

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA POLITÉCNICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

PROJETO FINAL DE CURSO

Autor: Leonardo Paiva Sanches

**ESTUDO COMPARATIVO QUANTO A RESISTÊNCIA
À CORROSÃO ENTRE AÇOS INOXIDÁVEIS
UTILIZADOS EM TROCADORES DE CALOR.**

Aprovado por:

José A. C. Ponciano Gomes, D.Sc. (Orientador)

Fernando Luiz Bastian, D.Sc.

Hermano Cezar Medaber Jambo, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Novembro de 2009

SANCHES, LEONARDO PAIVA

ESTUDO COMPARATIVO QUANTO A RESISTÊNCIA A CORROSÃO
ENTRE AÇOS INOXIDÁVEIS UTILIZADOS EM TROCADORES DE
CALOR.

[RIO DE JANEIRO] 2009
(DEMM-POLI/UFRJ, ENGENHARIA METALÚRGICA, 2009)
p.50 vi 29,7cm

Projeto de Formatura – Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Curso de
Engenharia Metalúrgica

- 1 - Trocadores de Calor;
- 2 - Aço Inoxidável;
- 3 - Aço Inoxidável AISI 304L, AISI 316L, AISI 444;
- 4 - Resistência à Corrosão;
- 5 - Cloreto.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Jário e Idaly que me apoiaram e me incentivaram durante toda a faculdade, compartilhando de todas as minhas vitórias, conquistas, e mesmo nos momentos mais difíceis não desanimaram, entendendo e participando das minhas decisões. Eu os amo muito e nada disso seria possível sem o apoio deles, que abdicaram de seu tempo e desejos para me ajudar de forma incondicional, nessa difícil empreitada.

Aos meus irmãos que com muita paciência compreenderam a importância de passar noites inteiras estudando para provas. Obrigado pelas orientações, amizade e apoio.

A minha namorada, Rachel Weitzel Martins que tornou meus dias mais felizes, e foi uma das responsáveis diretas desta conquista, me motivando, cedendo seu colo e ouvidos para me confortar com amor e carinho.

Aos meus velhos amigos Bernardo Filardi, Pedro Moraes Barbosa, Thiago Cabral Zilli, e Eduardo Ferri que fizeram parte do meu crescimento como pessoa. Obrigado pela longa amizade e pelos momentos mais divertidos da minha vida.

Aos meus amigos de faculdade Cléber Porto, Marcos Winitz, Leo Roberto, Leonardo Seródio, Juliana Peçanha e Mônica, que foram companheiros e compartilharam de brincadeiras, grupos de estudo, viagem de estágio, e dos mais difíceis momentos dentro da faculdade. Ajudávamos uns aos outros, esse foi o diferencial para superação das diversidades e chegarmos ao sucesso.

Aos meus orientadores acadêmicos: Prof. Flávio Teixeira da Silva, que foi um grande incentivador, com sua paixão por Siderurgia, me fazendo ver o curso de uma forma mais empolgante, e me orientando no meio acadêmico como um pai. E ao Prof. José Ponciano, que nesse projeto me orientou com incentivo, paciência e tranquilidade ao transmitir ensinamentos.

Agradeço também ao Engenheiro Raylander Rocha Pessoa da Arcelor Mittal Inox Brasil, que com muita presteza me cedeu as amostras de tubos de aço inoxidável, para realizar o trabalho, juntamente ao corpo técnico do laboratório que me ajudou no preparo das mesmas.

E por fim a Deus responsável pela passagem destas pessoas em minha vida, e pela oportunidade de cursar Engenharia em uma das faculdades mais importantes do país, a UFRJ. Resumo do projeto de formatura apresentado ao DEMM/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de engenheiro metalúrgico.

Resumo do projeto de formatura apresentado ao DEMM/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

ESTUDO COMPARATIVO QUANTO A RESISTÊNCIA À CORROSÃO ENTRE AÇOS INOXIDÁVEIS UTILIZADOS EM TROCADORES DE CALOR.

Leonardo Paiva Sanches

Novembro/2009

Orientador : José Antônio Cunha Ponciano Gomes .

Palavras-chave : Trocadores de Calor, Aço Inoxidável, Corrosão, Cloreto.

No presente trabalho investigou-se o desempenho e susceptibilidade à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L e AISI 316L, e do ferrítico AISI 444 em meio a Cloreto contido na solução de NaCl, sob concentrações de 100ppm e 500ppm, e temperaturas ambiente e de 60°C. Estas referem-se as mínimas e máximas temperaturas de operação de um sistema de água de resfriamento utilizado nos trocadores de calor. Em substituição ao aço carbono, os aços inoxidáveis escolhidos podem ser utilizados para esse tipo de equipamento, e tais situações foram impostas, a fim de representar as condições em que um permutador de calor é submetido durante sua operação. Todos os aços foram submetidos à ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica, nas concentrações e temperaturas descritas.

Observou-se pelos ensaios uma dependência da concentração de íons Cloreto e da temperatura na susceptibilidade à corrosão localizada. Em dados gerais, o melhor desempenho foi visto para o aço AISI 316L com maiores valores de faixa de passivação e potencial de pite que os demais. Em seguida, aparece o aço AISI 444 que apresentou resultados comparáveis ao primeiro, principalmente a resistência à polarização para maiores temperaturas com elevadas concentrações. E por último, o aço AISI 304L com menor desempenho, embora satisfatório, com um destaque negativo para elevadas correntes médias de passivação.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	6
1.1 - OBJETIVO	8
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1- SISTEMAS DE REFRIAMENTO E TROCADORES DE CALOR.....	9
2.1.1 – Trocadores Tipo Casco-Tubo:	9
2.1.2 – Água de Refrigeração:	10
2.2 – ASPECTOS QUANTO A CORROSÃO	12
2.2.1 – Abordagem sobre as Principais Formas de Corrosão.....	12
2.3- AÇOS INOXIDÁVEIS E SUAS CLASSIFICAÇÕES	18
2.3.1 – Diagrama Fe-Cr e influência do Ni	18
2.3.2 – Classificação dos aços Inoxidáveis.....	20
2.4 - INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E FERRÍTICOS	26
2.4.1 - Aço inoxidável Austenítico	26
2.4.2 – Aço Inoxidável Ferrítico	29
2.5- ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSÃO	33
2.5.1- Polarização.....	34
2.5.2 - Impedância	39
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 - MATERIAIS.....	46
3.2 – METODOLOGIA	47
3.3- PREPARO DE AMOSTRAS E ENSAIOS	48
3.3.1 – Preparação das Amostras	48
3.3.2 - Ensaios de Impedância e Polarização.....	49
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1- POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	52
4.1.1 – Aço Inoxidável AISI 444	52
4.1.2- Aço Inoxidável AISI 304L.....	55
4.1.3- Aço Inoxidável AISI 316L.....	58
4.1.4 – Análise Comparativa	61
4.2- IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	66
4.2.1 – Aço Inoxidável AISI 444	67
4.2.2 – Aço Inoxidável AISI 304L.....	69
4.2.3 – Aço Inoxidável AISI 316L.....	71
4.2.4 – Análise Comparativa	72
5 – CONCLUSÕES.....	74
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1 – INTRODUÇÃO

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 empregabilidade, usado em um vasto número de aplicações, tais como na construção civil, ferramentas, máquinas, etc.

Na indústria petroquímica responsável pelo refino do petróleo, toneladas de aço são usadas em grande escala nas suas instalações. Por apresentar diversas impurezas em sua constituição, o petróleo ao ser refinado gera um ambiente muito corrosivo ao material dos equipamentos, [1]. Portanto, o uso de estruturas com maior resistência à essa condição é crescente e a utilização de aços resistentes à corrosão, se tornou comum nessas instalações, principalmente nos equipamentos voltados a operações de maior contato com o combustível em questão. Operações essas que muitas vezes são realizadas a elevadas temperaturas, o que agrava ainda mais a ação corrosiva, justificando assim a aplicação de aços inoxidáveis.

Equipamentos como os trocadores de calor, que fazem parte de um sistema de torres de refrigeração, operam sob temperaturas de aproximadamente 60°C, e meio agressivo, como a água de refrigeração, que contém sais, sulfatos, matéria orgânica e outros. Igualmente conhecidos como permutadores de calor, também podem ser constituídos de aço inoxidável, economicamente mais barato que ligas de maior nobreza e resistência à corrosão, como as de Cobre (Cu) e Níquel (Ni), que também são usadas.

A classe dos aços inoxidáveis geralmente empregados nesses equipamentos devido à maior resistência à corrosão, é a dos austeníticos, que apresentam alto teor de Cromo (Cr) (16 a 20%) e principalmente Níquel (chegando a 14%) na sua composição química. Dentre estes, mais precisamente os AISI 304L (AISI – American Iron and Steel Institute) muito utilizado, e agora os AISI 316L, com maior resistência, são os mais evidentes em trocadores de calor, tal que o último, contém ainda um pequeno teor de Molibdênio (2 a 3%), que eleva ainda mais a propriedade requerida.

O Níquel (Ni) por sua vez, é um elemento muito caro, que mesmo após a crise econômica financeira internacional, entre os anos de 2008 e 2009, mostra um retorno às altas cotações (Figura 1.1), e tem sido um fator de custo na utilização dos aços austeníticos.

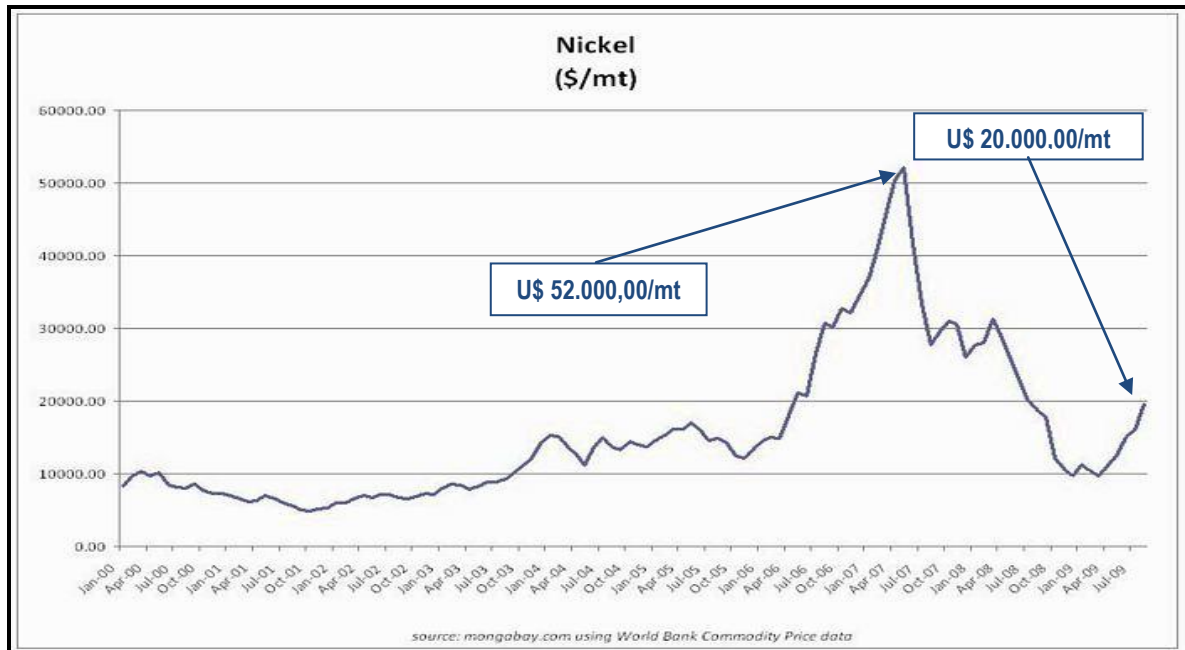


Figura 1.1 - Cotação de Níquel - Média Trimestral 2000 a 2009. [3]

Desta forma, pesquisas com o intuito de encontrar ligas de menor custo financeiro ou mesmo outros tipos de aço inoxidável foram feitas e percebe-se que a utilização do Níquel com o passar dos anos decaiu (Figura 1.2). No Brasil, temos o caso dos aços inoxidáveis ferríticos, mais baratos, sem ou com um teor muito baixo do elemento Ni na sua composição química. Estes estão sendo melhor desenvolvidos e avaliados, de forma a elevar sua resistência à corrosão, tornando-os uma opção mais econômica ao uso dos austeníticos.

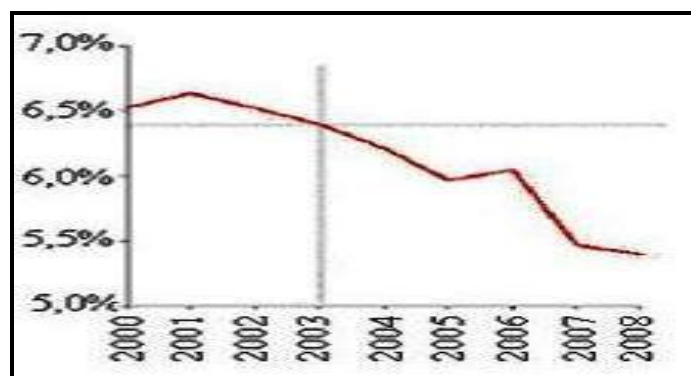


Figura 1.2 – Percentual de Níquel contido na Produção gerada de aço Inoxidável (ferrítico e austenítico). [4]

Um bom exemplo de opção mais econômica é o aço inoxidável AISI 444, que tem uma constituição um pouco diferente da dos outros inoxidáveis ferríticos, envolvendo elementos em baixas concentrações como o Titânio (Ti) e Nióbio (Nb), os quais atuam como estabilizantes e inibem a formação de carbonetos de cromo e a conseqüente corrosão intergranular. Nesse aço, a presença do Molibdênio, e principalmente a do Níquel (Ni), envolve teores bem mais baixos (% por massa) que o dos austeníticos. Assim como o aço inoxidável austenítico AISI 316L, o AISI 444 contém em sua composição química, o elemento Molibdênio (Mo) o que confere aos mesmos uma melhor resistência à corrosão localizada, [2]. Estudos recentes quanto a resistência a corrosão, vem comprovando os bons resultados obtidos por esses dois aços. [1,28,29,39]

1.1 - OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é propor o uso do aço inoxidável ferrítico AISI 444 aos aços inoxidáveis austeníticos mais empregados, AISI 304L e AISI 316L, através de um estudo comparativo da resistência à corrosão, utilizando-se de ensaios de impedância e polarização, em ambientes pré-definidos que servem de parâmetro para a operação em trocadores de calor.

Devido ao interesse pela redução dos teores do elemento Ni nos aços inoxidáveis, devido ao seu custo elevado, busca-se que ao final do trabalho, o AISI 444 apresente desempenho comparável aos outros aços inoxidáveis estudados. Isso por causa do seu melhor ajuste de composição química comparado aos outros ferríticos, e a combinação de outros elementos de liga, como o Mo, Ti e o Nb, adicionados para suprir a redução do Ni. Por fim, espera-se definir os melhores parâmetros para o uso do mesmo em permutadores de calor.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- SISTEMAS DE REFRIAMENTO E TROCADORES DE CALOR

Primeiramente, trocadores de calor são equipamentos que realizam a troca de calor entre dois fluidos, e tem larga aplicação nas operações da indústria petroquímica. Devido às suas características construtivas e 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 é de elevado custo e grande dificuldade.

2.1.1 – Trocadores Tipo Casco-Tubo:

Os permutadores que se consideram nesse estudo são do tipo casco-tubo, que possuem feixe tubular na forma de “U”. 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 o resfriamento, ou troca térmica (Figura 2.1). São os mais empregados, para quaisquer capacidades e condições operacionais, tais como pressões e altas temperaturas, fluidos muito viscosos e atmosferas altamente corrosivas, etc., [5].

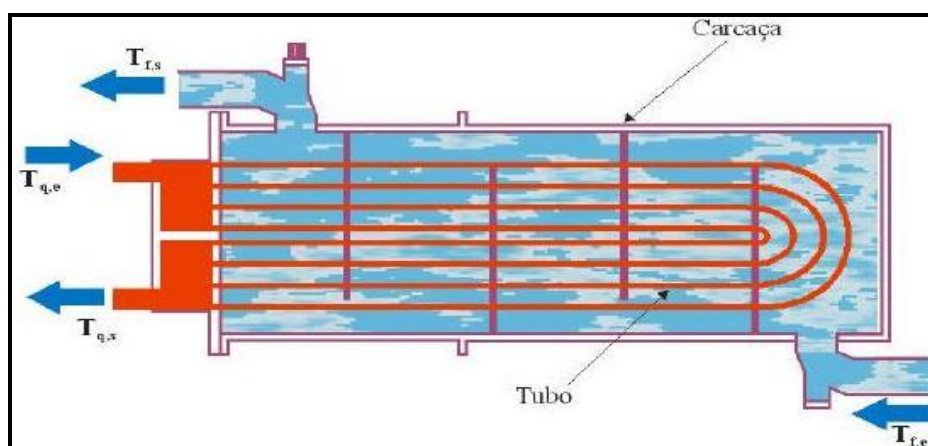


Figura 2.1 – Esquema Trocador de calor Casco-Tubo. $T_{q,e}$: temperatura de entrada fluido quente; $T_{q,s}$: temperatura de saída fluido quente ; $T_{f,e}$: temperatura de entrada fluido frio ; $T_{f,s}$: temperatura de saída fluido frio[5].

O fluido que passa entre o casco e os tubos, é basicamente água de refrigeração, a qual em contato com a superfície dos mesmos gera corrosão localizada.

Os trocadores de casco-tubo sofreram várias modificações se tornando muito versáteis devido à maior produção nas unidades industriais. A consequência foi o aumento da vazão, principalmente no lado do casco, o que gerou maiores problemas de suscetibilidade a corrosão, pois a temperatura e a pressão do processo também aumentam com isso, elevando a carga térmica do sistema de água de refrigeração, conseqüentemente a temperatura de saída dos tubos, [6]. Desta forma, estes equipamentos passaram a ser fabricados com vários tamanhos e materiais mais resistentes, como os aços inoxidáveis em estudo (Figura 2.2).

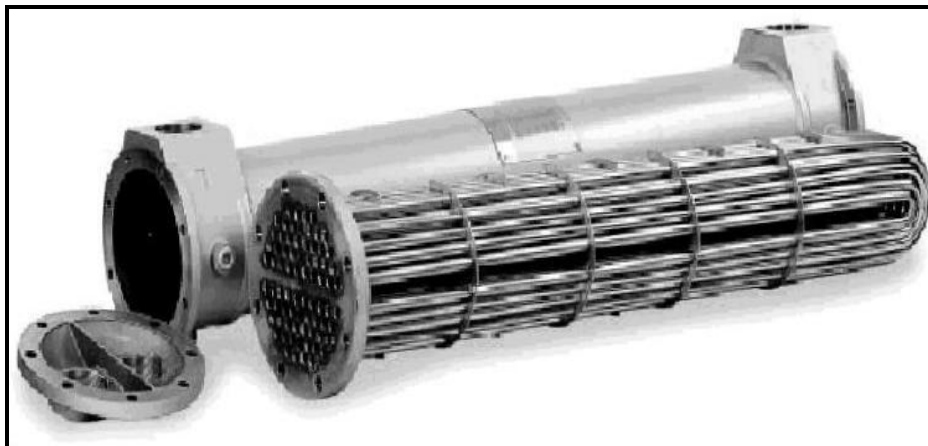


Figura 2.2 – Trocador de Calor de aço inoxidável Tipo casco-Tubo [7]

2.1.2 – Água de Refrigeração:

A água de refrigeração tem uma grande importância, não apenas na troca do calor, mas também na ação corrosiva em cima dos tubos, essa que tende a reduzir a eficiência e vida útil do equipamento.

Entre outras, as principais falhas decorrentes nos permutadores de calor, são por problemas de corrosão, seja por acúmulo de depósitos ou principalmente por corrosão localizada, todas interferindo na estrutura do equipamento, e conseqüentemente na eficiência da troca térmica, nos parâmetros do processo e nas especificações do produto, [5,6].

Impurezas presentes na água de refrigeração, tais como matéria orgânica, sólidos suspensos, microorganismos, gases dissolvidos (oxigênio, cloro e sulfeto de hidrogênio, óxidos de enxofre, amônia e outros), produtos de corrosão e sais solúveis como o cloreto de sódio principalmente, são fatores de grande influência no ataque corrosivo à estrutura metálica do equipamento. Estes, com a influência da temperatura, pH, metalurgia dos tubos e velocidade de escoamento da água, que atuam da seguinte forma na superfície dos tubos [6]:

- **pH:** Dependendo do material e do meio, o pH pode tanto acelerar quanto diminuir a velocidade de corrosão. Por exemplo, a solubilidade do óxido metálico, pode ocorrer em meios ácidos ou alcalinos ou os dois ao mesmo tempo, sendo nesse último a estabilidade na faixa intermediária de pH.
- **Temperatura:** Com o aumento da temperatura, maior é a velocidade de corrosão, pois promove a agitação do meio e aumenta a difusão dos íons dissolvidos, que terão mais rápido e fácil acesso a superfície catódica.
- **Metalurgia:** Precipitados nos contornos de grão e inclusões metálicas podem formar células de corrosão e defeitos de superfície devido a possíveis irregularidades na mesma, aumentando o potencial de dissolução metálica. Logo alguns aspectos metalúrgicos, como tensões internas e particularidades microestruturais, podem favorecer a formação de pontos anódicos intergranulares ou superficiais em um metal ou liga.
- **Velocidade de escoamento:** Pode ser no regime laminar ou turbulento. Quando é laminar, a velocidade é baixa aumentando a sedimentação e a formação de nódulos de corrosão por pilha de aeração diferencial. Quando a velocidade aumenta, o regime é o turbulento, o qual irá evitar a formação de pilhas de aeração, mas em contrapartida, removerá a camada passiva formada por produtos de corrosão, acelerando o processo corrosivo.

2.2 – ASPECTOS QUANTO A CORROSÃO

Pode-se definir o termo corrosão como um fenômeno espontâneo envolvendo perda em detrimento da deterioração de um sólido, mais comumente um metal, trazendo-o a um estado de óxido como resultado de reações de dissolução em um determinado meio agressivo. Desta forma perdas efetivas ocorrem no material, devido à ação química ou eletroquímica ocorrida neste meio, reduzindo assim sua performance de trabalho, [8,9].

Muitas pesquisas com o passar dos anos, levantaram os custos associados à corrosão, seja por fatores diretos como substituição de equipamentos ou formas de prevenção (pintura, proteção catódica, recobrimentos e outros), seja por fatores indiretos como manutenção de equipamentos, superdimensionamento de projetos, interrupção devido a falhas por corrosão, perda de eficiência do processo etc.,[10,12].

Assim, a seleção de um material com resistência à corrosão inadequada a uma aplicação específica, pode ser um erro de alto custo, devido aos prejuízos diretos e indiretos que podem advir do processo corrosivo. Estimativas apontam que gastos relacionados a todos estes casos abrangem cerca de 1% a 5% do valor do produto interno bruto de um país. De fato, em estudo detalhado realizado somente nos Estados Unidos, entre os anos de 1998 e 2001, foi estimado que o custo relativo à corrosão fosse de 3,1% do seu produto interno bruto. Dados estes que mostram uma boa perspectiva do custo relacionado aos problemas gerados por corrosão, [18].

2.2.1 – Abordagem sobre as Principais Formas de Corrosão

- **Corrosão Generalizada** ou uniforme, na qual há a degradação do metal sob uma reação química ou eletroquímica, que se processa uniformemente sobre toda a superfície exposta do material, com uma velocidade uniforme em toda a sua espécie, sendo o resultado final caracterizado como perda de espessura. [17]

- **Corrosão Localizada** é uma forma de deterioração que pode ser definida, como a remoção seletiva do metal pela corrosão em pequenas áreas sobre a superfície metálica exposta ao meio corrosivo. Ela apresenta taxas de corrosão muito elevadas, ocorrendo geralmente sob

condições onde grande parte da superfície permanece sem ataque ou parcialmente atacada, podendo resultar em perda de espessura pontual ou até perfurações. Em meios aquosos, frestas, depósitos/incrustações, aeração diferencial e fatores relacionados ao meio corrosivo como compostos agressivos, concentração de oxigênio, pH, temperatura, quantidade de sólidos suspensos, e velocidade do fluido no meio são agentes que podem dar origem a um ataque localizado. Para os aços inoxidáveis, a presença de íons Cloreto na composição química do meio pode acelerar o ataque por pites. [10,19]

- **Corrosão Galvânica** acontece quando materiais metálicos diferentes são postos em contato na presença de um eletrólito ou solução condutora, gerando uma diferença de potencial e um fluxo de corrente entre os mesmos. Na série galvânica se evidencia as reatividades relativas de uma variedade de metais e ligas, sendo que a localizada mais abaixo, indica o metal menos nobre, com potencial mais baixo, que sofrerá um maior processo de corrosão, enquanto o metal mais nobre, com potencial mais alto sofrerá um ataque menor se comparado ao comportamento destes visto isoladamente. Assim, o material com potencial mais baixo se tornará o anodo, e o de potencial mais alto o catodo, de forma que a taxa do ataque galvânico dependerá de suas áreas superficiais expostas ao eletrólito, o que é diretamente proporcional a área dos mesmos. Na Tabela 2.1 se observa as tendências de corrosão para vários metais, conforme suas equações de reação de eletrodo padrão. [9,19,20]

Tabela 2.1 - Série de Potenciais de eletrodo Padrão[9]

	<i>Electrode Reaction</i>	<i>Standard Electrode Potential, V⁰ (V)</i>
	$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow \text{Au}$	+1.420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Pt}$	~+1.2
	$\text{Ag}^{+} + e^{-} \longrightarrow \text{Ag}$	+0.800
	$\text{Fe}^{3+} + e^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
↑ Increasingly inert (cathodic)	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \longrightarrow 4(\text{OH}^{-})$	+0.401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cu}$	+0.340
	$2\text{H}^{+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{H}_2$	0.000
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Pb}$	-0.126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Sn}$	-0.136
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ni}$	-0.250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Co}$	-0.277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Cd}$	-0.403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Fe}$	-0.440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow \text{Cr}$	-0.744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Zn}$	-0.763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow \text{Al}$	-1.662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Mg}$	-2.363
	$\text{Na}^{+} + e^{-} \longrightarrow \text{Na}$	-2.714
↓ Increasingly active (anodic)	$\text{K}^{+} + e^{-} \longrightarrow \text{K}$	-2.924

- **Corrosão Por Aeração Diferencial** é uma das causas do surgimento de núcleos de ação local, que formam células de concentração. Estas ocorrem quando parte de um metal é exposto a diferentes concentrações de ar, ou é imerso em regiões do eletrólito com diferentes aerações, de forma que a maioria das soluções aquosas esteja em contato com o oxigênio atmosférico, gerando diferença de potencial. Tem origem pela influência que a geometria ou outros fatores exercem ao distribuir irregularmente o oxigênio sobre a superfície metálica, fazendo com que o mesmo tenha uma concentração mais alta em determinados locais a outros. Logo, quanto maior o gradiente de aeração, maior a corrosão, formando assim uma pilha de aeração diferencial entre a área de menor contato com o oxigênio (anódica) e a de maior contato (catódica). Quando há aeração heterogênea, a região com maior concentração de oxigênio terá a reação $O_2 + 4 e^- + H_2O = 4 OH^-$ ($E \approx 1,23$) facilitada, o que não ocorre na região com menos oxigênio, gerando assim uma diferença de potencial entre as regiões. Com isso, a área de menor contato com o oxigênio irá corroer preferencialmente, como visto na Figura 2.3 onde a região periférica tem maior contato com o oxigênio (região catódica) e a central menor contato (região anódica). [8,10,12]

