t_i$ , para  $\tau_0 = 0,5 \text{ s}$  seja maior do que para  $\tau_0 = 1,5 \text{ s}$ .

Isso justifica o fato de que quanto menor for o valor de  $\tau_0$ , maior será o valor da intensidade, logo, o valor do termo-fonte será maior, o que fará com que o número de pites aumente.

Analogamente, quanto maior for o valor de  $\tau_0$ , menor será o valor da intensidade, logo, o valor do termo-fonte será menor, o que fará com que o número de pites diminua.

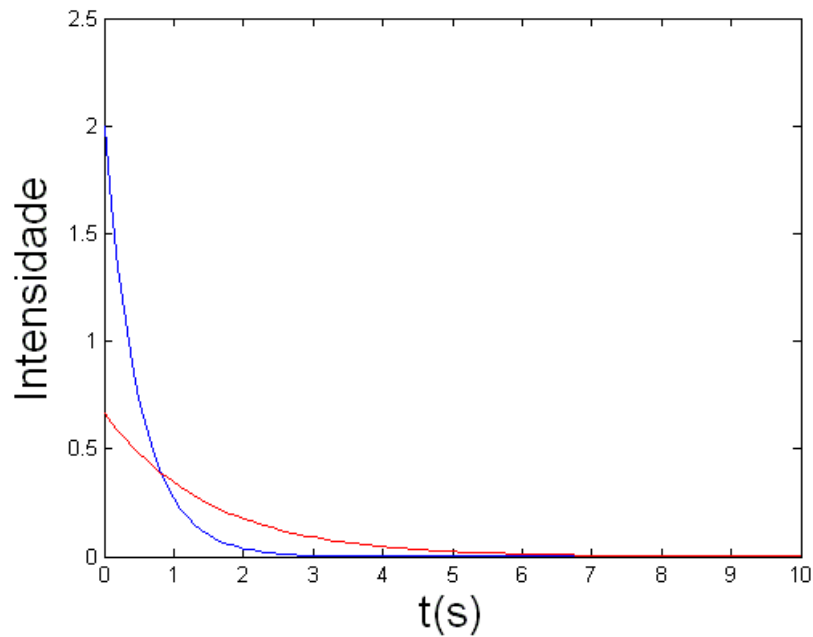


Figura 5.26 – Intensidade do termo-fonte, Eq. (3.4).  $\tau_0 = 0,5$  s em azul,  $\tau_0 = 1,5$  s em vermelho.

Embora esta dupla dependência do termo-fonte com o  $\tau_0$  tenha sido encontrada no modelo de PUNCKT *et al.* [2004], não encontramos nenhuma razão, física ou numérica, que justifique a proposição desta dependência. Talvez apenas para não criar mais uma constante dependente da complexa interação metal-eletrólito e de natureza estocástica.



### 5.3.4. ANÁLISE DA TAXA DE REPASSIVAÇÃO DO FILME PASSIVO – $\kappa$

O parâmetro  $\kappa$  representa a taxa de recuperação da camada passiva. A Fig. 5.27 mostra o comportamento de  $c$  ( $mol/cm^3$ ),  $s$ ,  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ) e o comportamento dos pites para  $\kappa = 0 s^{-1}$ , Fig. 5.27(a), e para  $\kappa = 1 s^{-1}$ , Fig. 5.27(b). A evolução temporal do estado do filme é dependente do estado atual que quanto melhor, mais facilmente se recupera, e também da concentração, que quanto mais elevada mais degrada o filme. Para o caso de  $\kappa = 0$ , admite-se que o filme não se recupera, ou seja, apenas sofre degradação.

Após vários testes, chegamos a esses valores para  $\kappa$  com o objetivo de obter um comportamento bem distinto para as gerações feitas com estes dois parâmetros. Observamos que a suscetibilidade a pites é muito pouco sensível às alterações deste parâmetro, por isso, partimos do valor  $\kappa = 0,033 s^{-1}$ , extraído de PUNCKT *et al.* [2004], para valores tão distintos e extremos. Uma outra observação relevante a ser feita é que, da Eq. (3.5), quando  $\kappa = 0 s^{-1}$ , a componente que promove a recuperação da camada passiva deixa de existir.

Comparando as Figs. 5.27(a) e 5.27(b) notamos o comportamento esperado de acordo com a física do problema, isto é, como na Fig. 5.27(a) a componente que promove a recuperação da camada passiva é nula, o grau de dano do filme passivo,  $s$ , é muito maior do que na Fig. 5.27(b), onde  $\kappa = 1 s^{-1}$ . E isso faz com que a concentração de íons cloreto,  $c$  ( $mol/cm^3$ ), seja muito maior, aumentando a quantidade de pites em toda malha.

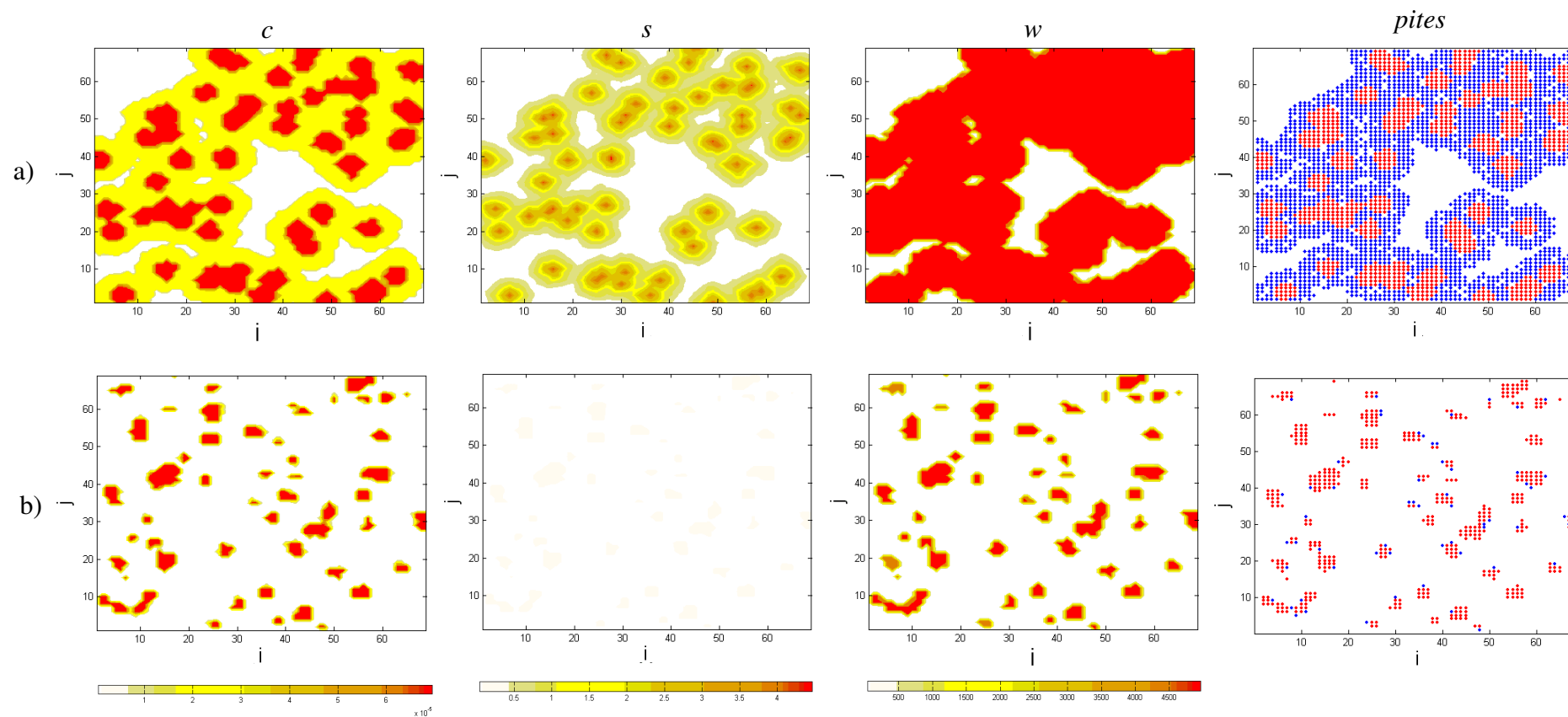


Figura 5.27 – Distribuição de  $c$  ( $mol/cm^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60s$ . a)  $\kappa = 0 s^{-1}$  e b)  $\kappa = 1 s^{-1}$ .

### 5.3.5. ANÁLISE DA TAXA DE RUPTURA DO FILME PASSIVO – $\nu$

Como descrito no capítulo 3, o parâmetro  $\nu$  representa a taxa de ruptura do filme passivo. A Fig. 5.28 mostra o comportamento de  $c$ ,  $s$ ,  $w$  e o comportamento dos pites para  $\nu = 0,7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , Fig. 5.28(a), e para  $\nu = 1,3 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , Fig. 5.28(b).

Estes valores foram escolhidos com base no valor contido na Tabela 5.1 para o parâmetro  $\nu$ . Foi subtraído 30% do valor de  $\nu$  extraído de PUNCKT *et al.* [2004] para a obtenção do menor valor, e somado 30% para a obtenção do maior valor.

Como já era de se esperar, podemos observar que na Fig. 5.28(b) o ataque ao filme passivo foi muito mais agressivo do que o ataque ao filme passivo da Fig. 5.28(a). Isso ocorre devido ao fato da taxa de ruptura do filme passivo da Fig. 5.28(b) ser maior do que o da Fig. 5.28(a). E por consequência do aumento do dano do filme passivo, há um aumento no número de pites nucleados, o que faz com que a concentração de íons agressivos aumente, aumentando também a probabilidade da geração de novos pites nesta região.

### 5.3.6. ANÁLISE DA INCIDÊNCIA DE PITES $\omega$

Após vários testes, foi observada a necessidade de controlar o valor de  $w'_{i,j}$  para podermos ter controle sobre a geração de pites. Para isso foi introduzido o parâmetro  $\omega$  no modelo de PUNCKT *et al.* [2004]. Este parâmetro só pode assumir valores entre 0 e 1, inclusive.

