



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CAMPOS MOSSORÓ
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FRANCISCA GEIDILANY SARAIVA DE OLIVEIRA FRUTUOSO

**ANÁLISE DE CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304 E AISI 316L EM
SOLUÇÃO DE ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL**

MOSSORÓ-RN

2017

FRANCISCA GEIDILANY SARAIVA DE OLIVEIRA FRUTUOSO

**ANÁLISE DE CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304 E AISI 316L EM
SOLUÇÃO DE ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL**

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, campos Mossoró, para a obtenção do título Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Manoel Quirino da Silva Junior - UFERSA

MOSSORÓ-RN

2017

O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade de seus autores

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Biblioteca Central Orlando Teixeira (BCOT)

Setor de Informação e Referência

FRANCISCA GEIDILANY SARAIVA DE OLIVEIRA FRUTUOSO

**ANÁLISE DE CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304 E AISI 316L EM
SOLUÇÃO DE ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL**

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA
Campos Mossoró para a obtenção do
título de Bacharel em Engenharia
Mecânica.

APROVADO EM: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Manoel Quirino da Silva Júnior - UFERSA
Presidente

Prof. Dr. Ramses Otto Cunha Lima - UFERSA
Primeiro Membro

Prof. Me. Marcio Furukava
Segundo Membro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de conclusão de curso a minha mãe Maria Betânia, que sempre foi exemplo de perseverança. Ela me ensinou a ser forte, se cheguei até aqui foi graças ao seu apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por me conceder a graça da vida. Obrigada por ser tão bom e ter me dado forças para conclusão deste curso. Somente Ele sabe todos os obstáculos que foram necessários superar para chegar até aqui.

Agradeço a minha mãe Maria Betânia por acreditar em mim, até quando eu achei não ser capaz, por estar ao meu lado e com todo amor me ensinar que tudo é possível com muita determinação e trabalho.

Agradeço ao meu namorado Anderson Hélio pelo amor, incentivo, compreensão e companheirismo. Obrigada por ser meu porto seguro nos momentos de tormenta.

Agradeço ao professor Dr. Manoel Quirino da Silva Júnior pela orientação na execução deste trabalho. Obrigada pelos conhecimentos transmitidos, por sua paciência, por sua amizade. Sou-lhe muito grata por todo suporte e incentivo.

Agradeço ao colega Josiel Santos pela ajuda prestada e pela realização dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica.

RESUMO

O processo corrosivo gera muitos gastos no mundo da metal mecânica e há uma demanda crescente por matéria prima resistente a corrosão, assim o conhecimento do comportamento em meio corrosivo de diversos materiais torne-se imprescindível. Esta pesquisa tem como objetivo caracterizar o comportamento dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L e AISI 304 em solução de água do mar artificial. O estudo bibliográfico destinou-se a enfatizar as características e particularidades dos materiais, métodos e ensaios utilizados. Entre os resultados obtidos podemos citar caracterização do material por composição química e difração de raios x, estudo metalográfico, cálculo da taxa de penetração da corrosão e taxa de perda de massa após exposição dos materiais ao meio por tempo pré-determinado, ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica, além da medição de pH e condutividade da solução. Com a comparação e análise dos parâmetros citados chegou-se a conclusão que os AISI 304 e AISI 316L não são sensíveis ao meio escolhido, no entanto a corrosão ocorre e é predominantemente na forma de pites. O aço AISI 316L mostrou-se nitidamente mais resistente à corrosão que o AISI 304.

Palavras-chave: Aço inoxidável. Corrosão. Ensaios eletroquímicos. Meio salino. Resistência à corrosão.

ABSTRACT

The corrosive process generates many expenses in the mechanics world and there is a growing demand for corrosion resistant material, so the knowledge of corrosive behavior of various materials becomes essential. This research aims to characterize the behavior of austenitic stainless steels AISI 316L and AISI 304 in artificial sea water solution. The bibliographic study was aimed at emphasizing the characteristics and particularities of the materials, methods and tests used. Among the obtained results we can mention characterization of the material by chemical composition and x-ray diffraction, metallographic study, calculation of the corrosion rate and mass loss rate, after exposure of the materials in the medium for a predetermined time, electrochemical spectroscopy electrochemical impedance and potentiodynamic polarization, as well as the measurement of pH and conductivity of the solution. With the comparison and analysis of the cited parameters it was concluded that AISI 304 and AISI 316L are not sensitive to the artificial sea water solution, however corrosion occurs and is predominantly in the pites form. AISI 316L steel proved to be significantly more resistant to corrosion than AISI 304.