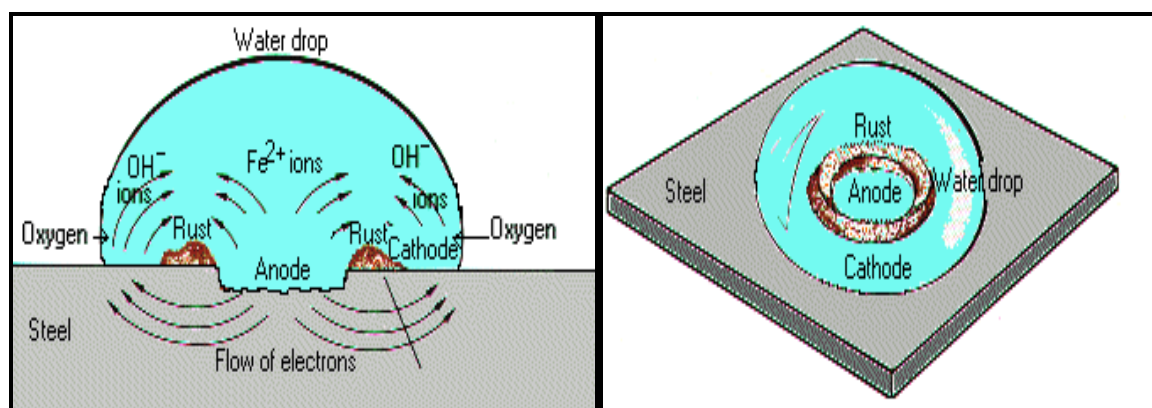


Figura 2.3 – Ilustração esquemática do princípio de Aeração Diferencial [24]

- **Corrosão em Frestas** é uma intensa corrosão localizada que ocorre frequentemente em espaços entre placas e outras áreas encobertas da superfície metálica exposta a ação corrosiva, variando conforme a geometria estrutural de um sistema, como para placas rebitadas ou contatos com não metálicos, como borrachas, plásticos etc. Associa-se esse ataque a pequenos volumes de solução estagnados em poros, juntas superpostas, superfícies de vedação (Figura 2.4), depósitos superficiais e frestas vinculadas a parafusos e cabeças de rebite. Além da geração de nódulos de concentração de oxigênio, onde as regiões externas às frestas são predominantemente catódicas, e as internas anódicas, essa corrosão sofre a influência das

variações de pH nessas regiões, que estimulam células de ação local. Aços inoxidáveis são particularmente sensíveis ao ataque em frestas. [19]

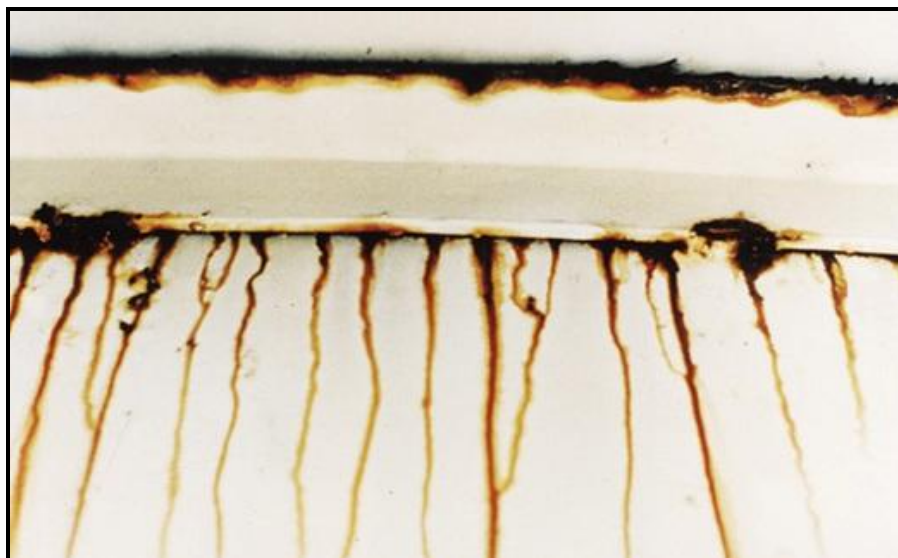


Figura 2.4 – Corrosão no interior da Fresta [10]

- **Corrosão por Pites** é uma forma de corrosão localizada que pode resultar em perfuração do material ocorrendo somente em superfícies metálicas que estão no estado passivo, a exemplo dos aços inoxidáveis. Esta se inicia em regiões pouco aeradas (região anódica) do metal em que as superfícies aeradas (região catódica), estão passivadas por um filme fino de óxido protetor, o qual forma uma barreira entre o metal e o meio. O filme pode ser rompido nos pontos de menor espessura ou maior fragilidade, quando aplicado elevados potenciais de eletrodo, na medida em que o seu potencial passivo a presença de uma solução contendo certos ânions como o Cl^- atinge o potencial de corrosão por pites [12]. Embora o metal tenha uma maior afinidade pelo O_2 , para potenciais mais elevados a adsorção dos íons Cl^- é favorecida em certas regiões sobre a superfície, gerando os pites. Este potencial associado a quebra da passividade, é o mesmo para o início da formação das cavidades, e o de passivação é o potencial de proteção conferido pela camada passiva, todavia ambos podem ser determinados por métodos eletroquímicos como o ensaio de polarização, que será abordado no item 2.5.1. As regiões de ataque são determinadas pela face sobre a camada passiva, que cobre a superfície metálica, e fatores como a relação entre uma pequena área anódica e uma grande área catódica, diferenças de pH, concentração do meio e outros. As formas de pite variam muito, a exemplo da Figura 2.5. [19,20]

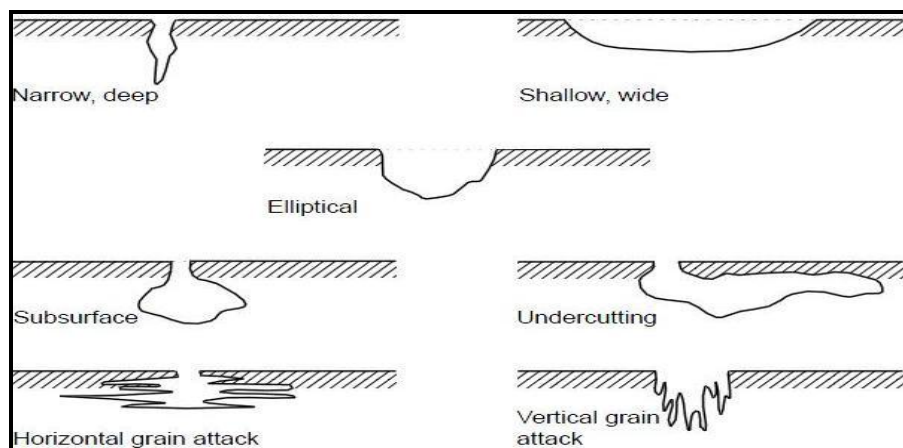


Figura 2.5 – Variações típicas de Pites em superfícies metálicas [20]

- **Corrosão Intergranular** se trata de um ataque localizado ocorrendo ao longo dos contornos de grãos do metal ou liga sob influência de ambientes específicos. Acontece preferencialmente em aços inoxidáveis quando submetidos durante um longo período de tempo a temperaturas entre 450 e 850°C. A força motriz é a diferença no potencial de corrosão, devido à heterogeneidade na composição química entre uma zona fina do contorno de grão e o volume dos grãos adjacentes, que é motivada pela difusão de impurezas ou elementos de liga para os contornos de grão em meio a elevada temperatura. Tais fatos permitem a precipitação de outras fases nos contornos de grão, ou nas suas proximidades, desde que a concentração do elemento de liga seja suficientemente alta. Esses locais tornam-se regiões suscetíveis a corrosão, pois o líquido corrosivo deve possuir um caráter seletivo, capaz de atacar o metal nos contornos dos grãos, mas deixando seu interior intacto e separando os grãos, “desintegrando a liga”. Esses fatos causam uma diminuição na elongação, e em casos críticos uma redução considerável na propriedade de tração. Esse tipo de corrosão constitui um grave problema em soldas para aços inoxidáveis. Na Figura 2.6 pode-se observar os grãos quebradiços devido a corrosão intergranular. [8,9,10,19]

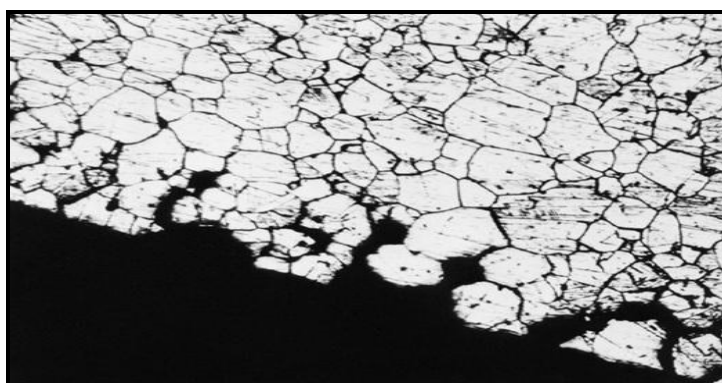


Figura 2.6 – Corrosão Intergranular [10]

- **Corrosão Sob Tensão Fraturante**, acontece quando o metal ou liga está submetido simultaneamente a um meio corrosivo específico e a um estado de tensão normalmente inferior a que o metal resistiria em meio não corrosivo. As variáveis importantes que afetam o trincamento são: temperatura, composição da solução, composição do metal ou liga, tensão na superfície e a estrutura do metal. A partir dessa combinação, pequenas trincas se formam e então se propagam na direção perpendicular à tensão. As tensões iniciais podem ser oriundas de tensões aplicadas decorrentes da operação de equipamentos, como a pressurização, ou de tensões residuais do material, como as tensões provenientes do processo de soldagem ou conformações mecânicas. O comportamento da falha é característico daquele apresentado por um material frágil, embora a liga metálica seja dúctil, com o surgimento de fraturas quebradiças enquanto finas trincas se propagam no interior do metal, conforme exemplo da Figura 2.7. [8,9]



Figura 2.7 – Parte de tubulação de aço inoxidável AISI 304 para vapor d'água, fraturada por corrosão sob tensão em trecho curvo [10]

2.3- AÇOS INOXIDÁVEIS E SUAS CLASSIFICAÇÕES

Aços inoxidáveis são ligas a base de ferro contendo um baixo teor de carbono e pelo menos 10,5% de Cromo (Cr), além de outros elementos de liga que quando adicionados de maneira ajustada, conferem um aumento em determinadas propriedades, como a resistência a várias formas de corrosão. Essa principal propriedade se deve ao surgimento de um filme fino e contínuo, conhecido como **camada passiva**. Esta é uma película transparente, e não porosa que se forma rapidamente, pela combinação do Oxigênio do ar com o Cr contido no aço, mantendo-se estável sobre sua superfície, passivando e protegendo a mesma. [11,12]

Os aços inoxidáveis tem diversas aplicações devido às suas propriedades mecânicas, físicas e metalúrgicas. Sua versatilidade e beleza fazem com que tenha um campo de aplicações muito abrangente, tal que sua facilidade de limpeza e esterilidade permita a utilização como instrumentos cirúrgicos entre outros, sua superfície clara seja uma vantagem estética e a resistência a altas temperaturas e a corrosão, ideal para a indústria. [17]

2.3.1 – Diagrama Fe-Cr e influência do Ni

As diversas ligas de aço inoxidável existentes são fabricadas com teores de elementos de liga ajustados minuciosamente, conferindo além da resistência a diferentes formas de corrosão ao aço, também resistência a oxidação em temperaturas elevadas, como a 950°C, o que é influência direta do alto teor de Cr. [2,9]

Devido à importância do cromo nos aços inoxidáveis e para o melhor entendimento da constituição primária dos mesmos, será abordado o diagrama Fe-Cr (Figura 2.8), a partir do qual pode-se visualizar melhor algumas fases presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis. A quantidade, o tamanho, a distribuição e a forma destas fases têm influência marcante nas propriedades do material. [21]

No diagrama de equilíbrio Fe-Cr (Figura 2.8), verifica-se que para qualquer relação Fe-Cr, a solidificação se inicia com a formação de uma fase cúbica de corpo centrado, conhecida como ferrita. A ferrita quando proveniente da solidificação é chamada de ferrita delta (δ).

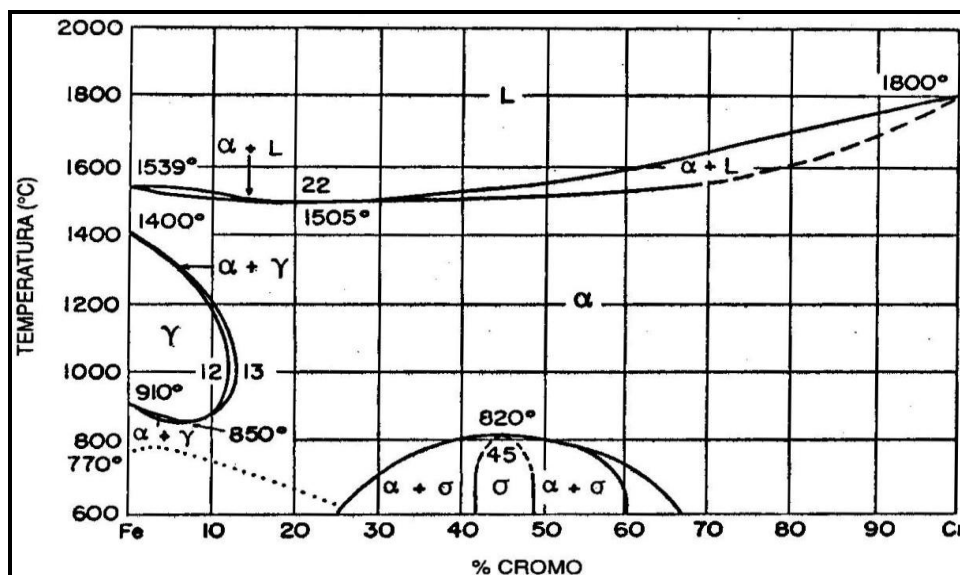


Figura 2.8 - Diagrama de equilíbrio ferro – cromo [11]

O cromo reduz o campo de domínio da austenita (γ), por ser um elemento ferritizante, ou estabilizador da fase ferrita para teores superiores a 12% no sistema Fe-Cr. O campo de existência da austenita é limitado a faixa de (850 – 1400°C) e para teores máximos de cromo de 12%, a partir do qual, a qualquer temperatura, haveria a presença de ferrita. Como se verifica na Figura 2.8, a temperatura de transformação α/γ que para o ferro situa-se em 910°C, decresce à medida que se eleva o teor de cromo, até atingir um mínimo de 850°C, correspondendo a 8% de Cr. Maiores teores de cromo elevam a temperatura de transformação α/γ progressivamente até 1000°C para composições contendo 13% de Cr. [2,21]

Os campos de existência da austenita e austenita + ferrita no sistema Fe-Cr podem ser deslocados para maiores teores de cromo, na presença de elementos austenitizantes intersticiais C e N normalmente presentes nas ligas comerciais. [21]

Alguns aços inoxidáveis, como os Austeníticos são também chamados de ligas Fe-Cr-Ni, pelo alto teor deste último elemento, que inclusive é um estabilizador da fase austenita. Na Figura 2.9, pode-se observar o efeito do Ni e do Cr na transformação alotrópica do ferro, onde lado a lado os diagramas de constituição dos sistemas Fe-Cr e Fe-Ni mostram que qualquer dos elementos adicionados cancela a alotropia do ferro e a influência estabilizadora de ambos sobre a ferrita (Cr) e a austenita (Ni). Quando estão presentes, percebe-se que ambas as formas alotrópicas do ferro podem se desenvolver, nas suas respectivas temperaturas, com o Ni se comportando de forma mais decisiva para isso. [2]

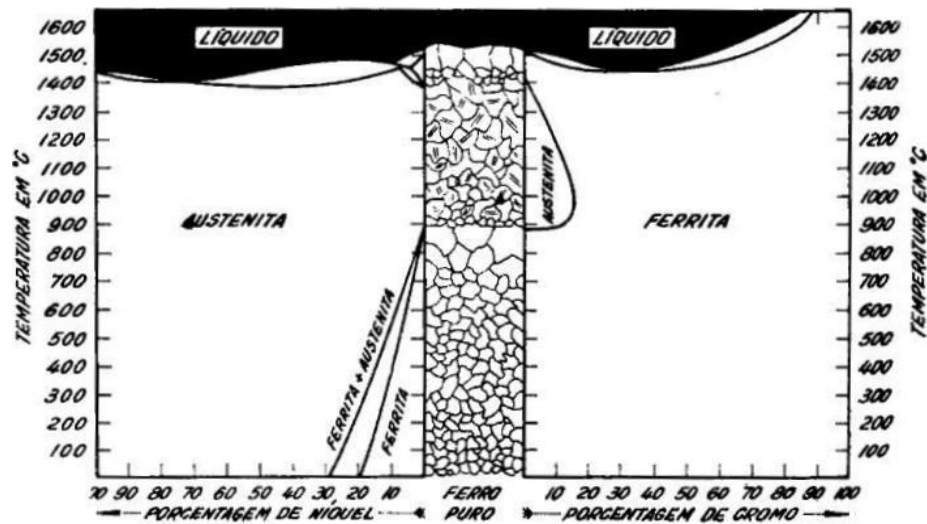


Figura 2.9 - Comparação dos Sistemas Fe-Ni e Fe-Cr sob a influência da transformação alotrópica do Fe. [2]

2.3.2 – Classificação dos aços Inoxidáveis

Um específico ajuste e variação da composição dos elementos de liga nesses aços aumentam ou diminuem uma determinada propriedade, o que gera vasta empregabilidade dos aços inoxidáveis, fato de grande atratividade para a indústria em geral, surgindo assim a necessidade de identificação dos mesmos. Foi criado então, um sistema de numeração do *Unified Numbering System* (UNS), desenvolvido por organizações internacionais de normatização, tais como a *Society of Automotive Engineers* (SAE), a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e a mais comum no Brasil, a *American Iron Steel Institute* (AISI). [11,13]

Nas identificações mais comuns, como no sistema AISI, são reconhecidas como padrão de qualidade, séries de aços, conforme critérios específicos de avaliação para a sua produção, conforme a composição química e propriedades mecânicas. A maioria destas tem uma designação de três dígitos nas séries 200, 300, ou 400, e alguns têm uma ou duas letras como sufixos, o que indica uma particular modificação da composição. Há ainda uma associação geral das várias famílias microestruturais com determinadas partes da série de numeração, mas existem várias exceções significativas para o sistema. [2,11] A Tabela 2.2 apresenta alguns aços conforme identificação AISI e suas respectivas análises químicas.

Tabela 2.2 – Faixa de composição química e propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis, segundo AISI (% em massa). [2,17]

Tipo	Composição %										Prop. Mecânicas			
	AISI	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Outros	Lim. Res. (Mpa)	Lim. Esc. (Mpa)	Along. 50mm (%)	Dureza Rockwell-B
Austenítico	201	0,15	5,6 - 7,5	0,06	0,03	1,00	16 - 18	3,5 - 5,5	-	N ₂ = 0,25	-	-	-	-
	202	0,15	7,5 - 10	0,06	0,03	1,00	17 - 19	4,0 - 6,0	-	N ₂ = 0,25	-	-	-	-
	205	0,12 - 0,25	14 - 15,5	0,03	0,03	0,50	16,5 - 18	1,0 - 1,75	-	0,32 ≤ N ₂ ≤ 0,4	-	-	-	-
	301	0,15	2,00	0,05	0,03	1,00	16 - 18	6,0 - 8,0	-	N ₂ = 0,1	800	270	52	82
	304	0,08	2,00	0,05	0,03	0,75	18 - 20	8,0 - 10,5	-	-	700	300	54	85
	304L	0,03	2,00	0,05	0,03	0,75	18 - 20	8,0 - 12,0	-	N ₂ = 0,1	630	240	45	82
	316	0,08	2,00	0,05	0,03	0,75	16 - 18	10,0 - 14,0	2,0 - 3,0	-	620	300	52	85
	316L	0,03	2,00	0,05	0,05	0,75	16 - 18	10,0 - 14,0	2,0 - 3,0	N ₂ = 0,1	530	260	45	85
Ferrítico	409L	0,03	1,00	0,04	0,02	1,00	10,5 - 11,7	0,50	-	6(C+N ₂) ≤ Ti ≤ 0,5; Nb=0,17max	450	210	38	81
	430	0,12	1,00	0,04	0,03	1,00	16 - 18	0,75	-	-	480	300	30	88
	436	0,12	1,00	0,04	0,03	1,00	16 - 18	-	0,75 - 1,25	Nb+Ta=5xC min(0,7max)	530	365	23	85
	439	0,03	1,00	0,04	0,015	1,00	17 - 19	0,50	-	0,2+4(C+N ₂) ≤ Ti+Nb ≤ 0,75 N ₂ =0,03	420	240	28	85
	444	0,03	1,00	0,04	0,03	1,00	17,5 - 19,5	1,00	1,75 - 2,00	0,2+4(C+N ₂) ≤ Ti+Nb ≤ 0,8	490	337	32	85
	446	0,20	1,50	0,04	0,03	1,00	23 - 27	-	-	-	480	275	16	95
Martens.	410	0,15	1,00	0,04	0,03	0,50	11,5 - 13	-	-	-	1280	960	15	85
	416	0,15	1,25	0,06	0,15	1,00	12,0 - 14,0	-	0,6 max	-	1280	960	12	85
	420	0,15	1,00	0,04	0,03	1,00	12,0 - 14,0	0,75	0,50	-	1340	1000	17	88
	440 A	0,6 - 0,75	1,00	0,04	0,03	1,00	16 - 18	-	0,75 max	-	1850	1550	8	98

Os aços inoxidáveis estão divididos em cinco grandes famílias, com base na fase constituinte predominante na sua microestrutura, além da fase de fatores cristalográficos, composição química e mecanismos de endurecimento, que conferem características próprias, referentes às propriedades mecânicas e resistência à corrosão, estas que são:

Aços Inoxidáveis Ferríticos: Identificado no Sistema AISI, como da série 400, são ligas de Fe-Cr com microestrutura à temperatura ambiente composta pela fase ferrita α , mesmo submetida a qualquer velocidade de resfriamento, onde sua estrutura cristalográfica é a cúbica de corpo centrado (CCC). Esta classe de liga é ferromagnética, e não pode ser endurecida por tratamento térmico, em contrapartida, sua resistência é aumentada através de deformação plástica a frio, uma vez que eles não são tratáveis termicamente. Contém teores que variam entre 10,5 e 30% de cromo em sua composição, com valores residuais de elementos austenitizantes como o Ni e N além do carbono C, minimizando ou até anulando a presença da fase austenita. Como vantagem, apresenta resistência à fragilização por hidrogênio, à

corrosão sob tensão em presença de cloreto, à corrosão atmosférica e oxidação, além de serem oferecidos a um baixo custo em relação aos demais aços inoxidáveis. Entretanto, sua estrutura ferrítica pode causar problemas de ordem metalúrgica, o que influencia o comportamento quanto à resistência a corrosão, como: sensitização, maiores restrições quanto aos parâmetros de soldagem, precipitação de fases intermetálicas, transição dútil-frágil e fragilidade a 475°C devido ao aumento da dureza e queda de ductilidade, atribuída ao surgimento da fase sigma (Fe-Cr). Um novo grupo intitulado de “superferrítico” como, por exemplo, o aço aqui estudado AISI 444, corrige algumas das deficiências citadas devido a presença de Mo, o que melhora a resistência à corrosão por pite, e também devido a presença de Ti e Ni como estabilizadores, além de menores teores de C e Ni, protegendo assim contra a sensitização comum nos inoxidáveis austeníticos. [1, 2,13,14,15]

Aços Inoxidáveis Austeníticos: Identificados no sistema AISI como da série 200 e 300, são ligas de Fe-Cr-Ni, somada a presença de Mn (2% min.), sendo sua estrutura cristalográfica cúbica de face centrada (CFC) devido à fase austenita γ , que se estende até a temperatura ambiente, por causa das altas concentrações de Cr (variando entre 15 e 30%) e de Ni (podendo chegar a 22%). Tais elementos conferem uma ótima resistência à corrosão e compõe a maior família em número de ligas e aplicações, sendo que as mais comuns possuem em sua composição química aproximadamente 18%Cr e 8%Ni em peso para a série 300, 15%Cr e 7%Mn em peso para a série 200. Esses aços não são magnéticos e não são endurecíveis por causa da sua microestrutura, mas quando encruados ocorre um fenômeno de aumento de dureza superior ao que se encontraria para mesmas deformações em outros aços. Isso decorrente da instabilidade da austenita, que quando encruada transforma-se gradativamente em ferrita, que quando supersaturada de Carbono contribui para uma alta dureza. Nesses aços inoxidáveis, a condutividade térmica é baixa e a expansão térmica é alta, resultando em maiores problemas de soldagem, sendo que podem sofrer sensitização ao serem submetidos à elevadas temperaturas e sucessivamente corrosão intergranular quando expostos em meios agressivos. A redução desse efeito pode ser minimizada com baixos graus de Carbono ($C \leq 0,03\%$) e adição de elementos estabilizadores como o Ti e o Nb. Alguns aços em especial, como os aqui estudados AISI 304L e AISI 316L, não apresentam tais elementos o que os deixam suscetíveis a sensitização. Todavia, na presença de Mo e elevados teores de Ni, o AISI 316L, por exemplo, apresenta boa resistência à corrosão sob tensão também comum em aços austeníticos. [2,13,14,15,16]

Aços Inoxidáveis Martensíticos: Identificados no sistema AISI também fazendo parte da série 400, apresentando uma estrutura cristalográfica tetragonal de corpo centrado (TCC). Seus teores de Cr entre 11,5% e 18% e maiores graus de Carbono C (0,1 a 1,2%), conferem elevada dureza após tratamento térmico por têmpera, de tal maneira que a martensita seja o seu constituinte principal, a medida em que eleva-se o teor de C, aumenta-se sua resistência ao desgaste abrasivo, porém com uma perda considerável em ductilidade e tenacidade. São ferro-magnéticos, facilmente trabalhados a quente ou a frio e apresentam boa resistência à corrosão quando expostos ao tempo, à ação da água e de certas substâncias químicas, embora esta decaia à medida que se aumenta o teor de carbono, o que é compensado pelo alto teor de Cr. Apresenta fragilização por hidrogênio H em meio de sulfetos. [2,11,13,14]

Aços Inoxidáveis Duplex: São aços caracterizados por apresentarem uma estrutura bifásica ferrítico-austenítica geralmente na proporção 1:1, o que determina uma menor propriedade magnética, devido presença de elementos estabilizadores da fase ferrita e austenita, como Cr em alta concentração (entre 18% e 27%) e Ni em moderada quantidade (entre 4% e 8%) respectivamente. O Molibdênio (Mo) também encontra-se presente nessas ligas (entre 2,5% e 4%), tal que além de ser um austenitizante, quando combinado com Ni e Cr, proporciona uma boa resistência à corrosão sob tensão fraturante, principalmente em meio a cloreto, superior comparativamente à liga austenítica, uma melhor tenacidade e ductilidade em relação à ferrítica, e propriedades mecânicas (LR e LE) até duas vezes maiores que aquelas dos aços inoxidáveis austeníticos, o que os torna extremamente atrativos ao mercado de plataformas *offshores*. Como limitação, necessita de um elevado controle de parâmetros para soldagem, quando se faz necessário a solda em campo, afim de evitar grandes desequilíbrios entre as fases existentes. [2,11,14,15]

Aços Endurecidos por precipitação: São ligas Fe-Cr-Ni que se caracterizam por poderem ter suas propriedades mecânicas melhoradas a partir de tratamento de envelhecimento. Este tipo de aço apresenta normalmente um teor de 10 a 30% de Cr em sua composição química, além de 4% a 20% de Ni. O processo de envelhecimento por precipitação envolve a formação de fases intermetálicas, que durante a deformação, impedem a movimentação de discordâncias aumentando a resistência mecânica e, em pequena escala, reduzindo a resistência à corrosão e aumentando a suscetibilidade a fragilização por hidrogênio. As fases

responsáveis por esse fenômeno são formadas a partir da presença dos elementos Mo,Cu, Al, Ti e Nb. São subdivididos em alguns tipos: os martensíticos são endurecidos por precipitação através de um tratamento de envelhecimento/encruamento na parte fabricada. Os aços semi austeníticos, tem a fase austenita transformada em martensita por tratamento térmico antes do endurecimento por precipitação e os aços austeníticos são endurecidos através de precipitação mantendo-se a própria fase austenítica. [2,13,15]

As diversas microestruturas dos aços existem em função da quantidade dos elementos de liga presentes. Existem basicamente dois grupos de elementos de liga: os que estabilizam a fase ferrita (Cr, Si, Mo, Ti e Nb); e os que estabilizam a fase austenita (Ni, C, N e Mn). Para facilitar, os elementos de liga com características semelhantes foram agrupados no cromo e no níquel equivalente. A partir deste agrupamento, foi construído o diagrama de Schaeffler, que relaciona a microestrutura de um aço trabalhado com sua composição química. [15]

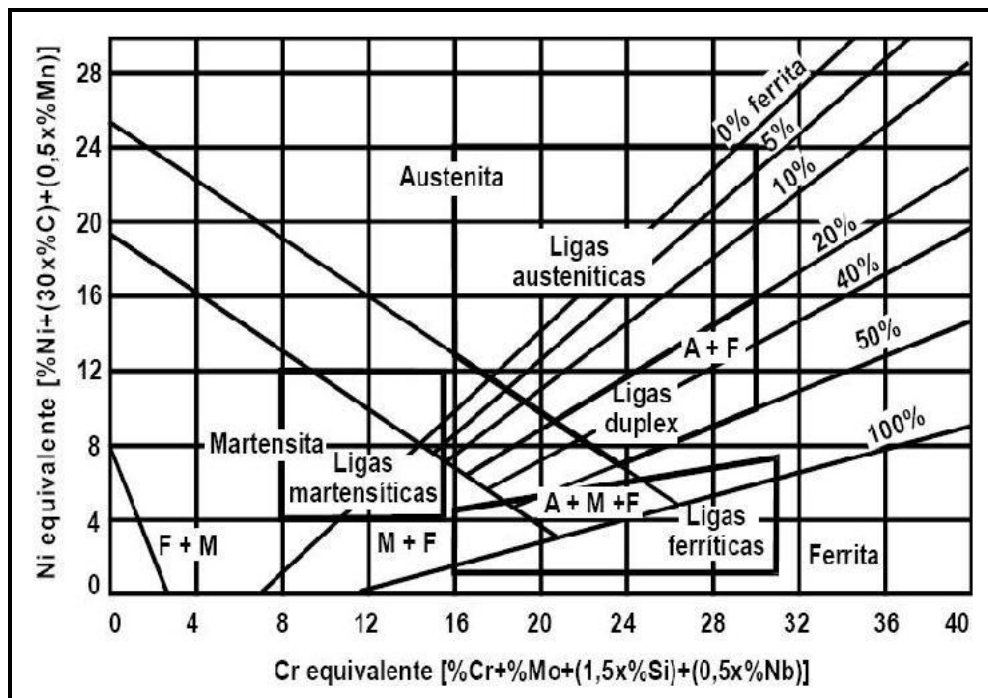


Figura 2.10 - Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis [15]

Ao analisar o diagrama de Schaeffler (Figura 2.10), percebe-se a presença de três regiões distintas e que possuem uma fase: região completamente austenítica, ferrítica e martensítica. Neste diagrama é mostrando também regiões de duas e até três fases presentes. A composição química junto com o processamento termo-mecânico confere aos aços inoxidáveis propriedades diferentes.