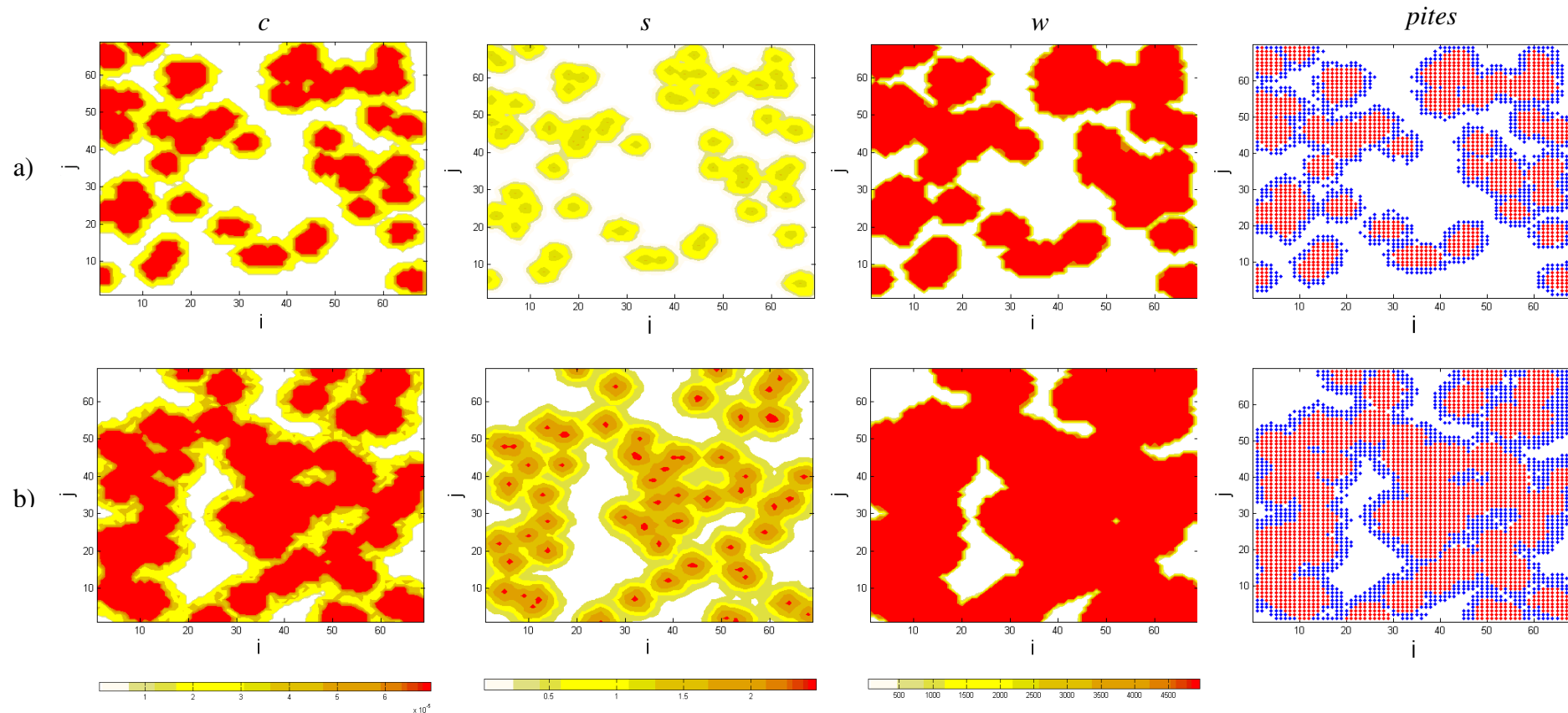


Figura 5.28 – Distribuição de  $c$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60 \text{ s}$ . a)  $\nu = 0,7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  e b)  $\nu = 1,3 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

O valor de  $w'_{i,j}$  define se será nucleado um pite na posição  $(i, j)$  da malha, se multiplicarmos o parâmetro  $\omega$  por este valor, temos como controlar estocasticamente se será nucleado um número maior ou menor de pites (Capítulo 3). Logo, o comportamento esperado é:

- quanto maior o valor de  $\omega$ , maior será o número de pites nucleados;
- quanto menor o valor de  $\omega$ , menor será o número de pites nucleados.

Este comportamento pode ser notado na Fig. 5.29 ao compararmos as Figs. 5.29(a) e 5.29(b), onde  $\omega = 0,7$ , para a primeira figura e  $\omega = 1$ , para a segunda.

Foi escolhido o valor  $\omega = 1$  com o objetivo de observar qual o seria comportamento da nucleação dos pites sem a influência deste parâmetro. O valor  $\omega = 0,7$  foi escolhido, após alguns testes, com o objetivo de mostrar de forma clara a influência deste parâmetro.

Na Fig. 5.29(a), podemos notar, na figura que mostra a distribuição dos pites sobre a superfície metálica, que existem várias falhas nas regiões nucleadas por pites, isso acontece porque alguns pites que foram nucleados num determinado tempo, não tiveram intensidade suficiente para se manterem ativos, fazendo com que morressem (repassivassem), deixando essas falhas entre outros pites nucleados, talvez pela influência deste que já morreu (repassivou).

Enquanto que na Fig. 5.29(b), as regiões onde existem pites nucleados estão completamente cheias, sem nenhuma falha, fazendo com que a concentração de íons cloreto neste caso seja maior do que a do caso da Fig. 5.29(a), e com isso, o grau de dano no filme passivo também seja maior.

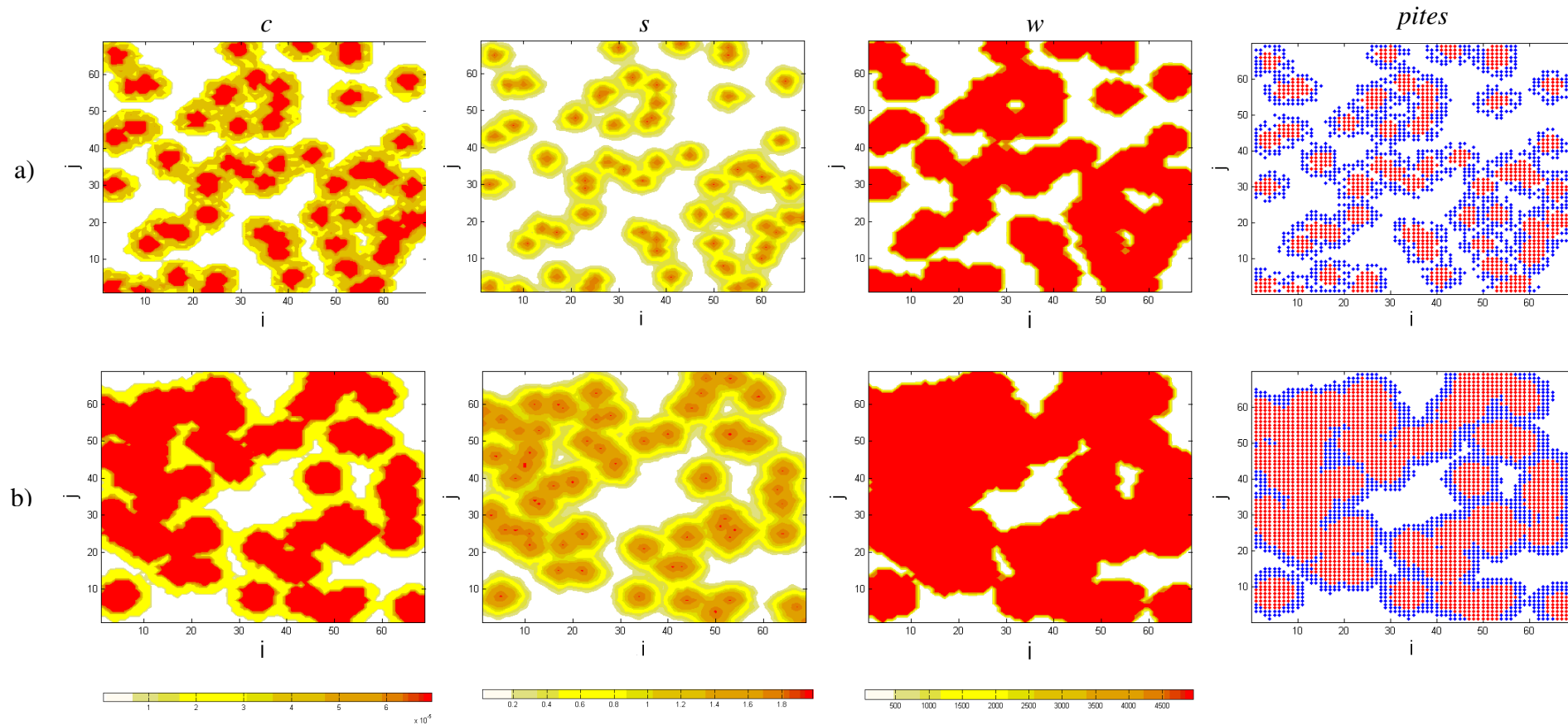


Figura 5.29– Distribuição de  $c$  ( $\text{mol/cm}^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60$  s. a)  $\omega = 0,7$  e b)  $\omega = 1$ .

### 5.3.7. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS AGRESSIVOS

–  $\alpha_c$

O parâmetro  $\alpha_c$  atua numa expressão criada sob argumentos claramente fenomenológicos, numa tentativa de estabelecer relações com os fatores que possam interferir na suscetibilidade dos pites. Assim sendo,  $\alpha_c$  merece uma atenção especial pois testa não apenas o parâmetro em si, mas a própria expressão proposta por PUNCKT *et al.* [2004].

Do capítulo 3, sabemos que  $\alpha_c$  determina qual será a influência dos íons cloreto na incidência dos pites e determina a probabilidade de nucleação de um pite na localização  $\vec{r}_i$ .

Foram escolhidos valores aproximadamente 50% abaixo e 50% acima do valor de  $\alpha_c$  encontrado na Tabela 5.1 para analisarmos o comportamento deste parâmetro. Para isso, escolhemos  $\alpha_c = 4,4 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $\alpha_c = 1,3 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

As Figs. 5.30(a) e 5.30(b) mostram o comportamento de  $c$ ,  $s$ ,  $w$  e a localização dos pites para  $\alpha_c = 1,3 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $\alpha_c = 4,4 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente.

Comparando as Figs. 5.30(a) e 5.30(b), podemos notar um comportamento já esperado, ou seja, onde o parâmetro  $\alpha_c$  é maior (Fig. 5.30(a)), a concentração de íons cloreto é maior, o grau de dano no filme passivo é maior, o número de pites nucleados é claramente maior e a região com maior probabilidade de nucleação de pites também é maior.

