



## ESTUDO DE CORROSÃO LOCALIZADA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO INDUSTRIAL

Livia da Silva Mello

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Rio de Janeiro

Setembro de 2011

ESTUDO DE CORROSÃO LOCALIZADA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS EM  
SISTEMAS DE RESFRIAMENTO INDUSTRIAL

Livia da Silva Mello

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:

---

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

---

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

---

Prof. José da Rocha Miranda Pontes, D.Sc.

---

Eng. Eduardo Alencar de Souza, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2011

Mello, Livia

Estudo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial / Livia Mello - Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2011.

vii, 70 p.: Il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Projeto de Graduação - UFRJ / Escola Politécnica / Curso de Engenharia Metalúrgica, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 56-61

1. Trocador de Calor. 2. Aço Inoxidável AISI 304 AISI 316 e AISI 430. 3. Resistência a Corrosão. 4. Inibidor Anódico Molibdato de Sódio.

I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Estudo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial.

## **Dedicatória**

À memória dos meus queridos avós  
Antônio de Mello e Maria José Duarte da Silva.

## **Agradecimentos**

A Deus por ter me dado a oportunidade de ter chegado até aqui.

Aos meus pais Heitor Fernando e Silvana que sem dúvida são os maiores responsáveis por essa conquista. Sem o apoio, amor, carinho e o grande incentivo de vocês nada disso teria sido possível.

Aos meus familiares, em especial aos meus queridos tios e tias que de alguma forma acompanharam a minha trajetória e sempre me apoiaram para a realização desse sonho. Obrigada pelos conselhos, pelo amor e amizade depositada durante todos esses anos.

Ao meu irmão que com muita paciência compreendeu a minha necessidade de passar noites estudando e abdicou parte do seu tempo a música para que eu pudesse me concentrar melhor nos estudos.

Ao meu 'padrasto' Luiz que sempre me ajudou com suas palavras amigas.

Aos amigos de longa data que sempre estiveram do meu lado nessa caminhada e entenderam que a minha ausência em festas, viagens e passeios se dava sempre por conta dos estudos.

Agradeço também, aos meus grandes amigos de faculdade Fernanda, Natasha Samara, Denis, Pablo, Calé e Filipe. Se não fosse o companheirismo, amizade e cumplicidade de vocês durante todos esses anos tudo teria sido muito mais difícil.

Ao meu orientador acadêmico: Prof. Ericksson da Rocha Almendra, que sempre esteve disposto a me ouvir e dar conselhos quando solicitado. Ao Prof. José Ponciano, que nesse projeto me orientou com paciência e tranquilidade transmitindo seus ensinamentos com muita clareza. A minha ex-orientadora do PIBIC Fernanda Arruda, pela grande amizade e pelo grande incentivo dado durante toda a minha vida acadêmica.

Aos amigos do laboratório de corrosão em especial ao Eduardo Souza que acompanhou de perto esse projeto, ao técnico Alecir pela colaboração no preparo das amostras e ao amigo Thiago Mesquita, do LEPMI- Grenoble que mesmo distante, sempre se disponibilizou para retirar minhas dúvidas quando necessário.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica / UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Estudo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial

Livia da Silva Mello

Setembro/2011

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Curso: Engenharia Metalúrgica

No presente trabalho investigou-se o desempenho e susceptibilidade à corrosão do aço inoxidável ferrítico AISI 430 como alternativa da utilização desses aços em sistemas de resfriamento industrial em substituição aos aços austeníticos AISI 304 e AISI 316, em meio a solução de NaCl em temperatura ambiente, sob concentração de 1g/l na presença e na ausência do inibidor anódico Molibdato de Sódio. A temperatura ambiente representa a mínima temperatura de operação de um sistema de água de resfriamento utilizado nos trocadores de calor. Os aços inoxidáveis vêm substituindo o aço carbono nesse tipo de equipamento e essa situação foi imposta, a fim de representar uma das condições em que um permutador de calor é submetido durante sua operação. Sabemos que a temperatura máxima atingida é em torno de 60°C e a partir dos resultados obtidos, observou-se que o desempenho do aço AISI 430 a 25°C não foi tão satisfatório, não havendo então a necessidade de realizar os experimentos em uma temperatura mais elevada.

Todos os aços foram submetidos a ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica anódica, em pH neutro sem  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , com

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , sob concentração de 20ppm e somente o AISI 430 foi submetido a uma concentração de 50ppm a fim de avaliar se nessa condição o seu comportamento se aproximava dos aços inoxidáveis austeníticos, mas todos os aços foram submetidos a ensaios de imersão nessa mesma concentração.

De forma geral, o aço inoxidável AISI 430 não apresentou um resultado satisfatório, quando comparado com os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316. E surpreendentemente, o melhor desempenho foi visto pelo AISI 304.

*Palavras-chave:* Aço Inoxidável, Trocadores de Calor, Corrosão, Molibdato de Sódio.

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>2. Revisão Bibliográfica</b> .....	3
2.1. Sistemas de Resfriamento Industrial.....	3
2.1.1. Sistema Aberto .....	3
2.1.2. Sistema Semi-Aberto.....	4
2.1.3. Sistema Fechado.....	4
2.2. Trocadores de Calor .....	4
2.2.1. Trocadores Tipo Casco-Tubo .....	5
2.3. Água de Refrigeração .....	6
2.4. Aços Inoxidáveis .....	7
2.4.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos .....	9
2.4.1.1. Composição e Aplicações Típicas .....	9
2.4.1.2. Propriedades Mecânicas .....	11
2.4.1.3. Propriedades Físicas .....	11
2.4.2. Aços Inoxidáveis Ferríticos .....	12
2.4.2.1. Composição e Aplicações Típicas .....	12
2.4.2.2. Propriedades Mecânicas .....	13
2.4.2.3. Propriedades Físicas .....	14
2.5. Corrosão .....	15
2.5.1. Considerações Eletroquímicas .....	16
2.5.2. Corrosão por pite .....	17
2.5.2.1. Resistência à corrosão por pite .....	20
2.6. Influência do Mo na corrosão por pite .....	21
2.7. Inibidores de Corrosão .....	21
2.7.1. Inibidor Anódico – Molibdato de Sódio .....	22
2.8. Estudos Eletroquímicos .....	23



2.8.1. Polarização .....	23
2.8.1.1. Curvas de Polarização .....	24
2.8.2. Fatores que Influenciam a Velocidade de Corrosão .....	26
<b>3. Materiais e Métodos .....</b>	<b>29</b>
3.5. Preparo das Amostras .....	29
3.6. Preparo das Soluções .....	30
3.7. Análise por EDS .....	31
3.7.1. AISI 304 .....	32
3.7.2. AISI 316 .....	33
3.7.3. AISI 430 .....	34
3.8. Metodologia .....	35
3.9. Ensaio de Polarização .....	36
<b>4. Resultados e Discussões .....</b>	<b>37</b>
4.1. AISI 304 .....	37
4.2. AISI 316 .....	40
4.3. AISI 430 .....	43
4.4. Ensaio Realizado em Imersão de 24 horas e 100 horas .....	47
4.5. Análise Comparativa .....	50
4.5.1. Potencial de Corrosão.....	50
4.5.2. Potencial de Pite .....	51
4.5.3. Faixa de Passivação.....	52
4.5.4. Densidade de Corrente .....	53
<b>5. Conclusão .....</b>	<b>56</b>
<b>6. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>57</b>

## **1. Introdução**

A fim de evitar grandes perdas econômicas, deve-se ter cuidado na seleção de materiais metálicos para aplicações em meios corrosivos e a altas temperaturas, pois os problemas causados pela corrosão têm causado prejuízos nas mais variadas atividades, como se pode observar, nas indústrias, na construção civil, nos meios de transporte e nos meios de comunicação, etc.

No mundo atual, mesmo em meio à grande busca por novos materiais com propriedades distintas para diferentes utilizações, o aço continua sendo o mais importante, e com maior utilização, usado em um vasto número de aplicações, tais como na construção civil, ferramentas, máquinas, etc (SANCHES, 2009).

De acordo com SINVAL (2005), a indústria petroquímica necessita de toneladas de aço para suas instalações. Por apresentar diversas impurezas em sua constituição, o petróleo durante o processo de refino gera um ambiente muito corrosivo aos equipamentos.

Durante esse processo, a utilização da água se torna cada vez mais freqüente principalmente na parte de resfriamento industrial e o grande desafio das empresas desse ramo é reutilizar essa água a fim de diminuir custos, assim como reduzir a quantidade de efluentes produzidos.

Os aços inoxidáveis geralmente empregados nos equipamentos necessários para o processo de refino são os austeníticos, devido à maior resistência à corrosão, pois apresentam alto teor de cromo (Cr) e principalmente níquel (Ni) na sua composição química.

O níquel (Ni) por sua vez, é um elemento muito caro, e tem sido um fator de custo na utilização dos aços austeníticos. Segundo o Institut Satinless Steel Forum, as vantagens econômicas e os benefícios técnicos dos aços inoxidáveis ferríticos têm sido apreciados por certos setores do mercado há vários anos, pois os fabricantes e usuários de aço inoxidável são notavelmente afetados pelo preço alto e volátil do níquel.

A Figura 1 ilustra a cotação crescente do níquel na LME (London Metals Exchange).



**Figura 1 - Cotação do Níquel 2008 à 2011**

**Fonte: <[http://www.lme.com/nickel\\_graphs.asp](http://www.lme.com/nickel_graphs.asp)>**

SANCHES (2007) mostrou que é possível utilizar o aço AISI 444 como alternativa aos aços AISI 304L e AISI 316L, em trocadores de calor, visando a manutenção de um bom desempenho quanto a resistência a corrosão e a uma possível redução de custo.

Com isso, o custo crescente do níquel torna o aço inoxidável ferrítico uma solução útil e mais econômica em diversas aplicações.

Com base neste contexto, o presente trabalho tem como finalidade realizar um estudo comparativo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis utilizados em sistemas de resfriamentos industriais, analisando a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos (AISI 304 e AISI 316) e ferríticos (AISI 430), na presença e na ausência de Molibdato de Sódio, através de ensaios de polarização anódica.

Além de propor a utilização dos aços inoxidáveis ferríticos, pelo fato do seu custo ser inferior ao do austenítico, esse trabalho também tem como objetivo testar a utilização do inibidor Molibdato de Sódio, a fim de avaliar a sua capacidade de se incorporar ao filme passivo aumentando a resistência à corrosão localizada dos aços inoxidáveis.

Por fim, espera-se propor a utilização do aço inoxidável ferrítico AISI 430 nos sistemas de resfriamento industrial.

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1. Sistemas de Resfriamento de Água Industrial**

O sistema de refrigeração industrial, definido por STOECKER e JABARDO (1994), é composto basicamente por compressores, trocadores de calor e equipamentos destinados ao afastamento de energia térmica, utilizando elementos refrigerantes como gases, o ar (ventiladores - exaustores) ou a água (no caso de torres de resfriamento).

A água é utilizada em sistemas de resfriamento por apresentar características relativamente inertes e por atuar numa ampla faixa de temperatura, retendo e transferindo calor de uma forma eficiente. Mas em contrapartida sua utilização depende da quantidade de água disponível, do tipo de operação, do tamanho do equipamento, da temperatura da água, da limitação na qualidade do efluente industrial, etc.

Este procedimento de reutilizar ou recircular a água no processo é denominado de ciclo de concentração. Atualmente, grande parte dos sistemas de resfriamentos industriais utiliza ciclos de concentração na faixa de 3,0 a 7,0 (SOUZA, 2007).

Existem basicamente três tipos de sistemas que utilizam água para resfriamento:

- Sistema aberto sem recirculação
- Sistema aberto com recirculação ou semi-aberto
- Sistema fechado

#### **2.1.1. Sistema Aberto**

São utilizados em situações onde existe uma grande quantidade de água disponível, com uma qualidade satisfatória e baixa temperatura. A desvantagem desse sistema é que não se torna viável a aplicação de tratamento químico, já que a água assim que é captada, é bombeada através do equipamento de troca térmica e ao fim do uso retorna a fonte original. (CABRAL, 2008).

### 2.1.2. Sistema Semi-Aberto

Esse tipo de sistema é usado para casos onde a necessidade de água é elevada e não existe disponibilidade suficiente. Após a passagem pelo equipamento de troca térmica, a água circula pela torre de resfriamento para redução da temperatura antes de sua reutilização. O maior benefício deste tipo de sistema é a reutilização da água de processo por muitas vezes antes de uma eventual descarga para renovação do sistema.

### 2.1.3. Sistema Fechado

Nesse sistema a água deve ser mantida a temperaturas inferiores às aquelas conseguidas pelos sistemas semi abertos.

De maneira simplificada, a água é resfriada em um trocador de calor e não entra em contato com o fluido de resfriamento. A perda de água nesse tipo de sistema é mínima e o total de material pela água que entra no sistema é limitado. (SOUZA, 2007).

## 2.2. Trocadores de Calor

Por definição, trocador de calor é um equipamento utilizado para realizar o processo da troca térmica entre dois fluidos em diferentes temperaturas.

Além disso, esses dispositivos podem ser classificados de acordo com:

- **A disposição das correntes dos fluidos:** Correntes paralelas, contracorrente, correntes cruzadas e multipasse.
- **Tipo de construção:** Segundo a construção os trocadores podem ser de tubos coaxiais, casco e tubos e compactos.

Mas, o ponto básico para o funcionamento desses equipamentos consiste na lei fundamental da termodinâmica. Essa lei afirma que o calor é transferido de um corpo quente para um corpo frio. Dois fluidos ou gases passam através de um trocador de calor com o fluido ou gás quente transferindo calor para o fluido ou gás frio, (BETZ,1991).

Segundo SOUZA (2007), a transferência de calor pode ser quantificada pela aplicação da equação padrão para troca de calor abaixo:

$$Q = U.T.A$$

Onde:

Q = Fluxo de calor total

U = Coeficiente de transferência de calor

A = Área da superfície de transferência de calor

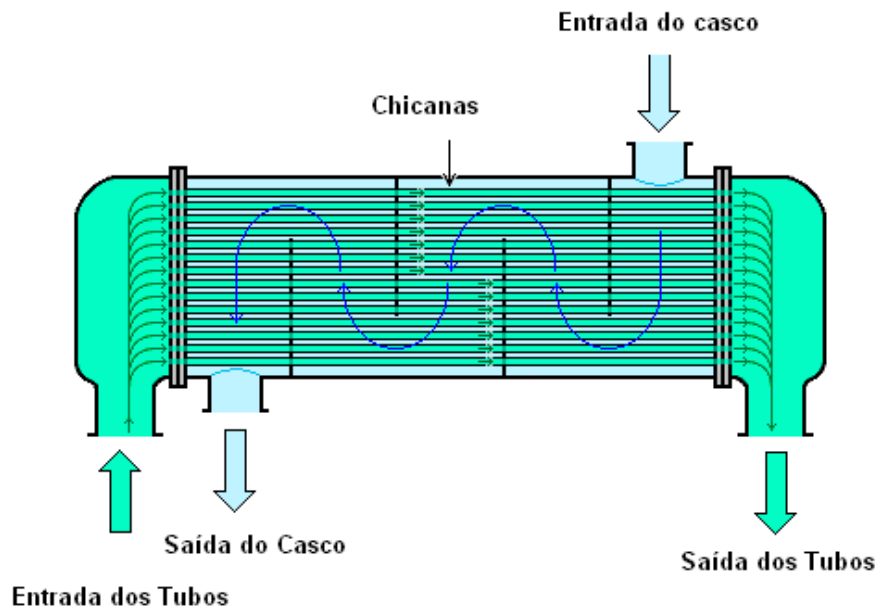
T = Diferença de temperatura entre duas superfícies

### **2.2.1. Trocadores Tipo Casco-Tubo**

O trocador de calor que será considerado nesse trabalho será o trocador tipo casco e tubo que se encontra representado na Figura 2.

Segundo COSTA (2002), esse tipo de trocador é composto por um casco cilíndrico, contendo um conjunto de tubos, colocados paralelamente ao eixo longitudinal do casco.

Eles operam com um sistema de fluidos, um passando por dentro dos tubos à temperaturas elevadas, e o outro pelo espaço entre a carcaça e os tubos, com temperaturas mais baixas, realizando a troca térmica e conseqüentemente o resfriamento.



**Figura 2 – Esquema do processo de transferência de calor de um trocador de calor do tipo casco e tubo. Fonte: Adaptado do site do Departamento de Engenharia Mecânica- UFMG**

Devido às suas características sejam elas construtivas ou operacionais, é geralmente nesses equipamentos que os processos de deterioração de materiais são mais acentuados, sendo responsáveis por grandes perdas nessas indústrias, principalmente por falhas nos tubos de troca térmica. Além disso, a inspeção nesse tipo de equipamento é de elevado custo e grande dificuldade, por conta da sua estrutura e muita das vezes por conta do tamanho do equipamento. (SANCHES,2009).

### **2.3. Água de Refrigeração**

Dentro de uma refinaria, a água é um fator importante em todos os seguimentos do processo, desde a geração de vapor para obtenção de energia, até para o aquecimento e resfriamento através de equipamentos (trocadores de calor) nas diversas fases do refino.

Esta água apresenta algumas características que favorecem a corrosão, como por exemplo:

- Boa condutividade elétrica (devido à presença de sólidos dissolvidos);
- pH próximo ao ácido;

- Presença de alto teor de oxigênio dissolvido.

Essas particularidades contribuem para uma redução na vida útil do equipamento, aumento na perda de carga no sistema, assim como uma redução da eficiência dos trocadores.

## **2.4. Aços Inoxidáveis**

### **2.4.1. Composição e Aplicações**

O aço inox é uma liga de ferro e carbono, contendo pelo menos 11% de cromo em sua composição química. São selecionados como materiais de engenharia principalmente por sua excelente resistência à corrosão, atribuído principalmente ao alto teor de cromo. (NETTO, 2009).

Atualmente, é a liga metálica mais importante, possuindo inúmeras aplicações tais como na fabricação de máquinas e ferramentas, na construção civil, na indústria de papel e na indústria química em geral.