Dentre os aços mencionados, os mais consumidos são os austeníticos, em especial o AISI 304, porém devido a fatores já colocados inerentes ao mercado, como a elevação de preços do Níquel, existe uma crescente substituição destes pelos aços inoxidáveis ferríticos.

Serão tratadas a seguir, mais detalhadamente as propriedades e as características específicas relacionados aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, principal foco deste trabalho.

2.4 - INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E FERRÍTICOS.

2.4.1 - Aço inoxidável Austenítico

São os aços mais conhecidos e utilizados. Os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 da AISI são essencialmente ligas de Fe-Cr-Ni, sua microestrutura é obtida pela inclusão de elementos de liga austenitizantes. A presença do Ni melhora consideravelmente a resistência a corrosão e à elevadas temperaturas, tal que na maioria dos reagentes o Ni seja mais nobre que o Fe, além de auxiliar na formação da camada de óxido protetora. Este elemento também é estabilizador básico da austenita e o Cr da ferrita, deste modo a proporção correta entre esses vai definir o equilíbrio entre as fases, conforme observamos na Figura 2.11. Já os aços da série 200 podem ser obtidos ao substituir o Ni, pelo Mn e o N, como pode ser visto na Tabela 2.2, [2,22].

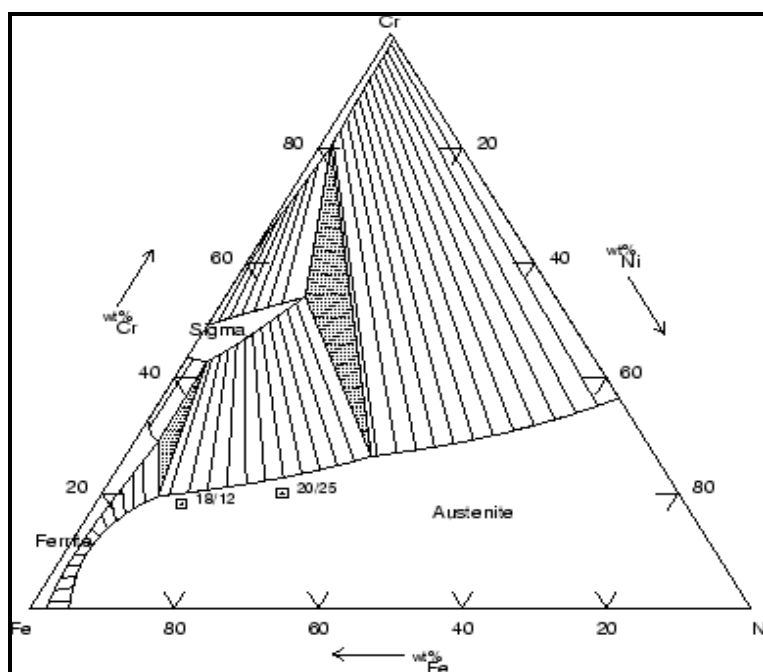


Figura 2.11 - Diagrama Isotérmico (750°C) Fe-Cr-Ni [22]

Outros elementos de liga podem ser utilizados na obtenção das propriedades desejadas para os aços inoxidáveis austeníticos, também classificados como austenitizantes – Cu, Mn, N, C, Co ou Ferritizantes – Mo, V, Al, Nb, Ti, Si, W. [22]

2.4.1.1 – Sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos

Além de benefícios, os elementos de liga podem trazer algumas desvantagens, como a instabilidade na microestrutura, a partir de tratamentos térmicos ou termomecânicos, gerando a formação de algumas fases ou precipitados indesejáveis. Quando expostos a elevadas temperaturas, esses aços inoxidáveis podem formar diversos precipitados. Dentre esses, estão os carbeto, grandes responsáveis pelo fenômeno de sensitização, em demasia nos austeníticos não estabilizados, sendo o principal o Cr_{23}C_6 , tal que a medida em que a temperatura cai, a solubilidade do carbono na austenita diminui rapidamente, sobretudo na presença de altos teores de Ni. Em meio a adição de Mo na liga, outros precipitados menos incidentes como M_6C podem surgir, sendo M (metal) Cr, Mo ou Fe. [2,13, 21]

Um aço sensitizado é um aço passível de sofrer corrosão intergranular, e que se origina pela precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão (Figura 2.12 a e b), mais evidente em aços inoxidáveis austeníticos com maiores teores de carbono. Esse fenômeno ocorre preferencialmente nos contornos de grão e de forma intragranular nas discordâncias, quando o aço é exposto a uma temperatura de 450° a 850°C para os não estabilizados e entre 1250°C a 1300°C para os estabilizados. [2]

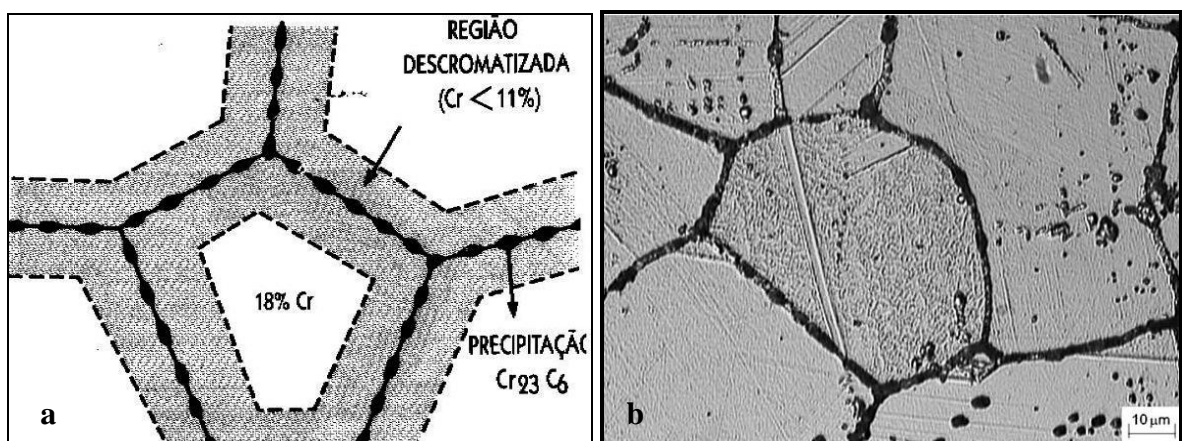
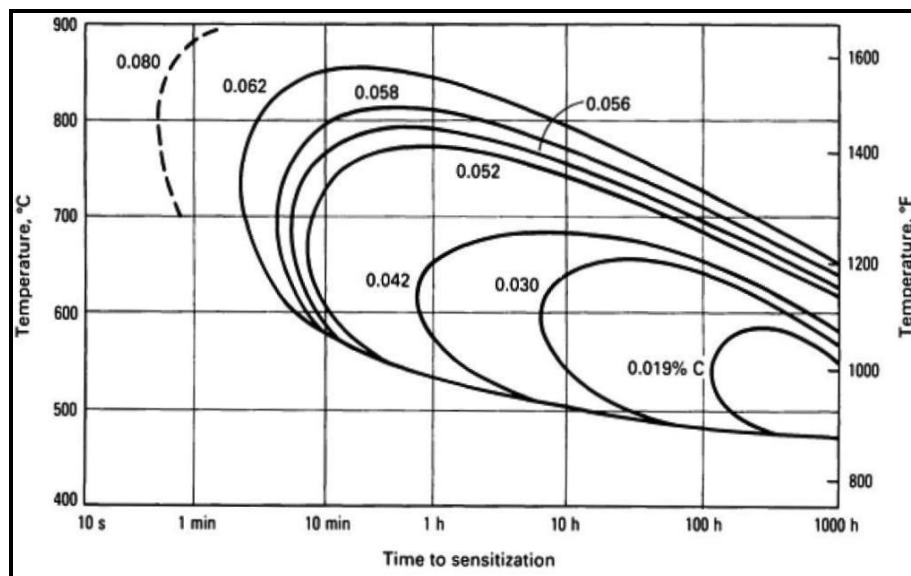


Figura 2.12 - Precipitação de carbonetos nos contornos de grão de aço AISI 304 elevado a 600°C por 30 min. a[21],b[23]

Foram desenvolvidos alguns tipos de aços para reduzir este problema. Inicialmente, padronizaram-se aços com baixíssimo teor de carbono (o tipo de aço é acompanhado pela letra “L”, de Low – baixo: AISI 304L e AISI 316L) para diminuir a extensão da reação entre o carbono e o cromo. [2,14,22]

Com o objetivo de fornecer maiores informações quanto sensitização, foram criadas curvas que envolvem tempo e temperatura, as quais servem para orientar os níveis de tratamentos térmicos necessários a fim de evitar esse fenômeno, ilustrando o efeito do teor de carbono sobre o mesmo. A exemplo de interpretação, as curvas da Figura 2.13 indicam que para o tipo de aço inoxidável 304 com 0,062% C haveria a necessidade de resfriá-lo abaixo de 595 °C, por cerca de 5 minutos para evitar a sensibilização e para o tipo 304L com 0,030% C poderia se demorar cerca de 20h resfriando abaixo de 480 °C sem tornar-se sensibilizado. Estas curvas são orientações gerais e devem ser verificadas antes de serem aplicadas a vários tipos de aços inoxidáveis. A precipitação dos carbeto ocorre nas regiões à direita das curvas em meio à variação no teor de carbono da liga. [10,11]



Na Figura 2.13, Curvas de sensitização relacionando temperatura, tempo e teor de carbono de aço inoxidável tipo 304. [11]

2.4.1.2 – Principais Austeníticos comercializados

Dentre os austeníticos, o AISI 304 também conhecido como 18-8 (18%Cr e 8%Ni) é um aço para uso geral amplamente empregado na indústria. Isto porque apresenta uma ótima combinação de resistência à corrosão e à oxidação, boa conformação, apropriada soldabilidade, boa ductilidade e boa resistência ao impacto, inclusive em temperaturas de aproximadamente - 180°C. Com a adição de Molibdênio, a resistência a corrosão em diversos meios é aumentada, a exemplo do AISI 316, no qual a adição de Mo o torna mais resistente à corrosão sob tensão (comum em estruturas austeníticas) e corrosão por pite comparado ao AISI 304. [14,17,21,22]

Na Figura 2.14, pode-se ver as modificações feitas a partir do aço AISI 304, mais usado, objetivando melhores propriedades.

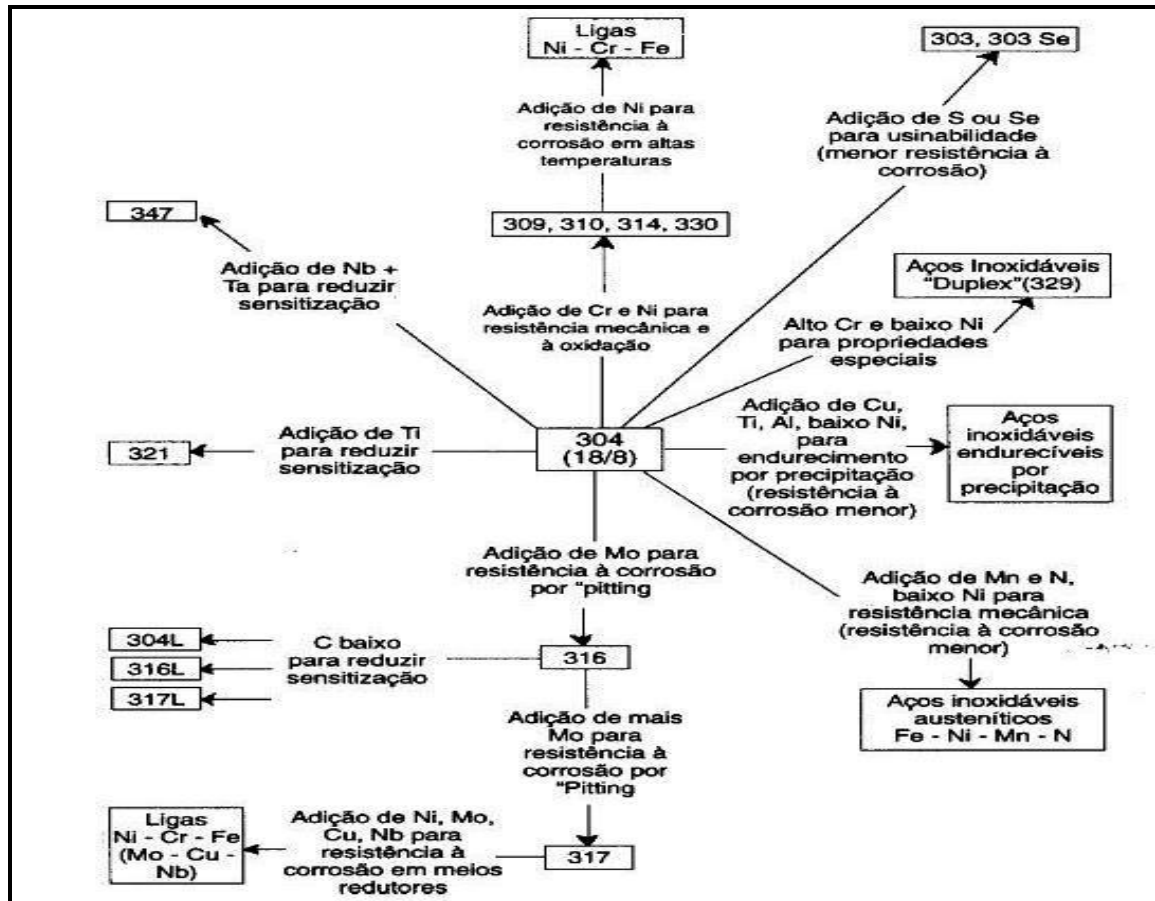


Figura – 2.14 - Variações de composição a partir do aço inoxidável austenítico 304, visando melhores propriedades. [21]

2.4.2 – Aço Inoxidável Ferrítico

São aços que tem o Cr como o principal elemento de liga para a estabilização da fase ferrita, podendo atingir teores maiores que 23% e com devido ao baixo teor de carbono ($C < 0,2\%$), a faixa austenítica fica plenamente eliminada, o que em contrapartida, inibe o endurecimento pela têmpera. Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam baixo nível de intersticiais ($C+N < 300$ ppm) e podem ser estabilizados com Titânio e/ou Nióbio. Têm boa ductilidade e promovem a estabilidade da ferrita em alta temperatura. A adição de Nióbio

nesses aços promove a precipitação de uma fase intermetálica do tipo Fe_2Nb que melhora a resistência mecânica e, em particular, a resistência à fluência em alta temperatura. Ao contrário dos aços inoxidáveis austeníticos, os ferríticos demonstram elevada condutividade térmica e menor coeficiente de dilatação térmica, resultando em um melhor desempenho que os austeníticos em aplicações onde possa ocorrer fadiga térmica. [25,26].

Na Tabela 2.2, pode-se observar a composição química dos aços inoxidáveis ferríticos mais encontrados, dentre os quais o tipo AISI 430 é o mais usado, devido a sua boa resistência à corrosão em água do mar e ácidos, como os orgânicos e o nítrico. Para estes, à vista do Cromo em elevados teores, obtêm-se um ganho quanto à resistência à corrosão, particularmente quando na presença de meios oxidantes, em contrapartida, perde-se em propriedade mecânicas.

2.4.2.1 - Sensitização dos aços inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos demonstram uma elevada resistência à corrosão em meios diversos, principalmente à corrosão sob tensão em consequência da sua estrutura ferrítica, porém não existem muitos estudos voltados à sensitização destes, se comparado aos aços inoxidáveis austeníticos. Entretanto, estudos mais recentes se baseiam na mesma teoria do mecanismo de ataque intergranular que envolve os austeníticos, ou seja, empobrecimento em Cromo da matriz vizinha devido à sua precipitação em forma de Nitretos, Carbonetos e Carbonitretos no contorno de grão. [27,28,29]

A baixa solubilidade do Carbono (C) na fase alfa (α) e do Nitrogênio (N) nessas ligas, principalmente quando resfriadas a temperaturas na faixa de 900°C a 1150°C , permite que a alta taxa de difusão determine uma rápida precipitação de carbonetos e Nitretos de Cr nos contornos de grão, tornando o aço mais suscetível à corrosão intergranular. Tratamentos térmicos adequados (recozimento) permitem a redistribuição do Cr na matriz, homogeneizando as regiões empobrecidas próximas aos contornos de grão. Outra forma de abrandar esse fenômeno, é reduzir o teor de C e N contido na liga, ou adicionar elementos de liga estabilizantes dos mesmos, como o Nióbio (Nb) e o Titânio (Ti), os quais formam precipitados de C e N preferencialmente ao Cromo que permanece em solução. O AISI 444 é

um exemplo de aço inoxidável ferrítico com elementos estabilizadores que conferem uma maior resistência à sensitização (ver Tabela 2.2). [27,28]

Na Figura 2.15, pode-se verificar que a cinética do processo e a faixa de temperatura na qual a precipitação/sensitização ocorre são muito diferentes para os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, sendo mais rápida nos ferríticos. Desta forma, a diferença entre o fenômeno de sensitização dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos baseia-se na menor solubilidade de Carbono e Nitrogênio na ferrita do que na austenita, e conseqüentemente a precipitação mais rápida de Carbonetos e Nitretos na ferrita. [13,25]

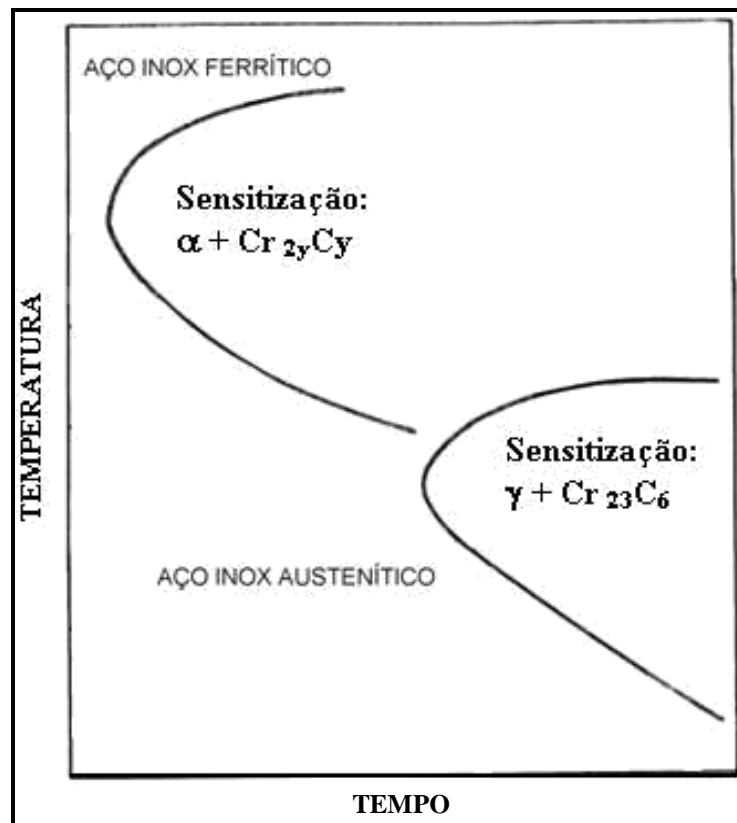


Figura 2.15 - Diferença da cinética de sensitização dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. [13]

Esse fenômeno é a principal razão da adição de Nióbio nos aços inoxidáveis ferríticos, sendo que para conseguir a estabilização dos precipitados é preciso uma quantidade aproximada de 8 a 11 vezes o peso de C+N contido na liga. Metalurgicamente, ao aumentar o %Nb nos aços inoxidáveis, haverá um aumento no limite de resistência e na dureza, com uma significativa perda de ductilidade. [30]

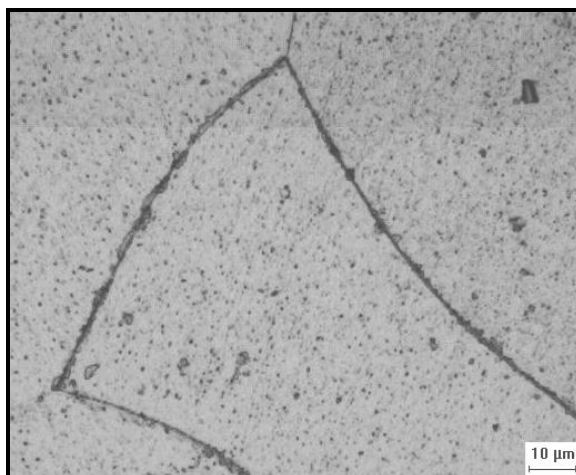


Figura 2.16 – MEV do aço inoxidável ferrítico AISI 444 onde observa-se precipitados nos contornos de grão na área da ZAC. [28]

A sensitização nos aços inoxidáveis ferríticos pode ser uma consequência principalmente da soldagem, havendo necessidade de maior acuidade nos parâmetros desse processo. A Figura 2.16 mostra a micrografia da região da ZAC (Zona Afetada pelo Calor) de um aço inoxidável ferrítico tipo AISI 444, onde há a formação de precipitados finamente dispersos no contorno de grão. A ocorrência desta é característica da precipitação de finos carbonetos, tanto na matriz quanto nos contornos de grão da ferrita. Nesta área, as temperaturas atingidas são superiores a 900°C, a qual confere condições favoráveis para uma possível precipitação de carbonetos de cromo. Em muitos casos, ocorre a presença destas partículas precipitadas nos contornos de sub-grão no interior da ferrita. [28]

Ao comparar o caso do aço inoxidável austenítico AISI 304 da Figura 2.12b, com o inoxidável ferrítico AISI 444 da Figura 2.16, é possível comprovar a informação da Figura 2.15, que os aços inoxidáveis ferríticos sofrem sensitização em temperaturas mais elevadas, embora mais rapidamente que os austeníticos. Sendo que ao observar suas micrografias, nota-se precipitados mais finos no AISI 444 se comparado ao AISI 304, mesmo o primeiro submetido a temperaturas bem maiores, confirmando assim, o efeito estabilizante do Ti e do Nb na liga.

2.4.2.2 – Fragilização dos aços inoxidáveis ferríticos à 475°C

Outra alteração metalúrgica que pode conduzir a problemas de corrosão em aços inoxidáveis ferríticos é a formação da fase sigma (σ). Esta é formada através da decomposição da ferrita em duas fases α/σ , resultando numa microestrutura fina, com uma fase rica em ferro

e outra rica em cromo, provocando variação nas propriedades mecânicas e físico-químicas destes materiais, crescimento do campo magnético médio do material e indicação de segregação de elementos de liga. Enquanto a fase rica em cromo (fase σ) causa o fenômeno da fragilização à 475°C, a fase pobre em cromo pode ser atacada mais facilmente, sofrendo processo de corrosão. [2,28]

Os aços inoxidáveis ferríticos, mais precisamente os de alto teor de Cr (25 a 30%), estão sujeitos à fragilidade quando aquecidos a 475°C ou resfriados lentamente através dessa temperatura. A fase σ (FeCr \approx 55%Cr e 45%Fe), ao se constituir, apresenta-se na forma de um precipitado de rendilhado contínuo, duro e quebradiço ao longo dos contornos dos grãos, sua presença tende a reduzir a ductilidade e a tenacidade do aço. O aparecimento da fase sigma pode ser acelerado pelas adições de níquel, manganês e silício. Outros elementos como o carbono, o nitrogênio, o hidrogênio e oxigênio também favorecem o fenômeno de “fragilidade a 475°C”, principalmente o oxigênio, pela provável formação de óxido de cromo durante a manutenção do aço em certas faixas de temperaturas. [2]

Através da Figura 2.8, é possível observar a formação da fase σ relacionando o %Cr do aço com a temperatura, contudo à proporção que essa última se aproxima da temperatura limite superior de estabilidade de σ (\approx 600°C), mais rapidamente essa fase surge. Sabendo-se do prejudicial fenômeno que é a fragilidade a 475°C, é possível suavizar esse inconveniente através do aquecimento do aço acima da temperatura máxima de formação da fase σ , dissolvendo-a na austenita ou convertendo-a em ferrita delta (δ), desaparecendo assim, com a fragilidade que a fase σ provoca. Em seguida, deve-se resfriar rapidamente através da temperatura perigosa, evitando a formação da fase prejudicial. Deste modo, é possível restabelecer as propriedades normais, sendo que as temperaturas recomendadas para o tratamento são superiores a 900°C.[2]

2.5- ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE CORROSÃO

Partindo-se do princípio que os processos de corrosão envolvem fenômenos eletroquímicos, medidas eletroquímicas são extensivamente usadas no estudo do mecanismo de processos de corrosão. Técnicas foram desenvolvidas e hoje são usadas em laboratório

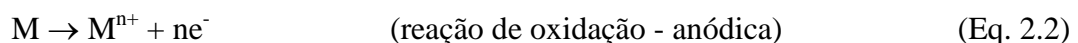
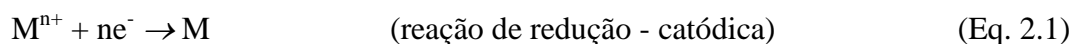
para determinar taxas de corrosão de aços inoxidáveis e outros metais em ambientes agressivos, sendo largamente utilizadas com relativo sucesso [12,13,19,31]. Dentre estas, estão a curva de polarização e o diagrama de impedância, que serão abordadas no presente trabalho, cuja aplicação envolve a avaliação qualitativa do desempenho das amostras de aço inoxidável propostas no início deste.