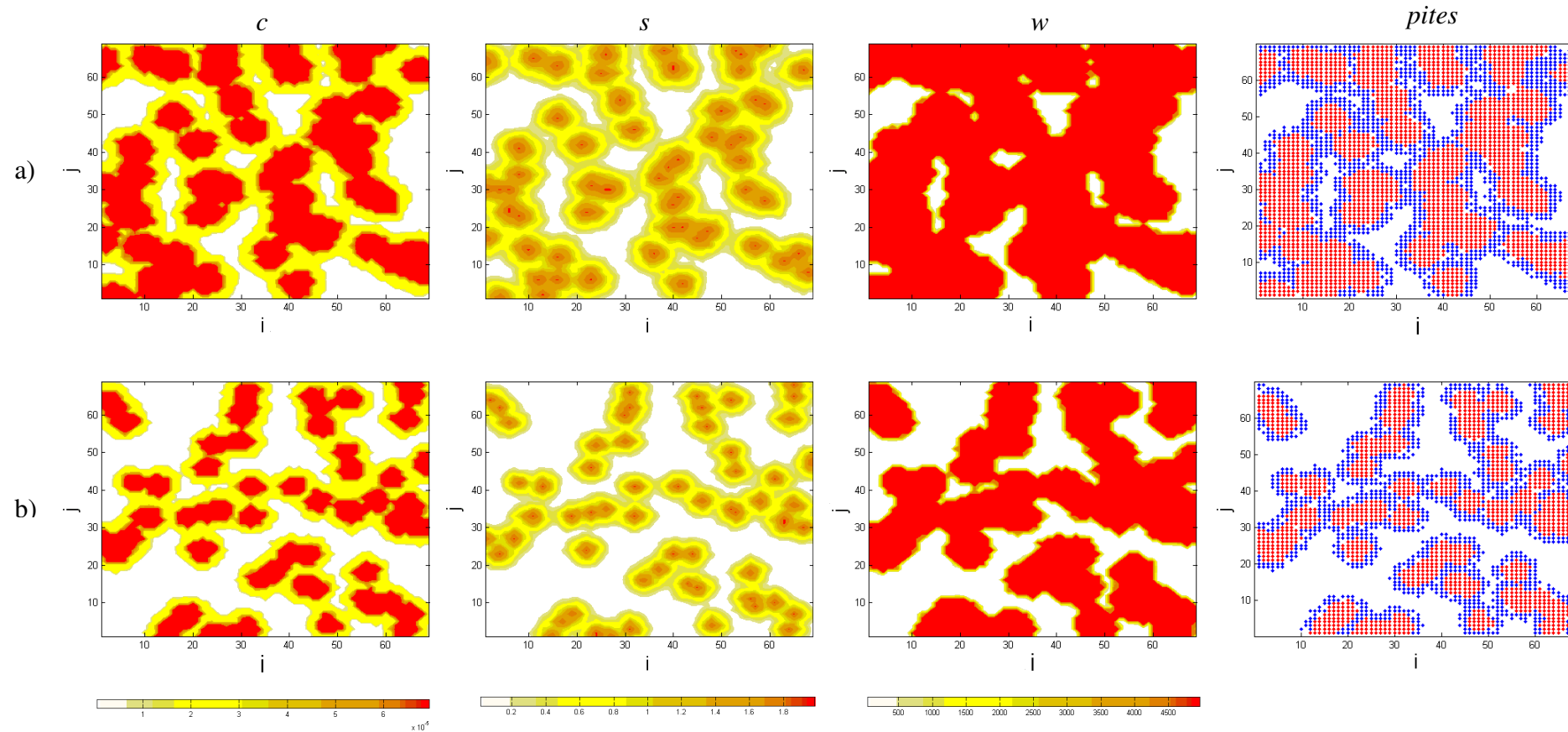


Figura 5.30 – Distribuição de  $c$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60 \text{ s}$ . a)  $\alpha_c = 1,3 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e b)  $\alpha_c = 4,4 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .



### 5.3.8. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO NÍVEL DE DANO DO FILME PASSIVO – $\alpha_s$

O parâmetro  $\alpha_s$  determina qual será a influência do nível de dano do filme passivo (capítulo 3). Assim como o parâmetro  $\alpha_c$ , este parâmetro também faz parte da Eq. (3.7), que determina a probabilidade de nucleação de um pite na localização  $\vec{r}_i$ .

Foram escolhidos valores aproximadamente 50% abaixo e 50% acima do valor de  $\alpha_s$  encontrado na Tabela 5.1 para analisarmos o comportamento deste parâmetro. Para isso, escolhemos  $\alpha_s = 3600$  e  $\alpha_c = 10810$ .

As Figs. 5.31(a) e 5.31(b) mostram o comportamento de  $c$ ,  $s$ ,  $w$  e o comportamento dos pites para  $\alpha_s = 3600$  e  $\alpha_c = 10810$ , respectivamente.

Mais uma vez nos deparamos com o resultado esperado, comparando as Figs. 5.31(a) e 5.31(b), podemos notar que, onde a influência do nível de dano do filme passivo é maior (Fig. 5.31(b)), a concentração de íons cloreto é maior, o grau de dano no filme passivo é maior, o número de pites nucleados é maior e a região que possui a maior probabilidade de nucleação de pites também é maior.

### 5.3.9. ANÁLISE DA INTENSIDADE DA INFLUÊNCIA DO $MnS$ – $\eta$

A corrosão localizada guarda dependências de natureza determinística e também estocásticas. Para o aço inoxidável, por exemplo, a presença de inclusões de sulfeto de manganês na superfície cria condições muito favoráveis à incidência de pites (CASTRO, 1977). Por esta razão foi proposta no presente trabalho uma modificação no formalismo matemático para tentar descrever esta realidade.

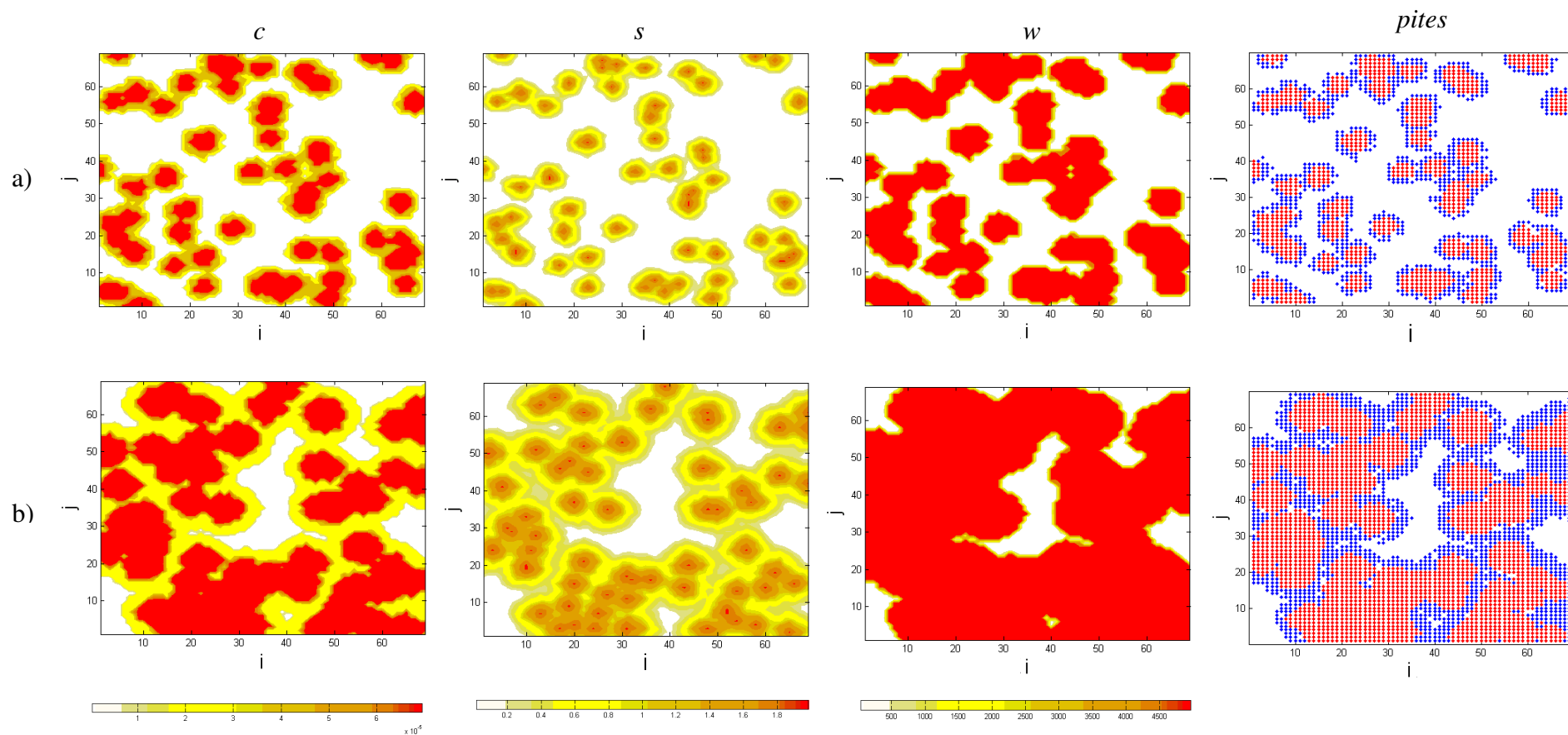


Figura 5.31 – Distribuição de  $c$  ( $mol/cm^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60$  s. a)  $\alpha_s = 3600$  e b)  $\alpha_s = 10810$ .

Assim sendo o parâmetro  $\eta$  faz parte de uma modificação do modelo original de PUNCKT *et al.* [2004] para simular a presença do sulfeto de manganês ( $MnS$ ). Da Eq. (3.12), temos que o parâmetro  $\eta$  representa um número adimensional entre zero e um, que é acrescentado na equação para permitir uma forte influência de regiões da chapa metálica com inclusões de  $MnS$ .

Contrariando o que foi estabelecido na seção 3.2, fixamos o número de regiões de inclusão de  $MnS$ , suas localizações e suas dimensões, com o objetivo de promover uma melhor visualização do comportamento obtido com a variação do parâmetro  $\eta$ . A Fig. 5.30 mostra a distribuição das regiões de inclusão de  $MnS$  que foram usadas para promover a análise.

Após algumas estimativas, foram escolhidos os valores  $\eta = 0,1$  e  $\eta = 0,3$  para esta análise, uma vez que para valores maiores que  $\eta = 0,3$  um número muito pequeno de pites era nucleado e para valores menores que  $\eta = 0,1$  muitos pites eram nucleados homogeneamente sobre a superfície descaracterizando visualmente as regiões de inclusão de  $MnS$ .