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em diferentes categorias, diferenciados pela composição química que é o principal determinante da microestrutura, são eles:

- Aços inoxidáveis austeníticos
- Aços inoxidáveis martensíticos
- Aços inoxidáveis ferríticos
- Aços inoxidáveis duplex

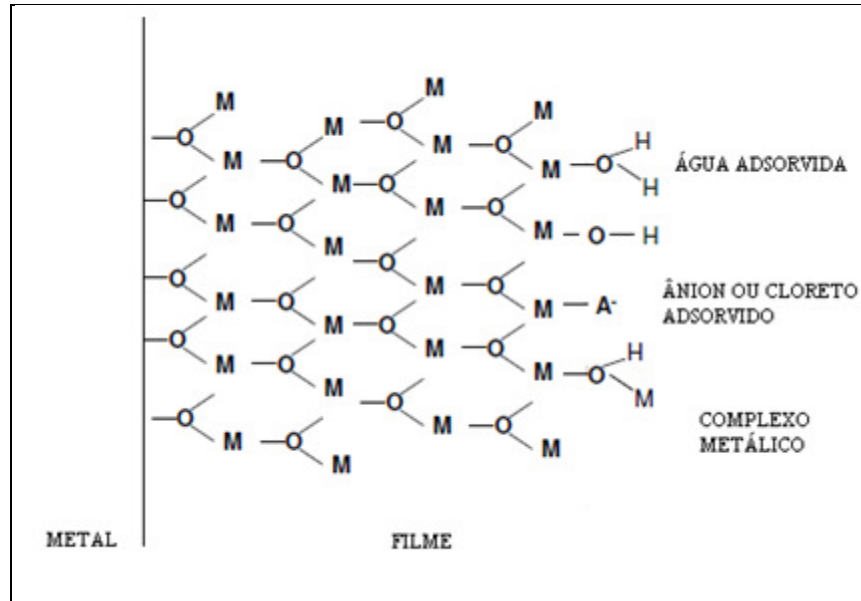
A resistência contra a corrosão dos aços inoxidáveis está associada à formação de uma película de óxido sobre toda a superfície do metal. Esta película, também denominada de filme passivo, protege a superfície e regenera-se de forma espontânea quando por algum motivo esse filme é destruído. Dessa forma, o material fica protegido minimizando a ação corrosiva.

A estabilidade desse óxido é ditada pelas características dessa película, ou seja, pela sua composição química e sua velocidade de dissolução no meio corrosivo.



Através de ensaios eletroquímicos de polarização é possível avaliar a estabilidade do mesmo, (LOMBARDI,1993).

A Figura 3 ilustra o esquema de passivação dos aços inoxidáveis.

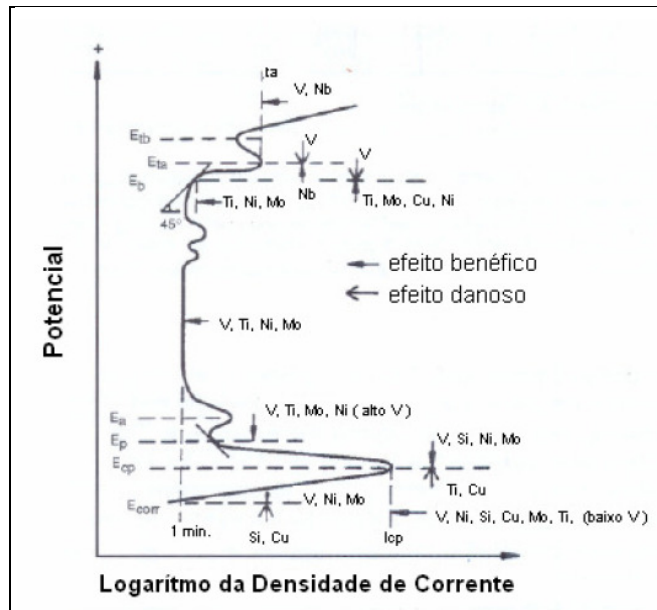


**Figura 3 – Processo de passivação do aço inoxidável. (BAROUX,LACOMBE e BERANGER, 1993)**

Alguns elementos de liga conferem uma maior estabilidade ao filme passivo. Segundo SEDRIKS (1996), os elementos a seguir são adicionados às ligas com os propósitos específicos, são eles:

- Titânio (Ti) e Níbio (Nb) para atuarem como estabilizadores e para reduzir a corrosão intergranular.
- Ni (Ni) é adicionado para melhorar a resistência a corrosão generalizada e resistência mecânica.
- Silício (Si) e o Molibdênio (Mo) são adicionados para aumentar a resistência à corrosão por pites.
- Cobre (Cu) é adicionado para melhorar a resistência em meios com ácidos redutores.

A Figura 4 mostra os efeitos dos elementos de liga quando adicionados nos aços inoxidáveis através da curva potenciodinâmica em meio ácido redutor.



**Figura 4- Influência dos elementos de liga na curva de polarização anódica em uma liga 18Cr-V em 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (DAVIES, 1993)**

A adição de elementos de liga é limitada por faixas, dentro dos níveis necessários a fim de garantir propriedades específicas, sejam elas mecânicas, físicas ou químicas.

#### **2.4.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos**

##### **2.4.1.1. Composição e Aplicações Típicas**

São essencialmente ligas ternárias de Ferro-Cromo-Níquel, contendo de 16 a 25 % de Cr e 7 a 20 % de Ni e carbono variando entre 0,02% e 0,15%. Estas ligas designam-se por austeníticas porque sua estrutura cfc se mantém em todas as temperaturas usuais dos tratamentos térmicos. (PADILHA, 2004).

A presença de níquel, que possui uma estrutura cristalina cfc, permite que essa estrutura cúbica de face centrada se mantenha a temperatura ambiente. Já a presença de molibdênio em teores acima de 2% eleva a resistência à corrosão localizada; para meios mais agressivos (com teor de cloretos mais elevado).

Ligas com teores de Cr mais elevados (23 a 25 %), como por exemplo, os tipos 309 e 310, são usadas principalmente em aplicações sob elevadas temperaturas. Os tipos 302 e 304 são mais largamente utilizados, pois podem ser aplicados em elevadas temperaturas bem como à temperatura ambiente. O tipo 316 tem basicamente a mesma base que o 304, com aproximadamente 2,5 % Mo, apresentando maior resistência à corrosão por pite. (SEDRIKS, 1996).

Estão listadas na Tabela 1 as composições químicas e principais aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316.

**Tabela 1 - Composições químicas e principais aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316. (PADILHA, 2004)**

AISI	Cr	Ni	C(máx)	Mn(máx)	Mo	Si(máx)	Aplicações Típicas
304	18-20	8-10,5	0,08	2,0	0,03	1,0	Tanques, equipamentos para refino de óleo, equipamentos para processamento de alimentos e produtos químicos, vasos criogênicos.
316	16-18	10-14	0,08	2,0	2,0-3,0	1,0	Maior resistência a corrosão que a liga 304 e elevada resistência à fluência. Utilizado como solução em casos onde o 304 sofre corrosão por pite.

Em geral, esses aços são conhecidos por sua excelente resistência contra a corrosão generalizada em meios agressivos e por possuir boas propriedades mecânicas, tanto a altas como a baixas temperaturas.

Porém, esses aços apresentam uma baixa resistência à corrosão localizada em meios contendo íons agressivos, tais como íons Cloreto (Cl<sup>-</sup>).

### 2.4.1.2. Propriedades Mecânicas

**Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300. (SEDRIKS, 1979)**

AISI	Resistência á tração (Mpa)	Resistência ao escoamento (desvio 0,2%) (Mpa)	Alongamento (%)	Dureza (Rockzell B)
304	586	241	55	80
304L	517	193	55	79
316	620	276	50	79
316L	517	220	50	79

### 2.4.1.3. Propriedades Físicas

A principal propriedade física que diferencia de outros tipos de aço de aço inoxidável é que os aços inoxidáveis austeníticos não são magnéticos, ou seja, tem permeabilidade magnética relativamente baixa. Em geral, possuem coeficiente de condutividade térmica mais baixo e nível de expansão térmica mais elevado que outros tipos de aço inoxidável. Algumas propriedades físicas estão listadas na tabela abaixo.

**Tabela 3 - Propriedades físicas dos aços inoxidáveis austeníticos. (IGN 4-2-25-02,1999)**

NORMAS			PROPRIEDADES					
AISI	ASTM	DIN	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Calor específico 0-100°C (Kcal/Kg°C)	Coef. Médio Dil. Térmica (µm/m°C)	Intervalo de Fusão (°C)	Resistividade Elétrica à Temp. Ambiente (µcm)	Condutividade Térmica 100°C (cal/ s cm °C)
301	S30100	1.4310	7,7	0,36	18,8	1998-1420	72	0,035
304	S30400	1.4301	8,0	0,29	18,8	1398-1454	70	0,033
304L	S30403	1.4307	8,0	0,29	18,8	1398-1454	70	0,033
316	S31600	1.4401	8,0	0,36	18,8	1971-1398	73	0,032
316L	S31603	1.4404	8,0	0,36	18,8	1371-1398	73	0,032
321	S32100	1.4541	8,0	0,36	19,3	1398-1427	72	0,035

## 2.4.2. Aços Inoxidáveis Ferríticos

### 2.4.2.1. Composição e Aplicações Típicas

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas constituídas basicamente de ferro e cromo, com teores de Cr entre 12 e 30%. De acordo com DONALD (1977), sua microestrutura é constituída de ferrita, solução sólida de carbono em ferro  $\alpha$ , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc) à temperatura ambiente. O cromo possui grande efeito na estabilidade da ferrita.

A sua grande aplicação na indústria química deve-se a sua boa resistência a corrosão, além da do seu baixo custo devido à ausência ou pouca adição de níquel. Os aços inoxidáveis ferríticos são classificados em cinco grupos – três famílias de aços inoxidáveis padrão e duas de aços inoxidáveis especiais, como podem ser observadas na Figura 5. As respectivas propriedades estão listadas na Tabela 4 e as composições químicas podem ser vistas na Tabela 5.

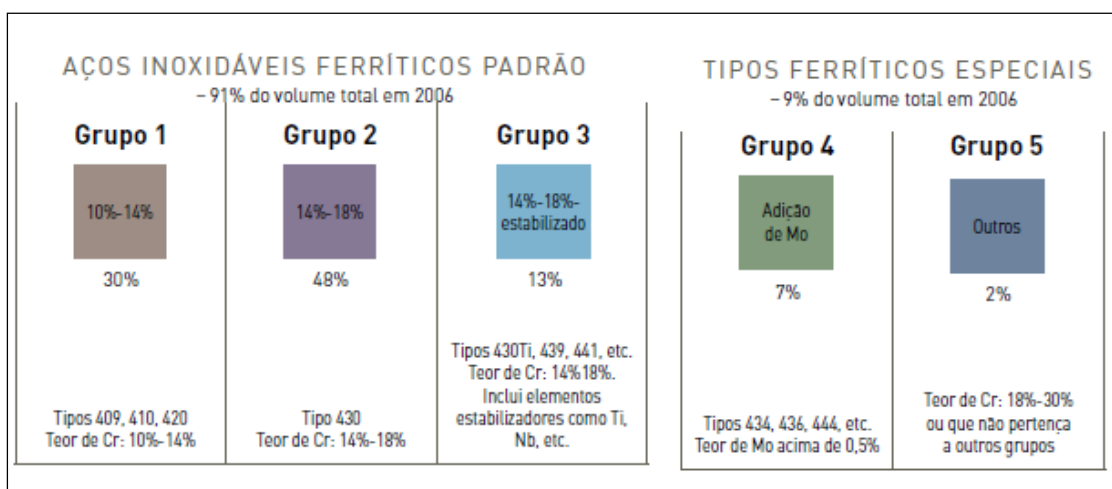


Figura 5- Classificação dos aços austeníticos ferríticos - Fonte: Institut Stainless Steels

Segundo o Institut Stainless Steels (ISSF) o grupo 2 (tipo 430) é a família mais amplamente utilizada de ligas ferríticas. Com um teor mais alto de cromo, os aços inoxidáveis do grupo 2 apresentam melhor resistência à corrosão e se comportam de forma muito parecida com o grau austenítico 304. Em algumas aplicações estes tipos são adequados para substituir o tipo 304.

**Tabela 4– Principais aplicações dos aços inoxidáveis ferríticos – Fonte: ISSF**

GRUPOS	APLICAÇÕES
1 - 409/410L	Silenciadores de exaustão de automóveis, containers, ônibus, etc.
2 - 430	Máquinas de lavar roupa, painéis internos, utensílios domésticos, etc.
3 - 430Ti, 439, 441, etc	Pias, tubos de trocadores de calor, sistemas de exaustão, etc.
4 - 436,434,444	Tanques de água quente, aquecedor solar, guarnições automotivas, painéis externos, etc.
5 - 446,445,447	Ambientes marítimos e outros altamente corrosivos

**Tabela 5- Composições químicas dos aços inoxidáveis ferríticos - Fonte: ISSF**

	AISI, ASTM	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti	Ni
14% -	420	0,08	1,0	1,0	0,045	0,03	13,5-15,5	0,2-1,2	0,3-0,5	1,0-2,5
	429	0,12	1,0	1,0	0,04	0,03	14,0-16,0			
18% Cr	429J1(M)	0,25-0,4	1,0	1,0	0,04	0,03	15,0-17,0			
	430	0,12	1,0	1,0	0,04	0,03	16,0-18,0			0,75
	1.4017	0,08	1,0	1,0	0,04	0,015	16,0-18,0			1,2-1,6
	440(M)	0,6-0,75	1,0	1,0	0,04	0,03	16,0-18,0			

#### 2.4.2.2. Propriedades Mecânicas

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam curvas de tensão deformação bastante parecidas com as do aço carbono comum. Com a elasticidade moderadamente alta, resistência à tração máxima moderadamente alta e bom desempenho total de alongamento, em geral, eles oferecem boa ductilidade. A Tabela 6 lista algumas propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos.

**Tabela 6 – Propriedades Mecânicas dos aços inoxidáveis ferríticos**  
**Fonte: <<http://www.infomet.com.br>>**

Tipo AISI	Condição	Limite resis. à tração		Limite de escoamento		Alongamento %	Dureza RB
		Kgf/mm2	MPa	Kgf/mm2	MPa		
405	Recozida	49,0	480	28,0	275	20	-
	Recozida estirada a frio	49,0	480	28,0	275	16	-
	Recozida	42,0	415	17,5	170	20	88 max.
409	Recozida	45,5	450	24,5	240	25	75 max.
	Recozida	42,0	415	21,0	205	22	80 max.
429	Recozida	49,7	490	31,5	310	30	-
	Recozida	45,5	450	21,0	205	22	88 max.
430	Recozida acabada a quente	49,0	480	28,0	275	20	-
430	Recozida acabada a frio	49,0	480	28,0	275	16	-
430	Recozida	49,0	480	28,0	275	20	-
430	Recozida estirada a frio	49,0	480	28,0	275	16	-
430	Recozida	45,5	450	21,0	205	22	88 max.
430F	Recozida	59,5 87,5	585 960	-	-	-	-
430Ti	Recozida	52,5	515	31,5	310	30	-
434	Recozida	55,3	545	42,0	415	33	90 max.
434	Recozida	53,9	530	37,1	465	23	83 max.
436	Recozida	53,9	530	37,1	365	23	85 max.
442	Recozida	56,0	550	31,5	275	20	90 max.

### 2.4.2.3. Propriedades Físicas

Em geral, os aços inoxidáveis ferríticos são magnéticos, possuem baixa expansão térmica, alta condutividade térmica. A tabela a seguir mostra algumas propriedades físicas dos aços ferríticos.

**Tabela 7– Propriedades Físicas dos aços inoxidáveis ferríticos. (IGN 4-2-25-02, 1999)**

NORMAS			PROPRIEDADES					
AISI	ASTM	DIN	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Calor específico 0-100°C (Kcal/Kg°C)	Coef. Médio Dil.Térmica (μm/m°C)	Intervalo de Fusão (°C)	Resistividade Elétrica à Temp. Ambiente (μcm)	Condutividade Térmica 100°C (cal/ s cm °C)
409	S40910	1.4512	7,7	0,36	13,0	1483-1532	61	0,059
430	S43000	1.4301	7,7	0,36	11,7	1483-1532	60	0,049
439	S43032	-	7,7	0,46	11,9	1427-1510	60	0,049
-	-	1.4509	7,7	0,46	11,0	1427-1510	60	0,049
-	S44400	-	7,7	0,46	11,7	1427-1510	60	0,049

## 2.5. Corrosão

Corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. As formas ou tipos de corrosão podem ser apresentados considerando-se a aparência ou forma de ataque e também pelas diferentes causas e mecanismos (GENTIL,2003):

- Morfologia – uniforme, por placas, aleolar, puntiforme ou por pite, intergranular, transgranular, filiforme, por esfoliação, seletiva, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Causas ou mecanismos – por aeração, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associadas a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva, empolamento ou fragilização pelo hidrogênio;
- Fatores mecânicos – sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- Meio corrosivo – atmosférico, solo, induzida por microorganismos, água do mar e sais fundidos;
- Localização do ataque – pite uniforme, intergranular, transgranular.



### 2.5.1. Considerações Eletroquímicas

A corrosão ocorre por meio de um processo eletroquímico no qual se estabelece uma diferença de potencial elétrico entre dois metais ou entre diferentes partes de um mesmo metal, causando reações anódicas e catódicas. (BUCHARD, 1979).

De acordo com LOMBARDI (1993), algumas definições são essenciais para uma melhor compreensão, tais como:

- **Ánodo:** Metal ou região do metal que corrói, onde a corrente deixa o metal.
- **Cátodo:** Metal ou região do metal para onde a corrente se dirige.
- **Eletrólito:** Solução através da qual a corrente é conduzida na forma de íons.