2.5.1- Polarização

Quando um metal é exposto a uma solução que lhe seja agressiva, entre estes haverá um processo de interação, o que genericamente pode ser entendido como corrosão, de forma que um novo estado de equilíbrio seja devolvido ao sistema. Nas condições existentes, o equilíbrio só é possível de ser atingido por meio de transferência de cargas, garantindo o sistema eletroquímico.

2.5.1.1 – Curvas de Polarização

Utilizando a relação entre um potencial aplicado na interface metal-solução (eletrólito) e a corrente gerada, se obtém as **Curvas de Polarização**. Para adquiri-las, se usa um sistema a partir de um eletrodo principal contendo o metal que se deseja avaliar, como eletrodo de trabalho, e dois outros auxiliares (referência e contra eletrodo), todos imersos sob a mesma solução (o meio corrosivo), e ligados a uma mesma fonte de tensão externa. Com o sistema imerso em solução, observa-se na interface metal-eletrólito uma diferença de potencial (ddp) devido à dupla camada elétrica ali formada. Nessa interface, ocorrem reações de redução e oxidação do tipo:



Para um sistema em equilíbrio **Eq. 2.3** o fluxo de carga para a esquerda, é igual ao fluxo de carga para a direita, não sendo possível medi-la, pois uma reação anula a outra. Mas ao aplicar uma sobre-voltagem, surge um fluxo **Eq. 2.4** elétrico onde q é a carga transportada através da dupla camada.



$$I_{corr} = \frac{dq}{dt} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

O desvio no potencial de equilíbrio pode ser tanto no sentido de aumentá-lo quanto no sentido de diminuí-lo. Logo, entende-se como polarização, a variação realizada no sentido de desviar o potencial de um sistema a partir de um potencial estável. Esta quando feita no sentido de aumentar o potencial do sistema ($\eta > 0$) é conhecida como *polarização anódica*, enquanto a polarização realizada no sentido de diminuir o potencial do sistema ($\eta < 0$) é conhecida como *polarização catódica*. A primeira pode ser feita retirando elétrons do sistema, por exemplo, enquanto a segunda pode ser feita pela introdução de elétrons, que serão consumidos pela reação catódica. Já o produto $[(E - E_{c.q.})] \times i$ é a potencia que afasta o sistema do equilíbrio, e será sempre positivo. Logo:

$$E > E_{eq} \rightarrow i > 0, \text{ corrente anódica (oxidação)}$$

$$E < E_{eq} \rightarrow i < 0, \text{ corrente catódica (redução)}$$

$$E = E_{eq}, \text{ corrente anódica} = \text{corrente catódica.}$$

Agora, para um sistema onde tem-se um potencial diferente do equilíbrio, mas estável, de forma que a velocidade da reação de redução for igual à velocidade da reação de oxidação, pode-se dizer que o processo está num estado estacionário. Sob estas circunstâncias, tem-se então um potencial, chamado Potencial Estacionário E_0 . Logo, se o potencial de um sistema estacionário E_0 for deslocado para um valor E diferente, com a ajuda da fonte externa ligada ao sistema, será obtida então uma sobre-voltagem ($\eta = E - E_0$), que conseqüentemente irá gerar uma corrente mensurável.

O afastamento de um potencial de equilíbrio, ou apenas estável, pode ser representado por uma curva E vs i chamada *Curva de Polarização*. Na prática, dos processos eletroquímicos, é rara a existência do equilíbrio, sendo que na realidade o sistema se caracteriza por um potencial mais estável, chamado de potencial de circuito aberto (**OCP**).

Através de gráficos é possível se extrair, os principais parâmetros eletroquímicos do sistema investigado, como por exemplo, os declives de Tafel e a densidade de corrente de corrosão. O gráfico comumente utilizado na representação da polarização plota o potencial

(E) versus o logaritmo do módulo da densidade de corrente (i), conforme ilustra a Figura 2.17.[31]

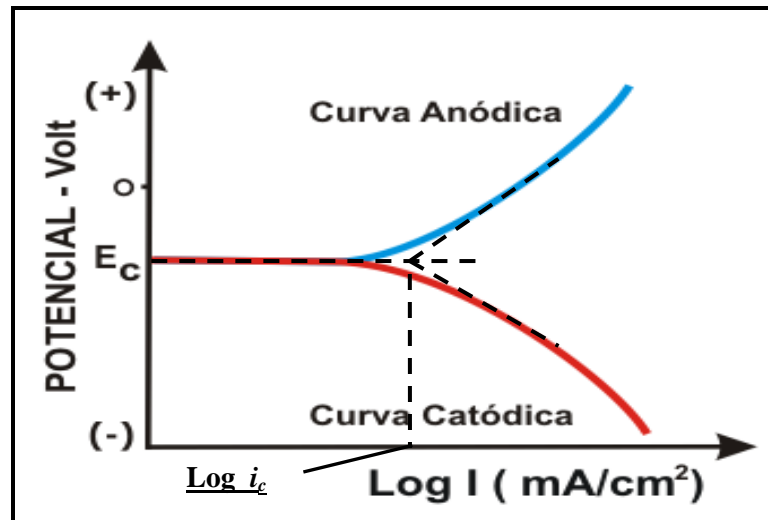


Figura 2.17 – Sistema Eletroquímico, Gráfico polarização anódica e catódica. E_c = Potencial de corrosão; i_c = densidade de corrente de corrosão. [31,32]

Experimentalmente, a curva de polarização do metal num dado eletrólito pode ser feita pelos métodos de controle galvanostático, galvanocinético, potenciostático ou potenciocinético. Nos dois primeiros casos, são caracterizados pelo fato de ter como variável de controle a intensidade de corrente que circula no sistema, ao aplicá-la obtém-se a medida de potencial. O aspecto das curvas de polarização anódica e catódica é apresentado na Figura 2.17. [31]

No controle potenciostático e seu variante potenciocinético, aplica-se um potencial e obtém-se a leitura da corrente. Para variar o potencial aplicado ao corpo de prova em estudo é necessário um aparelho mais complexo, o potenciostato. Por meio de um dispositivo interno a este, chamado Amplificador Operacional, pode-se medir e variar no sentido catódico ou anódico o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência. Ao aplicar um determinado potencial na entrada V_+ e se o potencial elétrico medido entre a referência e o eletrodo de trabalho ligado à entrada V_- for diferente do desejado, esta diferença será amplificada e aplicada ao contra eletrodo ligado à saída V_0 (Figura 2.18). Esta diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo provocará uma corrente elétrica de íons entre eles, variando a ddp entre o eletrodo de trabalho e a referência até o valor requerido. [33,34]

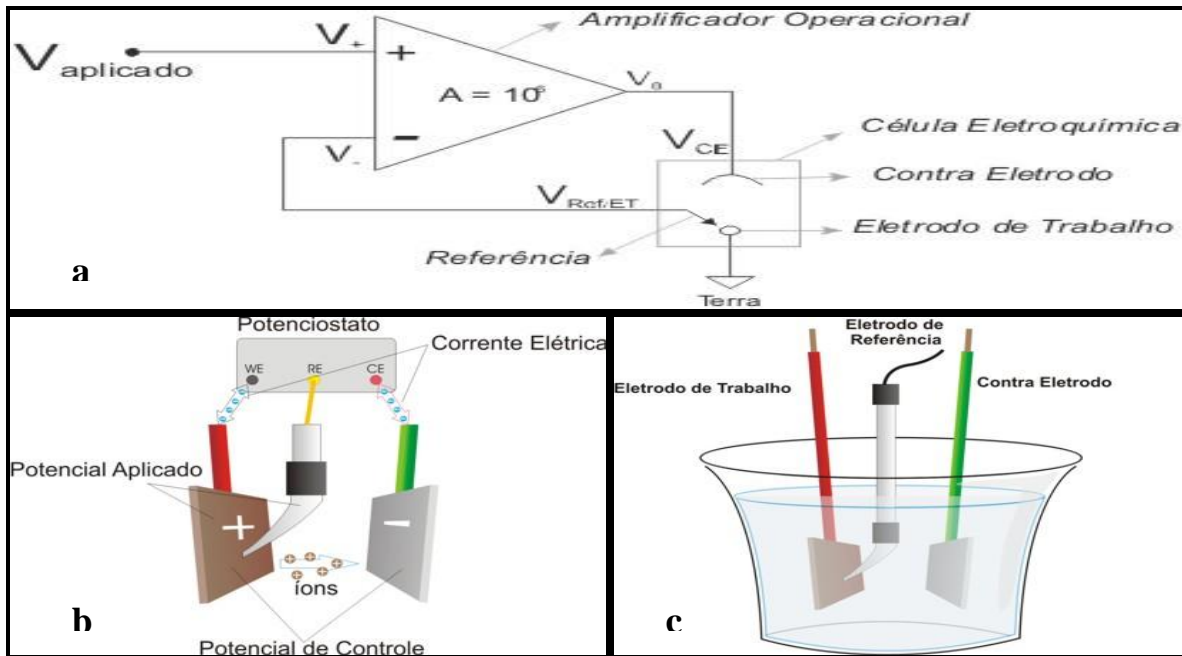


Figura 2.18 – a) Esquema eletrônico do Potenciostato; b) Ligação Potenciostato eletrodos em solução; c) esquema célula Eletroquímica [34]

Para cada valor do potencial imposto, o sistema demanda uma corrente que é suprimida pelo próprio potenciostato. A curva de polarização catódica, que se obtém por este método é semelhante à obtida pelo método galvanostático ou galvanocinético, embora a curva anódica para metais que apresentam a transição ativo/passivo, como os aços inoxidáveis, tem aspecto completamente diferente (Figura 2.19). Quando ocorre par galvânico, a corrente e o potencial de corrosão são determinados pelo encontro das retas anódicas e catódicas do par. [31,33]

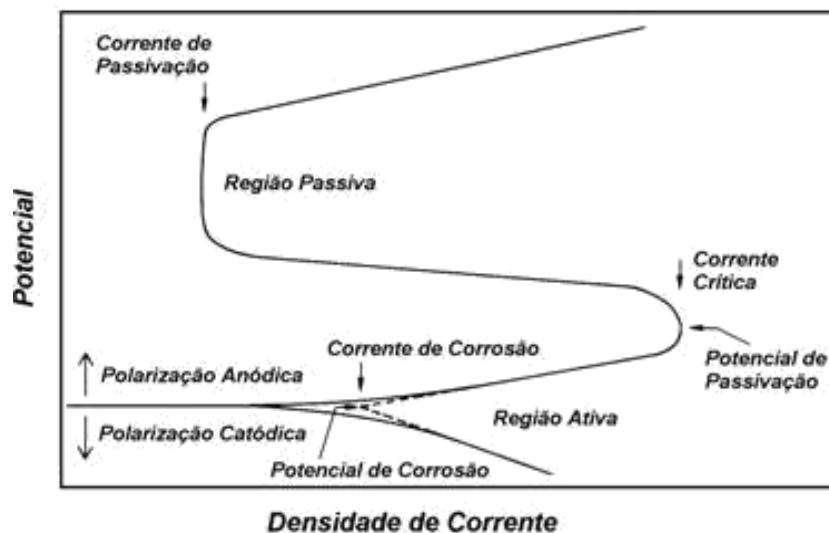


Figura 2.19 – Curva de polarização obtida pelo método potenciostático para um metal que apresenta transição ativo /passivo [35]

Informações de grande importância podem ser obtidas a partir das curvas de polarização (Figura 2.20), tais como a faixa de potencial de passivação, o potencial de corrosão, potencial de pite e a corrente crítica do material para o eletrólito em questão, que é o valor máximo de corrente adquirida antes do início da passivação. [10,31,33].

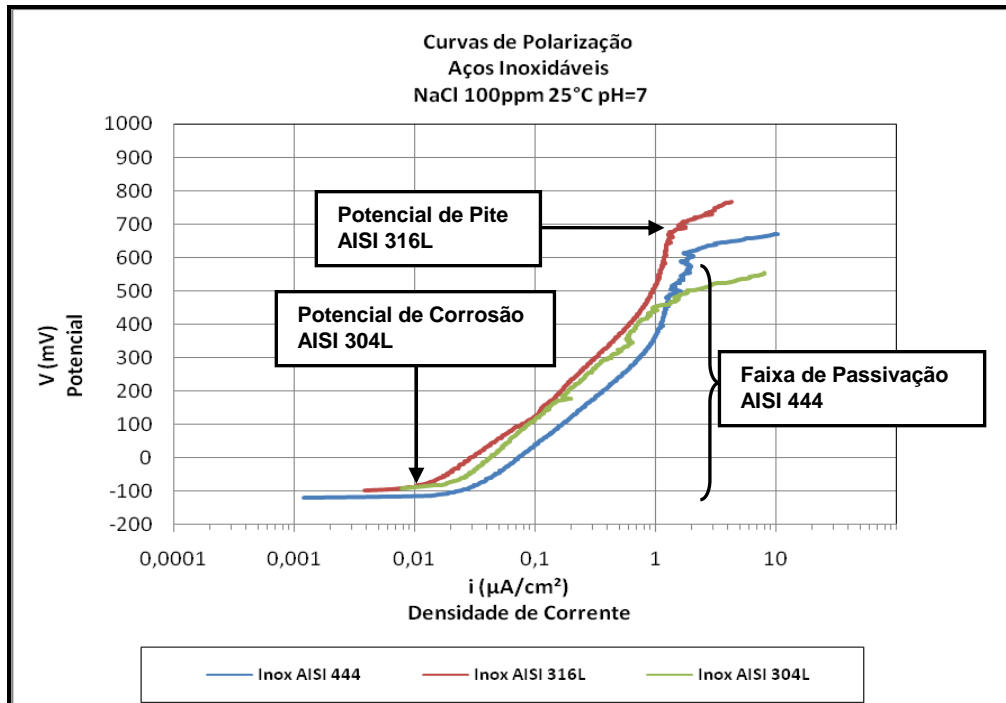
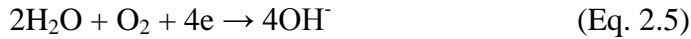


Figura 2.20 – Curvas de Polarização Anódica de aços inoxidáveis e as informações obtidas.

2.5.1.2 – Variáveis na velocidade das reações de corrosão.

Algumas variáveis influenciam fortemente os métodos de análise de corrosão, como o pH a Temperatura, a concentração do oxigênio e os sais dissolvidos no eletrólito, pois são determinantes para a velocidade da reação de corrosão. [10,12]

Para que a água neutra em temperatura ambiente possa atacar o Ferro do aço por exemplo, é preciso que ela contenha oxigênio dissolvido. Inicialmente, a velocidade de corrosão será bem rápida, tendendo a reduzir devido à formação das primeiras camadas de óxido, pois estas atuarão como barreiras para a difusão do oxigênio. O aumento inicial da concentração de O₂ acelera a corrosão do Fe, já que o O₂ consome os elétrons gerados na reação anódica e catódica (Eq. 2.5), porém, ao final, atinge-se uma concentração crítica, na qual a velocidade de corrosão diminui. [10,36]



No meio aquoso, a concentração iônica do hidrogênio (pH) tem grande importância, pois influencia a velocidade das reações do processo corrosivo. A exemplo das ligas de aço para $\text{pH} < 4$, em contato direto com o meio aquoso, o Ferro do aço tem um aumento na velocidade de corrosão, que decorrente da possibilidade de redução do H^+ , além do O_2 presente no meio. Já para o $\text{pH} > 4$, a difusão de O_2 não é fator preponderante para o controle da velocidade das reações, mas sim a facilidade do desprendimento de Hidrogênio, que depende da sobre-tensão deste com as fases e/ou elementos de liga presentes no aço. Vale ressaltar, que um aumento ou redução na reação catódica provoca o mesmo efeito na reação anódica. [10,12]

No caso da temperatura, esta afeta de forma a acelerar o processo de corrosão, pois tem-se a diminuição da polarização e da sobre-tensão, aumento de condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons. Porém, pode retardar a corrosão por diminuir a solubilidade do oxigênio na água. [10,36]

Por fim, os sais dissolvidos podem conferir aumento ou diminuição da velocidade de corrosão. No primeiro caso pode ser ocorrer através do aumento da condutividade, no segundo pela precipitação de produtos de corrosão coloidal ou diminuição da solubilidade de oxigênio. [10,36]

2.5.2 - Impedância

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica não destrutiva utilizada para caracterizar sistemas eletroquímicos, tornando possível investigar e avaliar com detalhes os vários processos que compõem o mecanismo e a cinética de corrosão de um dado sistema. Ela representa a resposta média de uma interface a uma perturbação senoidal de baixa amplitude.

Os ensaios de EIE consistem na aplicação de uma pequena perturbação de tensão na forma de onda senoidal ou uma corrente alternada através de um eletrodo, além de monitorar

a outra variável (corrente ou potencial), em termos de amplitude e fase de resposta, tal que V_0 seja a amplitude de tensão e ω ($\omega = 2\pi f$) a frequência angular. Ao registrar a resposta na forma de corrente do sistema, tem-se que ϕ é a diferença de fase entre os dois sinais e I_0 é a amplitude do sinal de corrente (Figura 2.21). Ou seja, a EIE pode se feita potenciostaticamente (Eq. 2.6) ou galvanostaticamente (Eq. 2.7). [37]

Para um sinal de excitação:

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad \rightarrow$$

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad \rightarrow$$

A resposta ocorre em:

$$I(\omega) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

$$V(\omega) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Eq. 2.7})$$

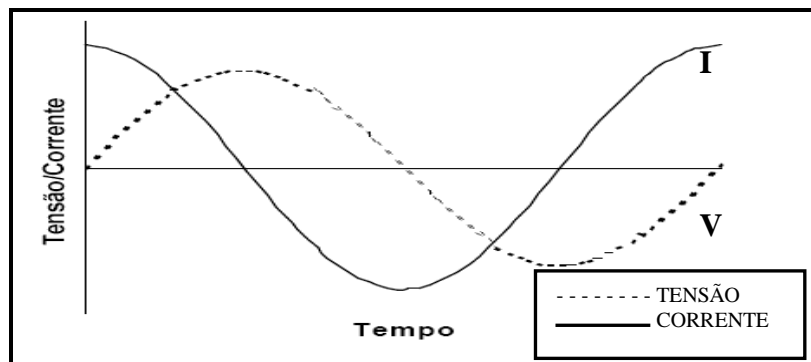


Figura 2.21 – Fasores de Corrente e Tensão em resposta a um sinal de excitação. [37]

A EIE é realizada para um espectro de frequências pré-definido e permite que a caracterização dos processos físico-químicos possa ser separada por suas constantes de tempo. É importante informar que o sinal CA (corrente alternada) aplicado, deve ser suficientemente pequeno para garantir linearidade, porém sendo capaz de perturbar o sistema, embora mantendo-o no seu estado estacionário. Com esta técnica, de imediato, é possível determinar quantitativamente algumas propriedades da interface metal/solução e da camada passiva que recobre o aço, sem afetar ou comprometer sua performance. [31,37,38]

Por meio de uma fórmula semelhante à Lei de ohm, a impedância fornecida por um sistema pode relacionar os sinais de tensão e corrente (Eq. 2.9).

$$\text{Lei de ohm: } V = R \times I \quad (\text{Eq. 2.8})$$

$$\text{Impedância: } Z(t) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0}{I_0} \frac{\text{sen} \omega t}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

$Z(\omega)$ representa a impedância complexa, a qual considera a razão entre amplitudes dos sinais de tensão e corrente, bem como a defasagem entre eles. A impedância é função da frequência angular ω (em rad/seg.) que está diretamente relacionada à frequência f (em Hz) pela equação 2.10 [37]:

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

O termo impedância complexa também é conhecido pelo somatório das várias resistências simples e ou reatâncias (capacitivas ou indutivas) que um sistema pode apresentar em resposta à imposição de um sinal de CA. Desta forma, é importante ressaltar a dependência que as reatâncias possuem da frequência, o que não ocorre com as resistências. A impedância complexa é matematicamente representada pela equação 2.11:

$$Z(\omega) = R + jX(\omega) \quad (\text{Eq. 2.11})$$

onde R é a resistência pura e X a reatância, ambas expressas em ohms. j é a unidade imaginária, igual à $\sqrt{-1}$.

Um dos modos mais usados para apresentar as medidas de impedância obtidas com os resultados para os valores de frequência impostos, é através do diagrama de Nyquist (Figura 2.21a), que trata o sistema como se fosse um conjunto de elementos de um circuito elétrico (resistores, capacitores, indutores), que por meio deste torna-se mais fácil predeterminar os “valores” desses elementos “circuitos equivalentes”. O eixo das ordenadas é a parte imaginária com sinal invertido ($-Z$ ou Z'') correspondente aos valores das reatâncias e o eixo das abscissas é a parte real (Z ou Z') que corresponde aos valores da resistência. Ao executar os experimentos em uma faixa ampla de frequência, será possível observar com distinção os diferentes eventos ocorridos no sistema, diferenciando os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ($\geq 10^4$ Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, na região de baixas frequências ($< 10^{-1}$ Hz). [31,38]

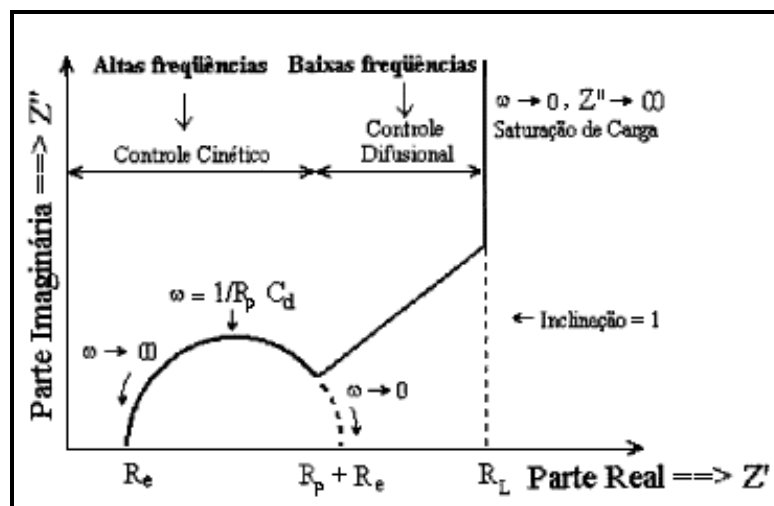


Figura 2.22 – Diagrama de Impedância de Nyquist.[38]

Observa-se no diagrama de Nyquist apresentado na Figura 2.22, que dois mecanismos de corrosão estão presentes, o cinético representado pelo arco capacitivo com resistência a polarização R_p , e o mecanismo de difusão, representado pela linha inclinada que começa na impedância imaginária. A frequência de relaxação (f) é a frequência onde ocorre o máximo do semicírculo. Nessas regiões, o efeito da relaxação de transferência de carga é visto pela presença de um semicírculo, do qual se obtém os valores de R_e , R_p e C_d onde: [38]

- R_e → Resistência do eletrólito, relacionada com a capacidade de condução elétrica através da solução, podendo ser obtida pela primeira interseção do semicírculo com o eixo real, já na segunda interseção encontra-se $R_e + R_p$.
- R_p → Resistência de polarização, relacionada à transferência de carga associada à interface metal/eletrólito.
- C_d → Capacitância da dupla camada, relacionada ao acúmulo de cargas na interface metal/eletrólito Eq. 2.12.

$$C_d = \frac{1}{2\pi f R_p} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Juntamente aos gráficos de Nyquist, uma boa forma de representar os resultados de impedância é pela modelagem de circuitos elétricos equivalentes (Figura 2.24) a qual simula e quantifica os fenômenos que ocorrem no sistema. Ao ilustrar o mecanismo eletroquímico no seio da solução, a Figura 2.23 também ilustra o seu circuito equivalente exatamente nas posições onde ocorrem as reações. Neste caso, as espécies iônicas estão dispersas. No entanto, à medida que estas se aproximam da superfície metálica do eletrodo de trabalho, os íons

sofrem processo de polarização, mudando para um estado de maior organização no campo elétrico dentro de uma pequena faixa chamada “Dupla Camada Elétrica”. Isto devido à separação das cargas positivas das negativas que atuam como um capacitor dielétrico. [31,36,37,38]

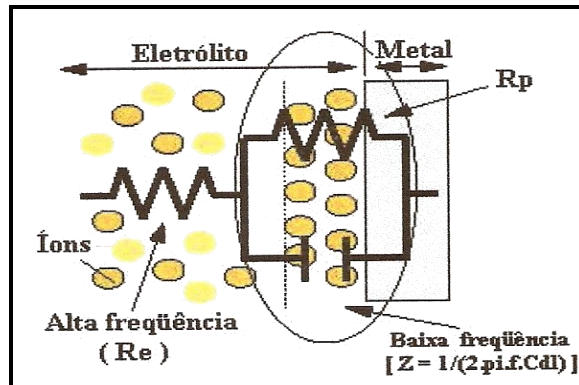


Figura 2.23 – Perfil esquemático interface metal/eletrólito em um processo corrosivo. [35]

Os tipos mais comuns de diagrama EIE e seus circuitos equivalentes podem ser representados de forma simplificada conforme a Figura 2.24 [37];

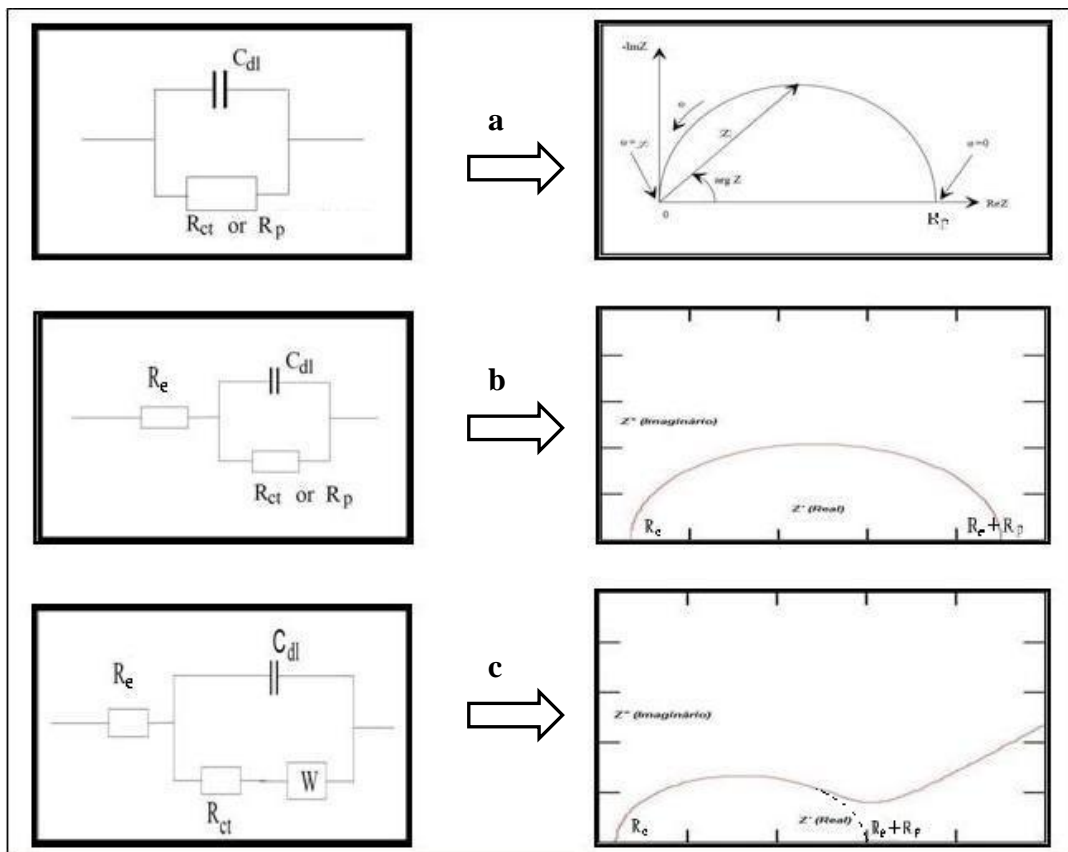


Figura 2.24 - a) Dupla camada elétrica com resistência de polarização (R_p ou R_{ct}) em paralelo com a capacitância (C_{dl}); b) análogo à anterior, exibindo-se a resistência do eletrólito (R_e); c) Impedância de Warburg. [37]

Como visto na Figura 2.24 (a) e (b), não são todos os experimentos que apresentam um sistema com os dois mecanismos. Para mecanismos simples, o arco capacitivo representa a formação de um filme na superfície metálica e para arcos indutivos, embora não tenha sido ilustrado, refere-se a liberação de íons ou ocasiona a dissolução ativa na superfície metálica. Já quando na presença do mecanismo de difusão (na região de baixa frequência), outro componente elétrico é inserido no circuito equivalente conforme Figura 2.24(c), a impedância de Warburg (Z_w), a qual se refere ao processo de transferência de massa iônica na interface metal/eletrólito. [30,37,38]

A obtenção do valor da resistência à polarização (R_p) é um dado importante, pois quanto maior for o seu valor, menor será a taxa de corrosão. Assim, quando não é possível realizar medidas em frequências muito baixas, as quais são necessárias para a obtenção do semicírculo de um sistema de corrosão muito baixo e/ou uma capacitância muito elevada, outras formas para obter a R_p podem ser utilizadas: [31,37]

- A representação designada por Diagramas de Bode conforme a Figura 2.25 pode ser utilizada para extrapolar os dados de alta frequência para o ponto de inflexão em $\varphi = 45^\circ$.