A Fig. 5.32 representa uma chapa de aço inoxidável que foi laminada na direção horizontal e apresenta inclusões de  $MnS$  orientadas na direção de laminação devido à deformação plástica. Ou seja, simula a presença de textura mecânica com presença de inclusões alongadas localizadas preferencialmente na região central e na direção de laminação conforme mostra a Fig. 5.33. O fato de estar localizado no centro da chapa se deve à tentativa de simular a segregação de soluto durante a etapa de solidificação.

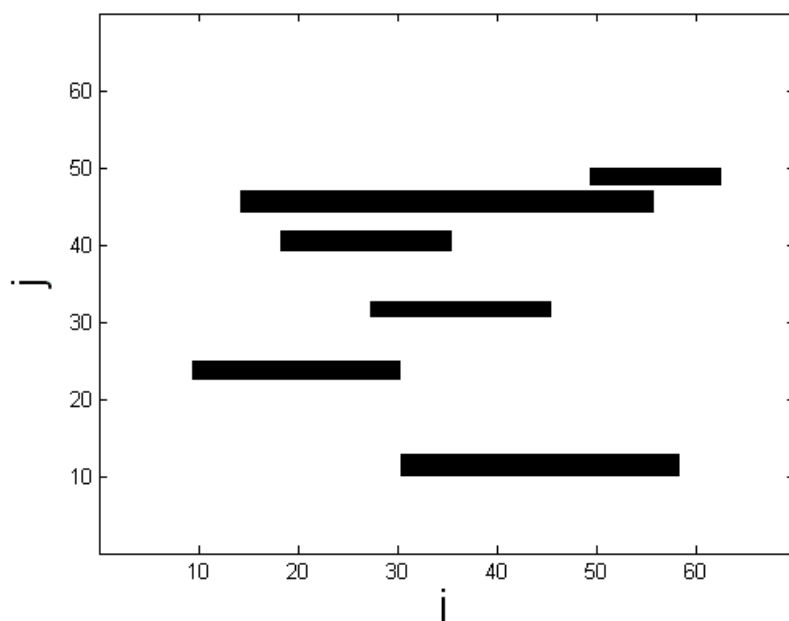


Figura 5.32 – Localização das regiões de inclusão de *MnS*

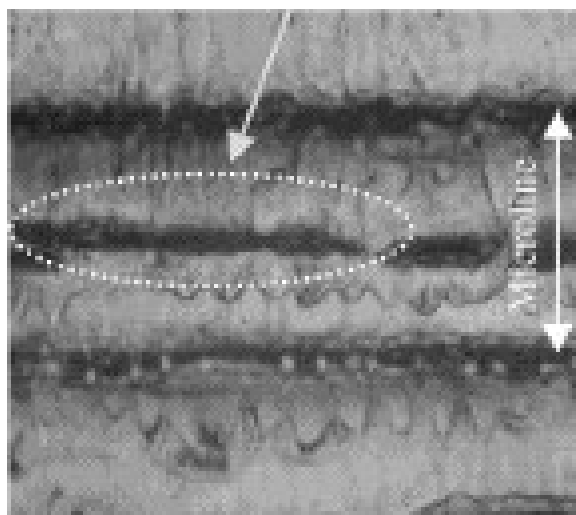


Figura 5.33 – Inclusões de *MnS* [CABALIN *et al.*, 2003]

Dentre as várias possibilidades que o formalismo matemático utilizado permite para elevar a suscetibilidade aos pites, optou-se por aumentar a probabilidade de nucleação de pites pelo acréscimo da probabilidade por um fator  $\eta$ .

A Fig. 5.34 mostra o comportamento de  $c$ ,  $s$ ,  $w$  e o comportamento dos pites para  $\eta = 0,1$  e  $\eta = 0,3$ , respectivamente.

Comparando as Figs. 5.34(a) e 5.34(b), podemos notar que quanto maior o valor de  $\eta$ , menor será o número de pites nucleados, menor será a concentração de íons cloreto, menor será o grau de dano na camada passiva, e menor será a região com maior probabilidade de geração de pites.

É possível observar claramente que no entorno das regiões de inclusão de  $MnS$  a ocorrência de pites é muito maior que nas demais regiões da chapa de aço inoxidável. Existe assim um determinismo na incidência de pites que pôde ser simulado adequadamente. Este resultado mostra que esta alteração permite simular adequadamente a ocorrência de sulfeto de manganês em aços inoxidáveis de usinagem fácil com elevado teor de inclusões.

#### 5.4. CASOS-TESTE

Foram feitos alguns casos-teste com o objetivo de investigar o comportamento do programa que simula a corrosão por pites, sendo utilizado os dados da Tabela 5.1 e variados dois parâmetros de uma vez. Foram variados os parâmetros:  $\kappa$  e  $\nu$ ;  $A$  e  $\beta$ ; e  $\alpha_c$  e  $\alpha_s$ . Todos estes parâmetros já foram estudados individualmente nas seções de validação ou de análise paramétrica. Em todos os casos-teste foram utilizados os valores máximo e mínimo já utilizados anteriormente.

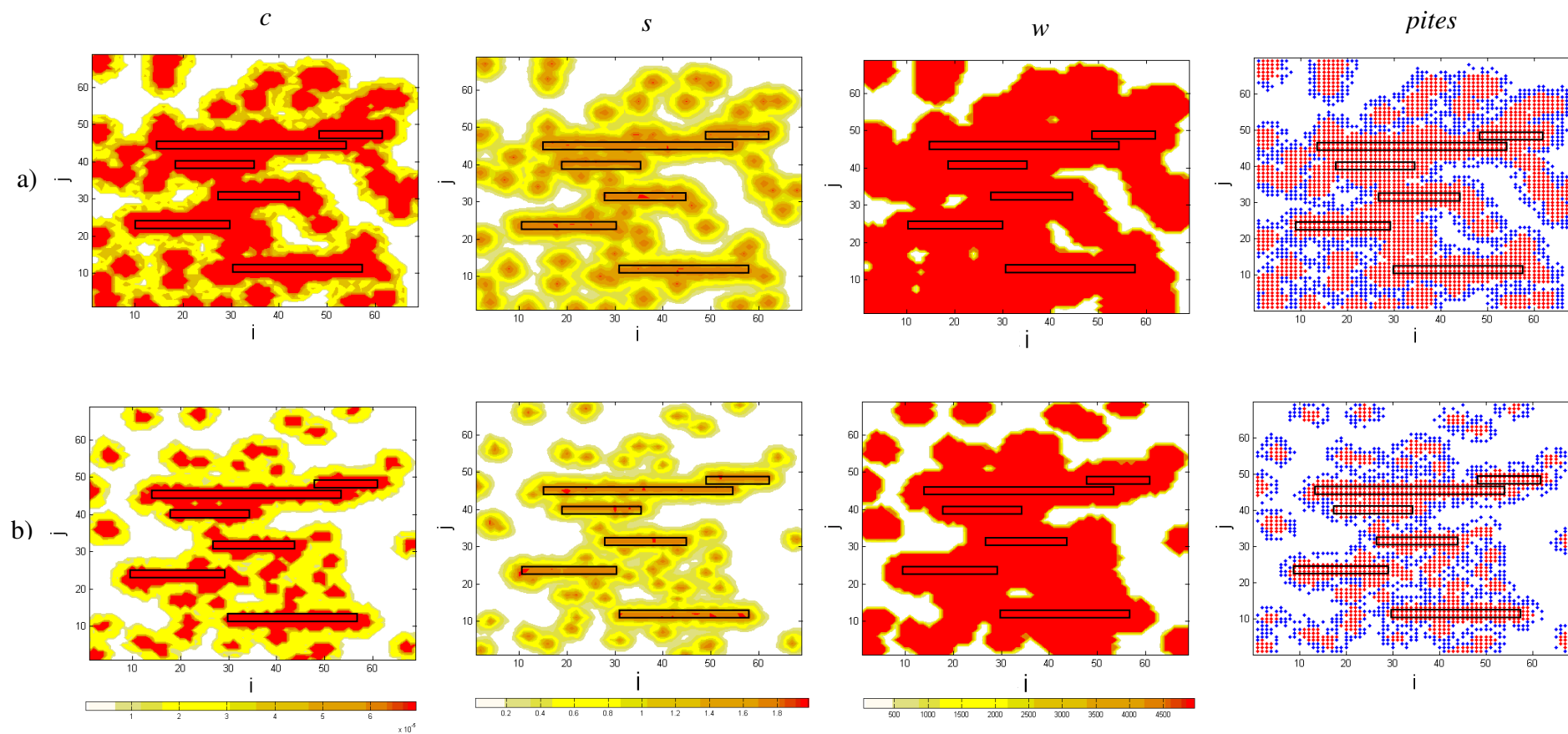


Figura 5.34 – Distribuição de  $c$  ( $mol/cm^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60s$ . a)  $\eta = 0,1$  e b)  $\eta = 0,3$

Os resultados de concentração de íons agressivos,  $c$ , do grau de dano do filme passivo,  $s$ , da probabilidade de geração de novos pites,  $w$  e da localização dos pites estáveis e metaestáveis, são apresentados para o instante de  $t = 60$  s.

#### 5.4.1. VARIAÇÃO DA TAXA DE REPASSIVAÇÃO – $\kappa$ E DA TAXA DE RUPTURA DO FILME PASSIVO – $\nu$

A Fig. 5.35(a) mostra o caso em que foram utilizados os valores mínimos da análise paramétrica para  $\kappa$  e  $\nu$ , ou seja,  $\kappa = 0 \text{ s}^{-1}$  e  $\nu = 0,7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

A Fig. 5.35(b) mostra o caso em que foram utilizados os valores máximos da análise paramétrica para  $\kappa$  e  $\nu$ , ou seja,  $\kappa = 1 \text{ s}^{-1}$  e  $\nu = 1,3 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

A Fig. 5.36(a) mostra o caso em que foi utilizado o valor mínimo da análise paramétrica para  $\kappa$  e o valor máximo para  $\nu$ , ou seja,  $\kappa = 0 \text{ s}^{-1}$  e  $\nu = 1,3 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . A Fig. 5.36(b) mostra o caso em que foi utilizado o valor máximo da análise paramétrica para  $\kappa$  e o valor mínimo para  $\nu$ , ou seja,  $\kappa = 1 \text{ s}^{-1}$  e  $\nu = 0,7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Comparando todos os quatro grupos de figuras, podemos notar que o caso em que o ataque por pites foi mais agressivo foi o da Fig. 5.36(a), onde  $\kappa$  é mínimo e  $\nu$  é máximo, o que é considerado fisicamente coerente. E o caso em que o ataque por pites foi menos agressivo foi o da Fig. 5.36(b), onde  $\kappa$  é máximo e  $\nu$  é mínimo, o que também é considerado fisicamente coerente.