As reações de oxidação ocorrem em locais anódicos, ou seja, no ânodo de uma célula eletroquímica e são as seguintes em meios aquosos: (LOMBARDI, 1993)

- **Dissolução do metal para formar cátions**

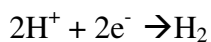


- **Dissolução do metal para formar produtos de corrosão sólidos:**

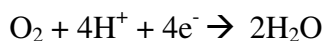


As reações de redução ocorrem em locais catódicos, ou seja, no cátodo de uma célula eletroquímica. As reações catódicas mais comuns são: (LOMBARDI, 1993)

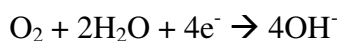
- **Evolução do hidrogênio (importante em soluções ácidas)**



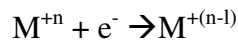
- **Redução do oxigênio (ocorre em soluções ácidas e aeradas).**



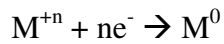
- **Redução do oxigênio (importante em soluções básicas ou neutras, aeradas).**



- **Redução do íon do metal.**



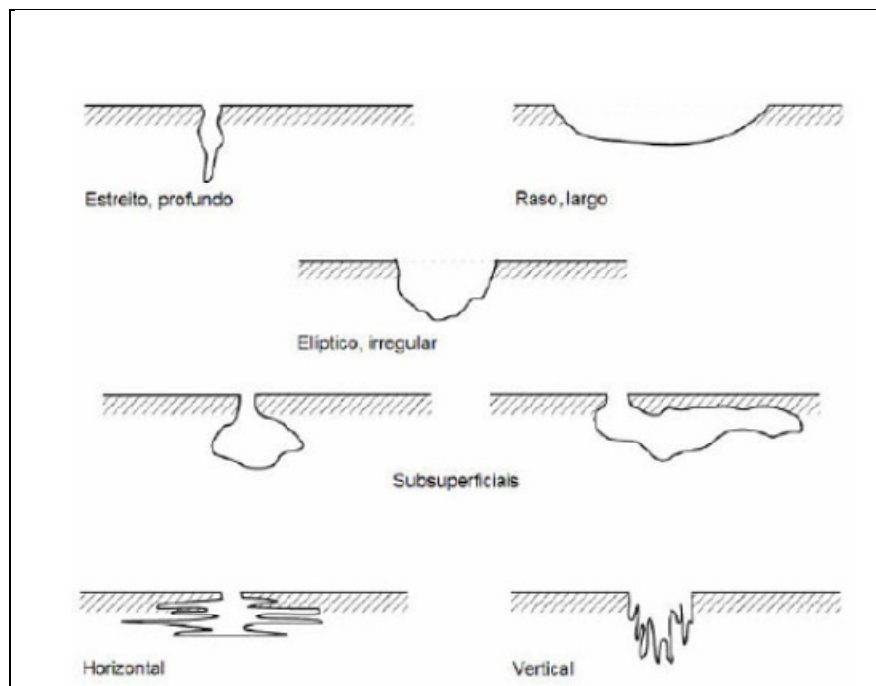
- **Deposição do metal.**



### 2.5.2. Corrosão por pite

A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica que se mantém praticamente intacta (PANOSSIAN, 1993), formando cavidades.

Os pites podem ser profundos e estreitos ou extensos e superficiais, sendo os primeiros mais prejudiciais em termos de aspectos mecânicos (LOMBARDI, 1993). A Figura 6 descreve os tipos de pites normalmente encontrados.



**Figura 6 – Representação dos principais tipos de pite. (ASTM G46-97, 1999)**

Segundo SOLOMON e DEVINE (1982), a corrosão por pite é uma das formas de corrosão mais temidas nos aços inoxidáveis, pois nem sempre sua identificação pode ser

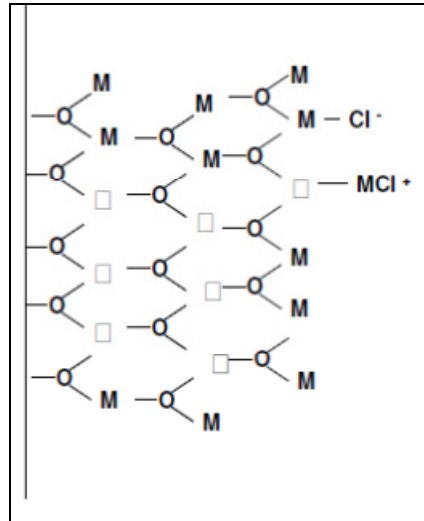
efetuada por inspeção visual. Caracterizada por ataque corrosivo extremamente localizado, o mecanismo da nucleação de pite em aços inoxidáveis em soluções neutras de cloreto e aeradas pode estar associado ao rompimento localizado da película passiva em regiões onde esta apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces, pela ação do ânion cloreto ( $\text{Cl}^-$ ).

A existência de cloretos promove a dissolução de cátions para a solução, levando a criação de lacunas no filme passivo. A concentração de lacunas aumenta, com o aumento da concentração de cloretos. Assim, a quebra do filme passivo se inicia aumentando a taxa de corrosão por pite.

A corrosão por pite divide-se basicamente em dois estágios distintos:

- 1) Nucleação de pites na superfície passiva do metal;
- 2) Propagação dos pites.

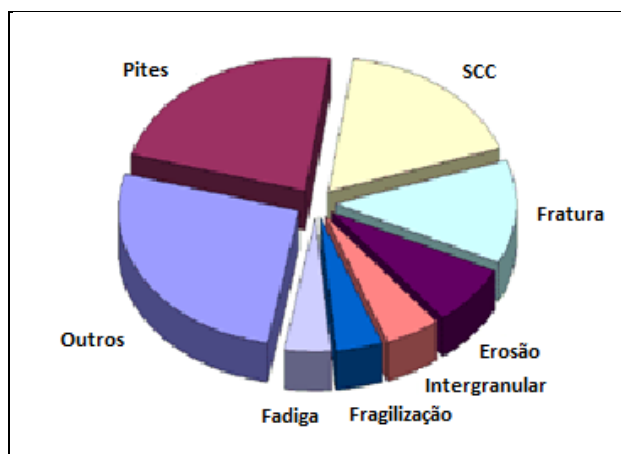
A Figura 7 ilustra esquematicamente a nucleação do pite.



**Figura 7– Esquema de nucleação dos pites**

A presença de pites pode não só provocar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, como também levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão. (GENTIL, 2003).

Segundo BAROUX (1993), uma grande porcentagem das rupturas e das falhas em serviço das peças é decorrente dos fenômenos de corrosão localizada (Figura 8).



**Figura 8- Gráfico qualitativo que corresponde às taxas de falha em serviço para cada tipo de corrosão. (BAROUX, 1993)**

Por se tratar de um fenômeno que proporciona muitos prejuízos para as indústrias, muitos pesquisadores desenvolveram e continuam desenvolvendo teorias com o objetivo de explicar os mecanismos de aparecimento e propagação dos pites. (SEBRÃO, 1982).

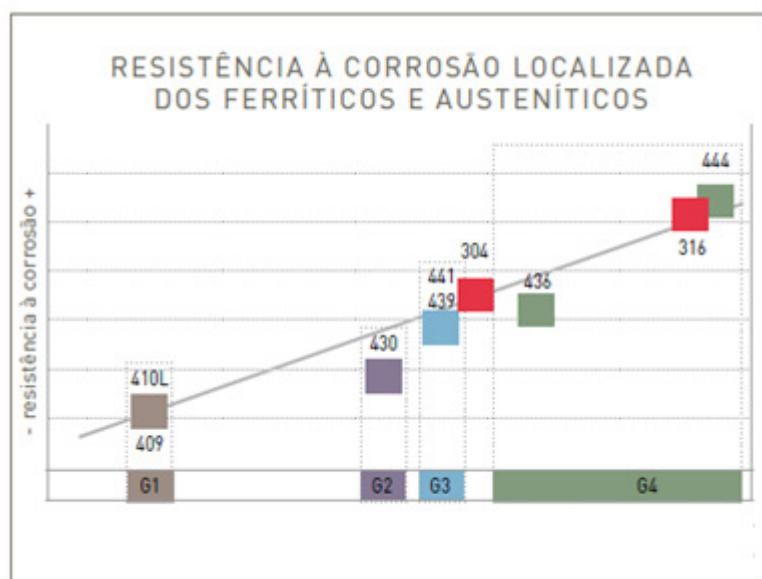
As principais diretrizes nas pesquisas dos pites são:

- Investigação na determinação precisa do potencial crítico de pite ( $E_c$ ) por diferentes métodos eletroquímicos;
- Estudos dos elementos de liga no efeito do pite;
- Estudos do efeito da composição do eletrólito;
- Estudos de diferentes fatores, como: temperatura, pH, tratamento térmico, etc;
- Medidas do tempo de indução na formação do pite;
- Observações micrográficas;
- Estudo da forma do pite;
- Estudos da cinética do crescimento do pite sob condições potencioestáticas ou galvanostáticas;
- Investigações concernentes as propriedades dos filmes passivos: estrutura, espessura e condutividade.

### 2.5.2.1. Resistência à corrosão por pite

Todos os aços são susceptíveis à corrosão, em graus diferentes. No entanto, os aços inoxidáveis, são mais resistentes à corrosão devido à adição de cromo.

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é determinada mais por sua composição química do que pela estrutura atômica austenítica ou ferrítica. Na verdade, em termos de resistência à corrosão, os ferríticos e os austeníticos podem ser vistos como duas famílias intercambiáveis de aços inoxidáveis.



**Figura 9 - Gráfico comparativo da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. - Fonte: ISSF**

Na figura acima, pode-se observar, que o grupo 4, que corresponde ao grupo com adição de Mo, apresentam uma maior resistência à corrosão, por isso em muito casos os ferríticos estão surgindo como a melhor escolha, em detrimento a materiais mais caros.

## **2.6. Influência do Mo na corrosão por pite**

É sabido que o molibdênio quando usado como elemento de liga em aços inoxidáveis melhora a resistência de corrosão localizada.

A influência e o mecanismo de ação desse elemento, ainda não estão totalmente esclarecidos, mas muitas teorias têm sido propostas acerca do mecanismo de melhoria da resistência à corrosão por pites do aço inoxidável, através da adição de Mo.

Algumas das muitas sugestões oferecidas a respeito de como o Mo aumenta a resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis incluem: a melhoria das ligações no filme de óxido e da eliminação dos sítios ativos pela formação de molibdatos ou pela formação dos compostos MoOOH. (HASHIMOTO, ASAMI, TERAMOTO, 1979).

Muitos dos mecanismos propostos para a ação do Mo em grande parte giram em torno da presença de Mo no filme de óxido passivo. No entanto, a presença de Mo no filme passivo ainda é intensamente debatido.

Alguns estudos mostraram que a resistência era devido à taxa de dissolução do Mo, mas WALLIS e WIT (1989) sugeriram que a resistência não é conferida por conta dessa taxa, já que esse fenômeno é bastante rápido.

A proposta feita pelos dois pesquisadores citados acima, foi de que a redeposição do Mo, na forma de íons de molibdato, fecha os pites formados depois da dissolução do molibdênio. De acordo com essa visão, a adição íons de molibdato em uma solução pode agir da mesma forma que a adição de molibdênio nos aços.

## **2.7. Inibidores de Corrosão**

KUZNETSOV (1996) define os inibidores de corrosão como compostos químicos que quando em meios agressivos, mesmo em pequenas quantidades, inibem a corrosão modificando as condições do metal. Na maioria dos casos os meios agressivos apresentam pH próximos do neutro.

De uma forma mais geral, GENTIL (2003) define inibidor de corrosão como sendo uma substância ou mistura de substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão.

O uso destas substâncias mostra-se um método extremamente eficiente na redução da degradação metálica. Estas atuam diretamente sobre a cinética da corrosão, retardando as reações anódicas e/ou catódicas, além de ser um dos métodos mais econômicos na prevenção da corrosão em metais. Podem ser usados em conjunto com outras técnicas, como a proteção catódica, para que haja um aumento na eficiência metálica, (CABRAL, 2008).

Os inibidores podem ser classificados quanto ao comportamento, como anódicos, catódicos ou de ação mista.

A classificação dos inibidores já indica seus mecanismos com efeitos nos produtos eletroquímicos. Entretanto, o caráter das reações depende significativamente da natureza do metal, da composição do meio e principalmente do pH, (KUZNETSOV, 1996).

### **2.7.1. Inibidor anódico - Molibdato de Sódio**

O molibdato de sódio é um exemplo de inibidor de corrosão anódico oxidante e necessita de um agente oxidante para melhorar a formação de um filme de óxido protetor. Em sistemas aerados, o agente oxidante em maior quantidade é o oxigênio, já em sistemas fechados o molibdênio é combinado com outro agente oxidante, como por exemplo, o Nitrato de Sódio ( $\text{NaNO}_2$ ). Assim, tratamentos com íons molibdato têm pouca dependência do pH, sendo utilizados numa faixa de 5,5 a 8,5 – e da temperatura. São capazes de inibir tanto a corrosão por pite quanto ataques por aeração diferencial, (VAKASOVICH e FARR, 1986).

Quando se empregam inibidores anódicos, deve-se ter o cuidado de usar uma quantidade para a proteção, pois para cada inibidor há uma concentração crítica na solução acima da qual há inibição, mas se a concentração do inibidor apresentar valor mais baixo do que a concentração crítica, o produto insolúvel e protetor não se forma

em toda extensão da superfície a proteger, podendo-se ter então corrosão localizada nas áreas protegidas. Deve-se, pois, ter o cuidado de manter a concentração do inibidor acima do valor crítico, em todas as partes do sistema. (GENTIL,2006)

DANTAS (1998) afirma que as principais vantagens do molibdato de sódio são as seguintes:

- Inibidor anódico eficiente;
- Seguro para o meio ambiente;
- Passiva pites e frestas;
- Estabilidade térmica e oxidativa;
- Não é afetado por redutores ou biocidas;
- Eficiente em ampla faixa de pH;
- Sinérgico em meio oxidante.

Mas, apesar de ser muito utilizado em sistemas de refrigeração por ser pouco poluente, o molibdato é um oxidante fraco e apresenta custo relativamente alto.

## **2.8. Estudos Eletroquímicos**

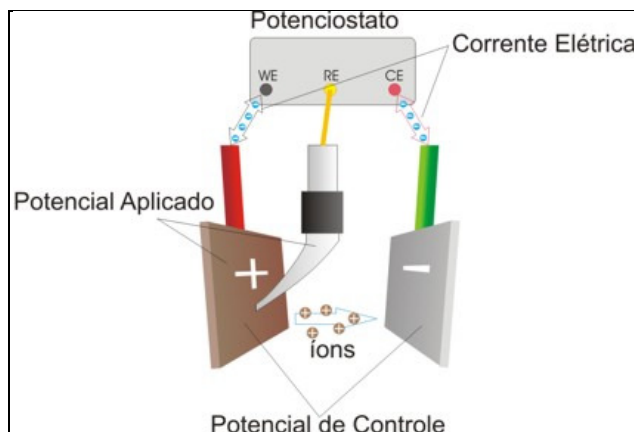
A fim de compreender o comportamento de corrosão dos metais em geral, diversos estudos eletroquímicos têm sido amplamente utilizados com esse objetivo.

### **2.8.1. Polarização**

A polarização potencioestática é um dos métodos eletroquímicos usados para estudar o comportamento de corrosão de metais. A polarização é realizada utilizando-se um equipamento conhecido como potencioestato ao qual é acoplado uma célula eletroquímica. (LOMBARDI,1993)

A figura a seguir ilustra a montagem do potencioestato para a realização de polarizações. Na célula eletroquímica temos o eletrólito, o eletrodo de trabalho, o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de referência.





**Figura 10- Arranjo esquemático do aparelho para realização de medidas de polarização.**  
**Fonte: <<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Potenciostato4.jpg>>**

Esse método consiste na aplicação de um potencial estável controlando a corrente elétrica que circula através da célula eletroquímica, entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar, conhecido como contra eletrodo. Esta corrente elétrica é medida e armazenada no computador a fim de se estudar o seu comportamento em relação, por exemplo, à variação do potencial ou com o passar do tempo.

A partir dos dados obtidos pela polarização potenciostática podem ser plotadas **curvas de polarização** que são diagramas de potencial versus densidade de corrente. Dessas curvas são obtidos os parâmetros eletroquímicos do metal em estudo.

### 2.8.1.1. Curvas de Polarização

Basicamente, essa curva é dividida em duas regiões (Figura 11):

- **Região catódica (reação de redução):**  $Mn^{+} + ne^{-} \rightarrow M$
- **Região anódica (reação de oxidação):**  $M \rightarrow Mn^{+} + ne^{-}$

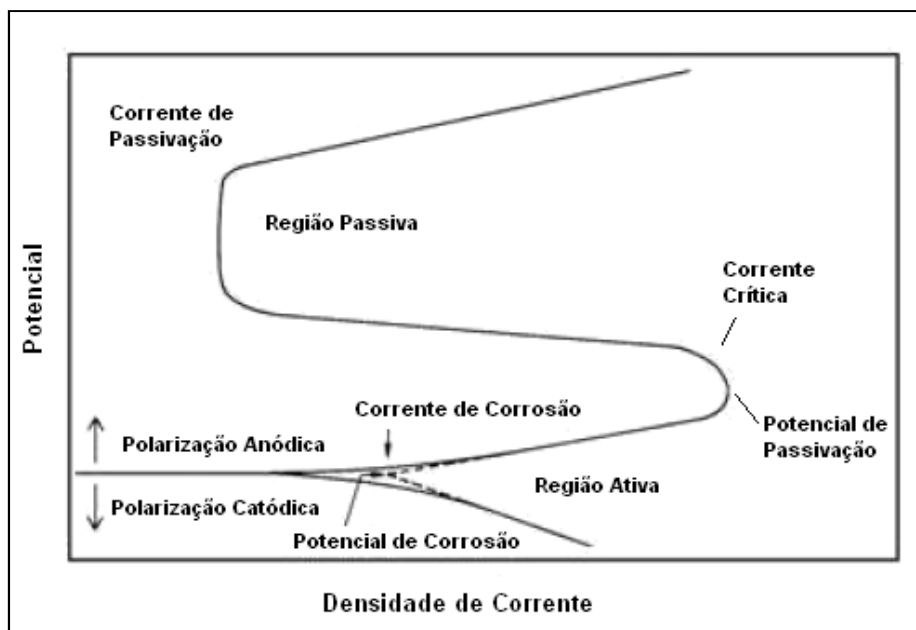
Varrendo-se o potencial de um valor ativo em direção a um valor mais nobre, teremos um ponto onde o eletrodo não é mais catodo e começa a ser ânodo. Esse potencial é conhecido como **potencial de circuito aberto (OCP)** ou **potencial de corrosão ( $E_{corr}$ )**.

Continuando a varrer o potencial na direção nobre, teremos uma **região ativa**, onde a corrente aumenta com o potencial. Quando ocorre a queda de corrente, o

potencial nesse ponto fica definido como **potencial de passivação** ( $E_{pass}$ ) e a densidade de corrente é denominada **densidade de corrente crítica** ( $i_{crit}$ ), (LOMBARDI, 1993).

Nas condições em que o material se encontra na **região passiva**, seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre, ou seja, menos ativo que o normalmente apresentado, (GENTIL, 2003).

Quando a densidade de corrente aumenta novamente, ocorre a **transpassivação**. A partir deste potencial, a corrente aumenta novamente com o potencial e, assim, inicia novamente a corrosão. A quebra dessa passividade pode estar relacionada com a presença de cloretos, assim como o início da formação de pites. Então, o **potencial de pite** ( $E_{pite}$ ) pode ser definido como o potencial a partir do qual ocorre a ruptura localizada do filme passivo.