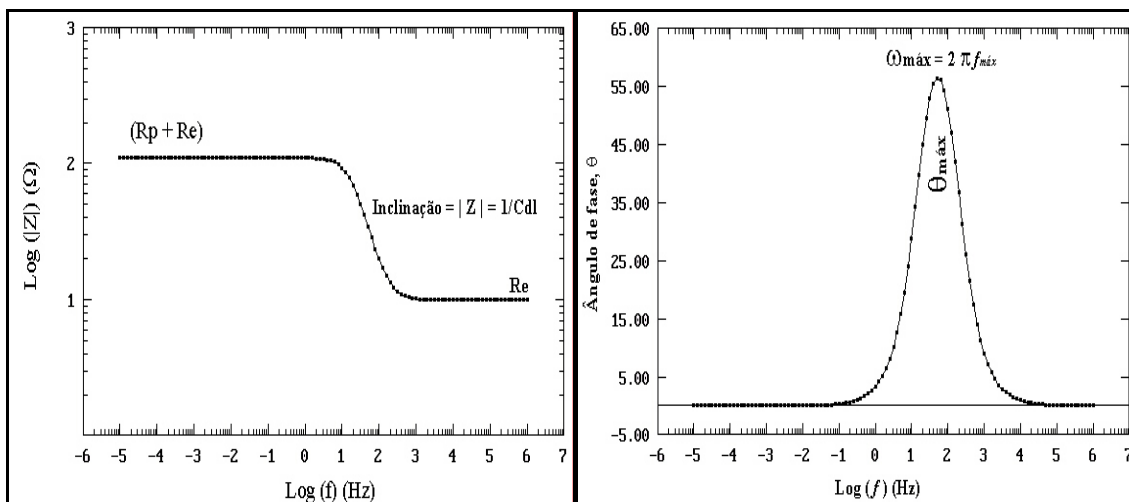


Figura 2.25 – Gráficos de Bode. [35]

- Multiplicar por 2 o valor da resistência de polarização adquirido em um ensaio, desde que a curva tenha atingido o ponto máximo no eixo imaginário com inflexão $\varphi = 45^\circ$ (Figura 2.26).

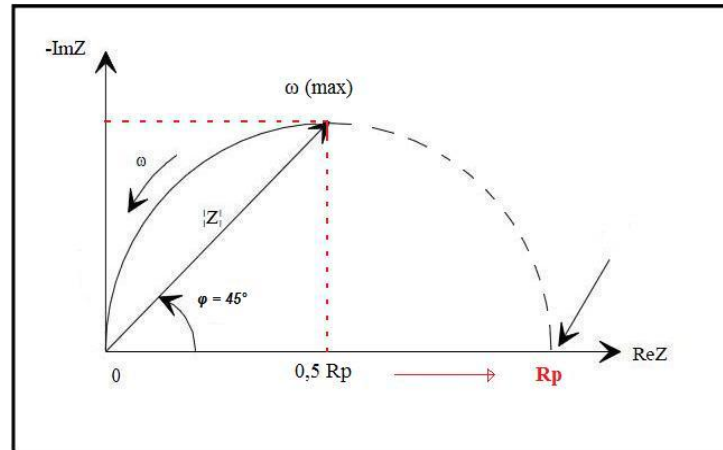


Figura 2.26 – Obtenção da R_p após duplicar seu valor obtido em ω_{\max} . [37]

- Softwares específicos de equipamentos que realizam ensaios de impedância extrapolam as curvas obtidas ao selecionar alguns pontos pertencentes a ela (Figura 2.27). O que resulta no cruzamento com o eixo das abscissas gerando um valor bem aproximado de R_p .

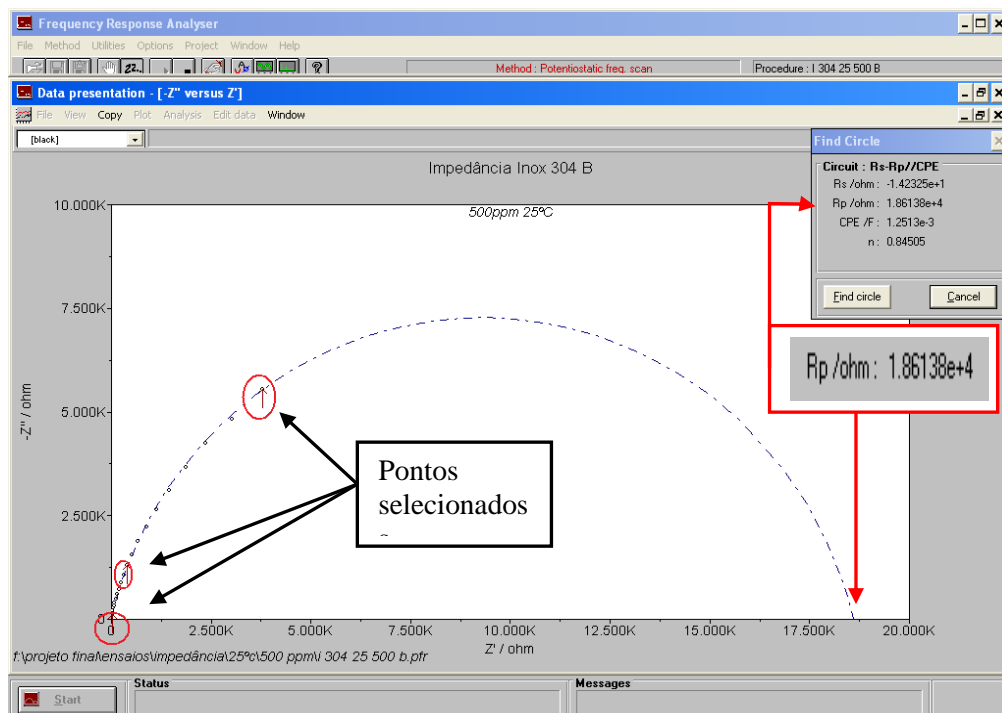


Figura 2.27 – Obtenção de R_p através do Software GPES – General Purpose Electrochemical System.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

O presente trabalho fez uso de três diferentes tipos de aços inoxidáveis:

1. Aço inoxidável ferrítico estabilizado com Titânio e Nióbio AISI 444 (UNS44400) (Tabela 3.1);
2. Aço Inoxidável austenítico AISI 304L (UNS30403) (Tabela 3.2);
3. Aço Inoxidável austenítico AISI 316L (UNS31603) (Tabela 3.3);

Tabela 3.1 – Composição Química especificada dos Tubos de aço inoxidável: AISI 444 ; AISI 304L ; AISI 316L.

AÇO INOX AISI 444									
Elementos	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	N ₂
Valores % Massa	0,01	0,10	0,50	18,00	0,20	1,90	0,20	0,15	0,01

AÇO INOX AISI 304L									
Elementos	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	N ₂
Valores % Massa	0,02	1,30	0,40	18,00	8,00	-	-	-	0,05

AÇO INOX AISI 316L									
Elementos	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	N ₂
Valores % Massa	0,02	1,30	0,40	18,00	10,00	2,00	-	-	0,03

Utilizando esses três tipos de aços inoxidáveis, procurou-se avaliar a resistência à corrosão em meios agressivos (pH neutro com a presença de cloreto à temperatura ambiente e à 60°C). A intenção foi propor o uso do aço inoxidável ferrítico AISI 444 aos austeníticos AISI 304L e AISI 316L, mediante o seu desempenho para sistemas de trocadores de calor tubulares utilizados em refinarias de petróleo.

Para tanto, as amostras desses aços foram cedidas gentilmente pela empresa ArcelorMittal Inox Brasil em três grupos de oito tubos, todos costurados pelo processo de fusão localizada, sem a presença de metal de adição. Cada tubo tem, 100 mm de comprimento, 30 mm de diâmetro externo e 1,2 mm de espessura. As amostras foram selecionadas de acordo com o critério do tamanho mínimo necessário para que os ensaios pudessem ser realizados de forma padronizada. As amostras foram recebidas em caixas lacradas, nas quais cada grupo continha um tipo diferente aço.

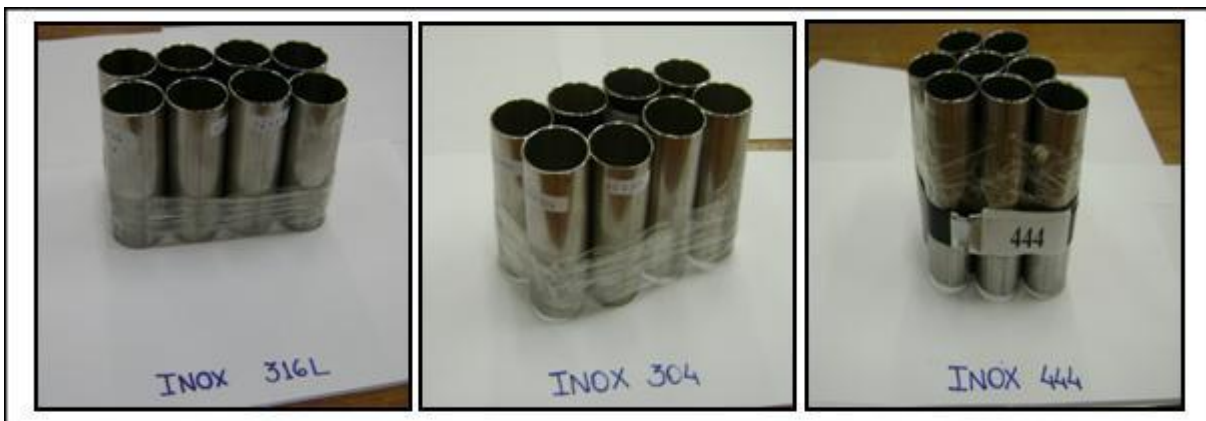


Figura 3.1 – Recebimento das amostras de aço inoxidável AISI 316L, AISI 304L e AISI 444.

3.2 – METODOLOGIA

O comportamento dos materiais em solução de NaCl, frente à corrosão, foi analisado através de medidas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). 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.

Afim de melhor simular as condições em que um trocador de calor é submetido durante sua operação, os aços foram testados em duas temperaturas, ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) e a 60°C , sob a solução de NaCl nas concentrações de 100ppm (partes por milhão) e 500ppm. O ajuste do $\text{pH}=7$ da solução de Cloreto, nas suas respectivas concentrações, foi realizado adicionando-se gotas de NaOH 0,1M (molar).

Todas as amostras utilizadas, após devido preparo e montagem dos ensaios, foram imersas em solução e estabilizadas por uma hora. Em seguida, para cada amostra, foi realizado um ensaio de impedância e de polarização, respectivamente nessa ordem.

Por fim, foram obtidas curvas de polarização $E(\text{mV}) \times i(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ e de impedância $Z'_{\text{real}}(\text{ohm}) \times -Z''_{\text{imag}}(\text{ohm})$, que puderam ser plotadas em gráficos e comparadas entre suas triplicatas de amostra. Das curvas foram levantados dados médios para cada tipo de aço, gerando novos gráficos, agora em forma de barra, ilustrando o desempenho de forma comparativa entre os três tipos de aço inoxidável aqui estudados.

3.3- PREPARO DE AMOSTRAS E ENSAIOS

3.3.1 – Preparação das Amostras

Após recebidos os vinte e quatro tubos, oito para cada tipo de aço, notou-se que não haveria o suficiente para a realização de todos os ensaios em triplicata, o que deveriam ser trinta e seis amostras. Decidiu-se então, duplicá-las já que a área externa dos tubos, única a ser avaliada era grande o suficiente para ser dividida e fazer de uma amostra duas. Para isso, foi calculada a área externa de cada um dos tubos e dividida por igual, com a ajuda de uma fita isolante, separando assim a área em uma superior e outra inferior. Cada tubo então pôde ser aproveitado como duas amostras de um mesmo tipo de aço. Sendo assim para avaliar corretamente a superfície externa de uma determinada amostra, cada tubo foi imerso em solução até a marcação da fita isolante.

Antes de cada ensaio, as superfícies dos tubos foram lixadas utilizando-se um torno elétrico e uma lixa #400. Em seguida as amostras foram lavadas com água destilada e álcool etílico, e secadas com ar quente (Figura 3.2 a). Após essa etapa, foram levadas ao dessecador, onde permaneceram por vinte e quatro horas. Passado este período, os tubos tinham sua área superficial externa cuidadosamente dividida com fita isolante. Gerando assim duas amostras, uma superior e uma inferior, com aproximadamente $S = 45 \text{ cm}^2$ cada uma. (Figura 3.2b).

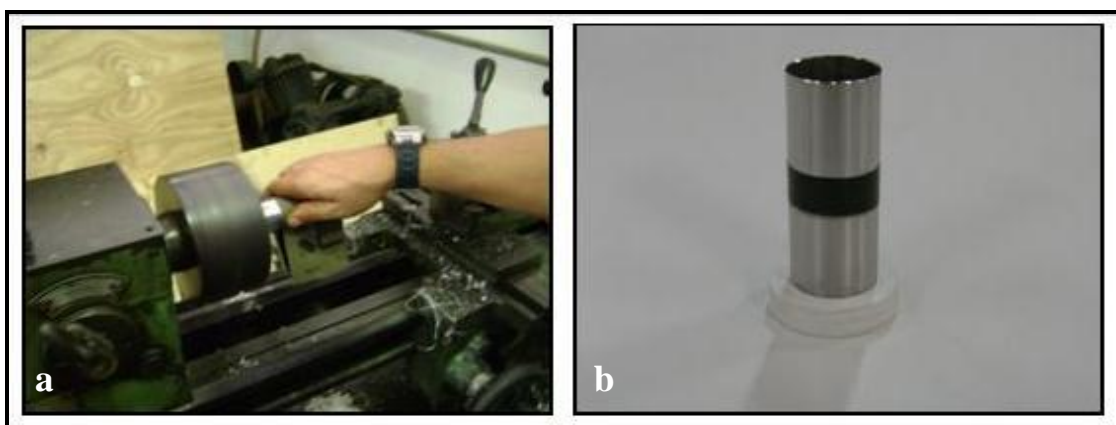


Figura 3.2 – Preparo da amostra tubular: a) Lixamento com torno usando lixa com #400
b) Superfície tubular preparada e dividida com fita isolante, formando 2 amostras.

Afim de distinguir as amostras, uma marcação com caneta Pilot foi feita na face interna das mesmas, de forma que cada tubo já dividido, continha por dentro duas marcações

informando o aço, a temperatura, a concentração e a variação da amostra (A,B,C). Após ensaios de impedância e polarização, os dados dessas amostras ganharam a mesma nomenclatura com a inclusão de um I e um P sucessivamente a sua frente.

Ex: Aço inoxidável 444 submetido a temperatura de 25°C numa solução de 100ppm de NaCl submetidos a ensaio de impedância e de polarização.

Amostra Inicial	Dados após Impedância	Dados pós Polarização
$\left\{ \begin{array}{l} 444\ 25\ 100\ A \\ 444\ 25\ 100\ B \\ 444\ 25\ 100\ C \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} I\ 444\ 25\ 100\ A \\ I\ 444\ 25\ 100\ B \\ I\ 444\ 25\ 100\ C \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} P\ 444\ 25\ 100\ A \\ P\ 444\ 25\ 100\ B \\ P\ 444\ 25\ 100\ C \end{array} \right\}$

3.3.2 - Ensaios de Impedância e Polarização

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e de polarização em NaCl 100ppm e 500ppm na temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) e a 60°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 FRA – Frequency Response Analyser, versão 4.9 – Eco Chemie B.V. para os ensaios de impedância e GPES – General Purpose Electrochemical System, versão 4.9 – Eco Chemie B.V. para os ensaios de polarização.

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 à amostra em questão como eletrodo de trabalho (Figura 3.3a). Já que as amostras faziam parte de um corpo tubular de 100 mm de comprimento 30 mm de diâmetro externo e 1,2 mm de espessura, a célula foi adaptada com uma tampa vazada maior (Figura 3.3b) para a entrada dos tubos. Além disso os tubos também receberam um suporte base de apoio de material PVC, que serviu de isolamento à face interna dos mesmos, somado ao uso da fita teflon para vedação.

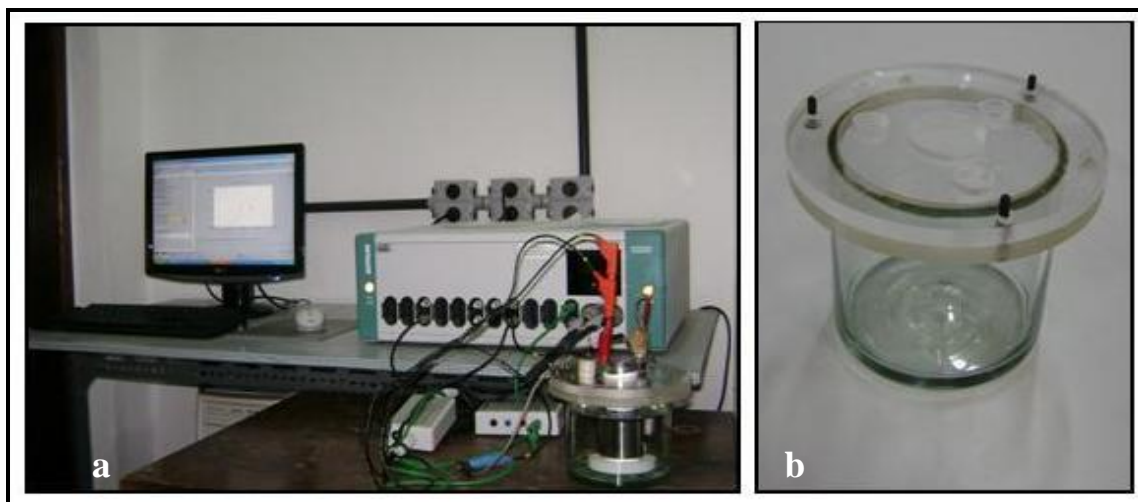


Figura 3.3 – a) Equipamento Potenciostático/Galvanostático AutoLab/PGSTAT30; b) Célula Eletroquímica de vidro com tampa de acrílico

Para a realização dos ensaios, a amostra (parte específica pertencente ao tubo do aço inoxidável a ser avaliado) foi posicionada para baixo dentro da célula, além de apoiada e vedada pela base de PVC. Em seguida, a solução foi inserida até a marcação da fita isolante, garantindo a imersão de toda a superfície a ser ensaiada. A parte superior não imersa, a qual seria utilizada como amostra para ensaios posteriores, foi protegida de possíveis vapores de solução pela aplicação de fita teflon, desta forma revestindo toda sua área. (Figura 3.4)

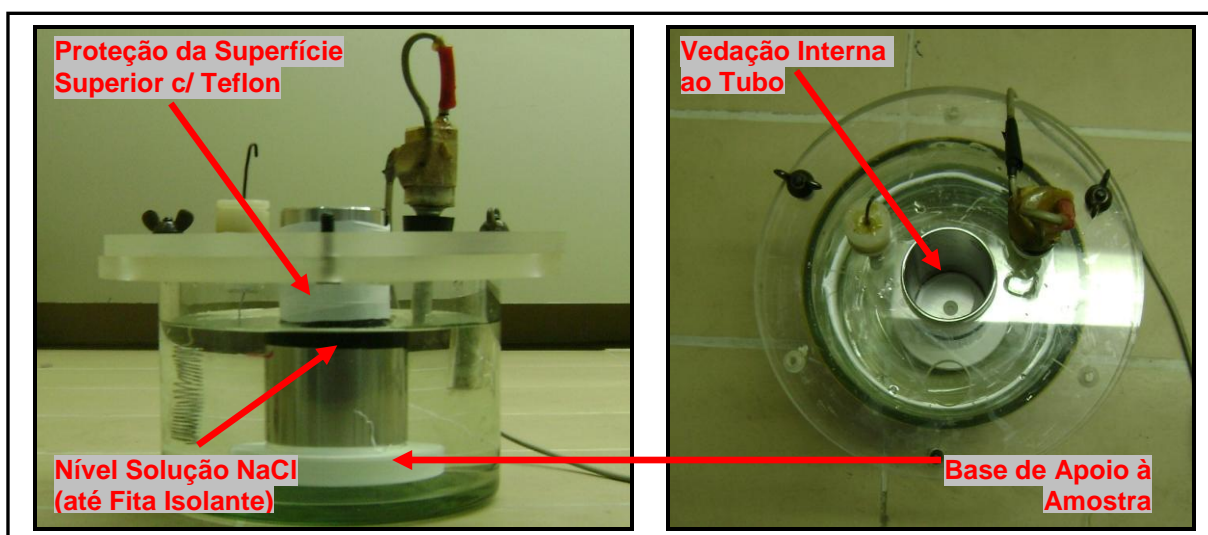


Figura 3.4 – a) Vista frontal da Célula – observações pertinentes; b) Vista superior da Célula - Observações pertinentes

Nos ensaios à temperatura de 60°C, foi realizado o mesmo procedimento de preparação da amostra e célula, no entanto para atingir essa temperatura, um equipamento de aquecimento (Fisatom) foi adicionado à célula (Figura 3.5). Este era composto de uma fita de

aquecimento com resistência interna, a qual envolvia a célula eletroquímica e um regulador de temperatura digital com sonda de cabo flexível (termopar). Para as duas temperaturas trabalhadas, as amostras foram estabilizadas por uma hora antes de serem iniciados os ensaios. Para os experimentos a 60°C, essa contagem tinha início no momento em que o marcador digital atingia a temperatura desejada, o que levava aproximadamente 15 minutos.

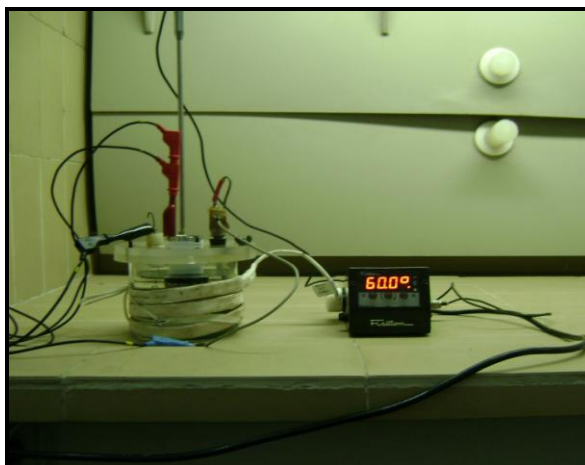


Figura 3.5 – Equipamento de aquecimento ligado a célula eletroquímica.

A impedância por ser uma técnica que possibilita estudar reações de corrosão e medir suas taxas em meios de baixa condutividade, é um ensaio que não danifica a superfície das amostras [31,37] não comprometendo ensaios subseqüentes. Desta forma, EIE demonstrou-se uma técnica muito útil para avaliar a resistência à corrosão dos aços estudados no presente trabalho, o que possibilitou a realização do ensaio de polarização posteriormente. O ensaio de impedância, teve início após as amostras terem atingido um potencial estável a circuito aberto (OCP ou $E_{\text{corr}} = E_o$), depois de uma hora de estabilização. Logo após, foi traçada automaticamente a curva $i = f(E)$ em torno deste potencial, numa amplitude de perturbação de 10mVrms num total de 50 pontos varridos por ensaio, a variação de frequência ficou entre 10kHz e 100mHz, com 10 pontos para cada década.

Para os ensaios de polarização que ocorreram em seguida, todas as amostras foram analisadas quanto ao seu comportamento anódico sob as condições descritas anteriormente. A faixa de potencial utilizado na varredura foi de 1V a partir do seu potencial a circuito aberto (OCP), sendo realizada até valores de densidade de corrente de aproximadamente $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$, determinando os valores de potencial de pite, faixa de potencial de passivação e corrente de passivação.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados nesse capítulo, os resultados dos ensaios de corrosão experimentais realizados, além da análise sobre os valores obtidos. Os ensaios de corrosão limitaram-se a curvas de polarização anódica e impedância, dos aços inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L, onde puderam ser medidos o potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), faixa de potencial de passivação (ΔE_{pass}), corrente de passivação (i_{pass}) e resistência a polarização (R_p).

4.1- POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Os aços deste trabalho foram ensaiados por polarização potenciodinâmica quanto ao seu comportamento anódico, na solução de NaCl 100ppm (partes por milhão) e 500ppm pH=7, em temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) e à 60°C conforme descrito no item 3.3.2 do Capítulo 3, referente aos “Materiais e Métodos”. As respostas dos materiais são apresentadas nas curvas de potencial versus densidade de corrente apresentadas a seguir.

4.1.1 – Aço Inoxidável AISI 444

As curvas de polarização anódica em triplicata, obtidas para o aço inoxidável AISI 444, primeiramente a temperatura ambiente apresentaram o mesmo perfil e são praticamente paralelas (Figuras 4.1 e 4.2). Observou-se que para concentrações menores de NaCl, 100ppm, o potencial de corrosão das amostras ficou na faixa de -100 mV, com uma variação pequena de 25mV entre elas. O potencial de pite atingido, onde há inflexão na curva de polarização, ficou a 640 mV em média e a faixa de potencial de passivação que se inicia no potencial de corrosão e termina no potencial de pite foi de $\Delta E_{pass} = 740$ mV, com uma densidade de corrente de passivação média $i_{pass} = 1,252 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Já para concentrações mais elevadas de NaCl 500ppm, observou-se algumas diferenças nos resultados obtidos pelas curvas de polarização anódica, como uma sutil variação do potencial de corrosão para valores mais positivos, na ordem de -84 mV. Maiores valores também foram obtidos para o potencial de pite que atingiu uma média de 556 mV, conseqüentemente registrando uma faixa de passivação média $\Delta E_{pass} = 640$ mV. Os

resultados para densidade de corrente de passivação nessas condições, também registraram redução, com $i_{pass} = 0,85 \mu A/cm^2$. Comparativamente aos resultados adquiridos a 100ppm de NaCl, o AISI 444 registrou um desempenho menor quando em solução de 500ppm.