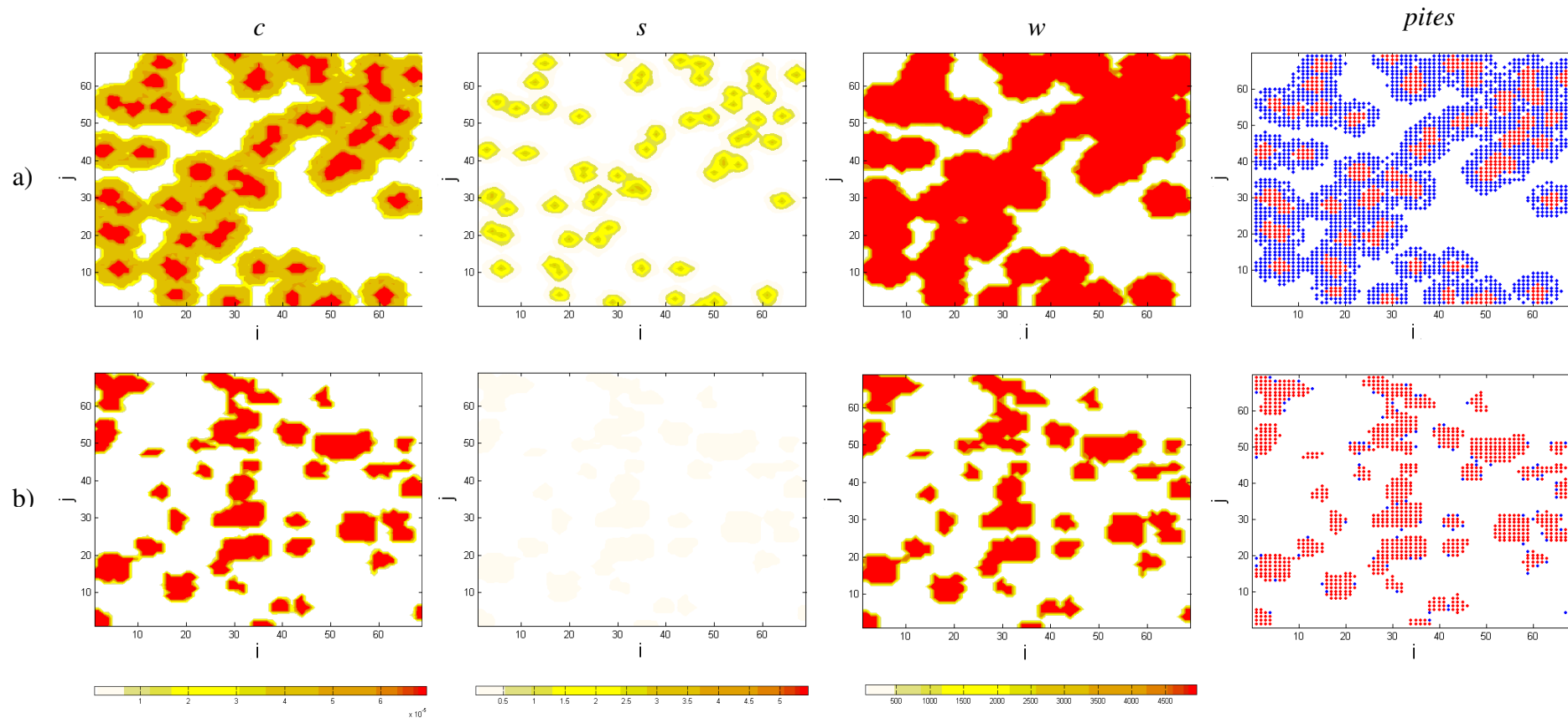


Figura 5.35 – Distribuição de  $c$  ( $mol/cm^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60s$ .

a)  $\kappa = 0 s^{-1}$  e  $\nu = 0,7 \times 10^3 mol^{-1} cm^3 s^{-1}$  b)  $\kappa = 1 s^{-1}$  e  $\nu = 1,3 \times 10^3 mol^{-1} cm^3 s^{-1}$ .



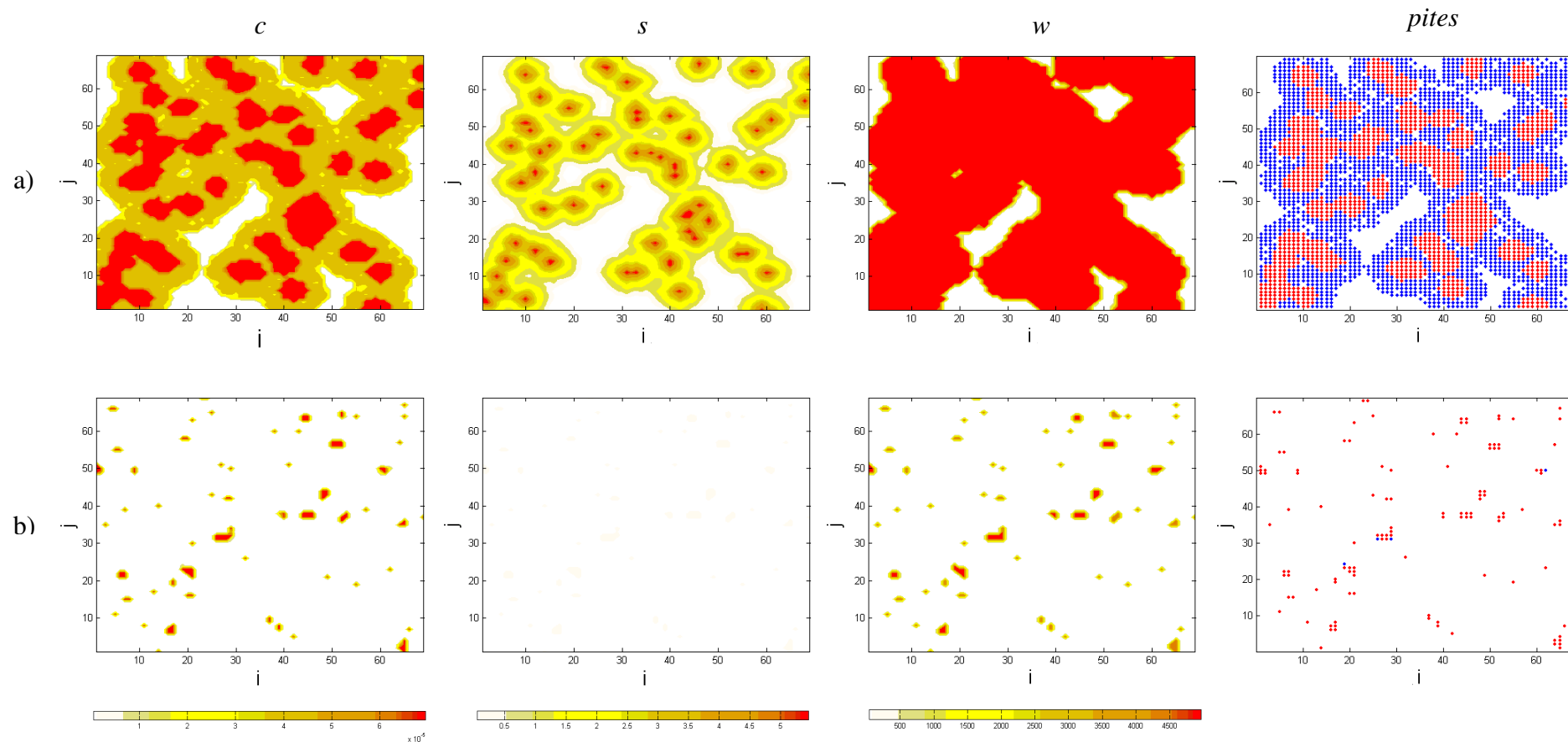


Figura 5.36 – Distribuição de  $c$  ( $mol/cm^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60s$ .

a)  $\kappa = 0 s^{-1}$  e  $\nu = 1,3 \times 10^3 mol^{-1} cm^3 s^{-1}$  b)  $\kappa = 1 s^{-1}$  e  $\nu = 0,7 \times 10^3 mol^{-1} cm^3 s^{-1}$ .

### 5.4.2. VARIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TERMO-FONTE – $A$ E DO NÚMERO DE PITES ESTÁVEIS – $\beta$

A Fig. 5.37(a) mostra o caso em que foram utilizados os valores mínimos para  $A$  e  $\beta$ , ou seja,  $A = 50000$  e  $\beta = 0$ . E a Fig. 5.37(b) mostra o caso em que foram utilizados os valores máximos para  $A$  e  $\beta$ , ou seja,  $A = 250000$  e  $\beta = 1$ .

A Fig. 5.38(a) mostra o caso em que foi utilizado o valor mínimo da análise paramétrica para  $A$  e o valor máximo da validação para  $\beta$ , ou seja,  $A = 50000$  e  $\beta = 1$ . E a Fig. 5.38(b) mostra o caso em que foi utilizado o valor máximo da análise paramétrica para  $A$  e o valor mínimo da validação para  $\beta$ , ou seja,  $A = 250000$  e  $\beta = 0$ .

Comparando todos os quatro grupos de figuras, podemos notar que o caso em que o ataque por pites foi mais agressivo foi o da Fig. 5.38(b), onde  $A$  é máximo e  $\beta$  é mínimo, o que é considerado fisicamente coerente. E o caso em que o ataque por pites foi menos agressivo foi o da Fig. 5.38(a), onde  $A$  é mínimo e  $\beta$  é máximo, o que também é considerado fisicamente coerente. Além disso, nos casos onde  $\beta = 1$  só foram gerados pites metaestáveis e nos casos onde  $\beta = 0$  prevaleceram os pites estáveis.

### 5.4.3. VARIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS AGRESSIVOS – $\alpha_c$ E DA INFLUÊNCIA DO DANO DO FILME PASSIVO – $\alpha_s$

Estes atuam na equação fenomenológica de suscetibilidade dos pites, calibrando o efeito da concentração e do estado instantâneo do filme passivo.