**Figura 11- Curva de polarização obtida pelo método potenciostático para um metal que apresenta transição ativo /passivo (PESSOA, 2008).**

## 2.8.2. Fatores que Influenciam a Velocidade de Corrosão

A velocidade com que se processa a corrosão é dada pela massa de material desgastado, em uma certa área, durante um certo tempo, ou seja, pela taxa de corrosão. (ANÔNIMO, 2006).

Algumas variáveis influenciam fortemente os métodos de análise de corrosão, como o pH, a temperatura, a aeração do meio corrosivo e os sais dissolvidos no eletrólito, pois são determinantes para a velocidade da reação de corrosão. (GENTIL, 2003). Detalhadamente, temos que: (ANÔNIMO,2006)

- **pH:** A maioria dos metais passivam-se em meios básicos. Portanto, as taxas de corrosão aumentam com a diminuição do pH. A figura abaixo mostra que entre o pH 4 e pH 10 a taxa de corrosão independe da rapidez com que o oxigênio difunde para a superfície metálica. Já para pH inferiores à 4, a difusão do  $O_2$ , não é fator de controle, e sim a facilidade de desprendimento de  $H^+$ . Para pH superior à 10, a taxa de corrosão diminui, pois o ferro fica passivo em presença de álcalis e oxigênio dissolvido.

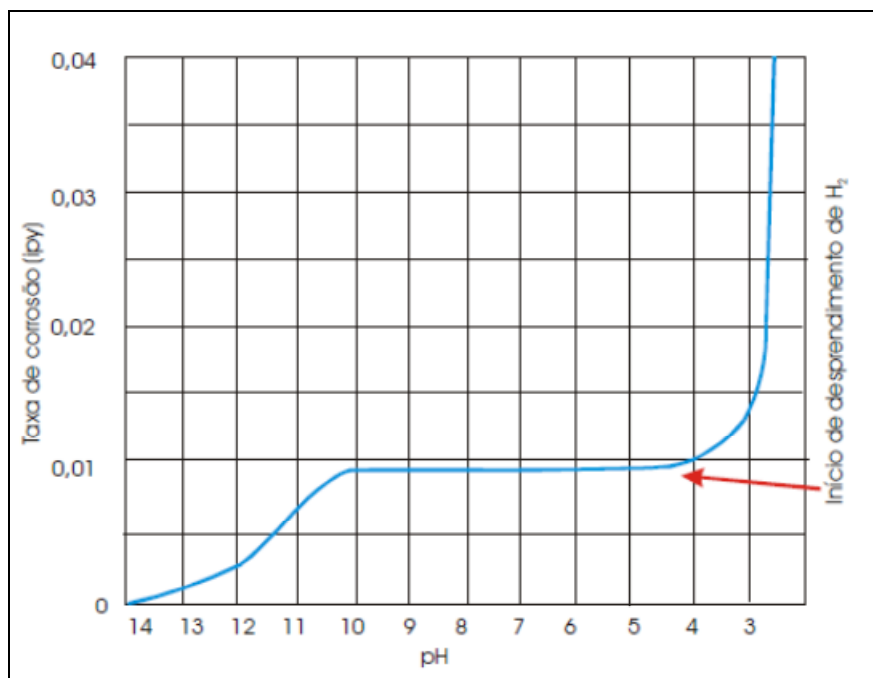
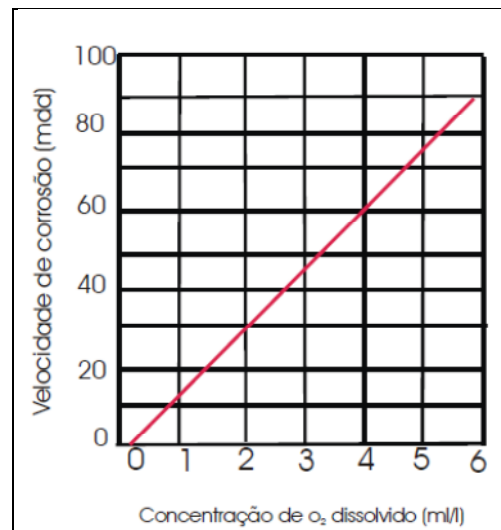


Figura 12 - Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro. (GENTIL, 2003)

- **Temperatura:** O aumento da temperatura acelera, de modo geral, as reações químicas. Da mesma forma também em corrosão em as taxas de desgaste aumentam com o aumento da temperatura. Com a elevação da temperatura diminui-se a resistividade do eletrólito e conseqüentemente aumenta-se a velocidade de corrosão.
- **Aeração do meio corrosivo:** Segundo GENTIL (2003), para que a água pura, em temperatura ambiente, ataque o ferro é preciso que haja oxigênio dissolvido. A corrosão no início é rápida e tende a diminuir com a formação da camada de óxido. Esta camada funciona como barreira à difusão do oxigênio. Quando não existe oxigênio a corrosão do aço nestas circunstancias é desprezível.



**Figura 13 – Influência do oxigênio na velocidade de corrosão . (GENTIL, 2003)**

No entanto, existe uma concentração crítica na qual a velocidade de corrosão decresce. Em água destilada esta concentração crítica é de 12ml de O<sub>2</sub> por litro. Esse valor aumenta na presença de sais dissolvidos, e decresce com o aumento do pH e da velocidade do eletrólito. Com o pH em torno de 10 a concentração crítica cai para 6ml de O<sub>2</sub> por litro.

- **Efeito da velocidade:** A velocidade relativa, superfície metálica-eletrólito, atua na taxa de desgaste de três formas:

Para velocidades baixas há uma ação despolarizante intensa que se reduz à medida que a velocidade se aproxima de 8 m/s (para o aço em contato com água do mar). A partir desta velocidade as taxas praticamente se estabilizam voltando a crescer para altas velocidades quando distante de um movimento turbulento tem-se, inclusive, uma ação erosiva.

### **3. Materiais e Métodos**

O presente trabalho utilizou três tipos diferentes de aços inoxidáveis:

- Aço inoxidável austenítico AISI 304
- Aço inoxidável austenítico AISI 316
- Aço inoxidável ferrítico AISI 430

Utilizando duas diferentes classes de aços inoxidáveis, austeníticos e ferríticos, procurou-se avaliar a resistência à corrosão em pH neutro na presença de cloreto, além de analisar a influência da capacidade de passivação desses aços na presença do inibidor anódico, Molibdato de Sódio.

A intenção foi analisar a possibilidade da utilização do aço inoxidável ferrítico AISI 430 nos sistemas de resfriamento industrial analisando e comparando a partir dos resultados a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos.

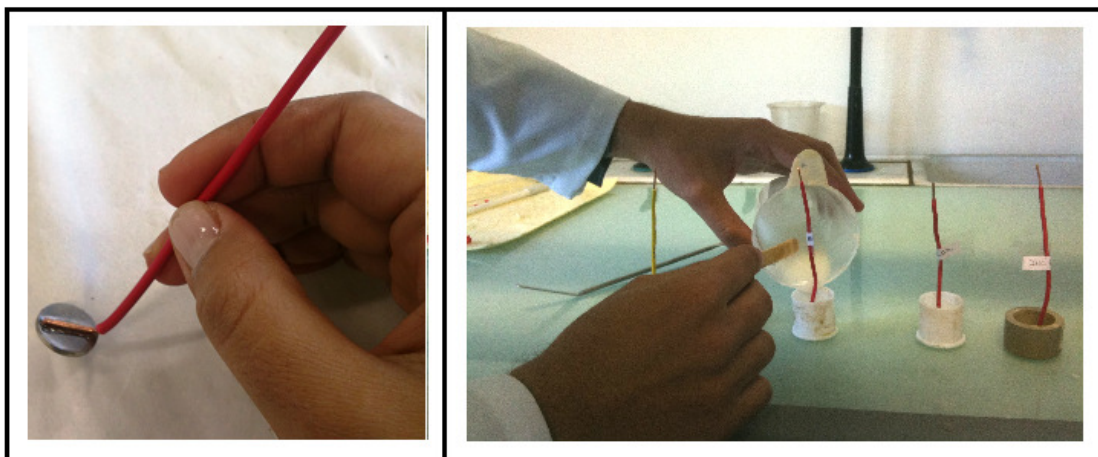
#### **3.1.Preparo das amostras**

As amostras dos aços inoxidáveis austeníticos (AISI 304 e AISI 316) foram cortadas com dimensão de aproximadamente 0,95 cm X 0,85 cm e acopladas a um fio de cobre para a realização do ensaio de polarização.

Posteriormente, as amostras foram embutidas em resina acrílica, e após a secagem foram lixadas manualmente a fim de se obter uma superfície lisa e isenta de deformações para garantir uma boa qualidade nos resultados. A seqüência das lixas utilizada nesse processo foi a seguinte: 100, 220, 320, 400, 600.

Já as amostras do aço inoxidável ferrítico (AISI 430) foram preparadas de maneira semelhante, mas as amostras foram retiradas de um tarugo redondo de 1,3 cm de diâmetro.

A figura a seguir mostra as etapas do preparo das amostras. À esquerda a amostra de aço inoxidável ferrítico acoplada ao fio de cobre e à direita o embutimento com a resina.



**Figura 14 – Preparo das amostras dos aços inoxidáveis ferríticos**

### **3.2.Preparo das Soluções**

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e para a realização das medições de pH o equipamento era sempre calibrado, seguindo sempre as instruções do equipamento utilizado a fim de garantir uma maior confiabilidade nos resultados.

Para o preparo da solução de NaCl á 1g/l pesou-se na balança analítica um grama do sal. Após a pesagem, o cloreto de sódio foi diluído no béquer com água destilada e com o auxílio de um funil transferiu-se esse determinado volume para o balão volumétrico de um litro. Em seqüência, avolumou-se o balão até o menisco e a solução foi homogeneizada.

O preparo das soluções de NaCl com 20ppm e 50 ppm de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  se deu da mesma maneira, mas antes de avolumar o balão volumétrico pesou-se 0,02g e 0,05g respectivamente do inibidor, e com o auxílio de um béquer o molibdato foi diluído com água destilada. Transferiu-se logo em seguida essa solução para o balão volumétrico de um litro, avolumou-se até o menisco com água destilada e por fim a solução foi homogeneizada.

### **3.3. Análise por EDS**

A fim de garantir uma maior confiabilidade nos resultados, as amostras dos aços austeníticos e ferríticos foram submetidas a uma análise semi-qualitativa através de uma caracterização microscópica utilizando o EDS (Energy Dispersive X-Ray Detector).

O princípio básico de funcionamento se resume na incidência de um feixe de elétrons sobre o material e os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x, e um detector mede a energia associada a esse elétron.

Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado.

Essa análise semi-qualitativa teve como objetivo avaliar a coerência da composição química nominal com os resultados obtidos pelos espectros.

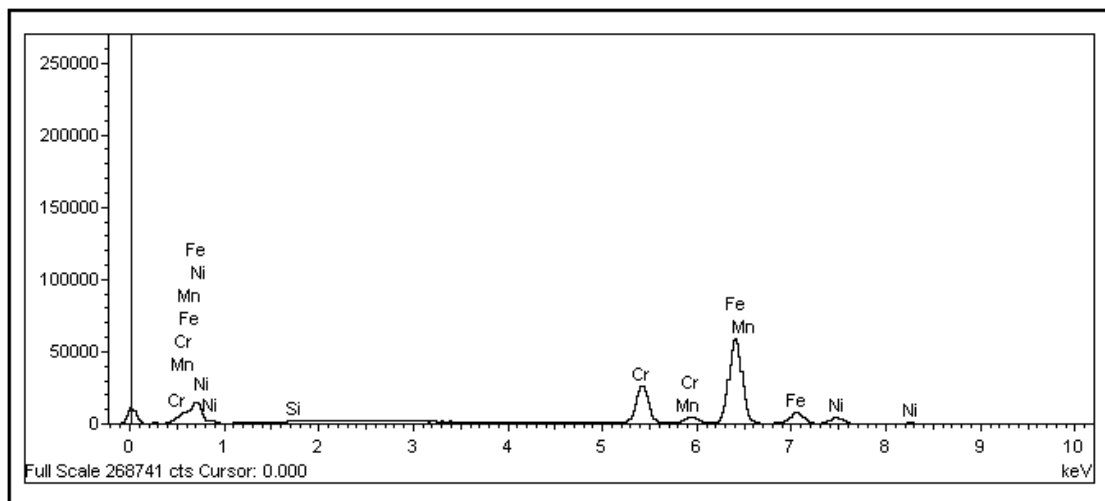


### 3.3.1. AISI 304

A Figura 15 representa um dos cinco espectros obtidos e a tabela abaixo mostra a composição química do aço em questão, mostrando coerência na composição especificada pelo fabricante.

**Tabela 8- Composição química com relação aos espectros (% peso) dos elementos químicos presentes no AISI 304**

Spectrum	Si	Cr	Mn	Ni	Total
Spectrum 1	0.54	18.72	1.52	7.60	100.00
Spectrum 2	0.58	18.80	1.45	7.50	100.00
Spectrum 3	0.56	18.17	1.38	6.98	100.00
Spectrum 4	0.52	18.35	1.43	6.96	100.00
Spectrum 5	0.59	19.00	1.49	7.92	100.00
Max.	0.59	19.00	1.52	7.92	
Min.	0.52	18.17	1.38	6.96	



**Figura 15 – Um dos espectros referente ao AISI 304**

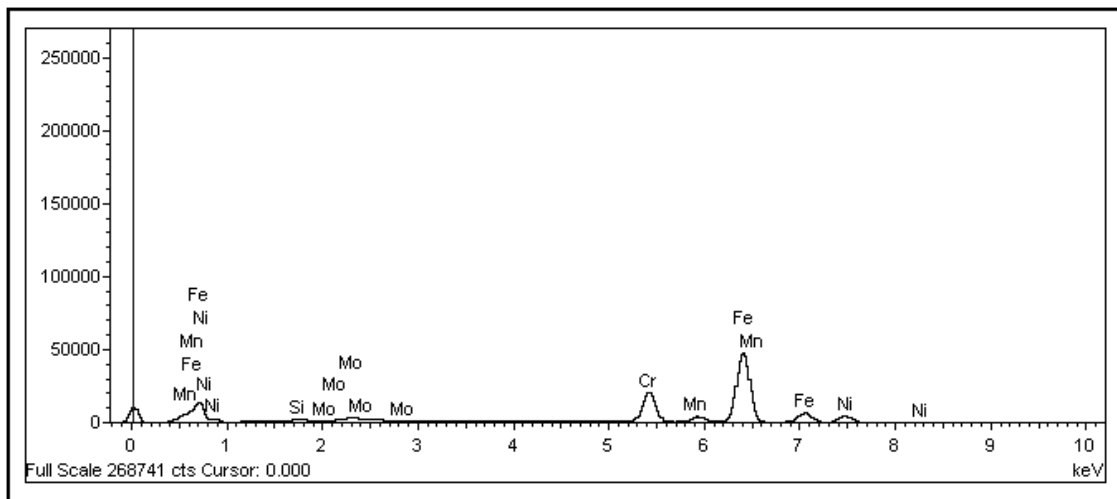
### 3.3.2. AISI 316

Da mesma maneira, também verificou-se que o resultado obtido para o AISI 316 também está dentro das especificações. É importante ressaltar que a diferença entre o 316 e o 304 se deve-se à presença do Molibdênio (Mo) na composição química, como podemos notar na Tabela 9.

**Tabela 9- Composição química com relação aos espectros (% peso) dos elementos químicos presentes no AISI 316**

Spectrum	Si	Cr	Mn	Ni	Mo	Total
Spectrum 1	0.59	16.75	1.58	9.77	2.11	100.00
Spectrum 2	0.60	17.36	1.63	10.23	2.28	100.00
Spectrum 3	0.67	17.99	1.73	9.63	2.19	100.00
Spectrum 4	0.61	17.71	1.65	9.24	2.30	100.00
Spectrum 5	0.62	17.32	1.65	9.95	2.17	100.00
Max.	0.67	17.99	1.73	10.23	2.30	
Min.	0.59	16.75	1.58	9.24	2.11	

A Figura 16 mostra um dos espectros referente ao aço austenítico em questão.



**Figura 16 – Um dos espectros referente ao AISI 316**

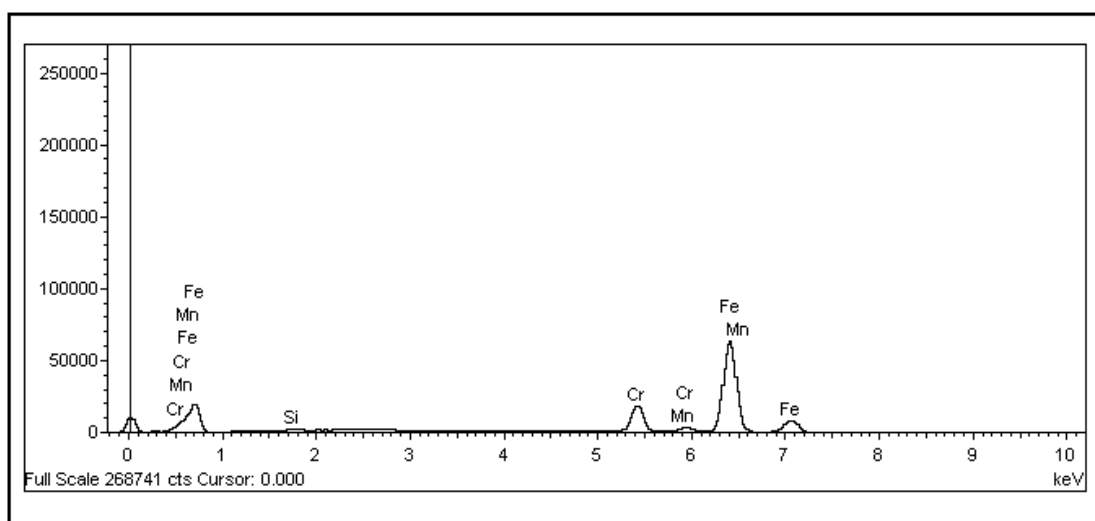
### 3.3.3. AISI 430

Assim como os outros aços o AISI 430 também atende as especificações da composição química. Pode-se notar que a diferença entre os austeníticos e ferríticos é a ausência do níquel nos ferríticos.