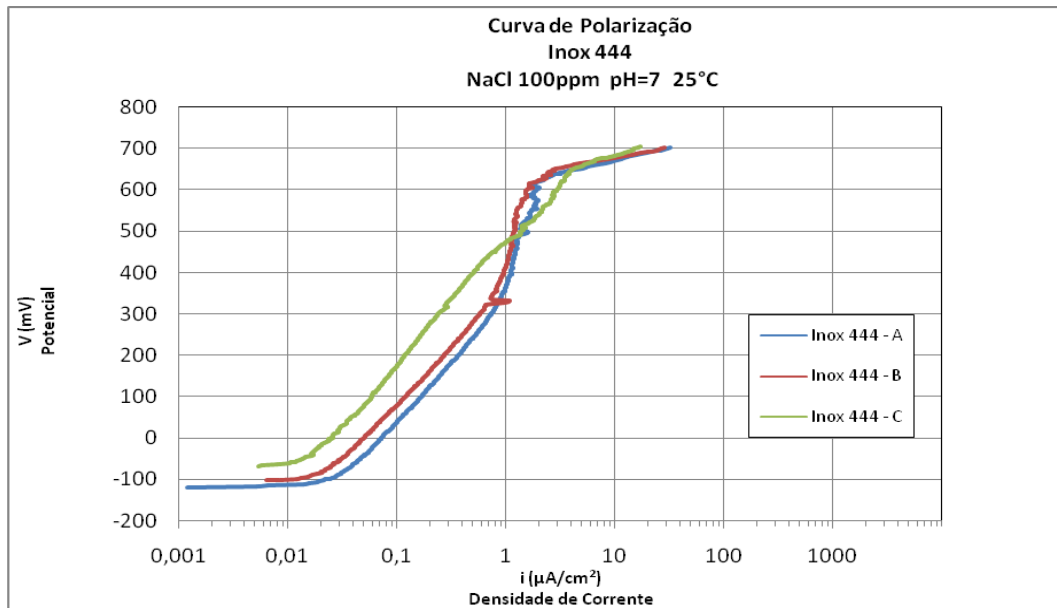


Figura 4.1 – Curva de polarização a temperatura ambiente do aço AISI 444 em solução de NaCl à 100ppm e pH=7.

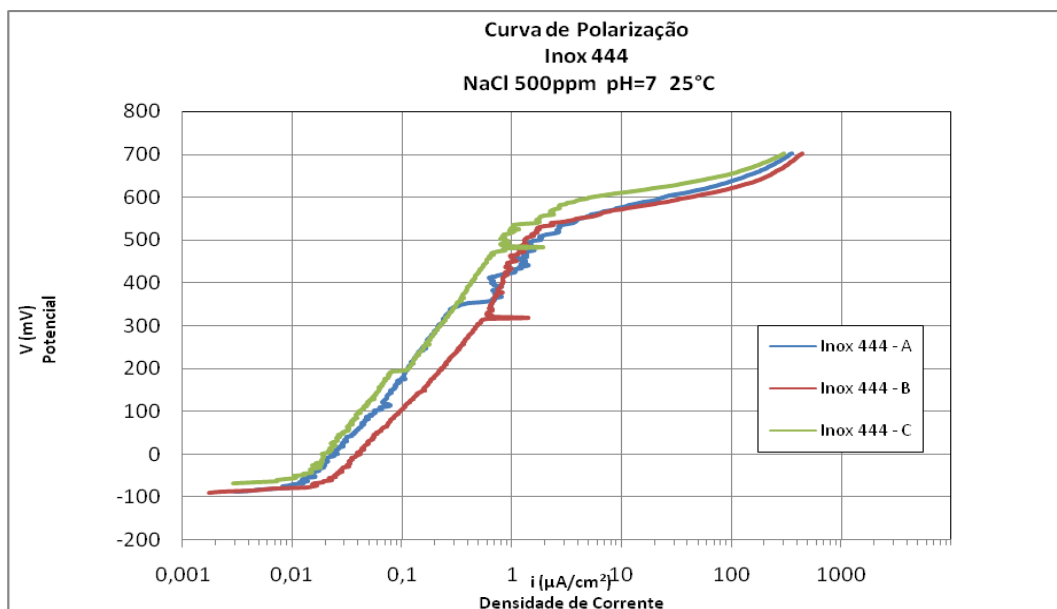


Figura 4.2 – Curva de polarização a temperatura ambiente do aço AISI 444 em solução de NaCl à 500ppm e pH=7.

À 60°C o comportamento das curvas na medida em que se aumenta a concentração da solução (Figuras 4.3 e 4.4), ocorre da mesma forma que a 25°C. Mas ao realizar uma análise entre temperaturas, observa-se pelos gráficos que com o aumento da mesma, há uma redução

na faixa de passivação em aproximadamente 220mV de diferença para 100ppm e 160mV para 500 ppm, embora com potenciais de corrosão e de pite mais baixos que à temperatura ambiente, onde o último chegou a 338mV a 500ppm, uma queda de mais de 200mV em comparação aos resultados obtidos em temperatura de 25°C. Porém para as densidades de corrente de passivação, os valores foram maiores a 60°C entretanto com diferenças mínimas em escala, atingindo uma média de $i_{pass} = 1,56\mu A/cm^2$ e $i_{pass} = 0,89\mu A/cm^2$.

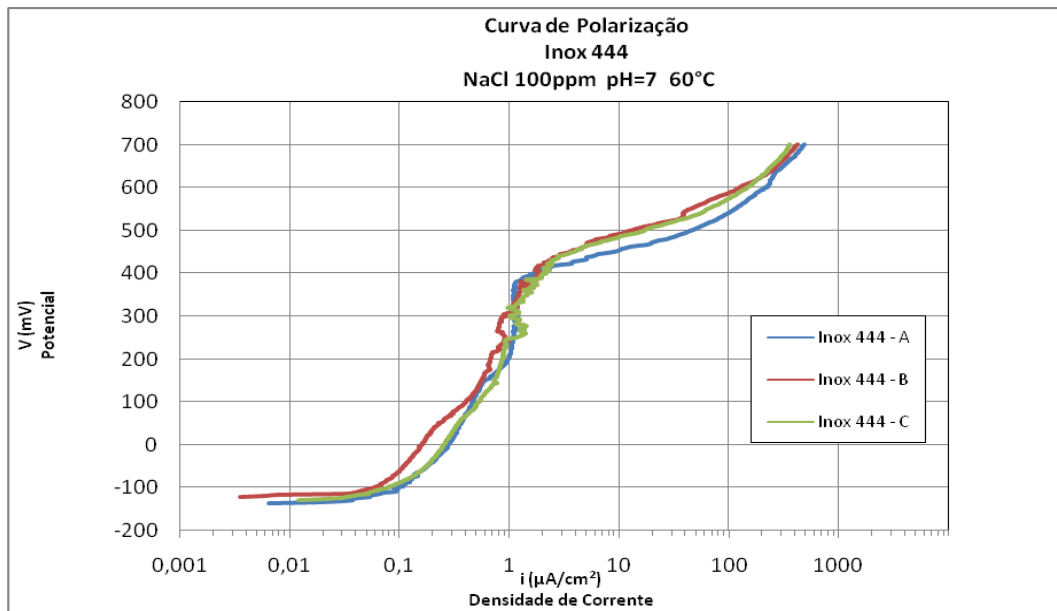


Figura 4.3 – Curva de polarização a temperatura de 60°C do aço AISI 444 em solução de NaCl à 100ppm e pH=7.

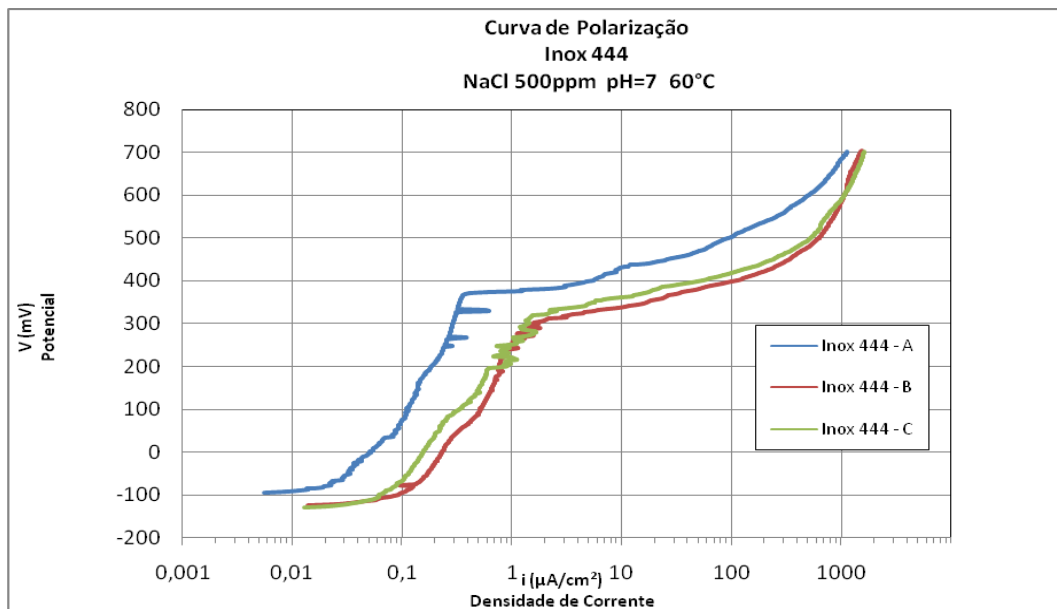


Figura 4.4 – Curva de polarização a temperatura de 60°C do aço AISI 444 em solução de NaCl à 500ppm e pH=7.

A Tabela 4.1 resume os valores mencionados anteriormente quanto ao potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), faixa de potencial de passivação (ΔE) e corrente de passivação (i_{pass}) obtidos para as amostras do aço AISI 444, em NaCl 100ppm e 500 ppm pH=7, nas temperaturas ambiente e a 60°C.

Tabela 4.1 – Dados obtidos para as curvas de polarização do aço AISI 444.

E_{corr} (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
444 - A	-122	-90	-138	-98
444 - B	-105	-92	-123	-127
444 - C	-72	-70	-131	-131
MÉDIA 444	-99,7	-84,0	-130,7	-118,7
E_{pite} (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
444 - A	618	550	389	371
444 - B	652	531	419	313
444 - C	653	587	431	331
MÉDIA 444	641,0	556,0	413,0	338,3
ΔE_{pass} (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
444 - A	740	640	527	469
444 - B	757	623	542	440
444 - C	725	657	562	462
MÉDIA 444	740,7	640,0	543,7	457,0
i_{pass} ($\mu A/cm^2$)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
444 - A	1,2086	1,0176	1,1124	0,3850
444 - B	1,1398	0,7888	2,1439	1,1340
444 - C	1,4082	0,7552	1,4302	1,1511
MÉDIA 444	1,2522	0,8539	1,5622	0,8900

4.1.2- Aço Inoxidável AISI 304L

Nos gráficos de polarização anódica em triplicata, obtidos para o aço inoxidável AISI 304L, as curvas a temperatura ambiente, também apresentaram o mesmo perfil como no caso anterior, porém com maior diferença entre os resultados obtidos entre amostras submetidas a diferentes concentrações de NaCl. (Figuras 4.5 e 4.6). Observou-se que para concentrações menores de NaCl, 100ppm, houve mínima diferença dos resultados entre as amostras, resultando em um potencial de corrosão médio de - 95 mV e potencial de pite médio de 523 mV, obtendo-se assim uma faixa de passivação média de 615 mV, sendo que tais resultados se demonstraram inferiores se comparados aos obtidos com o aço AISI 444. Para a densidade de corrente média, os valores aumentaram se comparados aos obtidos nessas condições para o AISI 444 alcançando $i_{pass} = 1,54\mu A/cm^2$.

Ao mudar a concentração da solução para 500ppm, embora os resultados das amostras do aço AISI 304L tenham apresentado uma diferenciação um pouco maior entre si, devido ao deslocamento entre as curvas provocadas pela instabilidade da corrente de passivação, notou-

se o mesmo comportamento que para o aço AISI 444, ou seja as amostras do aço AISI 304L tiveram seus potenciais de corrosão deslocados para valores um pouco mais altos, potenciais de pite menores resultando em faixas de passivação mais estreitas. Entretanto as densidades de corrente média $i_{pass} = 3,23\mu A/cm^2$ dobraram, revelando uma redução na capacidade protetora do filme para maiores concentrações de íon Cl^- (contidos em solução de NaCl) o que indica uma menor resistência a corrosão por pite do material.

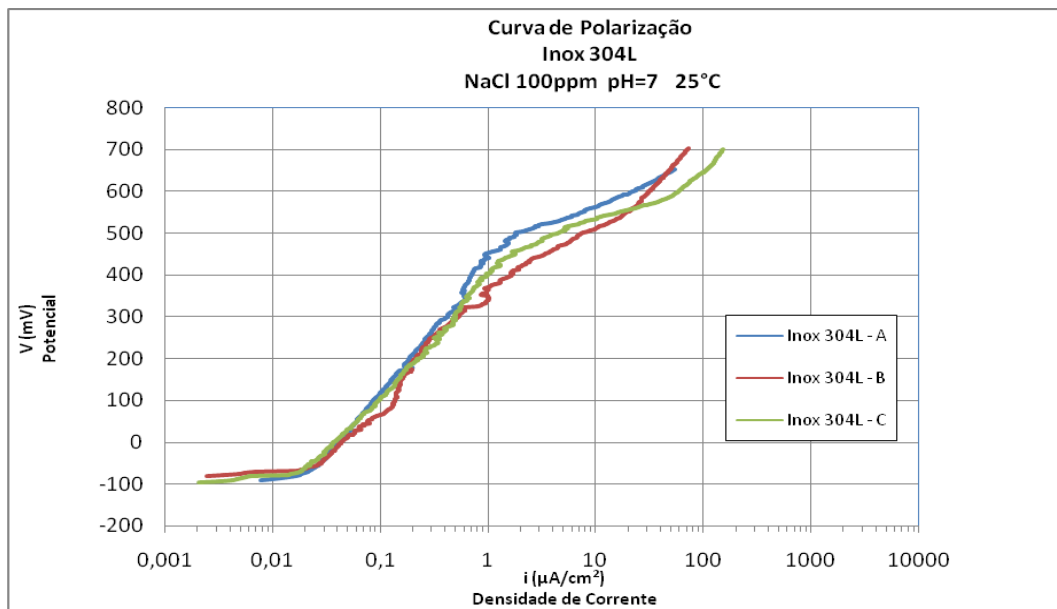


Figura 4.5 – Curva de polarização a temperatura ambiente do aço AISI 304L em solução de NaCl à 100ppm e pH=7.

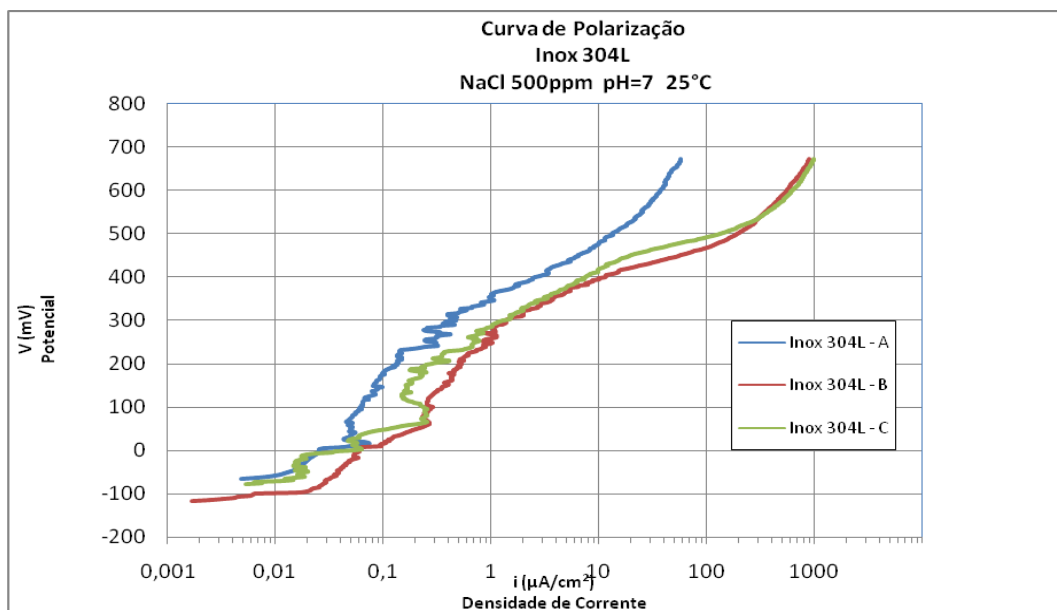


Figura 4.6 – Curva de polarização a temperatura ambiente do aço AISI 304L em solução de NaCl à 500ppm e pH=7.

Ensaio do aço AISI 304L a 60°C mostram que ao aumentar a concentração da solução o comportamento das curvas (Figura 4.7 e 4.8), ocorre da mesma forma que a temperatura ambiente, como já visto para o aço AISI 444. Observa-se uma redução na faixa de passivação, com potenciais de corrosão e de pite mais baixos e densidade de corrente de passivação maior, aumentando a suscetibilidade a formação de pite. Curiosamente a densidade de corrente de passivação a 500ppm atingiu valores menores que a mesma concentração em temperatura ambiente.

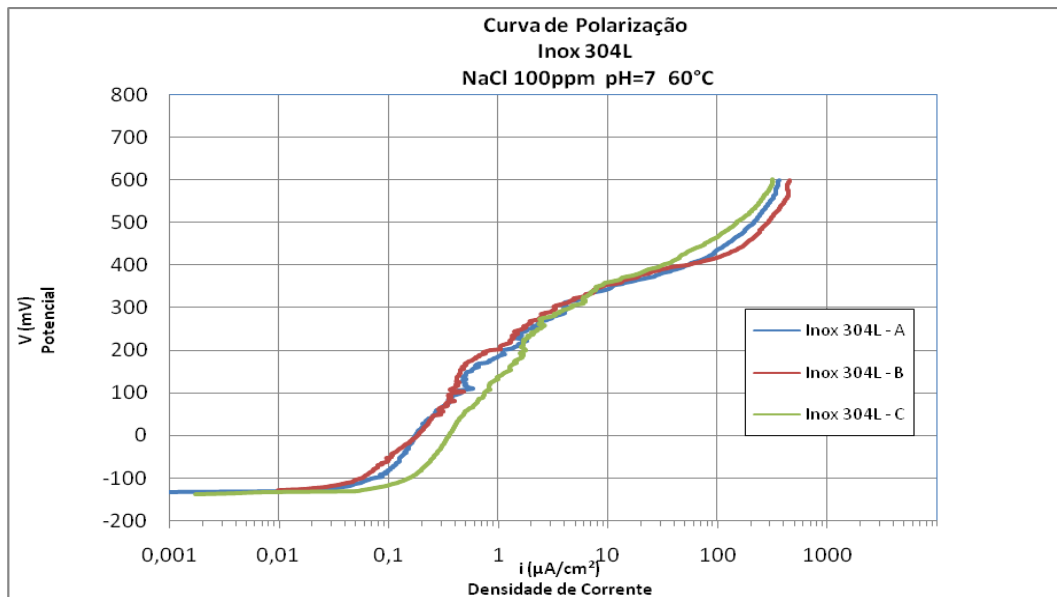


Figura 4.7 – Curva de polarização a temperatura de 60°C do aço AISI 304L em solução de NaCl à 100ppm e pH=7.

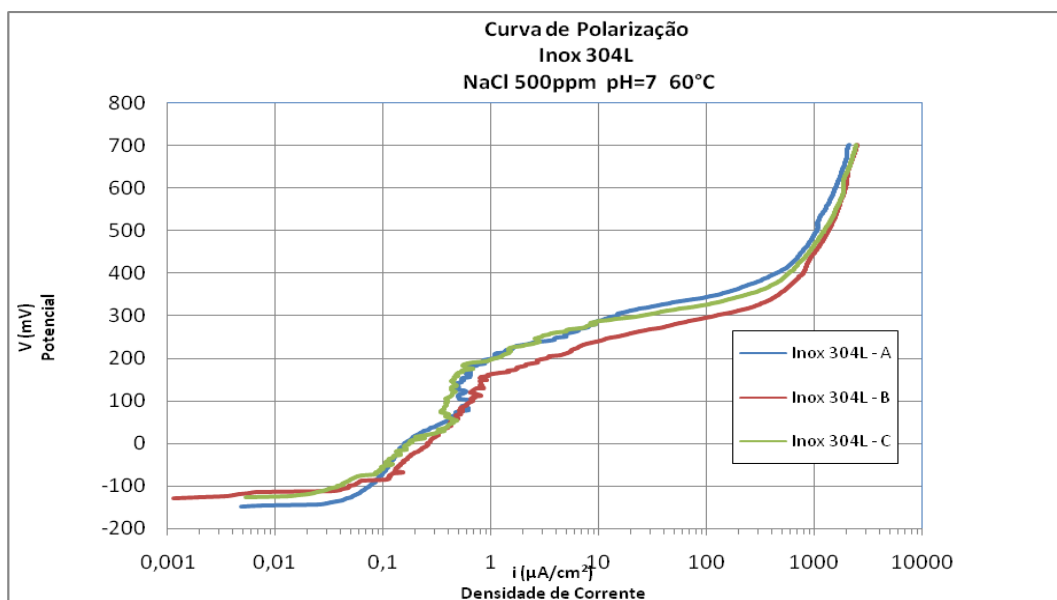


Figura 4.8 – Curva de polarização a temperatura de 60°C do aço AISI 304L em solução de NaCl à 500ppm e pH=7.

A Tabela 4.2 resume os valores mencionados anteriormente quanto ao potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), faixa de potencial de passivação (ΔE) e corrente de passivação (i_{pass}) obtidos para as amostras do aço AISI 304L, em NaCl 100ppm e 500 ppm pH=7, nas temperaturas ambiente e a 60°C.

Tabela 4.2 – Dados obtidos para as curvas de polarização do aço AISI 304L.

E_{corr} (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
304L - A	-93	-67	-136	-150
304L - B	-94	-119	-132	-131
304L - C	-98	-79	-141	-129
MÉDIA 304L	-95,0	-88,3	-136,3	-136,7
E_{pite} (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
304L - A	523	440	315	179
304L - B	519	421	332	160
304L - C	529	450	276	188
MÉDIA 304L	523,7	437,0	307,7	175,7
ΔE_{pass} (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
304L - A	616	507	451	329
304L - B	603	540	464	291
304L - C	627	529	417	317
MÉDIA 304L	615,3	525,3	444,0	312,3
i_{pass} ($\mu A/cm^2$)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
304L - A	0,8658	1,2631	2,2546	1,5186
304L - B	2,1041	4,0683	2,2562	1,7746
304L - C	1,6540	4,3607	2,0614	1,4163
MÉDIA 304L	1,5413	3,2307	2,1907	1,5698

4.1.3- Aço Inoxidável AISI 316L

Os últimos gráficos de polarização anódica em triplicata foram obtidos para o aço inoxidável AISI 316L, onde a temperatura ambiente como os outros aços, este apresentou um mesmo perfil de curvas para suas amostras, que se dispuseram praticamente sobrepostas, gerando resultados mais precisos (Figuras 4.9 e 4.10). Nota-se que para concentrações menores de NaCl, 100ppm, o potencial de corrosão médio das amostras ficou na faixa de - 89 mV , mais positivo porém bem próximo aos valores obtidos pelos outros aços. O potencial médio de pite foi 660 mV, com faixas médias de passivação na ordem de 749 mV e densidade de corrente média de passivação $i_{pass} = 0,89\mu A/cm^2$, resultados comparativamente melhores se comparados os obtidos pelos demais aços nas mesmas condições.

Em concentrações de NaCl 500ppm, observou-se nas curvas de polarização anódica do AISI 316L comportamento semelhante os demais aços. Valores de potenciais de corrosão mais positivos e menores potenciais de pite, resultando no estreitamento da faixa de

passivação em 60 mV, em comparação aos resultados obtidos para o mesmo aço à temperatura ambiente. Já a densidade média de passivação teve um pequeno aumento para $i_{pass} = 0,9843\mu A/cm^2$ o que revela um incremento na taxa de corrosão para maiores concentrações de íon Cl^- nesse aço.

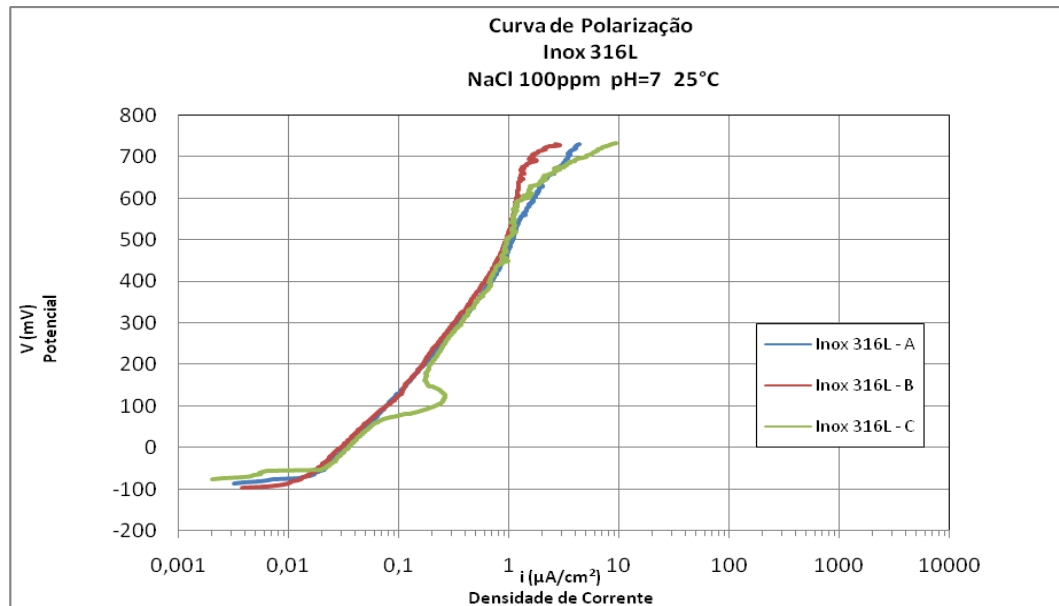


Figura 4.9 – Curva de polarização a temperatura ambiente do aço AISI 316L em solução de NaCl à 100ppm e pH=7.