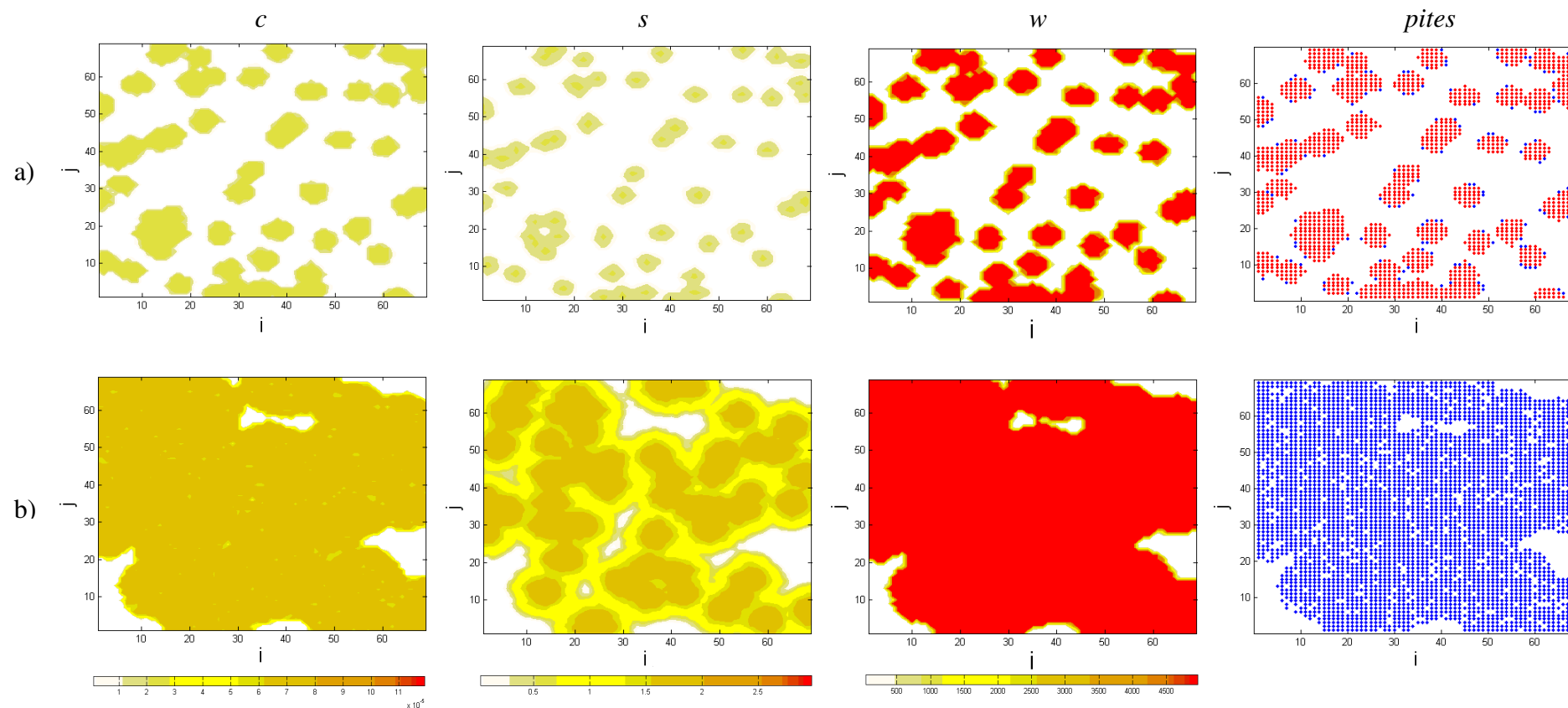


Figura 5.37 – Distribuição de  $c$  ( $mol/cm^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60s$ . a)  $A = 50000$  e  $\beta = 0$   
 b)  $A = 250000$  e  $\beta = 1$ .

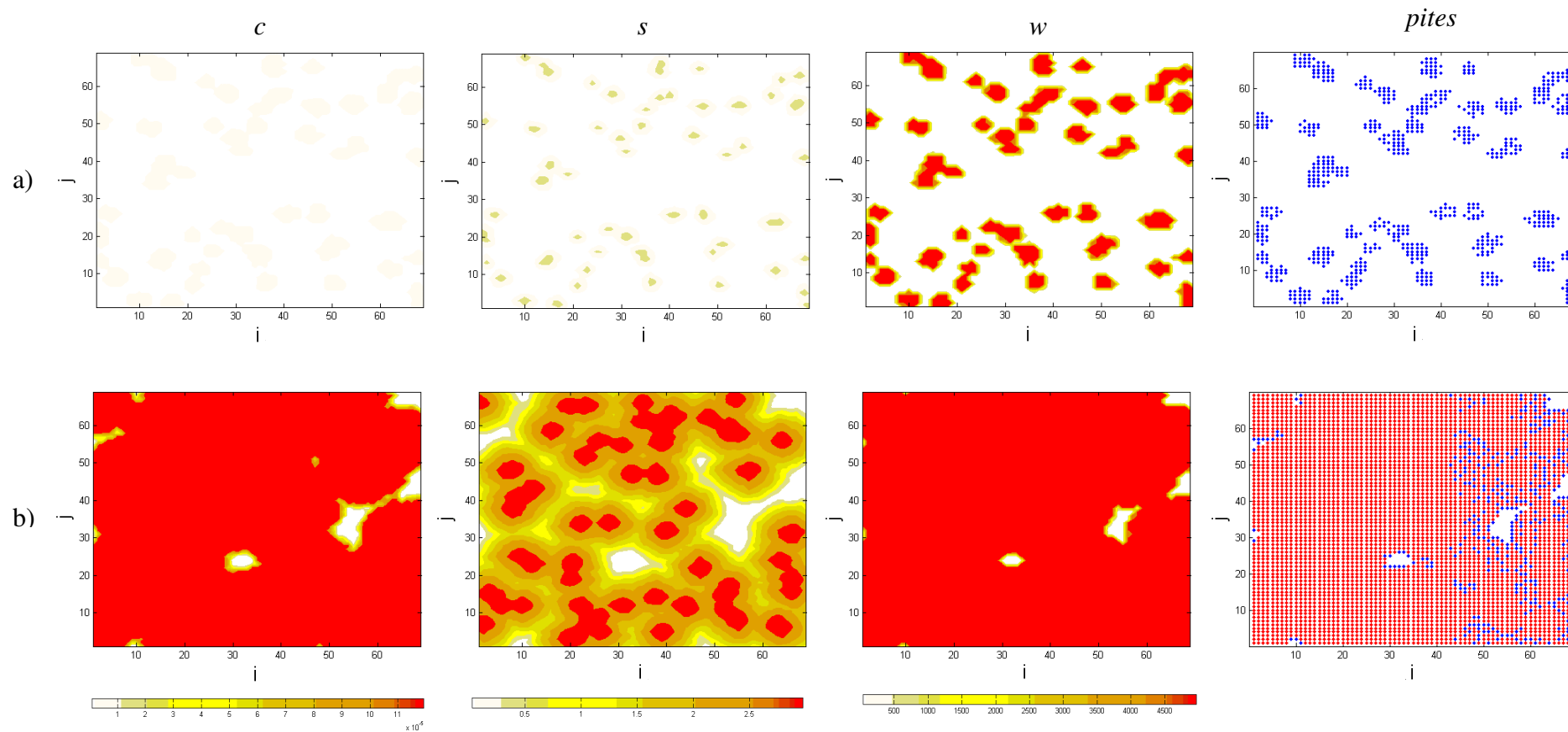


Figura 5.38 – Distribuição de  $c$  ( $mol/cm^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60 s$ . a)  $A = 50000$  e  $\beta = 1$   
 b)  $A = 250000$  e  $\beta = 0$ .

A Fig. 5.39(a) mostra o caso em que foram utilizados os valores mínimos da análise paramétrica para  $\alpha_c$  e  $\alpha_s$ , ou seja,  $\alpha_c = 4,4 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $\alpha_s = 3600$ . A Fig. 5.39(b) mostra o caso em que foram utilizados os valores máximos da análise paramétrica para  $\alpha_c$  e  $\alpha_s$ , ou seja,  $\alpha_c = 1,3 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $\alpha_s = 10810$ .

A Fig. 5.40(a) mostra o caso em que foi utilizado o valor mínimo da análise paramétrica para  $\alpha_c$  e o valor máximo para  $\alpha_s$ , ou seja,  $\alpha_c = 4,4 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $\alpha_s = 10810$ . E a Fig. 5.40(b) mostra o caso em que foi utilizado o valor máximo da análise paramétrica para  $\alpha_c$  e o valor mínimo para  $\alpha_s$ , ou seja,  $\alpha_c = 1,3 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $\alpha_s = 3600$ .

Comparando todos os quatro grupos de figuras, podemos notar que o caso em que o ataque por pites foi mais agressivo foi o da Fig. 5.39(b), onde os parâmetros  $\alpha_c$  e  $\alpha_s$  são máximos, o que é considerado fisicamente coerente. O caso em que o ataque por pites foi menos agressivo foi o da Fig. 5.39(a), onde os parâmetros  $\alpha_c$  e  $\alpha_s$  são mínimos, ou seja, quando se reduz a dependência do índice de nucleação dos pites,  $w$ , com a concentração de cloreto e o estado do filme.

## 5.5. COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS DO MODELO DE PUNCKT E COLABORADORES

Nesta seção são apresentados alguns resultados da simulação numérica da corrosão por pites, e feitas comparações entre o resultado numérico obtido nesta dissertação e os resultados obtidos em uma simulação numérica do modelo em PUNCKT *et al.* [2004].