**Tabela 10 - Composição química (% peso) com relação aos espectros dos elementos químicos presentes no AISI 430**

Spectrum	Si	Cr	Mn	Total
Spectrum 1	0.64	14.26	1.07	100.00
Spectrum 2	0.66	13.91	1.12	100.00
Spectrum 3	0.60	13.95	1.13	100.00
Spectrum 4	0.61	13.70	1.50	100.00
Spectrum 5	0.60	13.52	0.99	100.00
Spectrum 6	0.64	14.12	1.03	100.00
Max.	0.66	14.26	1.50	
Min.	0.60	13.52	0.99	

A Figura 17 representa um dos espectros do aço inoxidável ferrítico.



**Figura 17 – Um dos espectros referente ao AISI 430**

### 3.4. Metodologia

O comportamento dos aços inoxidáveis foi analisado através de medidas de polarização potenciodinâmica.

Todas as análises foram realizadas em triplicata para cada um dos três tipos de aço, de modo a obter um resultado mais consistente e com a menor variabilidade.

As amostras foram analisadas à temperatura ambiente, sob a solução de NaCl, com concentração de 1g/l assim. O ajuste do pH até 7 da solução de cloreto, foi realizado adicionando-se gotas de NaOH e/ou HCl a 0,1M (molar).

Todas as amostras também foram submetidas à mesma solução de NaCl, mas adicionou-se Molibdato de sódio à uma concentração de 20ppm. Após a adição do inibidor de corrosão, o pH também foi ajustado até 7.

Somente o aço AISI 430 foi submetido sob a mesma solução de cloreto de sódio, mas com uma concentração de 50ppm de molibdato de sódio, mas os ensaios de imersão de 24 horas e 100 horas nessa solução foram realizados com todas as amostras.

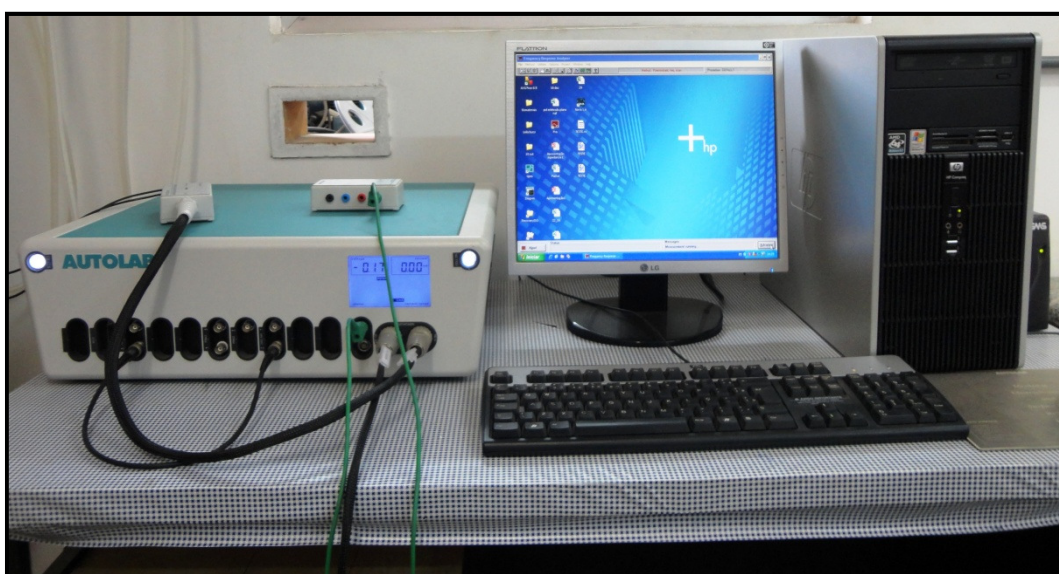
O objetivo desse procedimento foi analisar a possibilidade da aproximação dos resultados de resistência à corrosão do ferrítico AISI 430 com os aços inoxidáveis austeníticos.

Os aços utilizados, após devido preparo e montagem dos ensaios, foram imersos em solução e estabilizadas por uma hora. Obviamente, a estabilização não foi necessária para os ensaios de imersão de 24 horas e 100 horas. Em seguida, para cada amostra, foi realizado um ensaio de polarização.

Por fim, foram obtidas curvas de polarização  $E$  (mV) x  $i$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), que puderam ser plotadas em gráficos e comparados entre suas triplicatas de amostra. Das curvas foram levantados dados médios para cada tipo de aço, ilustrando o desempenho de forma comparativa entre os três tipos de aço inoxidável aqui estudados.

### 3.5. Ensaio de Polarização

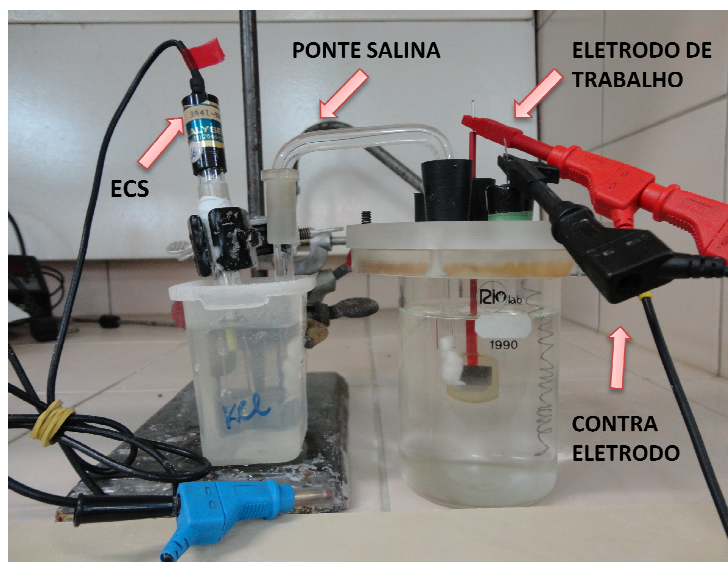
Os ensaios de polarização sob solução de NaCl com concentração de 1g/l, na presença e na ausência do inibidor de corrosão Molibdato de Sódio em temperatura ambiente ( $\approx 25^{\circ}\text{C}$ ) foram realizados no **Laboratório de Corrosão do Depto de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ**. As curvas foram obtidas com o auxílio do equipamento modular Potenciostático/Galvanostático AutoLab/PGSTAT30, gerenciado pelo software GPES – General Purpose Electrochemical System, versão 4.9 – Eco Chemie B.V. A Figura 18 ilustra o equipamento utilizado para a realização dos experimentos.



**Figura 18- Equipamento Potenciostático/Galvanostático AutoLab/ PGSTAT30**

O potenciostato foi conectado a uma célula eletroquímica de vidro temperado com tampa acrílica, a um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, a um contra-eletrodo de platina e a amostra em questão como eletrodo de trabalho (Figura 19). Como o eletrodo de calomelano saturado era de única junção, houve a necessidade de introduzir uma ponte salina, a fim de não contaminar o eletrodo de referência.

Primeiramente inseriu-se a solução ajustada dentro da célula e posteriormente posicionou-se o eletrodo de trabalho de uma maneira adequada, garantindo a imersão de toda a superfície a ser ensaiada.



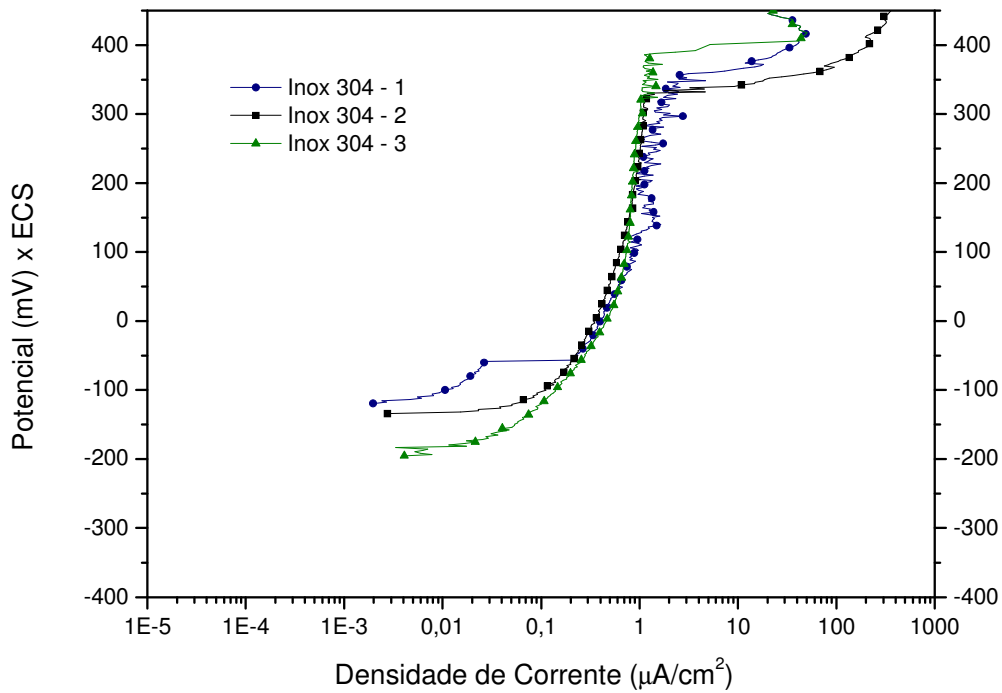
**Figura 19– Célula eletroquímica montada para a realização dos experimentos**

#### **4. Resultados e Discussões**

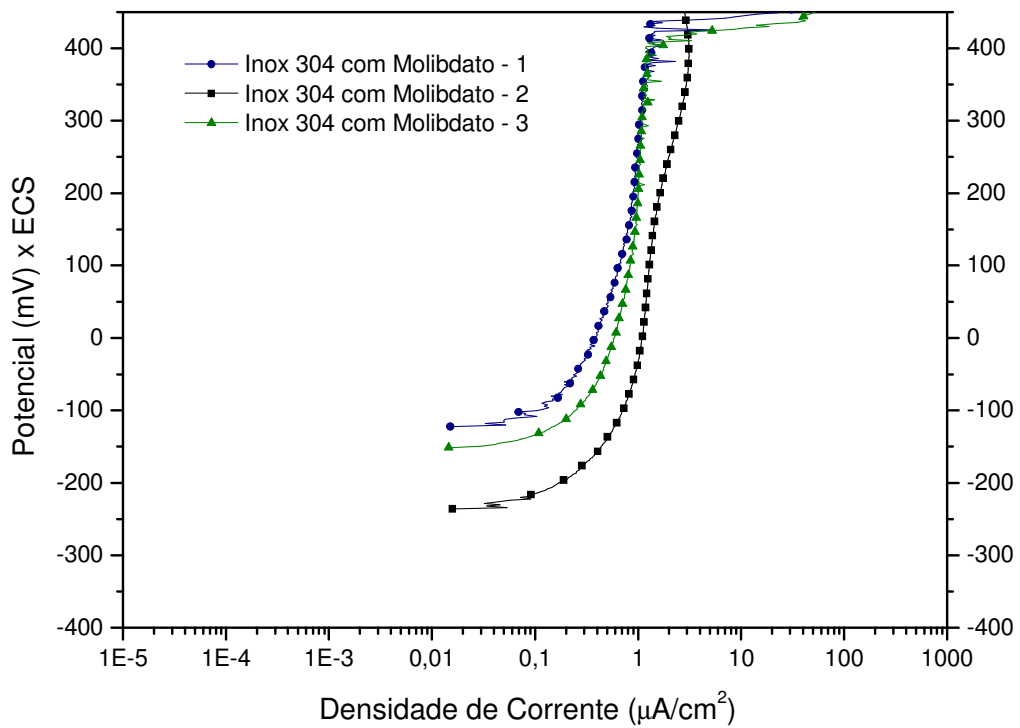
Os aços deste trabalho foram ensaiados por polarização potenciodinâmica quanto ao seu comportamento anódico, na solução de NaCl com concentração de 1g/l em pH=7, na ausência e na presença do inibidor na concentração de 20ppm e 50ppm, em temperatura ambiente ( $\approx 25^{\circ}\text{C}$ ) conforme descrito no ítem 3.2 referente a Metodologia do capítulo “Materiais e Métodos”. Os resultados dos aços inoxidáveis podem ser analisados a seguir.

##### **4.1.AISI 304**

As curvas de polarização anódica em triplicata referentes aos ensaios realizados a temperatura ambiente para concentração de NaCl à 1g/l na ausência e na presença do Molibdato de Sódio podem ser observadas nas Figura 20 e 21 respectivamente.



**Figura 20 – Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 304 à 25°C em 1g/l de NaCl**



**Figura 21 - Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 304 à 25°C com 20 ppm de Molibdato de Sódio na solução de NaCl**

Observou-se que o Molibdato de Sódio aumentou a faixa de passivação do metal, além de aumentar os valores do potencial de pite.

A tabela abaixo mostra os valores médios com e sem inibidor do potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), que é o valor atingido onde há inflexão na curva de polarização, da faixa de potencial de passivação ( $\Delta E_{\text{pass}}$ ) que se inicia no potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e termina no potencial de pite e do valor médio da densidade de corrente de passivação ( $i_{\text{pass}}$ ).

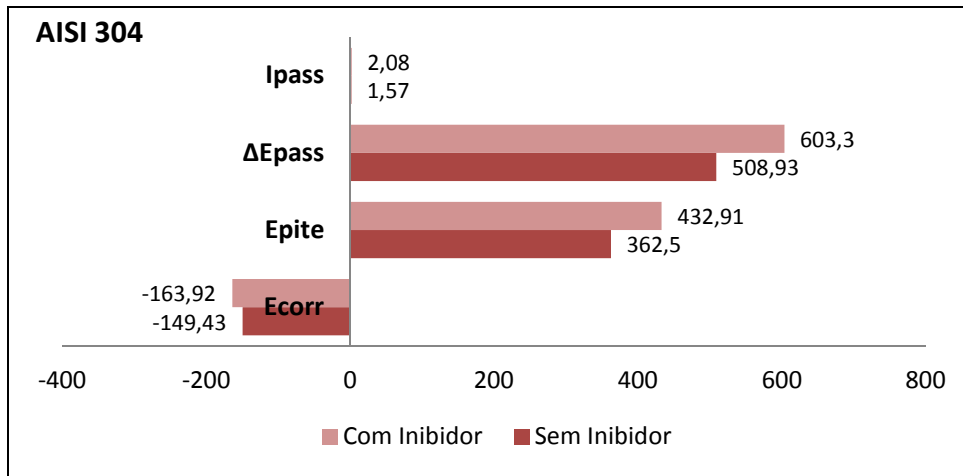
**Tabela 11 – Valores obtidos através das curvas de polarização anódica do aço AISI 304**

AISI 304	NaCl (1g/l) - 25°C	NaCl (1g/l) + Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2(H <sub>2</sub> O) - 20ppm
<b>E<sub>corr</sub> - 1</b>	-117,38 mV	-114,27 mV
<b>E<sub>corr</sub> - 2</b>	-131,08 mV	-229,10 mV
<b>E<sub>corr</sub> - 3</b>	-199,83 mV	-153,40 mV
<b>Média</b>	-149,43 mV	-163,92 mV
<b>E<sub>pite</sub> - 1</b>	359,90 mV	428,35 mV
<b>E<sub>pite</sub> - 2</b>	339,54 mV	447,67 mV
<b>E<sub>pite</sub> - 3</b>	379,06 mV	432,71 mV
<b>Média</b>	362,5 mV	432,91 mV
<b>ΔE<sub>pass</sub> - 1</b>	477,28 mV	542,62 mV
<b>ΔE<sub>pass</sub> - 2</b>	470,62 mV	681,17 mV
<b>ΔE<sub>pass</sub> - 3</b>	578,89 mV	586,11mV
<b>Média</b>	508,93 mV	603,3 mV
<b>I<sub>pass</sub> - 1</b>	2,38 μA/cm <sup>2</sup>	1,46 μA/cm <sup>2</sup>
<b>I<sub>pass</sub> - 2</b>	1,19 μA/cm <sup>2</sup>	2,01 μA/cm <sup>2</sup>
<b>I<sub>pass</sub> - 3</b>	1,15 μA/cm <sup>2</sup>	2,77 μA/cm <sup>2</sup>
<b>Média</b>	1,57 μA/cm <sup>2</sup>	2,08 μA/cm <sup>2</sup>

Podemos observar que o comportamento dos potenciais na solução com inibidor apresentou valor médio de potencial de corrosão mais negativo e maior potencial de pite, resultando no aumento da faixa de passivação em quase 100 mV. Já a densidade média de corrente de passivação teve um aumento de 0,51 μA/cm<sup>2</sup>.



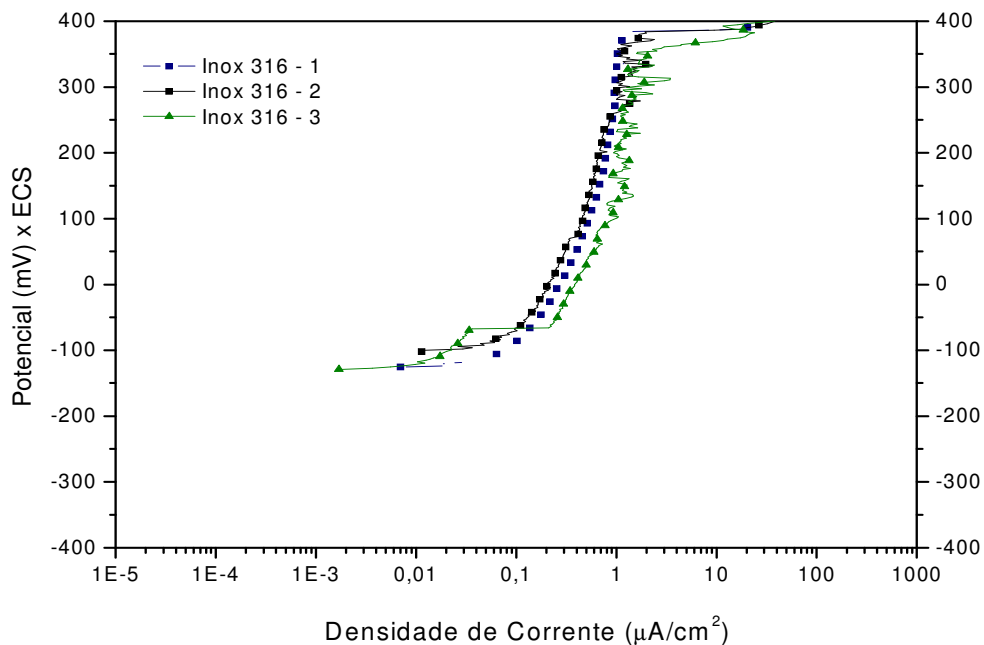
Para um melhor efeito de comparação o gráfico abaixo exprime os resultados já citados anteriormente.