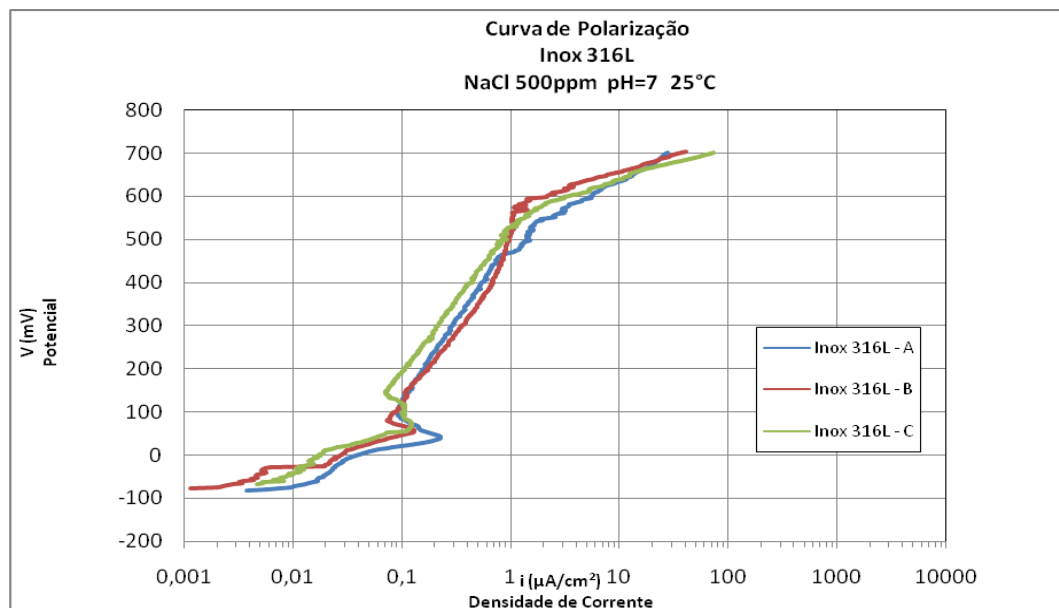


Figura 4.10 – Curva de polarização a temperatura ambiente do aço AISI 316L em solução de NaCl à 500ppm e pH=7

Quando os ensaios de polarização do AISI 316L são realizados na temperatura de 60°C (Figuras 4.11 e 4.12), aumentando a concentração da solução de NaCl o

comportamento se desenvolve da mesma forma que a temperatura ambiente, como já visto para os outros aços. Observa-se nos gráficos do aço AISI 316L potenciais de corrosão e de pite mais baixos, sendo este último apresentando queda mais acentuada que os demais aços embora sua faixa de passivação mesmo reduzida, tenha apresentado resultados superiores. A densidade de corrente de passivação também aumentou com a temperatura.

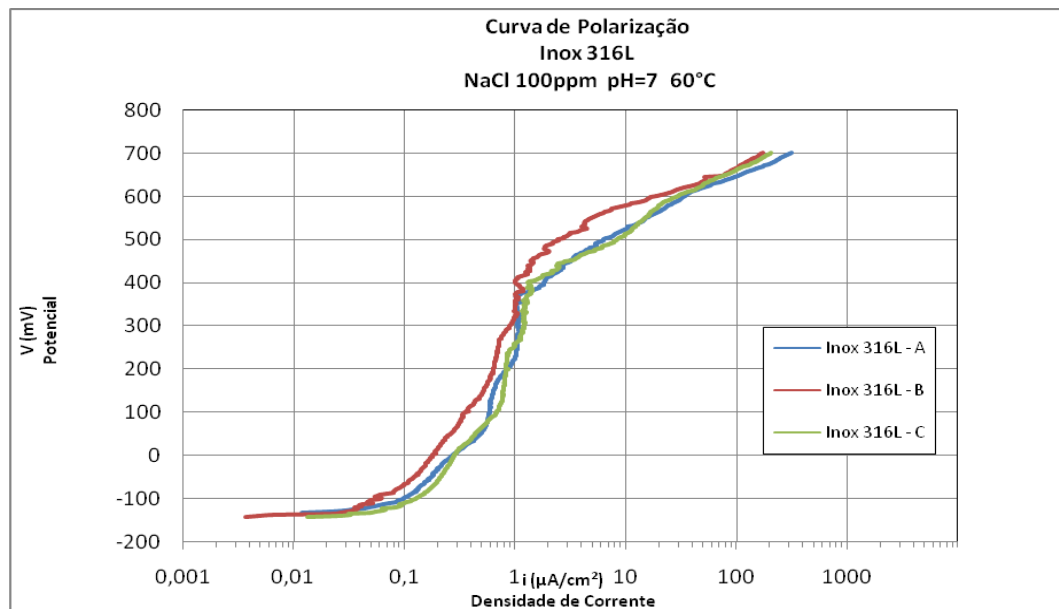


Figura 4.11 – Curva de polarização a temperatura de 60°C do aço AISI 316L em solução de NaCl à 100ppm e pH=7.

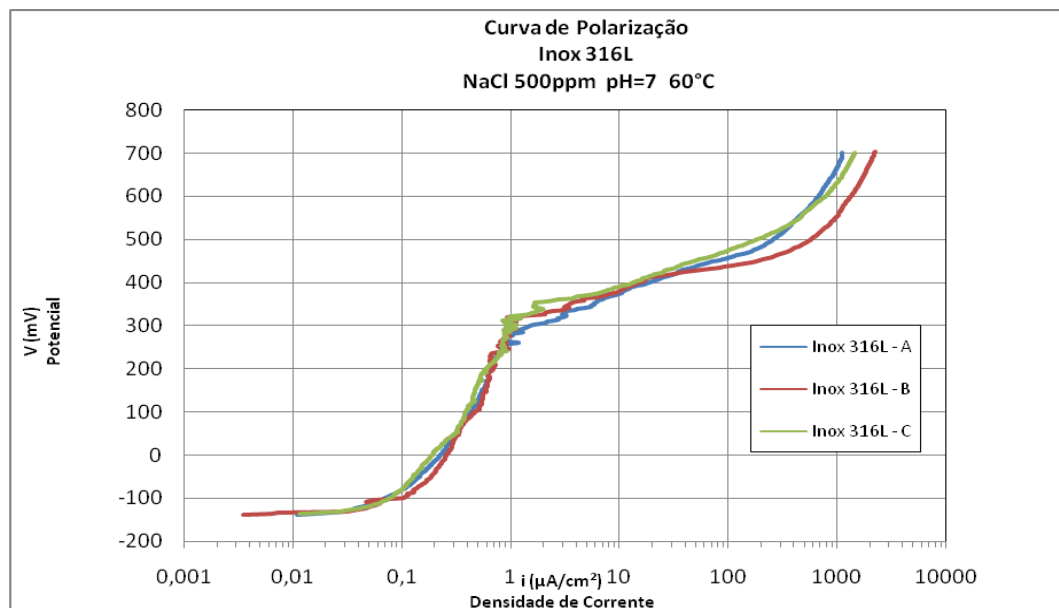


Figura 4.12 – Curva de polarização a temperatura de 60°C do aço AISI 316L em solução de NaCl à 500ppm e pH=7.

A Tabela 4.3 resume os valores mencionados anteriormente quanto ao potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), faixa de potencial de passivação (ΔE) e corrente de passivação (i_{pass}) obtidos para as amostras do aço AISI 316L, em NaCl 100ppm e 500 ppm pH=7, nas temperaturas ambiente e a 60°C.

Tabela 4.3 – Dados obtidos para as curvas de polarização do aço AISI 316L.

E_{corr} (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
316L - A	-89	-83	-136	-140
316L - B	-99	-79	-144	-140
316L - C	-79	-75	-145	-139
MÉDIA 316L	-89,0	-79,0	-141,7	-139,7
E_{pite} (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
316L - A	651	581	376	333
316L - B	675	629	415	353
316L - C	654	621	404	355
MÉDIA 316L	660,0	610,3	398,3	347,0
ΔE_{pass} (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
316L - A	740	664	512	473
316L - B	774	708	559	493
316L - C	733	696	549	494
MÉDIA 316L	749,0	689,3	540,0	486,7
i_{pass} ($\mu A/cm^2$)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
316L - A	0,972	0,965	1,057	1,361
316L - B	0,806	0,971	0,919	1,306
316L - C	0,895	1,017	1,197	1,023
MÉDIA 316L	0,891	0,984	1,057	1,230

4.1.4 – Análise Comparativa

O objetivo principal deste trabalho é a avaliação comparativa do comportamento em corrosão dos aços inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L em solução e condições similares às existentes em sistemas de trocadores de calor. Desta forma serão analisados a seguir gráficos da evolução dos valores médios e suas respectivas barras de desvio padrão, para os principais dados retirados das curvas de polarização dos aços acima citados.

Na Figura 4.4 é apresentada a evolução do Potencial de Corrosão para os aços estudados, onde nota-se que os potenciais mais ativos foram registrados para as temperaturas de 60°C, máxima da operação em trocadores de calor. Nota-se também para ambas as temperaturas, uma pequena redução no potencial de corrosão quando aumenta-se a concentração de íons Cl^- contido em NaCl, e que para temperatura ambiente o aço AISI 316L obteve potenciais mais positivos que os demais embora a temperatura de 60°C tenha ocorrido o contrário, com o aço AISI 444 se destacando e obtendo potenciais mais positivos a altas

temperaturas. Já o AISI 304L apresentou potenciais de corrosão intermediários aos outros analisados.

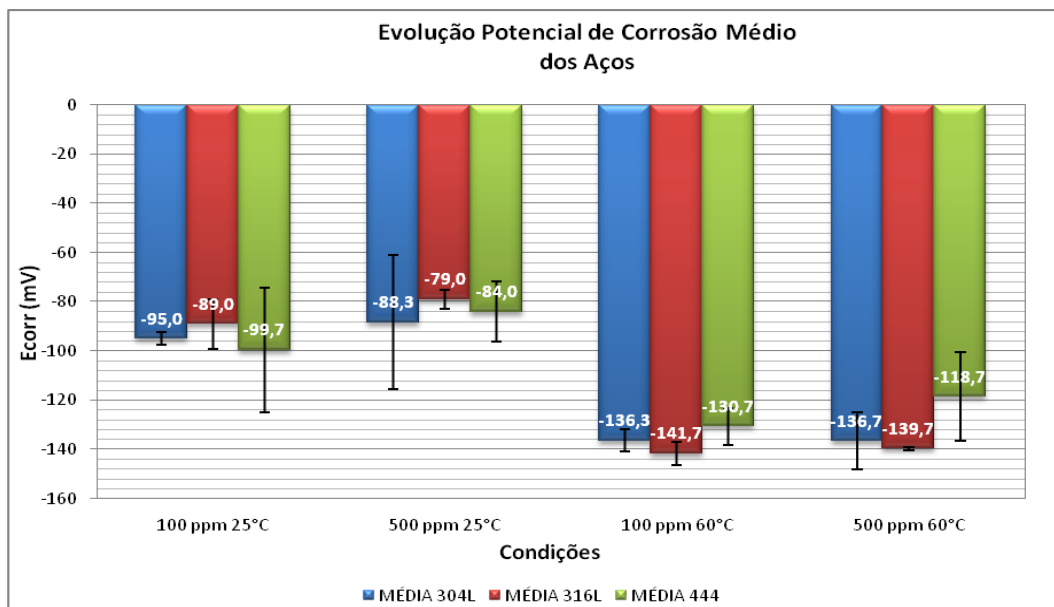


Figura 4.14 – Potencial de Corrosão Médio dos aços inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L e para todas as condições impostas durante os ensaios de polarização.

Comparativamente, todos obtiveram um potencial de corrosão bem próximo em todas as situações embora as maiores variações sejam percebidas com o aumento da temperatura do que com a concentração de Cl⁻. Na tabela 4.4 encontram-se os potenciais médios de corrosão das amostras dos aços estudados sob as condições de ensaio impostas.

Tabela 4.4 – Potenciais Médios de Corrosão dos aços inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L .

Ecorr (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
MÉDIA 304L	-95,0	-88,3	-136,3	-136,7
MÉDIA 316L	-89,0	-79,0	-141,7	-139,7
MÉDIA 444	-99,7	-84,0	-130,7	-118,7

Ao analisar o potencial de pite médio dos aços inoxidáveis estudados (Figura 4.15), é possível observar claramente a redução dos valores a proporção em que se aumenta a concentração de NaCl e a temperatura da solução. Nota-se também que o aço AISI 316L mostrou valores mais elevados de potencial de pite a temperatura ambiente, e os obtidos para o aço AISI 444 um pouco inferiores, mas bem próximos se comparado ao AISI 316L. Isso se

deve a formação de uma camada passiva com maior poder de passivação, mediante a presença de Mo que melhora a resistência à corrosão localizada (por pites)[2]. Já o aço AISI 304L, mesmo sem a presença de Mo em sua composição química, apresentou bons resultados a essa temperatura embora esses tenham ficado, a uma diferença aproximada de 100mV abaixo dos demais aços.

Na tabela 4.5 estão os valores de potencial de pite médio, encontrados nos ensaios de polarização para os aços estudados em questão, onde nota-se claramente os melhores resultados para o AISI 316L e AISI 444 se comparado ao AISI 304L.

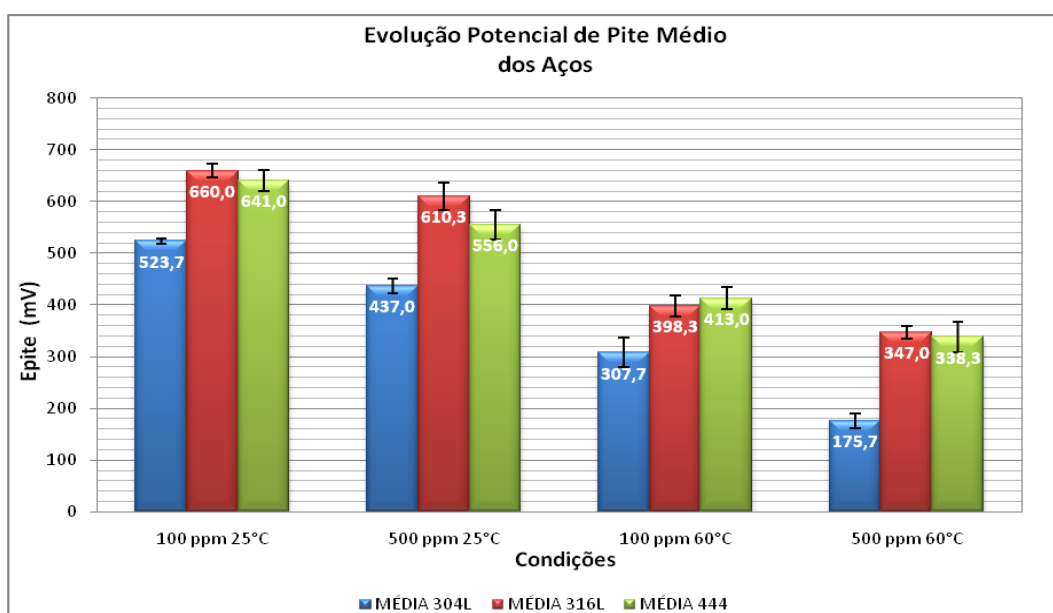


Figura 4.15 – Potencial de Pite Médio dos aços inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L para todas as condições impostas durante os ensaios de polarização.

Ao observar os resultados a 60°C é possível afirmar que o efeito da temperatura é um fator preponderante na susceptibilidade à corrosão por pite do aço AISI 304L, mais até que o aumento da concentração de Cl⁻. Ainda assim, a maiores concentrações de NaCl, observamos reduções nos potenciais de pite. Além disso, para a condição mais agressiva de ensaio, tem-se que a medida que a solução é aquecida, o aumento da temperatura, diminui a solubilidade do O₂, reduzindo a contribuição da reação catódica no sistema, e elevando a atividade dos íons Cl⁻ elemento de intensa agressividade ao Fe do aço. Estes fatores afetam a capacidade de proteção do filme, reduzindo o potencial de pite e a faixa de passivação como será visto na Figura 4.16.

Os aços AISI 316L e AISI 444 obtiveram valores menores que os obtidos para os mesmos aços a temperatura ambiente, porém o desempenho entre os dois foi equivalente. Todavia a 60°C e concentração de 100 ppm de NaCl o aço AISI 444 mostrou um potencial de pite ligeiramente superior ao encontrado nas mesmas condições para o aço AISI 316L, demonstrando uma boa resistência a corrosão em altas temperaturas para esse material.

Tabela 4.5 – Potenciais de Pite Médio dos aços inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L.

Epíte (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
MÉDIA 304L	523,7	437,0	307,7	175,7
MÉDIA 316L	660,0	610,3	398,3	347,0
MÉDIA 444	641,0	556,0	413,0	338,3

As analisar a Figura 4.16, observa-se novamente o efeito do aumento da temperatura e concentração de NaCl, na resistência a corrosão dos aços inoxidáveis aqui estudados, de forma agora a que reduzir a faixa de passivação dos mesmos. Na tabela 4.6 estão os valores obtidos para as faixas de passivação média dos aços estudados neste trabalho.

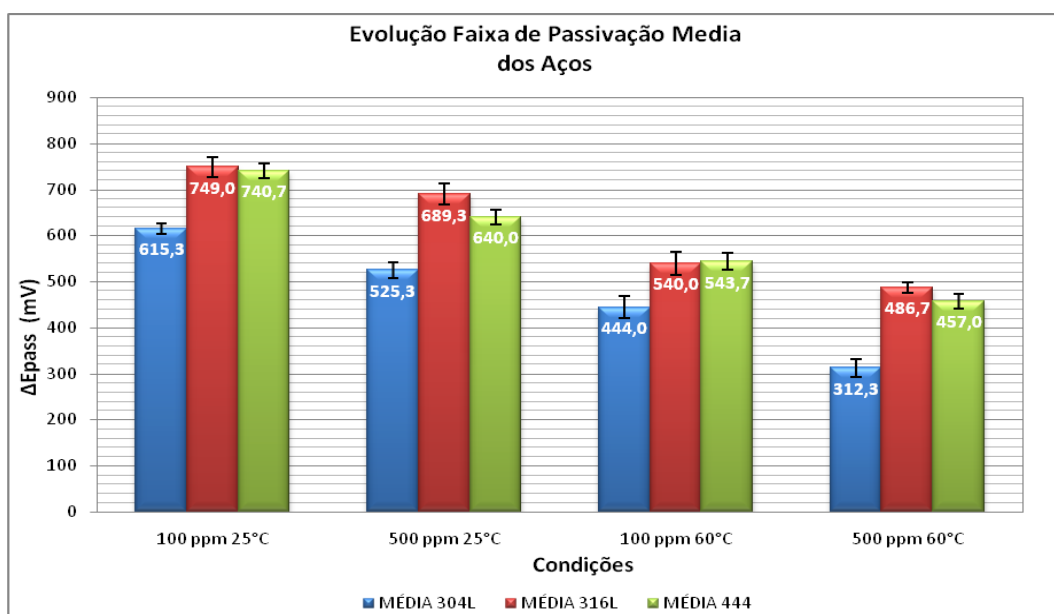


Figura 4.16 – Faixa de Passivação Média dos aços inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L para todas as condições impostas durante os ensaios de polarização.

Desta vez é possível perceber a proximidade dos resultados obtidos entre o aço AISI 316L e o aço AISI 444, principalmente a menores concentrações de NaCl. Para o aço inoxidável AISI 304L os valores de faixa de passivação medidos, foram bem menores que os

outros dois, com diferenças na ordem de 120mV, comprovando assim resistência a corrosão em uma faixa mais estreita de potencial, se comparado aos aços AISI 316L e AISI 444.

Tabela 4.6 – Faixa de passivação Média dos aços inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L.

ΔE_{pass} (mV)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
MÉDIA 304L	615,3	525,3	444,0	312,3
MÉDIA 316L	749,0	689,3	540,0	486,7
MÉDIA 444	740,7	640,0	543,7	457,0

Por fim observando a Figura 4.17 podemos analisar a densidade de corrente de passivação média das amostras. Nota-se que em geral as correntes são muito baixas, na faixa de $1 \mu A/cm^2$, mas é possível observar que a densidade de corrente tende a crescer com o aumento da temperatura como visto. Nessas condições o aço AISI 444 mostrou as menores densidades de corrente, principalmente a maiores concentrações, resultando em uma relativa melhor performance nesses meios, isso pois os resultados obtidos para o aço AISI 316L nas mesmas condições, foram bem próximos. Este último ainda obtêve melhor desempenho para concentrações menores de NaCl (100ppm) com $i_{pass}=0,89 \mu A/cm^2$ a temperatura ambiente e $i_{pass}= 0,98 \mu A/cm^2$ para temperatura a $60^\circ C$

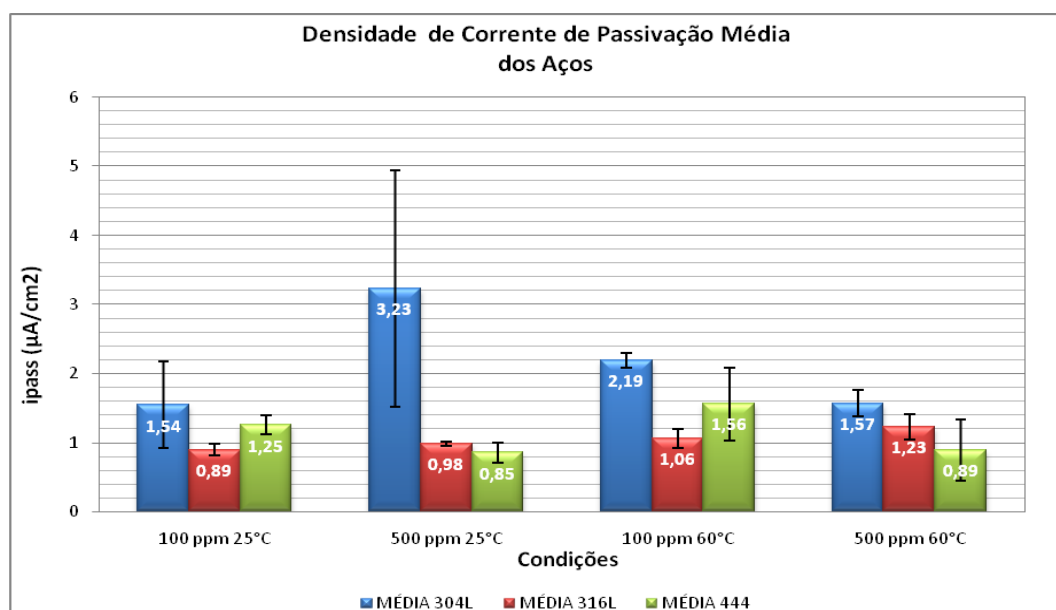


Figura 4.17 – Densidade Média de Corrente de passivação dos aços inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L para todas as condições impostas durante os ensaios de polarização.

Esse aumento de corrente observado, parte se deve a redução da concentração de O₂, que favorece ao aumento de áreas anódicas no filme, principalmente a maiores temperaturas, o que também eleva a atividade do íon Cl⁻, fatores esses que reduzem o poder protetor do filme de passivação, resultando em maiores valores de densidade de corrente. Desta forma o aço AISI 304L deteve as maiores densidades de corrente, o que traduz em uma camada passiva com menor poder de passivação se comparado aos demais aços estudados neste trabalho, mediante as condições de ensaio propostas. Na tabela 4.7 estão os valores obtidos nos ensaios de polarização para a densidade de corrente de passivação média dos aços AISI 444, AISI 304L e AISI 316L.

Tabela 4.7 – Densidade Média de Corrente dos aços inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L

ipass (µA/cm²)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
MÉDIA 304L	1,54	3,23	2,19	1,57
MÉDIA 316L	0,89	0,98	1,06	1,23
MÉDIA 444	1,25	0,85	1,56	0,89

4.2- IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A resistência a corrosão dos aços AISI 444, AISI 304L e AISI 316L em meio a cloreto contido nas soluções de NaCl já descritas, foi também estudada através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), realizadas conforme descrito no item 3.3.2 do Capítulo 3, referente aos “Materiais e Métodos”

Nesta técnica não estacionária, estuda-se a resposta da interface metal-solução a uma perturbação no potencial de corrosão, por meio da variação de corrente com o tempo que se dá em função dos diferentes processos que acontecem na interface. Os dados obtidos nestes ensaios são apresentados na forma dos diagramas de Nyquist, os quais através do software FRA – Frequency Response Analyser, versão 4.9 – Eco Chemie B.V. foi possível extrapolar a curva de impedância de forma a cruzá-la com o eixo real, adquirindo assim valores mais aproximados Resistência à Polarização (Rp) conforme mostra a Figura 2.27. Os valores específicos de Rp para as amostras dos aços estudados são vistos nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6.

Os diagramas gerados foram dispostos de forma a melhor compreender a variação de R_p com o aumento da temperatura e concentração, para os aços inoxidáveis estudados nesse trabalho. Como pode ser observado nos diagramas de Nyquist das Figuras 4.13 a 4.18, todos os espectros de impedância demonstram arcos capacitivos únicos que não cruzam com o eixo real das abscissas em nenhum ponto do intervalo de frequência avaliado, o que implica em altos valores de resistência a polarização, característicos de superfícies passivas. Para as curvas à temperatura de 60°C, há uma tendência ao fechamento do arco, com redução dos valores de impedância, se comparados com as curvas obtidas a temperatura ambiente.

4.2.1 – Aço Inoxidável AISI 444

Na figura 4.18, pode-se observar que os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras do aço AISI 444 em 100ppm de NaCl tiveram uma grande redução no valor de R_p quando submetidos a um temperatura de 60°C, se comparado com os ensaios a temperatura ambiente. Os valores médios de R_p passaram de 1577Kohm a temperatura ambiente para 327Kohm a 60°C, o que evidencia uma queda da proteção conferida pela camada passiva a essa temperatura.

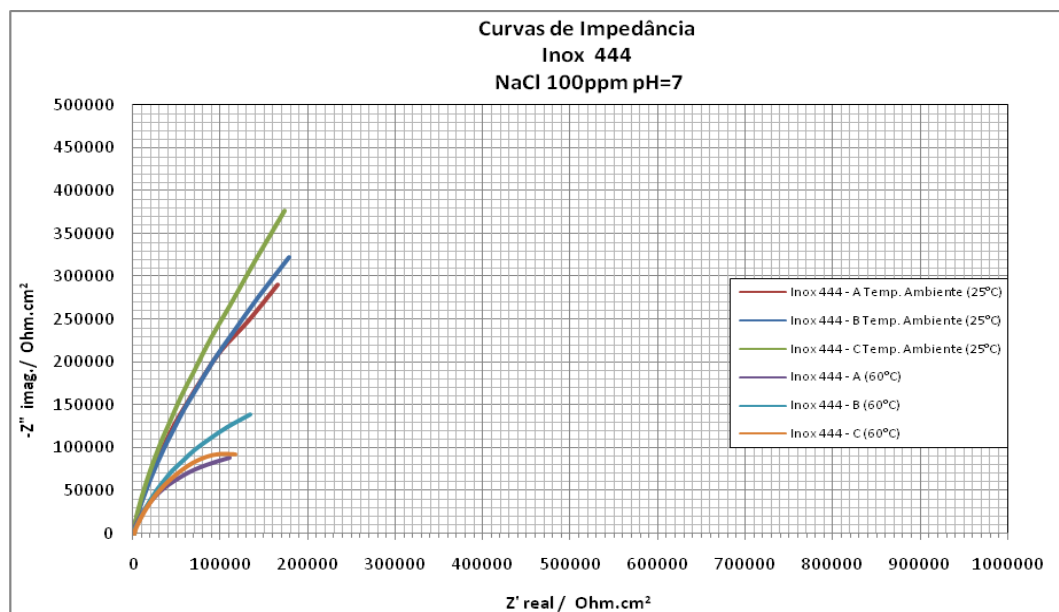


Figura 4.18 – Variação das curvas de Impedância com a temperatura, para amostras de aço inoxidável AISI 444 em solução de NaCl à 100ppm pH=7.

Para os ensaios a concentração de 500ppm de NaCl (Figura 4.19) os valores de impedância tiveram o mesmo comportamento que os resultados obtidos com 100ppm, queda da resistência a polarização com o aumento da temperatura. Somado a este, os valores médios de R_p demonstraram-se mais elevados, tanto a temperatura ambiente quanto a 60°C, obtendo 1735Kohm e 658Kohm respectivamente.