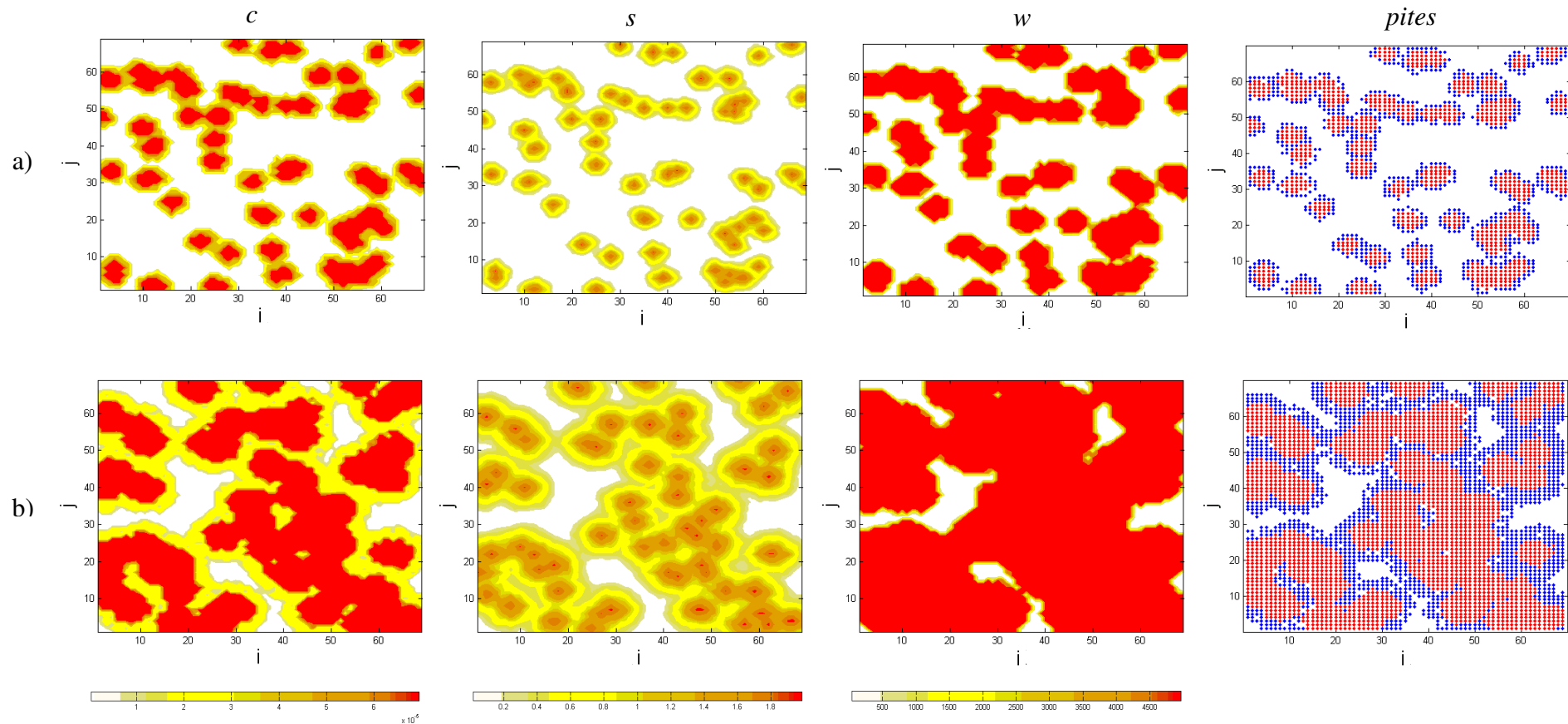


Figura 5.39 – Distribuição de  $c$  ( $mol/cm^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60s$ .

a)  $\alpha_c = 4,4 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $\alpha_s = 3600$  b)  $\alpha_c = 1,3 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $\alpha_s = 10810$ .

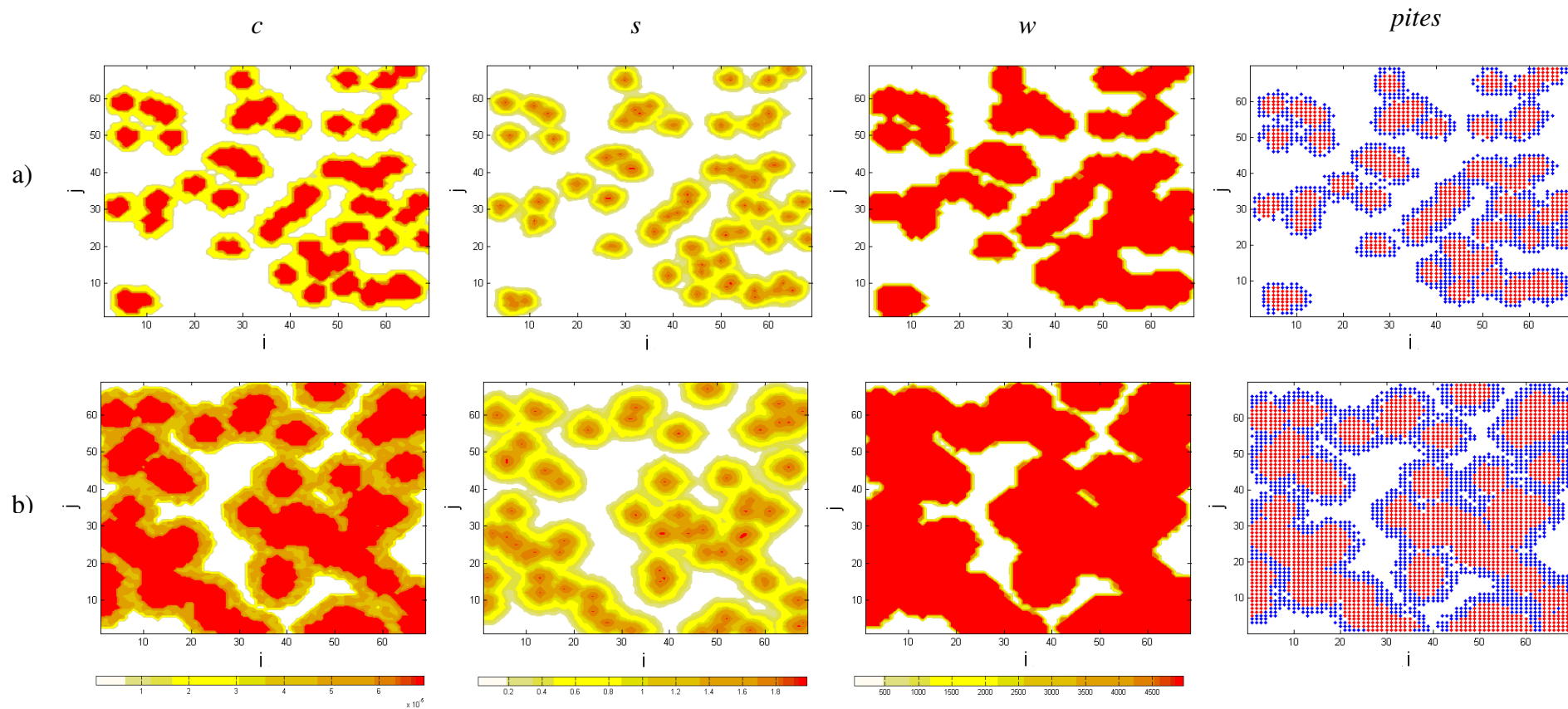


Figura 5.40 – Distribuição de  $c$  ( $mol/cm^3$ ),  $s$  e  $w$  ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), e a localização dos pites em  $t = 60s$ .

a)  $\alpha_c = 4,4 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $\alpha_s = 10810$  b)  $\alpha_c = 1,3 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $\alpha_s = 3600$ .

Na Fig. 5.41(a) são apresentados os resultados de PUNCKT *et al.* [2004]. A cor azul escuro representa um baixo dano no filme passivo e o laranja representa um elevado dano do filme passivo. Na Fig. 5.41(b), nas três figuras de cima, o branco representa um baixo dano no filme passivo (pré-núcleos de pites) e o laranja representa um elevado dano do filme passivo. A simulação feita por PUNCKT *et al.* [2004] teve a duração de 500 s, enquanto a simulação feita nesta dissertação tem a duração de apenas 60 s.

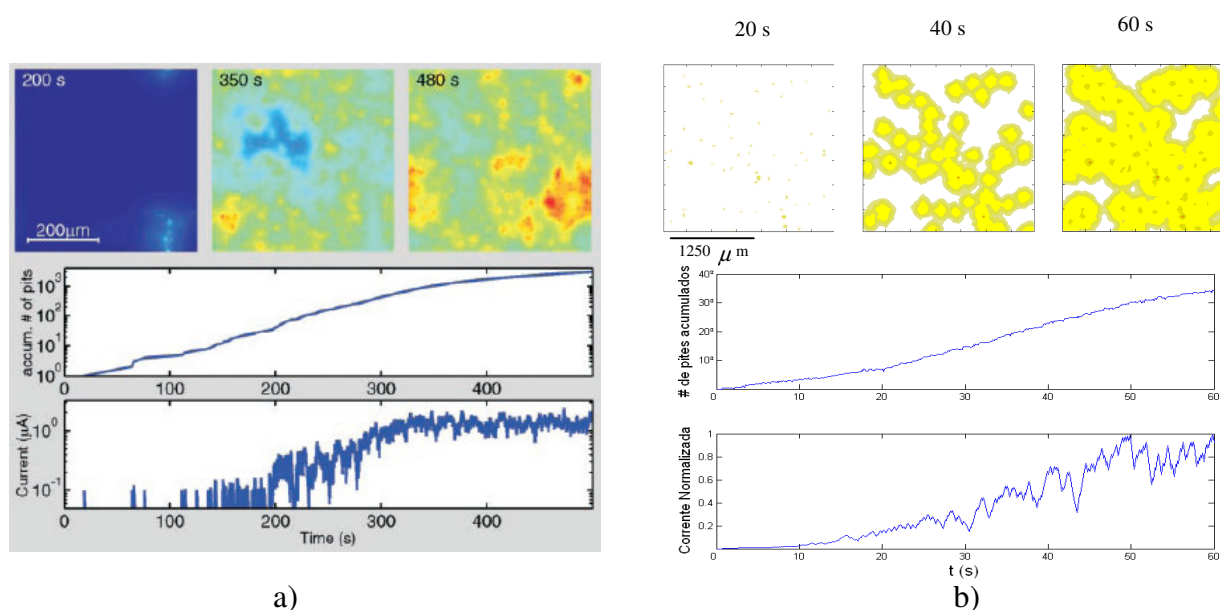


Figura 5.41 – Comparação entre a simulação numérica de PUNCKT *et al.* [2004] e os resultados numéricos obtidos nesta dissertação. a) Extraído de PUNCKT *et al.* [2004], b) Resultados numéricos obtidos nesta dissertação. Em a) e b), as três figuras de cima mostram a evolução do dano do filme passivo, a do meio apresenta o acúmulo total do número de pites em função do tempo e a última, o total da corrente também em função do tempo.

Podemos notar que na Fig. 5.41(a), o filme passivo foi afetado mais homogeneamente. Já na Fig. 5.41(b) podemos notar que existem áreas no filme passivo completamente intactas, além disso, existem muito menos áreas laranja nesta figura do que na Fig. 5.41(a). Concluindo assim que na Fig. 5.41(b) não houve tempo suficiente para que o ataque por pites tomasse as proporções tomadas na Fig. 5.41(a). Estes resultados devem ser



considerados apenas qualitativamente, pois a intensidade máxima de cada parâmetro varia entre os resultados publicados e os apresentados no presente trabalho.

Na segunda figura das Figs. 5.41(a) e 5.41(b) é observada bastante semelhança no tocante ao número de pites e a variação da corrente anódica associada, ambas possuem um crescimento exponencial médio do número e pites. Existe uma influência marcante do tempo na degradação da superfície. À medida que o tempo passa mais corrosão ocorre, e este comportamento é coerente com a evolução usual de metais expostos em meio aquoso.