**Gráfico 1 – Valores médios obtidos através das curvas de polarização do aço AISI 304**

#### 4.2.AISI 316

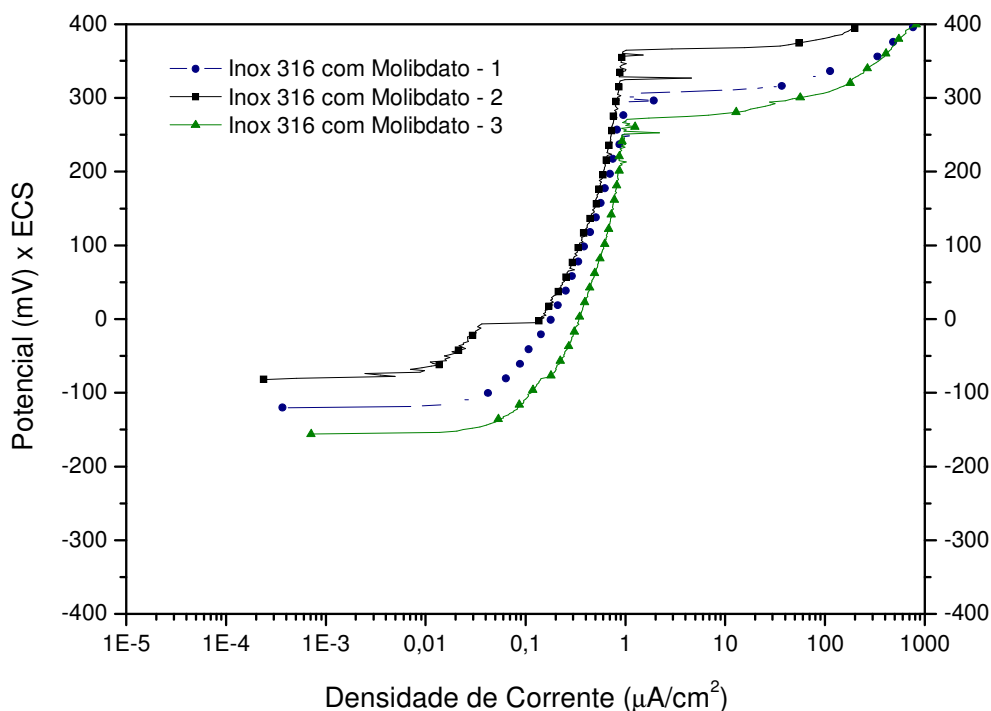
As curvas de polarização anódica em triplicata, obtidas para o aço inoxidável AISI 316, também apresentaram o mesmo perfil conferindo uma boa reprodutibilidade nos resultados obtidos. A Figura 22 ilustra as curvas de polarização sem inibidor.



**Figura 22- Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 316 à 25°C em 1g/l de NaCl**

Observou-se que o aço AISI 316, possui uma menor resistência à corrosão localizada quando comparado com o AISI 304 nas mesmas condições. Esses resultados mostram um comportamento anormal visto que a presença de molibdênio aumentaria a resistência à corrosão por pites.

MESQUITA *et al.* (2011) também observaram que o AISI 316 possuía menor resistência a corrosão que o AISI 304. As condições experimentais eram diferentes e o pH era mais alcalino, mas a explicação dada pelos autores consistia na idéia de que o Mo contido no 316 não aumenta a resistência a corrosão por pites em meios alcalinos e que esse fenômeno considerado anormal pode ser explicado pelo fato de que em meios neutros e alcalinos o Mo não possui mais a capacidade de capturar os íons de cloreto existentes na solução, favorecendo então a corrosão localizada, mas a compreensão desse fenômeno encontra-se além dos objetivos desse trabalho.



**Figura 23 - Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 316 à 25°C com 20 ppm de Molibdato de Sódio na solução de NaCl**

Já na presença do Molibdato de sódio, observou-se algumas diferenças comparando com os resultados obtidos sem inibidor. Uma sutil variação do potencial de

corrosão para um valor mais negativo pode ser vista, assim como menores valores para o potencial de pite, registrando conseqüentemente uma faixa de passivação média menor. Os resultados para densidade de corrente de passivação nessas condições, também registraram uma redução.

Com base nos resultados obtidos, o Molibdato ao invés de proporcionar uma maior resistência, reduziu consideravelmente a faixa de passivação. A única explicação encontrada para esse fenômeno consiste na instabilidade dos óxidos formados durante a passivação e na baixa concentração do inibidor anódico utilizada, pois como já dito a concentração deve estar acima da concentração crítica para que haja a proteção do material.

A Tabela 12 mostra os valores médios com e sem inibidor do potencial de pite.

**Tabela 12 - Valores obtidos através das curvas de polarização anódica do aço AISI 316**

AISI 316	NaCl (1g/l) - 25°C	NaCl (1g/l) + Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2(H <sub>2</sub> O) – 20ppm
<b>E<sub>corr</sub> - 1</b>	-125,33 mV	-120,41 mV
<b>E<sub>corr</sub> - 2</b>	-103,51 mV	-89,47 mV
<b>E<sub>corr</sub> - 3</b>	-129,08 mV	-155,27 mV
<b>Média</b>	-119,30 mV	-121,71 mV
<b>E<sub>pite</sub> - 1</b>	384,48 mV	300,02 mV
<b>E<sub>pite</sub> - 2</b>	367,11 mV	364,55 mV
<b>E<sub>pite</sub> - 3</b>	352,15 mV	280,84 mV
<b>Média</b>	367,90 mV	315,13 mV
<b>ΔE<sub>pass</sub> - 1</b>	509,81 mV	420,43 mV
<b>ΔE<sub>pass</sub> - 2</b>	470,62 mV	454,02 mV
<b>ΔE<sub>pass</sub> - 3</b>	481,23 mV	426,11 mV
<b>Média</b>	487,22 mV	433,52 mV
<b>I<sub>pass</sub> - 1</b>	1,28 μA/cm <sup>2</sup>	1,08 μA/cm <sup>2</sup>
<b>I<sub>pass</sub> - 2</b>	1,62 μA/cm <sup>2</sup>	0,95 μA/cm <sup>2</sup>
<b>I<sub>pass</sub> - 3</b>	1,66 μA/cm <sup>2</sup>	1,04 μA/cm <sup>2</sup>
<b>Média</b>	1,52 μA/cm <sup>2</sup>	1,02 μA/cm <sup>2</sup>

O gráfico abaixo exibe os valores médios dos resultados obtidos.

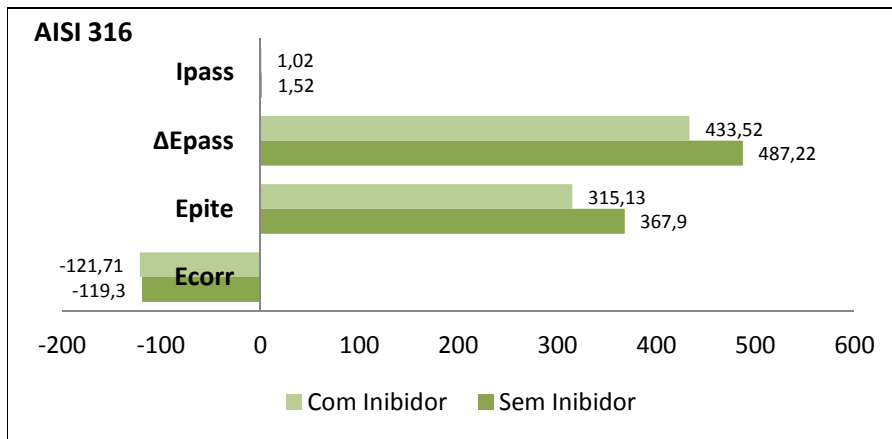


Gráfico 2 - Valores médios obtidos através das curvas de polarização do aço AISI 316

#### 4.3. AISI 430

As curvas obtidas para o aço inoxidável ferrítico AISI 430 sem Molibdato e com concentração de Molibdato de 20 ppm e de 50 ppm podem ser analisadas abaixo.

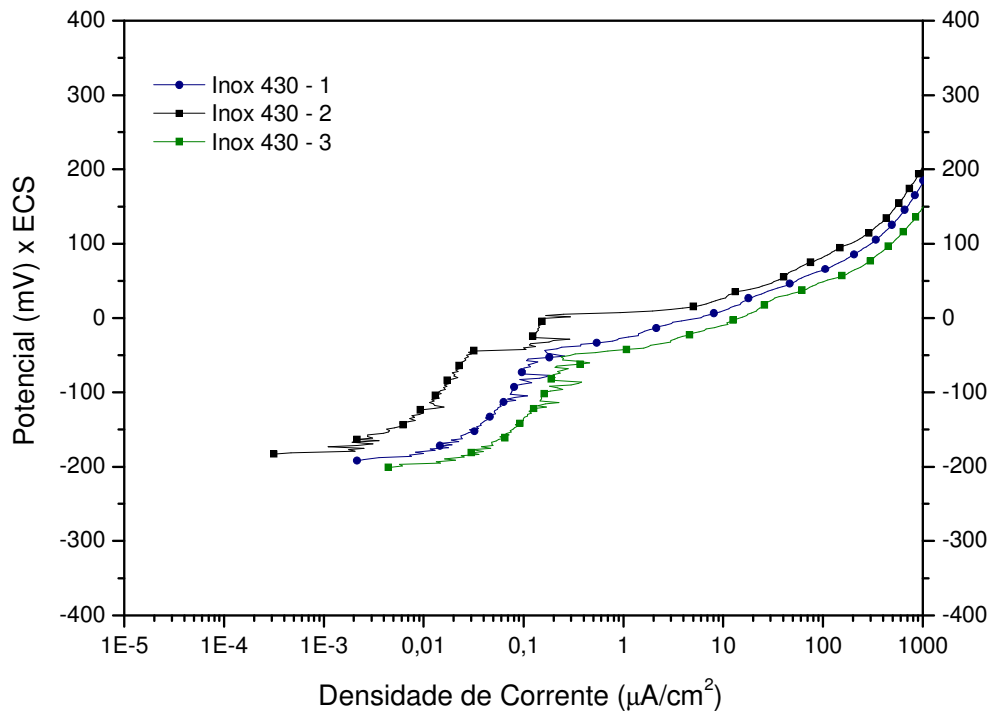
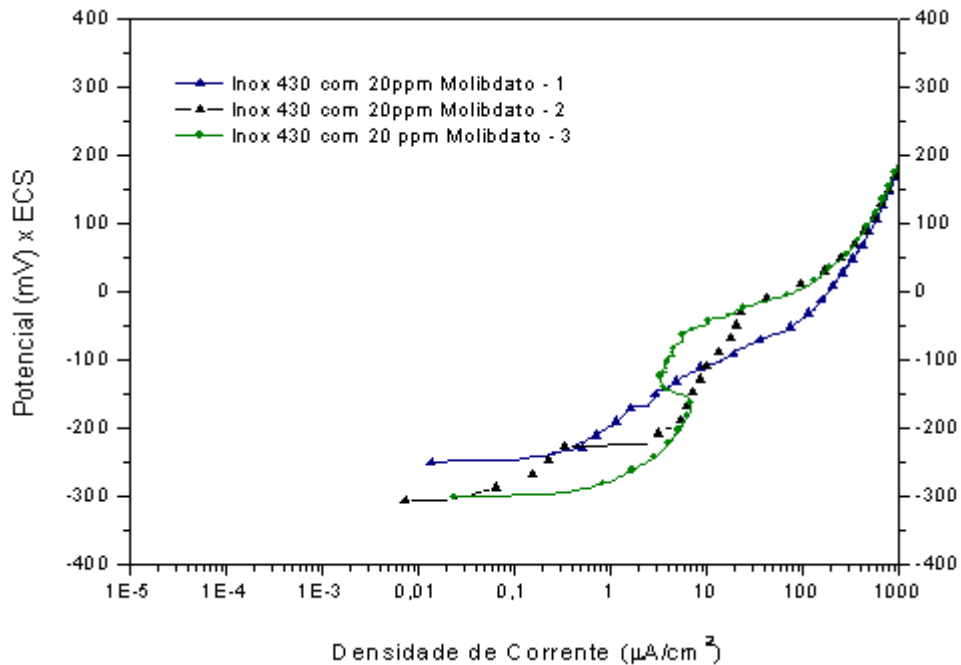
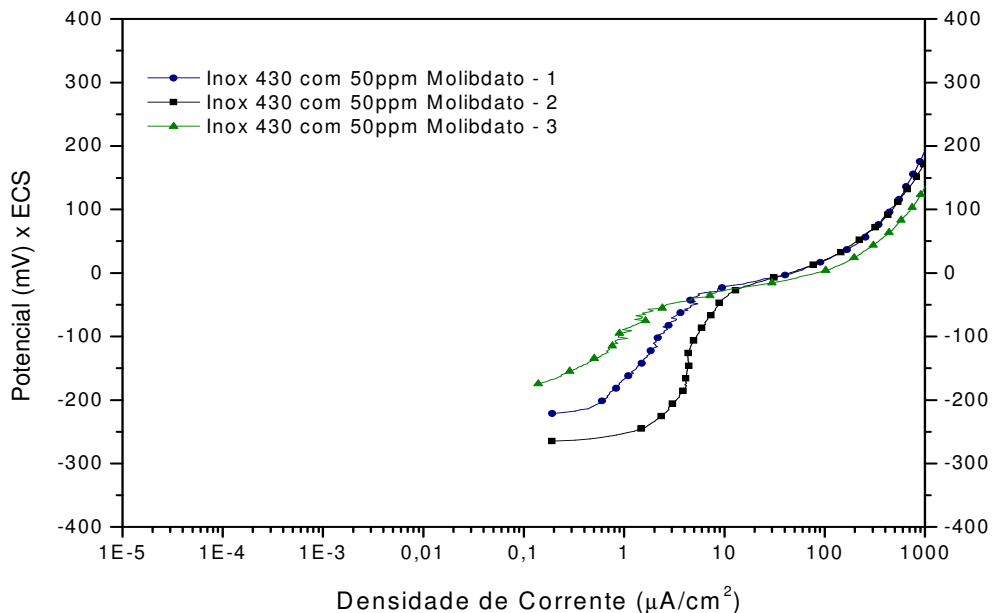


Figura 24 - Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 430 à 25°C em 1g/l de NaCl

Podemos notar através das curvas de polarização que o aço inoxidável ferrítico possui baixa resistência à corrosão localizada, pois a faixa de passivação média é da ordem de 149,18 mV. Já para os aços inoxidáveis austeníticos essa faixa de passivação atingiu valores de até 500 mV.



**Figura 25 - Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 430 à 25°C com 20 ppm de Molibdato de Sódio na solução de NaCl**



**Figura 26- Curvas de Polarização Anódica referente ao aço AISI 430 à 25°C com 50 ppm de Molibdato de Sódio na solução de NaCl**

A partir dos resultados obtidos sob solução de 20ppm de Molibdato de Sódio, podemos notar que o ensaio 1 apresenta dissolução ativa, isto é, nenhum domínio de passivação foi determinado nas faixas de polarização avaliada. Para os outros ensaios nota-se que a concentração utilizada foi inferior a concentração crítica necessária para que houvesse a proteção do material, visto que nessas condições a faixa de passivação foi reduzida comparando com o ensaio na ausência de inibidor.

Ao analisar a Figura 26 observa-se o aumento da faixa de passivação do aço inoxidável ferrítico AISI 430, porém a densidade de corrente de passivação se tornou mais elevada.

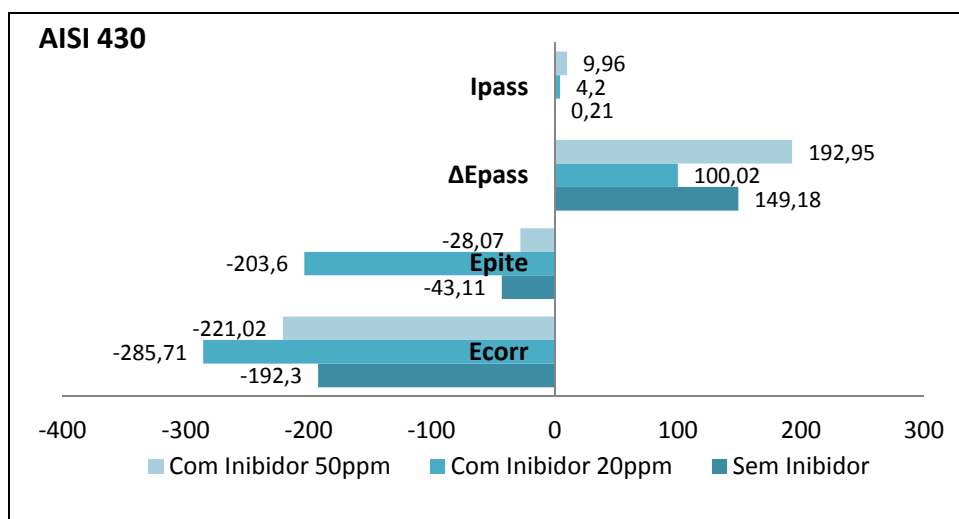
Esses resultados mostram que a concentração crítica para a utilização do Molibdato de Sódio nessas condições deve estar acima de 20ppm, a fim de garantir uma maior faixa de proteção desse material.

Os valores obtidos através das curvas de polarização podem ser analisados na Tabela 13.