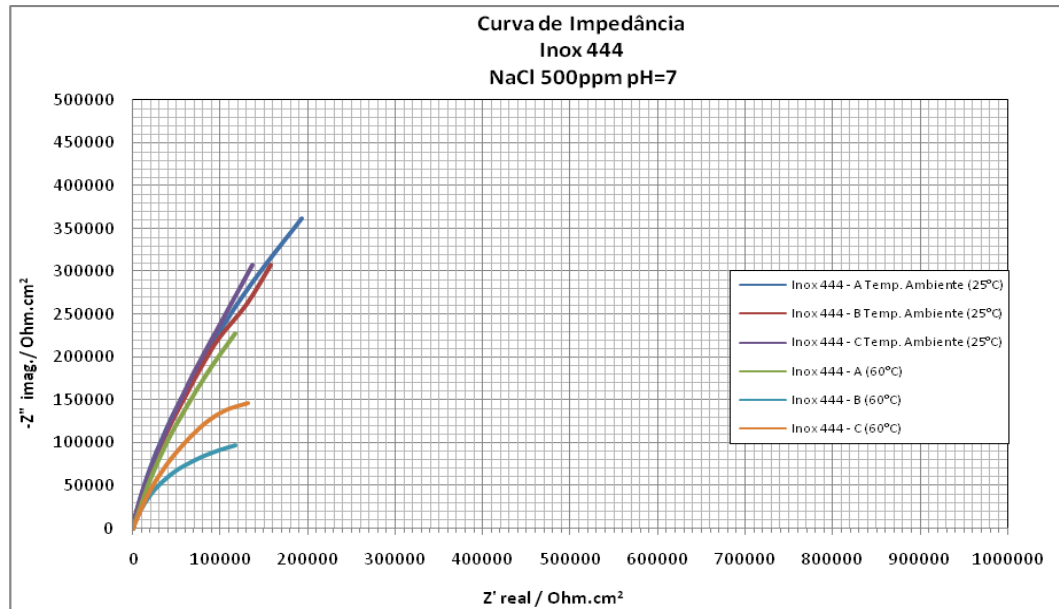


Figura 4.19 – Variação das curvas de Impedância com a temperatura, para amostras de aço inoxidável AISI 444 em solução de NaCl à 500ppm pH=7.

Na tabela 4.8 são encontrados para todas as amostras do aço inoxidável AISI 444 submetidas à impedância, seus respectivos valores de potencial de corrosão E_{corr} após 1 hora de estabilização, entorno do qual foram realizadas as perturbações de corrente referentes aos ensaios de EIE. São vistos também os valores da resistência a polarização R_p de cada amostra para as diferentes condições de ensaio.

Tabela 4.8 – Dados Obtidos nos ensaios de Impedância das amostras do aço inoxidável AISI 444.

Amostras	100 ppm 25°C		500 ppm 25°C		100 ppm 60°C		500 ppm 60°C	
	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)
444 - A	1281,48	-121,00	1820,56	-110,00	264,41	-142,00	1289,03	-100,00
444 - B	1540,14	-112,00	1785,84	-97,00	459,52	-121,00	279,21	-129,00
444 - C	1909,74	-76,00	1599,84	-69,00	258,34	-138,00	406,61	-129,00
MÉDIA 444	1577,12	-103,00	1735,41	-92,00	327,42	-133,67	658,28	-119,33

4.2.2 – Aço Inoxidável AISI 304L

A figura 4.20 representa o diagramas de Nyquist obtido para as amostras do aço AISI 304L em 100ppm de NaCl, onde observa-se que as curvas de impedância demonstram um comportamento idêntico ao observado para o aço AISI 444, com acentuada queda na resistência a polarização para maiores valores de temperatura, onde há a maior tendência ao fechamento do arco capacitivo. Os valores de R_p inclusive foram muito semelhantes, seja a 25°C $R_p = 1644\text{Kohm}$, seja a 60°C com $R_p = 308\text{Kohm}$.

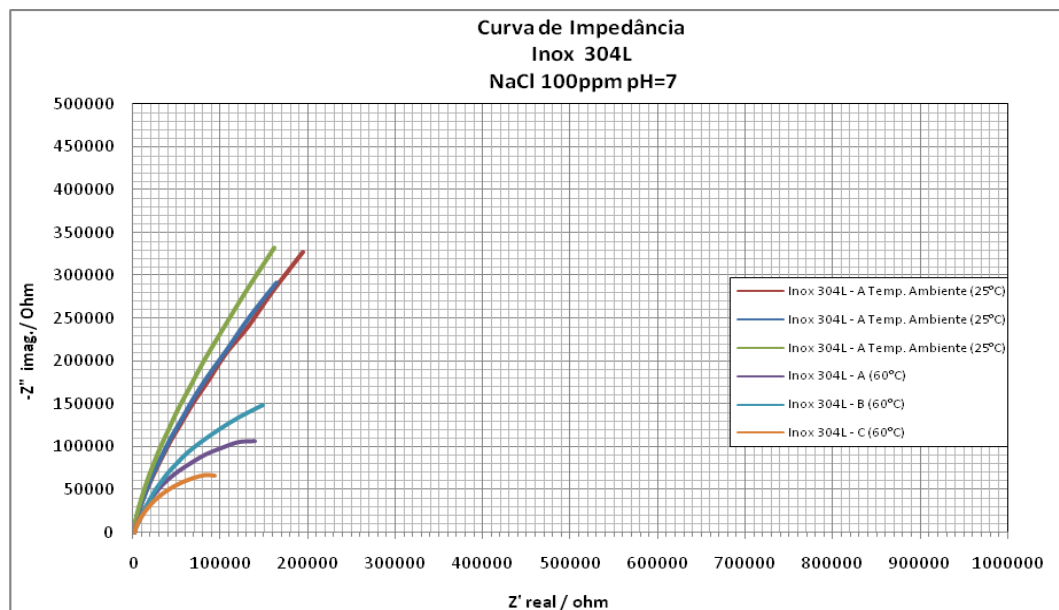


Figura 4.20 – Variação das curvas de Impedância com a temperatura, para amostras de aço inoxidável AISI 304L em solução de NaCl à 100ppm pH=7.

Na figura 4.21, temos o gráfico para amostras do aço AISI 304L ensaiadas a 500ppm de NaCl, onde observa-se novamente através do posicionamento delas a influencia da temperatura na resistência a polarização. O grupo de curvas das amostras ensaiadas a 60°C está deslocado a inclinações mais baixas, que o grupo de curvas das amostras ensaiadas a temperatura ambiente o que resulta em uma menor R_p para estes. Agora comparado aos ensaios sob solução de 100ppm de NaCl, nota-se uma queda menos brusca de R_p para concentrações mais altas, fato semelhante ao ocorrido no aço AISI 444, porém este último obteve um valor maior de resistência a polarização.

Os resultados apresentados se mostram coerentes com aqueles obtidos nos ensaios de polarização anódica, que indicam a menor resistência à corrosão localizada por pite do material, no meio considerado, devido ao menor potencial de pite à temperatura de 60°C conforme visto anteriormente no item 4.1.2.

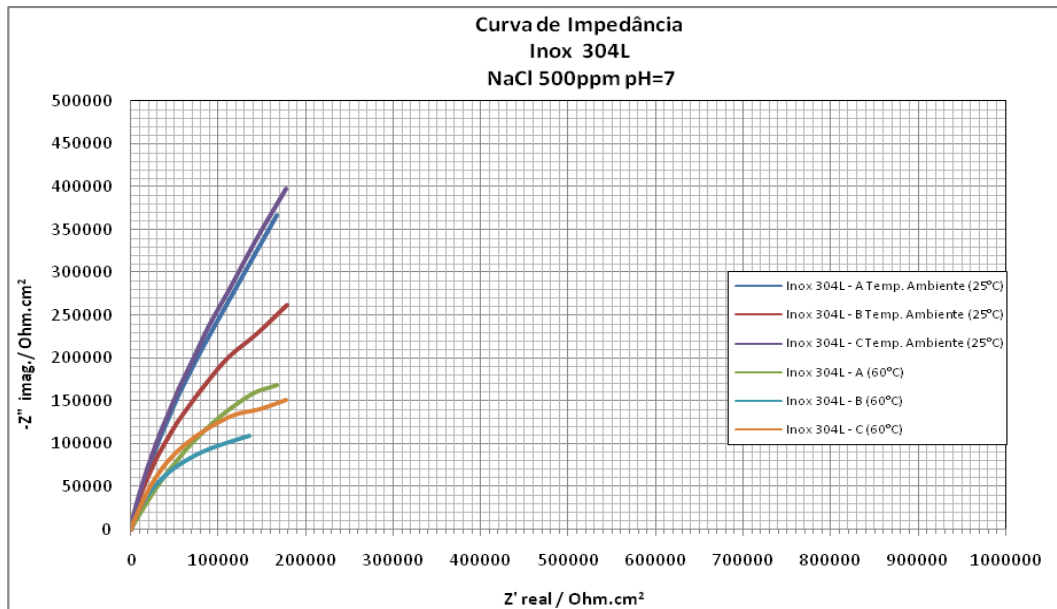


Figura 4.21 – Variação das curvas de Impedância com a temperatura, para amostras de aço inoxidável AISI 304L em solução de NaCl à 500ppm pH=7.

Na tabela 4.9 são encontrados, para todas as amostras do aço inoxidável AISI 304L submetidas à impedância seus respectivos valores de potencial de corrosão E_{corr} após 1 hora de estabilização, entorno do qual, foram realizadas as perturbações de corrente referentes aos ensaios de EIE. São vistos também os valores da resistência a polarização R_p de cada amostra para as diferentes condições de ensaio.

Tabela 4.9 – Dados Obtidos nos ensaios de Impedância das amostras do aço inoxidável AISI 304L.

Amostras	100 ppm 25°C		500 ppm 25°C		100 ppm 60°C		500 ppm 60°C	
	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)
304L - A	1759,78	-97,00	2218,09	-74,00	314,85	-141,00	622,20	-152,00
304L - B	1654,50	-85,00	919,77	-122,00	417,21	-133,00	299,87	-131,00
304L - C	1520,05	-101,00	2300,59	-84,00	191,99	-148,00	398,71	-131,00
MÉDIA 304L	1644,78	-94,33	1812,82	-93,33	308,02	-140,67	440,26	-138,00

4.2.3 – Aço Inoxidável AISI 316L

Na figura 4.22 e 4.23 tem-se o diagrama de Nyquist para as amostras do aço AISI 316L ensaiadas a 100ppm e 500ppm. Nestes as curvas ostentam um aspecto típico para superfícies em estado passivo, com elevados valores de impedância. As amostras ensaiadas a 60°C exibem redução nesses valores, que igualmente aos outros aços estudados se mostrou acentuada com o aumento da temperatura, mas não com o aumento da concentração, adquirindo valores bem próximos de R_p , embora ligeiramente maiores para 500 ppm de NaCl.

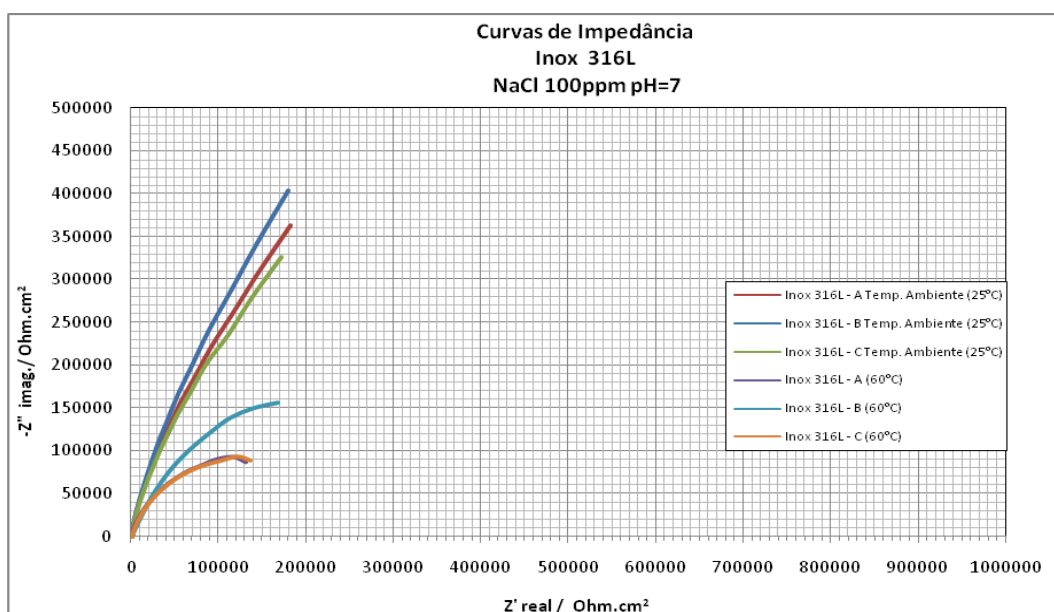


Figura 4.22 – Variação das curvas de Impedância com a temperatura, para amostras de aço inoxidável AISI 316L em solução de NaCl à 100ppm pH=7.

Para os ensaios em 500ppm de NaCl o aço AISI 316L apresentou queda ainda mais acentuada da resistência média a polarização, com o aumento da temperatura. A R_p média encontrada a temperatura ambiente foi a maior entre os aços estudados, com 1994Kohm e decaindo a valores muito baixos em 60°C, com média de 355Kohm.

Os resultados se mostraram semelhantes aos obtidos nos ensaios de polarização anódica vistos no item 4.1.3, onde registraram-se valores de potenciais de pite médios mais elevados a temperatura ambiente.

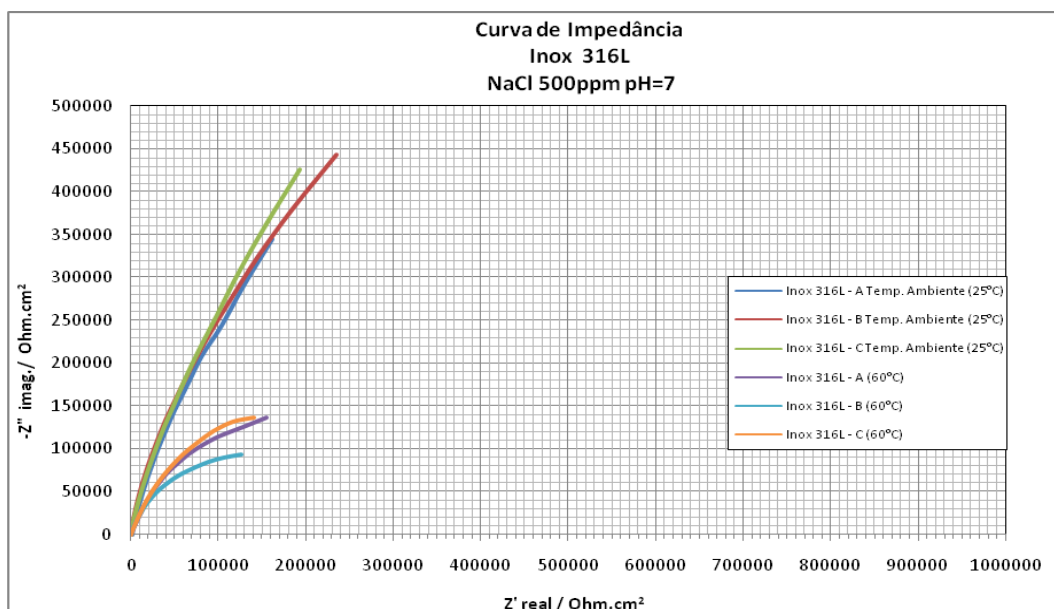


Figura 4.23 – Variação das curvas de Impedância com a temperatura, para amostras de aço inoxidável AISI 316L em solução de NaCl à 500ppm pH=7.

Na tabela 4.10 são encontrados, para todas as amostras do aço inoxidável AISI 316L submetidas à impedância seus respectivos valores de potencial de corrosão E_{corr} após 1 hora de estabilização, entorno do qual, foram realizadas as perturbações de corrente referentes aos ensaios de EIE. São vistos também os valores da resistência a polarização R_p de cada amostra para as diferentes condições de ensaio.

Tabela 4.10 – Dados Obtidos nos ensaios de Impedância das amostras do aço inoxidável AISI 316L.

Amostras	100 ppm 25°C		500 ppm 25°C		100 ppm 60°C		500 ppm 60°C	
	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)	R_p (10^3 /ohm)	E_{corr} (mV)
316L - A	1945,49	-92,00	2041,13	-85,00	266,05	-135,00	384,97	-143,00
316L - B	1775,21	-101,00	2006,85	-81,00	453,53	-145,00	281,24	-142,00
316L - C	1767,98	-88,00	1936,95	-80,00	264,16	-147,00	401,66	-139,00
MÉDIA 316L	1829,56	-93,67	1994,97	-82,00	327,91	-142,33	355,96	-141,33

4.2.4 – Análise Comparativa

Ao analisar a figura 4.24, referente a resistência a polarização média dos aços ensaiados, nota-se que a mesma sofre uma acentuada queda com os ensaios realizados a temperatura de 60°C. Para temperatura ambiente os valores de R_p são bem elevados, característicos de uma superfície passivada, apresentando um visível aumento para maiores concentrações de NaCl,

inclusive em maiores temperaturas. Como pode-se observar o aço AISI 316L a 25°C sua Rp era 1829Kohm em 100ppm e passando para 1994Kohm em 500ppm. A explicação para esse fato é o surgimento do filme de óxido protetor que se forma em concentrações maiores de solução. [12]

Na tabela 4.11 estão os valores de resistência a polarização média dos aços em questão. Nota-se que que a altas temperaturas e baixas concentrações a resistência a polarização dos 3 aços foram igualmente baixas, mas para maiores concentrações o aço AISI 444, despontou com um valor de Rp mais elevado que os demais 658Kohm, conferindo maior resistência da camada passiva a elevadas temperaturas, se comparado aos outros aços.

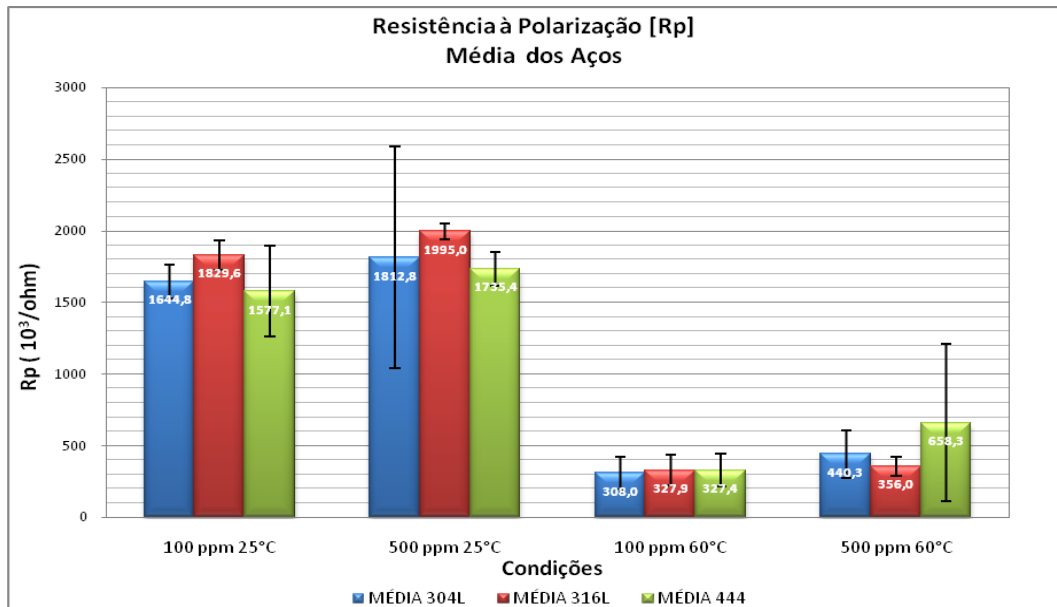


Figura 4.24 – Resistência de Polarização Média dos inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L para todas as condições impostas durante os ensaios de impedância.

Tabela 4.11 – Resistência de Polarização Média dos aços inoxidáveis AISI 444, AISI 304L e AISI 316L

Rp (10 ³ /ohm)	100 ppm 25°C	500 ppm 25°C	100 ppm 60°C	500 ppm 60°C
MÉDIA 304L	1644,8	1812,8	308,0	440,3
MÉDIA 316L	1829,6	1995,0	327,9	356,0
MÉDIA 444	1577,1	1735,4	327,4	658,3

5 – CONCLUSÕES

- Os resultados obtidos pelos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram coerentes com os resultados dos ensaios de Polarização Potenciodinâmica.
- O efeito da temperatura máxima de operação do lado dos tubos dos permutadores de calor (60°C) apresentou-se, como fator preponderante ao efeito da concentração do eletrólito, mais precisamente do íon Cl^- , quanto a suscetibilidade à corrosão.
- Para todos os aços, ensaiados, o AISI 304L obteve menor desempenho quanto a suscetibilidade a corrosão, nas condições empregadas para os ensaios eletroquímicos, se comparado aos aços AISI 316L e AISI 444 estudados.
- O aço AISI 444 apresentou resultados comparáveis ao AISI 316L, principalmente a temperaturas de 60°C, demonstrando eficiência térmica superior ao AISI 304L
- Por fim 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.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SINVAL, C. C., JUNIOR B.R., EUFRÁSIO J.P.S., SANTA'ANA H.B., *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, 2005.
- [2] CHIAVERINI, V., *Aços e Ferros Fundidos*, 7ª ed., Publicação da Associação Brasileira de metais, 2005, pp. 381-440.
- [3] MOGABAY: (using World Bank Commodity Price datas), *Cotação do Níquel – Média mensal 2000 a 2009*.
Disponível em: <<http://www.mongabay.com/images/commodities/charts/nickel.html/>>
Acesso em: 24 setembro de 2009.
- [4] VALE: Disponível em: <<http://www.vale.com/vale/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=home>>
Acesso em: 28/09/2009.
- [5] UCS: Trocadores de Calor, Disponível em:
<<http://www.ucs.br/ccet/demc/craltafi/TrocadoresdeCalor.pdf>>
Acesso em: 01/10/2009.
- [6] LEÃO, ELIZABETE R. C., *Avaliação do processo de corrosão localizada pela água de refrigeração em feixes de trocadores de calor de Monel 400*.
Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, Brasil 2003, pp 1-10.
- [7] CEFET SP: Pesquisa trocadores de calor Disponível em:
<http://www.cefetsp.br/edu/jcaruso/apostilas/pesq_trocador.pdf>
Acesso em: 01/10/2009.
- [8] FURTADO, P., *Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas*, Ed. do Autor(1ª). Publicado pela Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG 1981, pp 17 – 155.
- [9] Callister, W.D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5º ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002, pp. 189, 250 – 252, 388 - 400.
- [10] GENTIL, V., *Corrosão*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Quarta Edição, Rio de Janeiro, RJ, 2003.

[11] ASM, Metals Handbook, vol. 13. *Corrosion*, 9th ed. Materials Park, Ohio, 1987 pp 1200 - 1315.

[12] POURBAIX, M., *Lições de Corrosão Eletroquímica*, 3^a ed., CEBELCOR, Bruxelas, 1987, pp.1-5,250-360.

[13] SEDRIKS, A. J., *Corrosion of Stainless Steels*, 2th Ed., John Wiley and Sons, New York – NY 1996.

[14] DILLON, C. P; *Corrosion Resistance of Stainless Steels*, Marcel Dekker, Inc., NY, 1995;

[15] ASM INTERNATIONAL. *ASM Specialty Handbook – Stainless Steels*. First printing, J.R. Davis, Ohio pp. 3-12, Dec.1999.

[16] LIPPOLD, J.C., KOTECKI, D.J., *welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Wiley-Interscience, Hoboken, EUA; 2005.

[17] Site da ARCELORMITTAL INOX BRASIL, Disponível em: <<http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/home/>> Acesso em: 07/10/2009.

[18] Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156, September 2001.

[19] RAMANATHAN, LAUGUDI V., *Corrosão e seu Controle*. Hemus, São Paulo, SP: 1988 pp. 17 – 193.

[20] ROBERGE, PIERRE R., *Handbook of Corrosion Engineering*. MacGraw-Hill Ed., New York 1999 pp. 332-369

[21] PADILHA A. F. GUEDES, L.C. – *Aços Inoxidáveis Austeníticos* Microestrutura e Propriedades. Ed. Hemus Limitada, São Paulo 1994, pp. 1 – 150.

[22] SOURMAIL, T., *Precipitates in Creep Resistance Austenitic Stainless Steels*, Material Science and Technology, vol. 17, pp. 1-10, 2001;

[23] V.MOURA, Y.A. KINA, S.S.M. TAVARES, M.M.S.G. de FARIA, F.B. MAINIER, *Investigation of cracks and sensitization in na AISI 304L stainless steel exposed to 500–600°C*. UFF Niterói/RJ, ScienceDiret 2008.

[24] GORDON ENGLAND, *Termal Page Coalting Page Index*, Disponível em: < <http://www.gordonengland.co.uk/img/corr5.gif> > Acessado em: 13/10/2009

[25] MADEIRA, R.P., Influência do Uso de Arames Inoxidáveis Ferríticos nas Características da Zona Fundida de um Aço Inoxidável Ferrítico com 17% de Cromo Bi-estabilizado. Dissertação de M.Sc., UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2007.

[26] INUI, K., NODA, T., SHIMIZU, T., “Development of the Ferritic Stainless Steel Welding Wire Providing Fine Grain Microstructure Weld Metal for the Components of Automotive Exhaust System”. SAE International. World Congress and Exhibition, Detroit, USA, 2003. Disponível em: <sae.org/technical/papers/2003-01-0979>.

[27] CUNTO, J.C.D., *Caracterização eletroquímica de aços inoxidáveis aplicados em sistemas de exaustão de veículos*. In: Acesita S.A. RT10-440, Timóteo, Minas Gerais, Brasil, 2005.

[28] SILVA C. CARVALHO, MACHADO J.P.S. EUFRÁSIO, SANT’ ANA H.B., FARIAS J.P., *Estudo da Sensitização causada pelo ciclo térmico de soldagem no aço inoxidável superferrítico AISI 444*, 3º Congresso Brasileiro em P&D de Petróleo e Gás, Salvador BA, Brasil, 2005.

[29] H.F.G. de ABREU, A.D.S. BRUNO ^{a,*}, S.S.M. TAVARES, R.P. SANTOS, S.S CARVALHO, *Effect of high temperature annealing on texture and microstructure on na AISI-444 ferritic stainless steel*, Materials Characterization 57 (2006) pp. 342-347.

[30] FALLEIROS, N.A., WOLYNEC, S., “Effect of Niobium on Corrosion Resistance to Sulfuric Acid of 430 Ferritic Stainless Steel”. *Materials Research – Revista Brasileira de Metais*, v. 1, n. 1, pp. 39-45, october, 1998.

[31] WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2003, pp. 37-142.

[32] IOPE, Disponível em:< http://www.iope.com.br/3i_corrosao_2.htm>Acesso em: 19/10/2009.

[33] **Dutra, A.C., Nunes, L.P. (1987)** – Proteção Catódica Editora Técnica – Rio de Janeiro pp. 29 -32.

[34] Wikipédia, Potenciostato, Disponível em:< <http://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato>> Acesso em: 20/10/2009.

[35] PESSOA, RAYLANDER ROCHA, Estudo da Resistência à corrosão em juntas soldadas de aço inoxidável ferríticos UNS43932. Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, Brasil 2008, pp. 4-40.

[36] ADAMIAN R. ; ALMENDRA E.; **EFísico – Química Uma Aplicação aos Materiais;** COPPE / UFRJ Rio de Janeiro; 2002 pp. 261-481

[37] GAMRY Instrumensts; App. Notes: *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy* Disponível em:< http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer_2007.pdf> Acesso em: 20/10/2009.

[38] GIGOTTO E.M., DE PAOLI M.A., *Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos.* Química Nova vol.22 n.3 São Paulo 1999.

[39] CHOWDHURY S. GHOSH, SINGH R., *The Influence of recrystallized structure and texture on the sensitization behaviour of a stable austenitic stainless steel (AISI 316L).* Elsevier - Scripta Materialia – Materials Science and Technology Division. National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur 831007, India. 2008.