Comparando estes resultados notamos que os picos de corrente da Fig 5.41(a) estão muito mais compactos devido a sua escala ir de 0 a 500 s e a figura possuir as mesmas dimensões que a Fig 5.41(b), que possui uma escala de 0 a 60 s, porém, no geral, seu comportamento é semelhante ao comportamento da Fig 5.41(a), mantendo um crescimento contínuo com o tempo de exposição da amostra ao meio corrosivo.

Desta forma, podemos concluir que o modelo proposto no presente trabalho embora tenha sofrido algumas modificações, ainda preserva em seus resultados as características do modelo de PUNCKT *et al.* [2004]

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES FINAIS

---

---

Neste trabalho foi implementado computacionalmente um modelo, baseado no modelo de PUNCKT *et al.* [2004], que simula a nucleação de pites em aço inoxidável. Com a simulação computacional realizada foi possível chegar a algumas conclusões que estão descritas a seguir.

- (1) Foi implementada a simulação computacional da nucleação de pites em aço inoxidável baseado na forte dependência da distribuição espacial e temporal da espécie promotora da corrosão por pite.
- (2) A análise paramétrica permitiu, além de validar o modelo ao compará-lo com resultados disponíveis na literatura, analisar em que circunstâncias surgiam a nucleação de pites no substrato metálico.
- (3) Os pites estáveis tendem a se localizar no centro de regiões que contêm um grupo de pites, ou seja, em regiões onde surgiu um núcleo metálico. Já os pites metaestáveis tendem a se localizar nas extremidades destas regiões, pois a concentração da espécie agressiva é menor e conseqüentemente o estado do filme passivo é melhor e portanto mais resistente ao ataque corrosivo.

- (4) Nas simulações realizadas foi admitida uma escolha estocástica do local e do instante de ocorrência dos pites na primeira e na segunda ocorrência. Nas incidências posteriores havia um mecanismo de realimentação que considerava o efeito dos pites anteriores, não sendo um processo completamente randômico.
- (5) A simulação de ataque por pites em aços inoxidáveis com inclusões de MnS permitiu a constatação de que a incidência de pites nas regiões de inclusão, conforme experimentalmente determinado, é superior ao observado no restante da superfície. Desta forma é possível atribuir maior suscetibilidade à corrosão por pites nestas regiões.
- (6) Como resultado geral, nota-se que à medida que o tempo de exposição passa, maior a quantidade de pites estáveis são formados, à semelhança do que se observa na prática baseado no modelo modificado proposto.
- (7) Com efeito, notou-se que a corrente anódica, que foi admitida ser proporcional à concentração local de cloreto, se torna mais não-estacionária à medida que os pites estáveis surgem.

# CAPÍTULO 7

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

---

Como forma de complementação e prosseguimento do estudo proposto nesta dissertação algumas sugestões para trabalho futuros são apresentadas:

- (1) Incorporar a solução da equação de Laplace para estimar o efeito da queda de potencial na interface metal-eletrólito;
- (2) Implementação de um modelo que estime a distância de interação entre pites vizinhos;
- (3) Estimar a corrente anódica pela espécie que oxida e não apenas a espécie agressiva;
- (4) Incorporar ao modelo reações eletroquímicas visando estimar a profundidade do pite;
- (5) Implementação de um modelo que considere a variação dimensional de pites;
- (6) Estudo do efeito da velocidade do fluido na incidência de pites;
- (7) Comparar o efeito de diferentes tipos de inclusões na distribuição espacial de pites;
- (8) Ajustar os parâmetros do modelo, via soluções por problemas inversos, usando como referência transientes de corrente obtidos pela técnica de ruído eletroquímico.

## REFERÊNCIAS

---

- \_\_\_\_ ASM Handbook, vol 13, **Corrosion**, USA, 1996.
- ANDRADE, C. A.; PAIVA, E. M. O.; PENNA, M. O.; SANTA ANNA, L. M. M. 2002, **Seleção de tratamento químico para controle da corrosão em resfriadores de gás de turbo compressores de plataformas marítimas da PETROBRAS**, 6<sup>a</sup> COTEQ, Salvador, Brasil.
- BASTOS, I. N.; GOMES, J. A. P.; NOGUEIRA, R. P.; HUET, F. 1995, **The influence of temperature on the electrochemical behavior of stainless steel in MgCl<sub>2</sub>**, Journal of the Brazilian Chemical Society, 6, 59-63.
- BERTOCCHI, U; HUET, F; NOGUEIRA, R. P.; ROSSUEAU, P. 2002, **Drift removal procedures in the analysis of electrochemical noise**, Corrosion, 58, 4, pp.337-347.
- BRUSAMARELLO, V. 2003, **Simulação de processos de pites estáveis e metaestáveis**, 7<sup>a</sup> COTEQ, Florianópolis, Brasil.
- BUDIANSKI, N. D.; HUDSON, J. L.; SCULLY, J. R. 2004, **Origens of persistent interaction among localized corrosion sites on stainless steel**, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 151, pp.B223-B243.

- CABALIN, L. M.; MATEO, M. P.; LASERNA, J. J. 2004, **Large area mapping of non-metallic inclusions in stainless steel by an automated system based on laser ablation**, Spectrochimica Acta Part B, 59, pp.567-575.
- CASTRO, M. A. C. 1977. **A Corrosão Localizada nos Aços Inoxidáveis Austeníticos em Presença dos Íons Cloreto**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ.
- CAVALCANTI, E. H. S. 1984. **Electrooptical and Electrochemical Observations on Pitting**, Ph.D thesis, University of Manchester Institute of Science and Technology.
- CHENG, Y. F.; WILMOTT, M.; LUO, J. L. 1999, **The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise**, Applied Surface Science, 152, pp.161-168.
- CHOUCHAOUI, B. A.; PICK, R. J. 1996, **Behaviour of longitudinally aligned corrosion pits**, Int. J. Ves. & Piping, Vol. 67, pp.17-35.
- ENGELHARDT, G; MACDONALD, D. D. 2004, **Estimation of corrosion cavity growth rate for predicting system service life**, Corrosion Science, Vol. 46, pp.1159-1187.
- FERREIRA, A.; BASTOS, I. N.; SILVA NETO, A. J. 2005, **Iniciação de pites em aços inoxidáveis**, VIII Encontro de Modelagem Computacional, Nova Friburgo, 23-25/nov/2005, RJ, Brasil

- FERREIRA, A; BASTOS, I. N.; SILVA NETO, A. J. 2005, **Numerical simulation of pitting corrosion**, Proceedings of 18<sup>th</sup> International Congress of Mechanical Engineering, Ouro Preto, 6-11/nov/2005, Brazil.
- FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3<sup>th</sup> edition. Singapura: McGraw-Hill Book Co, 1987. 556p.
- GAUDET, G.T.; MO, W.T.; HATTON, T.A.; TESTER, J.W.; TILLY, J.; ISACCS, H.S.; NEWMAN, R.C. 1986, AICHEJ, 32, 949. Apud ERNST, P., NEWMAN, R.C., 2002, **Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics**, Corrosion Science, 44, pp.927-941.
- GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3.<sup>a</sup> edição. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345 p.
- HARLOW, D. G.; WEI, R. P. 1998, **A probability model for the growth of corrosion pits in aluminum alloys induced by constituent particles**, Engineering Fracture Mechanics, Vol. 59, No.3, pp.305-325.
- LAYCOCK, N. J.; NEWMAN, R. C. 1997, **Localized dissolution kinetics, salt films and pitting potentials**, Corrosion Science, 39, pp.1771-1790.
- LAYCOCK, N. J.; NOH, J. S.; WHITE, S. P.; KROUSE, D. P. 2005, **Computer simulation of pitting potential measurements**, Corrosion Science, 47, pp.3140-3177.

- LUNT, T. T.; SCULLY, J. R.; BRUSAMARELLO, V.; MIKHAILOV, A. S.; HUDSON, J. L. 2002, **Spatial interactions among localized sites, Experiments and modeling**, Journal of the Electrochemical Society, Vol.149, No.5, pp.163-B173.
- MALKI, B.; BAROUX, B. 2005, **Computer simulation of corrosion pit growth**, Corrosion Science, Vol.47, pp.171-182.
- MATTSON, E. 1996, **Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers**, The Institute of Materials, London, England.
- NOGUEIRA, R. P. **Tratamento Estocástico de uma Interface Metal-Eletrólito sob Desprendimento de Hidrogênio em Meio Alcalino**, Tese de Doutorado, PEMM/COPPE/UFRJ.
- OKAMOTO, G. 1973, **Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function**, Corrosion Science, 13, pp.471-489.
- ORGAN, L.; SCULLY, J. R.; MIKHAILOV, A. S.; HUDSON, J. L. 2005, **A spatiotemporal model of interactions among metastable pits and the transition to pitting corrosion**, Electrochimica Acta, Vol. 51, pp. 225-241.
- PAPPOULIS, A. **Signal analysis**, Edition Mc Graw-Hill, New York, USA, 1984.



- PUNCKT, C.; BÖLSCHER, M.; ROTERMUND, H. H.; MIKHAILOV, A. S.; ORGAN, L.; BUDIANSKY, N.; SCULLY, J. R.; HUDSON, J. L. 2004, **Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon**, Science, Vol.305, pp.1133-1136.
- REFAEY, S. A. M.; TAHA, F.; EL-MALAK, A. M. 2005, **Corrosion and inhibition of stainless steel pitting corrosion in alkaline medium and the effect of Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup> anions**, Applied Surface Science, 242, pp.114-120.
- SCHMUKI, P.; HILDEBRAND, H.; FRIEDRICH, A.; VIRTANEN, S. 2005, **The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion**, Corrosion Science, Vol.47, pp.1239-1250.
- SHIBATA, T, 1996, **Statistical and stochastic approaches to localized corrosion**, Corrosion, Vol.52, No.11, pp.813-829.
- STAEHLE, R. W. **Stress Corrosion Cracking**; In: Theory of stress corrosion cracking in alloys, 1971, NATO, pp.223-288, Brussels, Belgium.
- \_\_\_\_ Standard Practice for Examination of Pitting Corrosion, **ASTM G46-92**, 1993, Annual Book of ASTM Standards, Section 3 Race Street, Philadelphia, USA.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, S. 2002, **Mechanisms of pit nucleation by electrical breakdown of passive film**, Corrosion Science, 44, pp.1143-1149.

- WHARTON, J.A.; WOOD, R.J.K. 2004, **Influence of flow conditions on the corrosion of AISI 304L stainless steel**, *Wear*, 256, pp.525–536.
- WOLYNEC, S. 2003, **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, Ed. EDUSP, São Paulo.