**Tabela 13 - Valores obtidos através das curvas de polarização anódica do aço AISI 430**

AISI 430	NaCl (1g/l) - 25°C	NaCl (1g/l) + Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2(H <sub>2</sub> O) – 20ppm	NaCl (1g/l) + Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2(H <sub>2</sub> O) – 50ppm
<b>E<sub>corr</sub> - 1</b>	-191,78 mV	-249,89 mV	-220,95 mV
<b>E<sub>corr</sub> - 2</b>	-184,25 mV	-307,62 mV	-266,16 mV
<b>E<sub>corr</sub> - 3</b>	-200,88 mV	-299,63 mV	-175,97 mV
<b>Média</b>	-192,30 mV	-285,71 mV	-221,02 mV
<b>E<sub>píte</sub> - 1</b>	-54,87 mV	-	-22,72 mV
<b>E<sub>píte</sub> - 2</b>	-21,68 mV	-205,83 mV	-27,12 mV
<b>E<sub>píte</sub> - 3</b>	-52,80 mV	-201,37 mV	-34,38 mV
<b>Média</b>	-43,11 mV	-203,6mV	-28,07 mV
<b>ΔE<sub>pass</sub> - 1</b>	136,91 mV	-	198,23 mV
<b>ΔE<sub>pass</sub> - 2</b>	162,57 mV	101,79 mV	239,04 mV
<b>ΔE<sub>pass</sub> - 3</b>	148,08 mV	98,26 mV	141,59 mV
<b>Média</b>	149,18 mV	100,02 mV	192,95 mV
<b>I<sub>pass</sub> - 1</b>	0,18 μA/cm <sup>2</sup>	-	9,51 μA/cm <sup>2</sup>
<b>I<sub>pass</sub> - 2</b>	0,16 μA/cm <sup>2</sup>	3,12 μA/cm <sup>2</sup>	13,23 μA/cm <sup>2</sup>
<b>I<sub>pass</sub> - 3</b>	0,29 μA/cm <sup>2</sup>	5,28 μA/cm <sup>2</sup>	7,16 μA/cm <sup>2</sup>
<b>Média</b>	0,21 μA/cm <sup>2</sup>	4,2 μA/cm <sup>2</sup>	9,96 μA/cm <sup>2</sup>

O gráfico abaixo mostra os valores médios dos resultados obtidos.



**Gráfico 3 – Valores médios obtidos através das curvas de polarização do aço AISI 430**

#### 4.4. Ensaio Realizados em Imersão de 24 horas e 100 horas

As curvas de polarização anódica para os ensaios de imersão de 24 horas e 100 horas dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304, AISI 316 e para os aços ferríticos AISI 430 podem ser vistas na Figura 27 e Figura 28 respectivamente.

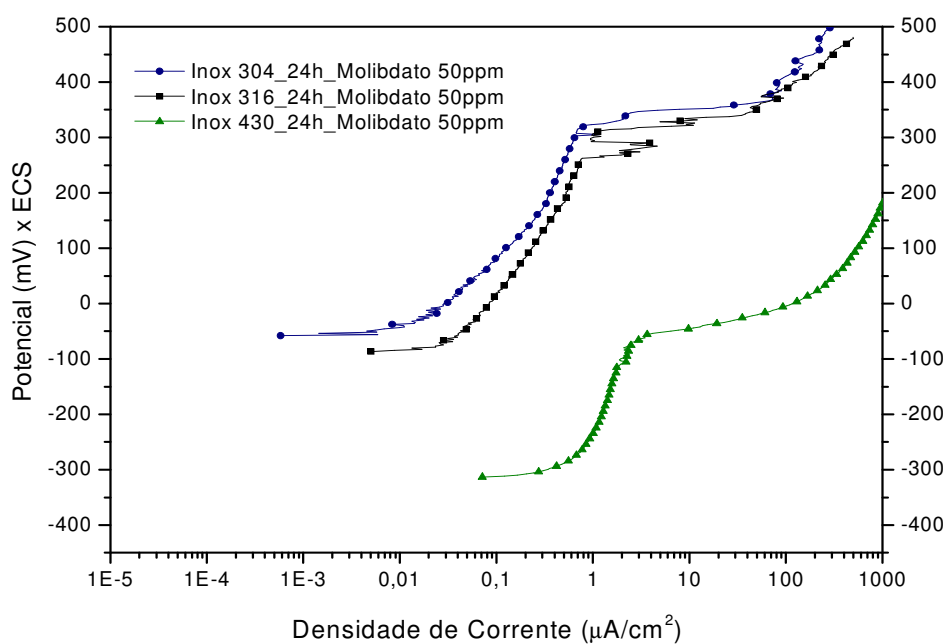


Figura 27- Curvas de Polarização Anódica referente ao ensaio de imersão de 24 horas

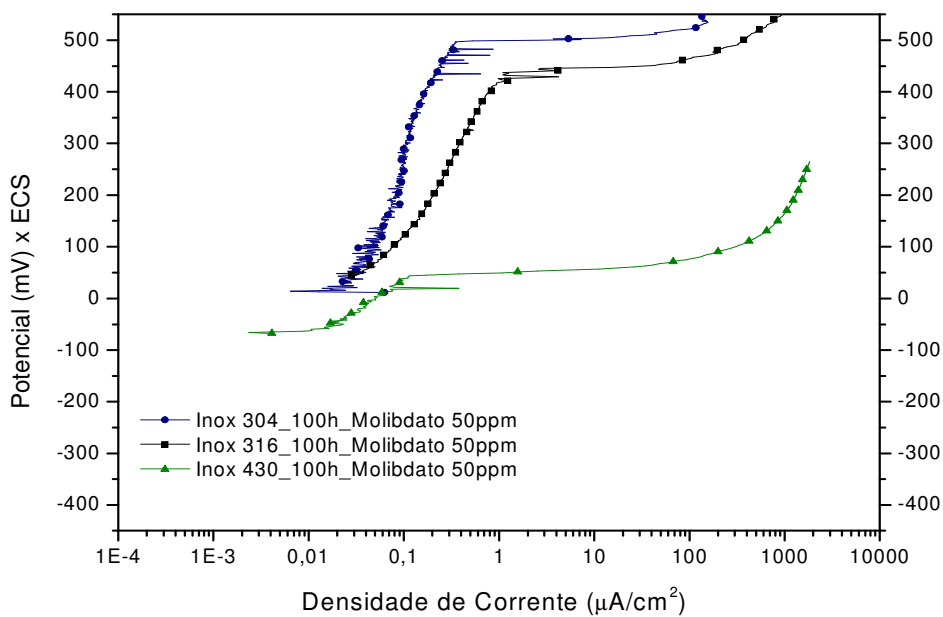


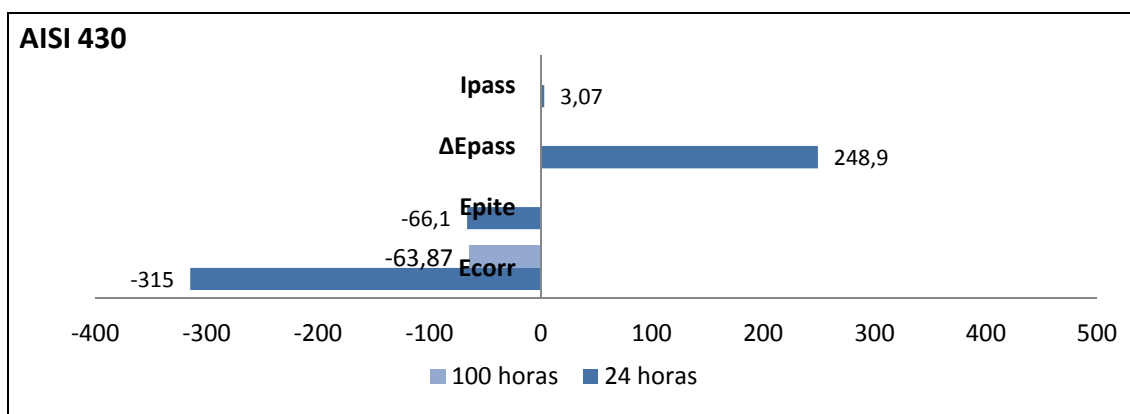
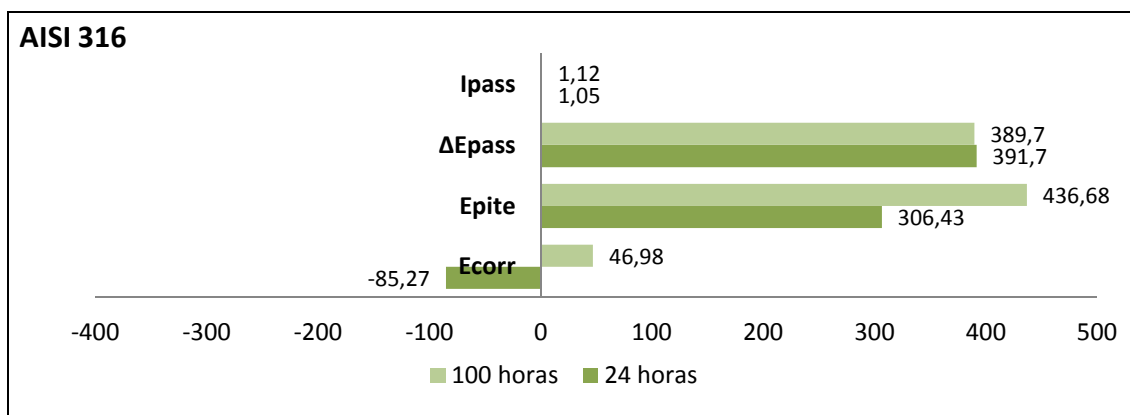
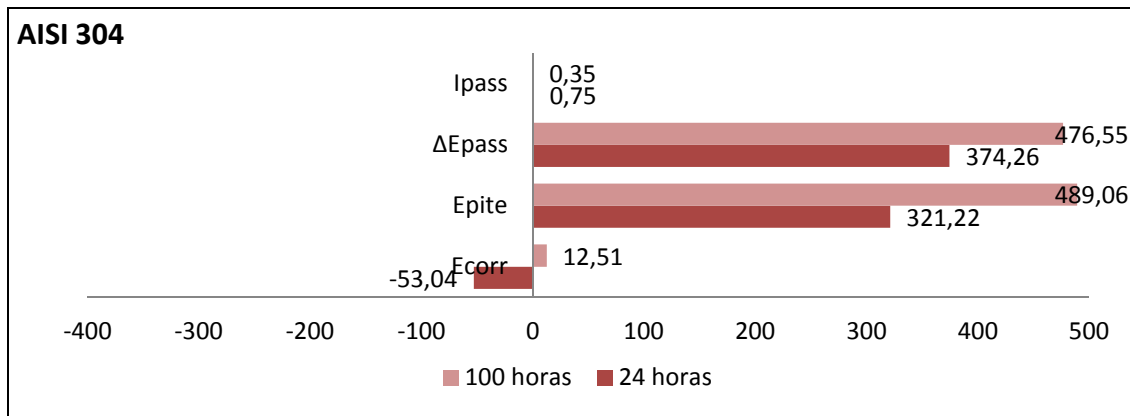
Figura 28- Curvas de Polarização Anódica referente ao ensaio de imersão de 100 horas



Na Tabela abaixo são encontrados os respectivos valores de potencial de corrosão, potencial de pite, faixa de potencial de passivação e da densidade de corrente de passivação após 24 e 100 horas de imersão.

**Tabela 14 - Valores obtidos através das curvas de polarização anódica dos aços AISI 304, 316 e 430**

AISI 304	NaCl (1g/l) + Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2(H <sub>2</sub> O) – 50ppm	
	24 horas	100 horas
<b>E<sub>corr</sub></b>	-53,04 mV	12,51 mV
<b>E<sub>pite</sub></b>	321,22 mV	489,06 mV
<b>ΔE<sub>pass</sub></b>	374,26 mV	476,55 mV
<b>i<sub>pass</sub></b>	0,75 μA/cm <sup>2</sup>	0,35 μA/cm <sup>2</sup>
AISI 316	24 horas	100 horas
<b>E<sub>corr</sub></b>	-85,27 mV	46.98 mV
<b>E<sub>pite</sub></b>	306,43 mV	436.68 mV
<b>ΔE<sub>pass</sub></b>	391,7 mV	389.7 mV
<b>i<sub>pass</sub></b>	1,05 μA/cm <sup>2</sup>	1.12 μA/cm <sup>2</sup>
AISI 430	24 horas	100 horas
<b>E<sub>corr</sub></b>	-315,0 mV	-63,87
<b>E<sub>pite</sub></b>	-66,10 mV	-
<b>ΔE<sub>pass</sub></b>	248,9 mV	-
<b>i<sub>pass</sub></b>	3,07 μA/cm <sup>2</sup>	-



**Gráfico 4 – Valores médios obtidos através das curvas de polarização para os aços AISI 304, 316 e 430**

Ao observar os resultados é possível perceber uma grande diferença na faixa de passivação do AISI 304 entre os ensaios de 24 e 100 horas; este comportamento deve estar relacionado com a adsorção do molibdato na camada de óxido, tornando-a provavelmente mais espessa.

Já para o AISI 316 os resultados ficaram próximos enquanto que para o AISI 430 podemos observar que houve dissolução anódica.

## 4.5. Análise Comparativa

### 4.5.1. Potencial de Corrosão

O objetivo principal deste trabalho é a avaliação comparativa do comportamento em corrosão dos aços inoxidáveis AISI 430, AISI 304 e AISI 316 em solução similar às existentes em sistemas de trocadores de calor. Sendo assim, serão analisados a seguir os principais dados retirados das curvas de polarização dos aços acima citados.

No gráfico abaixo é apresentado a evolução do Potencial de Corrosão para os aços estudados, onde nota-se que os potenciais mais ativos foram registrados para o aço AISI 430 em todas as condições empregadas. Nota-se também, uma grande diminuição no potencial de corrosão quando a concentração de Molibdato de Sódio é de 20 ppm. Já para uma concentração maior de inibidor (50 ppm), **E<sub>corr</sub>** aumenta com relação ao ensaio realizado com inibidor a 20 ppm mas diminuiu com relação ao ensaio realizado sem inibidor.

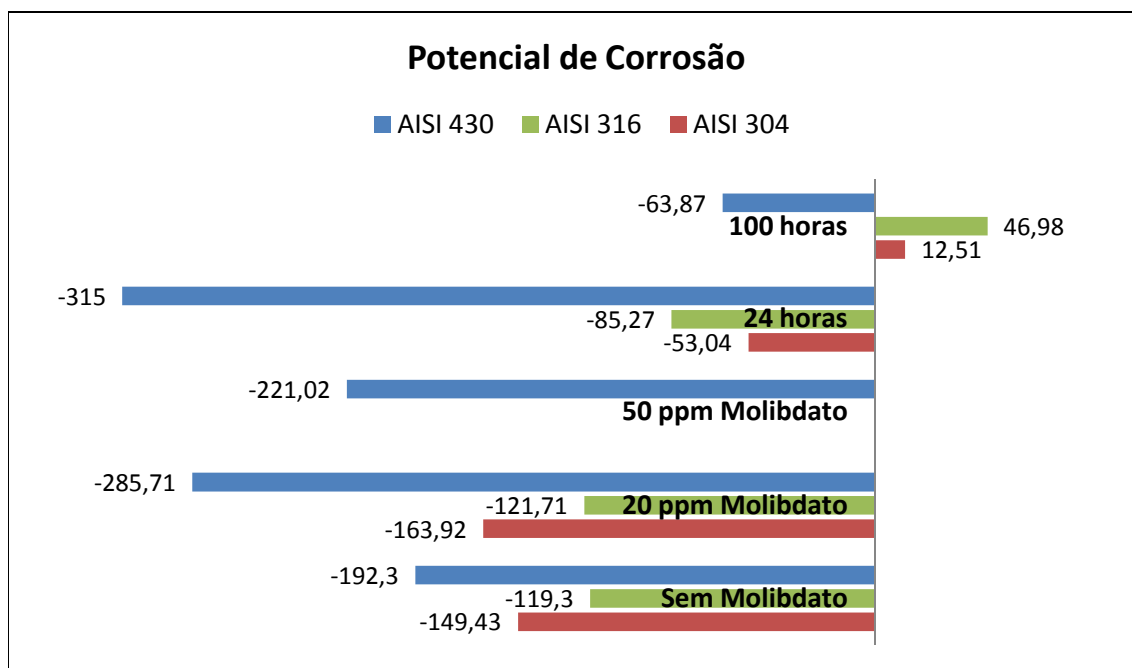


Gráfico 5 - Potencial de Corrosão dos aços inoxidáveis AISI 430, AISI 316 e AISI 304 em todas as condições.

Já para os ensaios de imersão, segundo WOLYNEC (2003) essa variação acentuada no potencial pode estar associada à formação de película de óxido por precipitação.

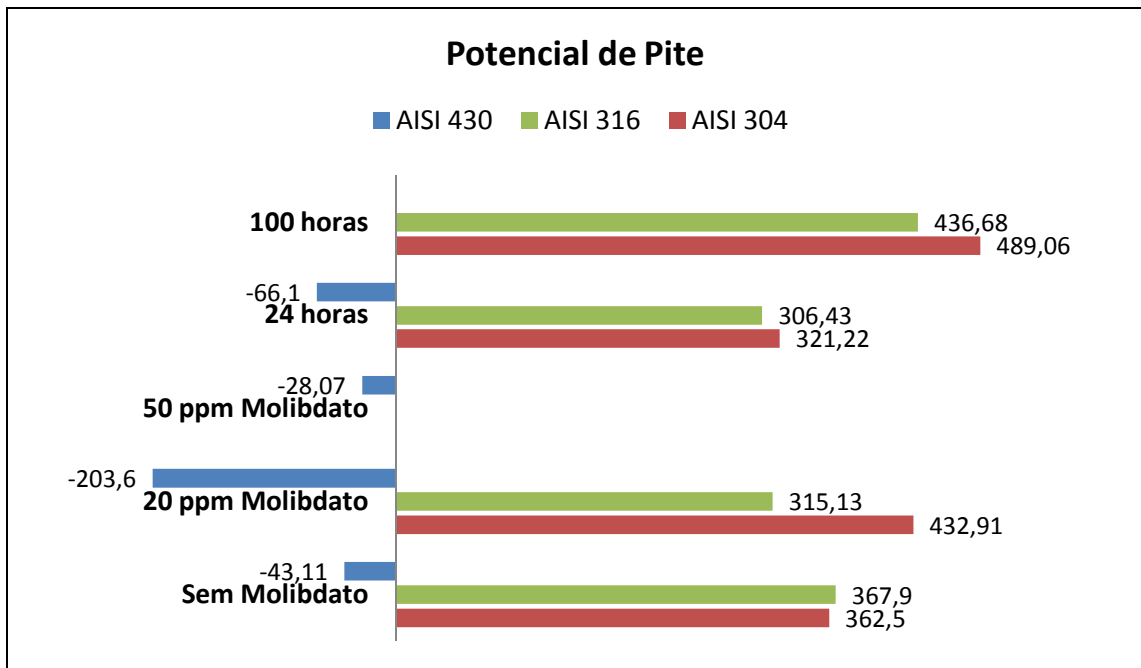
A formação dessa película ocorre após certo tempo de imersão, ou seja, isso mostra que existe tempo de incubação. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente e, após essa variação a superfície metálica fica recoberta por uma película protetora, por conta da adsorção dos íons de molibdato de sódio na superfície do aço.

Comparativamente, o aço inoxidável ferrítico estudado obteve um potencial de corrosão muito ativo em todas as situações, e não se aproximou em nenhuma condição estudada dos valores dos austeníticos.

#### **4.5.2. Potencial de Pite**

Ao analisar o potencial de pite do aço AISI 304, é possível observar o aumento desse valor quando o material se encontra sob concentração de 20 ppm de Molibdato de Sódio. Já para o AISI 316 e o AISI 430 os valores diminuíram quando estiveram sob as mesmas condições. Isso se deve talvez a formação de uma camada passiva com baixo poder de passivação. Nota-se também que o aço AISI 316 mostrou valores mais inferiores de potencial de pite comparando com o AISI 304 enquanto que o AISI 430 não atingiu valores nem próximos aos dos aços austeníticos, mesmo na presença do inibidor anódico.

Segundo GENTIL (2003), se a possibilidade de corrosão por pites não puder ser eliminada, é interessante ao menos que o potencial em que ela ocorre seja alto, assim dificilmente será atingido em condições naturais. Com isso, conclui-se que nas condições aplicadas o AISI 304 obteve melhor desempenho.



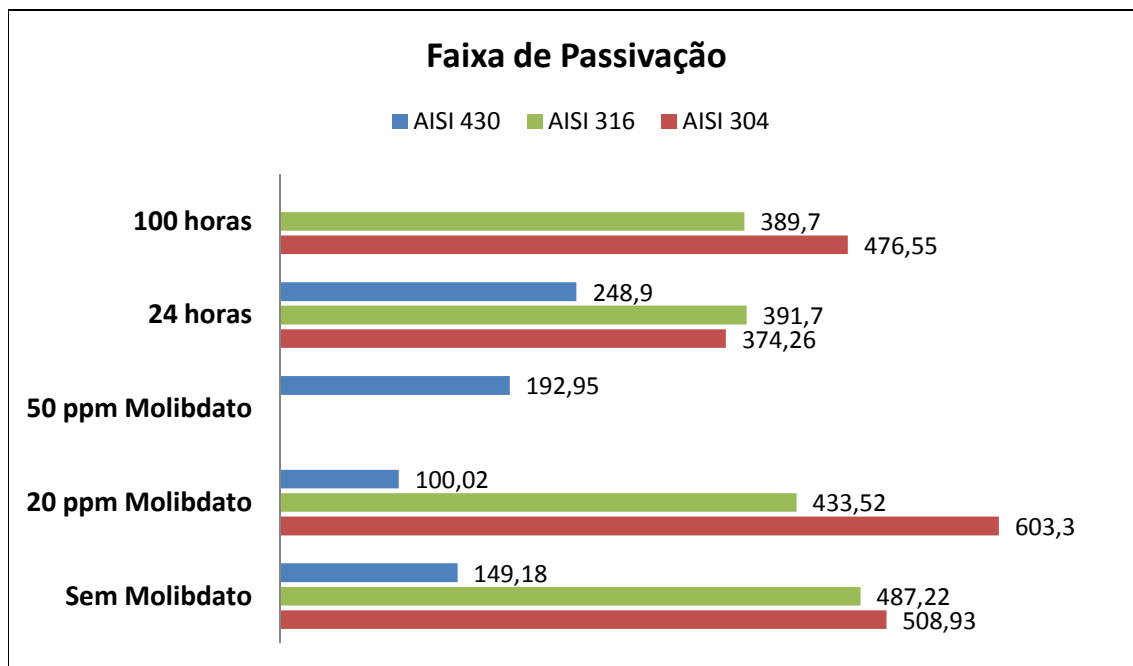
**Gráfico 6 - Potencial de Pite dos aços inoxidáveis AISI 430, AISI 316 e AISI 304 em todas as condições.**

Já para os ensaios de imersão de 24 horas, o potencial de pite diminuiu enquanto que esse potencial não pode ser definido para o ensaio de 100 horas visto que houve dissolução anódica.

Esse comportamento pode ser explicado supondo que com o passar do tempo os íons de Molibdato adsorvidos devem estar competindo com os íons de cloreto na superfície do aço.

#### **4.5.3. Faixa de Passivação**

Analisando as faixas de passivação dos aços estudados, podemos observar que a maior faixa de passivação alcançada pelo AISI 304 se dá sob concentração de 20 ppm enquanto que com o outro aço austenítico a maior faixa de passivação atingida se deu sem a presença de Molibdato. Esse desempenho pode estar ligado ao mecanismo da adsorção competitiva entre os óxidos de Molibdênio formados e os íons cloretos proveniente da solução.

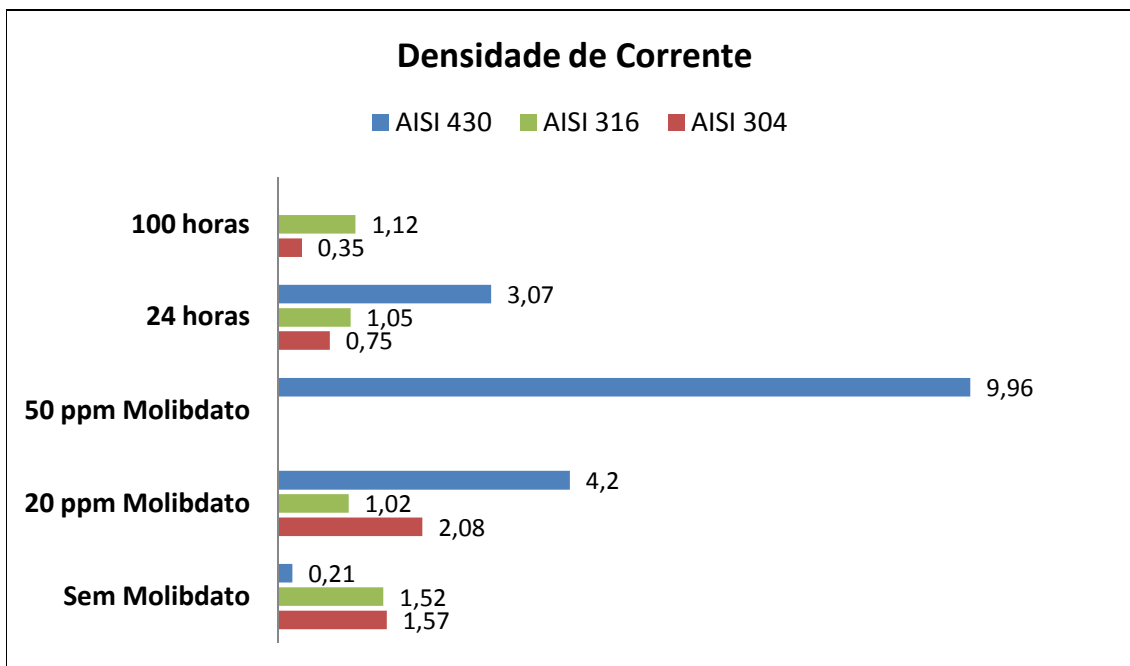


**Gráfico 7- Faixa de Passivação dos aços inoxidáveis AISI 430, AISI 316 e AISI 304 em todas as condições.**

Nota-se que não houve proximidade dos resultados obtidos entre os austeníticos AISI 304 e AISI 316 e o ferrítico AISI 430. Para os ensaios de imersão os valores de passivação foram maiores, mas ainda apresentam uma faixa mais estreita de potencial se comparar com os austeníticos.

#### 4.5.4. Densidade de Corrente

Por fim, observando o gráfico abaixo podemos analisar a densidade de corrente de passivação média das amostras. Nota-se que em geral as correntes são muito baixas, na faixa de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , mas é possível observar que a densidade de corrente cresceu com o aumento da concentração do inibidor, o que caracteriza um filme menos protetor. Esse resultado deve estar associado à formação de um filme não uniforme.



**Gráfico 8 – Densidade de Corrente dos aços inoxidáveis AISI 430, AISI 316 e AISI 304 em todas as condições.**

Já para os ensaios de imersão, a densidade de corrente de passivação foi menor quando comparada com os ensaios na presença de Molibdato de Sódio.

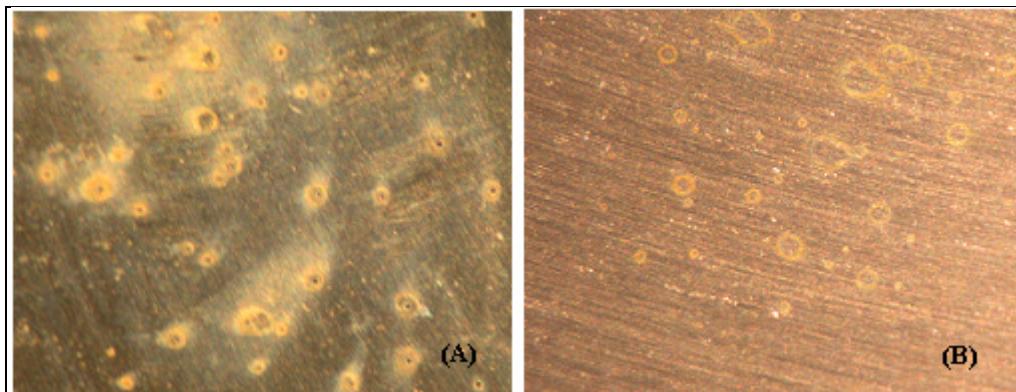
Segundo GENTIL (2003), o aumento de corrente pode ser originado por oxidação da água decorrente de, na situação experimental, ser atingido um potencial que provoca a decomposição da água segundo a reação:



Para saber se o aumento de corrente observado é consequência de quebra do filme de passivação ou, simplesmente, de oxidação da água, pode-se observar a superfície da amostra após o ensaio para verificação da ocorrência ou não de pontos localizados de corrosão.

Logo após o ensaio de polarização, o aço AISI 430 foi observado à lupa binocular Olympus SZ60 (X10) com o objetivo de analisar a superfície da amostra, para justificar esse grande aumento de densidade de corrente. Na ausência de Molibdato de Sódio (a), a amostra apresentou a olho nu uma superfície bastante degradada por conta

dos pites que se formaram, enquanto que no ensaio realizado com a presença do inibidor os pites não foram tão expressivos, como podemos observar na Figura abaixo.



**Figura 29 – (A) Amostra na ausência de Molibdato de Sódio. (B) Amostra na presença de Molibdato de Sódio com concentração de 50ppm**

Com isso, podemos dizer que esse aumento da corrente é originado na oxidação da água.



## 5. Conclusões

Os ensaios realizados com os aços inoxidáveis levaram as seguintes conclusões:

- Nas condições empregadas, o aço inoxidável ferrítico AISI 430 apresentou uma baixa resistência à corrosão sem a presença do inibidor.
- Quando a concentração de Molibdato de Sódio foi de 20 ppm a faixa de passivação do aço AISI 316 e do AISI 430 foi reduzida. A explicação baseia-se na concentração mínima necessária de inibidor para que haja a proteção do material quando se trata de inibidor anódico.
- A presença do Molibdato de Sódio com concentração de 50ppm na solução aumentou a faixa de passivação do aço AISI 430, mas o resultado não superou as expectativas.
- Para todos os aços ensaiados, o aço AISI 304 obteve um melhor desempenho quanto à susceptibilidade a corrosão, nas condições empregadas para os ensaios eletroquímicos, se comparado aos aços AISI 316 e AISI 430 estudados, pois apresentaram maior potencial de pite e uma maior faixa de passivação.
- O tempo de imersão mostrou ser um fator importante, pois aumentou a resistência à corrosão do AISI 430, mas em um tempo maior observou-se uma perda da eficiência na proteção do metal, devido provavelmente à permeação de íons cloreto (Cl<sup>-</sup>) no filme.
- Por fim não é possível utilizar o aço AISI 430 em trocadores de calor, mesmo na presença do inibidor Molibdato de Sódio, como alternativa aos aços austeníticos estudados, por conta da sua baixa resistência à corrosão nas condições empregadas.

## 6. Referências Bibliográficas

- ANÔNIMO, 2006, *Velocidade de Corrosão*. Rio de Janeiro. ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão.
- ARAÚJO E. C. C., 2002, *Trocadores de Calor*, Série Apontamentos. EdUFSCar.
- ASTM G46-94A, 1999, “Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion”, ASTM – *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, USA, pp.1-7.
- BAROUX, B., LACOMBE P., BERANGER G., 1993, “Les Aciers Inoxidables”, *Les Éditions de Physique*, Les Lis, isbn 2-86883-189-3.
- BETZ DEARBORN, 1991. *Manual de Tratamento de Água e Resfriamento*, 9ª Edição
- BUCHARD, T.L., LEHWING, C.R., 1979, *Princípios de tratamento de águas industriais*. São Paulo, Drew.
- CABRAL, U. S., 2008, *Avaliação da proteção de inibidor de corrosão através do estudo comparativo entre o sinergismo de  $Zn^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  com o ácido 1,1-hidroxietilideno difofônico*. Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, pp. 2-10.
- CAHOON, J.R., BANDY R., 1982, *Corrosion*, 38 299.
- CLAYTON, C.R., LU Y, C., 1986, “A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steel: The Role of Mo Addition”, *Electrochem. J. Soc.* 133, 2465.

- DANTAS, E., 1988, ***Geração de Vapor e Água de Refrigeração, Falhas e Tratamentos***, Limpeza Química, Rio de Janeiro, Ecolab Química LTDA.
  
- Site do DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA - UFMG.  
Disponível em:  
<<http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/trocador/cascotub.htm>>.  
Acesso em: 17 de Agosto de 2011
  
- DONALD PECKNER; I.M Bernstein, 1977, McGraw-Hill, Inc, ***Handbook Stainless Steels***.
  
- GENTIL, V., 2003, ***Corrosão***, Quarta Edição, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
  
- HASHIMOTO, K., ASAMI K., TERAMOTO K., 1979, “An X-ray photo-electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HCl”, ***Corrosion. Science***. 19.
  
- IGN 4-2-25-02 January, 1999 Issue 1 (Page 1 to 53) – **Applications for Stainless Steel in the Water Industry**. The Steel Construction Institute, Silwood Park, Ascot, Berkshire, SL5 7QN, UK – Avesta Sheffield Ltd, PO Box 161, Shepcoter Lane, Sheffield.
  
- Site do INFOMET. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br>>. Acesso em: 07 de Abril de 2011.
  
- INTERNATIONAL STAINLESS STEEL – ***A solução ferrítica, propriedades, vantagens e aplicações – Guia essencial para o aço inoxidável ferrítico***. Disponível em: <<http://www.worldstainless.org/ISSF/Files/ISSF%20The%20Ferritic%20Solution%20Portuguese.pdf>> . Acesso em: 01 de Junho de 2011.

- KUZNETSOV, Y. I., 1996, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, New York, 1ª Edição, Plenum Press.
- Site do LONDON METAL EXCHANGE. Disponível em: <[http://www.lme.com/nickel\\_graphs.asp](http://www.lme.com/nickel_graphs.asp)>. Acesso em: 09 de Agosto de 2011.
- LOMBARDI, C. C. M., 1993, *Estudo Comparativo da influência da fase ferrita sobre o comportamento de corrosão de aços inoxidáveis austeníticos*. Tese de M.Sc, IPEN, São Paulo, Brasil.
- MESQUITA T. J., CHAUVEAU, E., MANTEL M., *et al*, 2010. “Influence of Mo Alloying on Pitting Corrosion of Stainless Steels Used as Concrete Reinforcement.”, *10<sup>th</sup> Brazilian Stainless Steel Conference, International Edition*, Rio de Janeiro, Brasil. Disponível em: <[http://www.nucleoinox.org.br/inox2010/downloads/trabalhos/T8MoInConcreteReinf\(Ugitech\).pdf](http://www.nucleoinox.org.br/inox2010/downloads/trabalhos/T8MoInConcreteReinf(Ugitech).pdf)>. Acesso em: 14 de Agosto de 2011.
- MESQUITA T. J., CHAUVEAU, E., MANTEL M., *et al*, 2011, “Anomalous corrosion resistance behavior of Mo-containing SS in alkaline media: The role of microstructure”. *Materials Chemistry and Physics-ScienceDirect*.
- NETTO, H. V. C., 2009, *Influência da temperatura de ensaio e de tratamento térmico na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316*. Projeto de Graduação, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Brasil.
- PANOSSIAN, Z. 1993, *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*, São Paulo, 2v, IPT.

- PESSOA, R. R., 2008, *Estudo da Resistência à corrosão em juntas soldadas de aço inoxidável ferríticos UNS43932*. Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, pp. 4-40.
- POLITO, G., 2006, *Corrosão em estruturas de concreto armado: Causas, mecanismos, prevenção e recuperação*. Trabalho de conclusão de curso Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte, Janeiro, pp.51-60.
- SEBRÃO, M. Z., 1982, *Comportamento Anódico do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 430 em Soluções Aquosas Contendo Íons Cloreto ou Tons Sulfato*. Tese de M.Sc, UFRJ - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SEDRICKS, A.J., 1996, "Corrosion of Stainless Steels", 2<sup>a</sup> ed. A Wiley – *Interscience Publications*, New York.
- SEDRIKS, A. J., 1986, "Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels", *Corrosion* n. 7 v. 42 jul. p. 376-89.
- SELBY, K.A., 2002, "Closed Cooling and Heating Systems: Problems, Treatment and Monitoring", *Corrosion*, paper n° 02222, 2002.
- SINVAL, C.C., JUNIOR B.R., EUFRÁSIO J.P.S., SANTA'ANA H.B., 2005 "Avaliação da resistência a Corrosão de aços inoxidáveis utilizados como revestimentos de torres de destilação de petróleo", *3º Congresso Brasileiro em P&D de Petróleo e Gás*, Salvador BA, Brasil.
- SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M., 1982 "Duplex stainless steels – A tale of two phases." *Duplex stainless steels – Conference Proceedings*. ASM Metals Park : Ohio p. 693-756.

- STOECKER, W. F., JABARDO, J. M. S., 1994. *Refrigeração Industrial*. Segunda Edição, São Paulo, Edgard Blücher. p.1-11, 259-453.
- VAKASOVICH, M.S, e FARR, J.P.G., 1986, *Mater. Perform*, Vol. 25 (n°5).
- WALLIS, E., 1989, *9th European Congress on Corrosion*, Utrecht (NL), NCC Ed, Paper FU 124.
- WIKIPÉDIA, Potenciostato. Disponível em: <<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Potenciostato4.jpg>>. Acesso em: 10 de Julho de 2011.
- WIT, J. H. W., 1989, *9th European Congress on Corrosion*, Utrecht (NL), NCC Ed. Paper PL.
- WOLYNEC, S., 2003, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.