Keywords: Stainless steel. Corrosion. Electrochemical tests. Saline ambient. Resistance to corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Imagem 1 - Arranjo esquemático para o sistema de aquisição de dados dos ensaios eletroquímicos EIE.	23
Imagem 2 - Esquema ilustrativo de o circuito equivalente formado na interface eletrodo de trabalho/ eletrólito.	24
Imagem 3 - Representação de um diagrama de Nyquist correspondente a um circuito equivalente de Randles.....	25
Imagem 4 - Diagramas de Nyquist com diferentes comportamentos; (a) comportamento capacitivo; (b) comportamento resistivo; (c) formação de fases e interfaces; (d) impedância de Warburg.	26
Imagem 5 - Diagramas de Bode, (a) frequência angular em função do módulo da impedância; (b) frequência angular em função do ângulo de fase.	27
Imagem 6 – Curva de polarização potenciodinâmica.	29
Imagem 7 - Sequência de atividade e utilização de amostras.....	30
Imagem 8 - Disposição e formato das amostras que foram submetidas ao teste de corrosão.	34
Imagem 9 - Amostras de aço AISI 304 após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão por pite em grau elevado. (b) Corrosão por pite em grau elevado, com campo escuro.	39
Imagem 10 - Amostras de aço AISI 304 após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão intergranular, cercada de corrosão por pite. (b) Corrosão intergranular, cercada de corrosão por pite, com campo escuro.....	39
Imagem 11 - Amostras de aço AISI 304 após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão transgranular, iniciando uma trinca. (b) Corrosão transgranular, iniciando uma trinca, com campo escuro.	40
Imagem 12 - Amostras de aço AISI 304 após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão por pite de pequena proporção. (b) Pequena cratera, localizada na extremidade da amostra.	40
Imagem 13 - Amostras de aço AISI 316L após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão por pite. (b) Corrosão por pite.	41

Imagem 14 - Amostras de aço AISI 316L após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão por pite. (b) Corrosão por pite, com campo escuro.	41
Imagem 15 - Amostras de aço AISI 316L após 465 dias de exposição à água do mar sintética. Corrosão por pite.	42
Imagem 16 - Difrátogramas dos aços AISI 304 e 316 L mostrando o conjunto de planos para cada pico.	42
Imagem 17 - Difrátogramas dos aços AISI 304 e 316L sobrepostos.	43
Imagem 18 - Curva de espectroscopia de impedância eletroquímica dos aços AISI 304 e 316L mostrando a sobreposição das curvas para efeito de comparação.....	45
Imagem 19 - Diagrama de Bode: ângulo de fase função da frequência (Log f).	46
Imagem 20 - Diagrama de Bode: Log z em função da frequência (Log f).	46
Imagem 21 - Curva de polarização dos aços AISI 304 e 316L sobrepostas. ...	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percentual de cloretos da água do mar artificial, segundo a norma ASTM 1141 D.....	32
Tabela 2 – Componentes e quantidades para produção de glicerégia acética, segundo a norma ASTM E407-07.....	33
Tabela 3 – Dimensões e massa das amostras do aço AISI 304.	35
Tabela 4 – Dimensões e massa das amostras do aço AISI 316L.	35
Tabela 5 – Massa inicial e final das amostras em quilogramas para o aço AISI 304, informações de perda de massa em quilogramas e porcentagem para o aço AISI 304.....	36
Tabela 6 – Massa inicial e final das amostras em quilogramas para o aço AISI 316L, informações de perda de massa em quilogramas e porcentagem para o aço AISI 316L.....	36
Tabela 7 – Taxa de corrosão para os aços AISI 304 e AISI 316L em quilogramas por ano de exposição.....	37
Tabela 8 - Taxa de penetração da corrosão para os aços AISI 304 e AISI 316 L em milímetros por ano de exposição.....	38
Tabela 9 - Composição do aço AISI 304.....	44
Tabela 10 - Composição do aço AISI 316L.....	44
Tabela 11 - Indicação do Ph e condutividade de três amostras diferentes de fluido.....	44
Tabela 12 – Informações de resistência à corrosão em $K\Omega$, taxa de corrosão (E_{corr}) em mm/ano, potencial de corrosão em mV e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) em nA/cm^2	49
Tabela 13 - Pontos no eixo 2θ correspondente aos picos da curva, e seus correspondentes θ , seno de θ , e seno ao quadrado de θ	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI – *American Iron and Steel Institute*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

CPP – Curva de Polarização Potenciodinâmica

TM – Taxa de Perda de Massa

TPC – Taxa de Penetração de Corrosão

CCC – Cúbico de Corpo Centrado

CFC – Cúbico de Face Centrada

ET – Eletrodo de Trabalho

CE – Contra Eletrodo

ER – Eletrodo de Referência

DRX – Difração de Raios X

LACAM – Laboratório de Caracterização de Materiais

UFC – Universidade Federal do Ceará

ICDD – International Centre for Diffraction Data

OCP – *Open Circuit Potential*

LISTA DE SÍMBOLOS

Fe-Cr – Ferro Cromo

Ni – Níquel

Na^+ – íon de sódio

K^+ – íon de potássio

Cl^- – íon de cloro

HCO_3^- – Bicarbonato

NaCl – Cloreto de sódio

ΔM – Variação de massa

Δt – Variação de tempo

Z' – Impedância real

Z'' – Impedância imaginária

Z – Impedância total

C_{dc} – Capacitância de dupla camada

R_s – Resistência da solução

R_p – Resistência a polarização

ω – Frequência angular

ϕ – ângulo de fase

$|Z|$ – Módulo da impedância total

η – Sobrevoltagem

η_c – Sobrevoltagem por concentração

η_a – Sobrevoltagem por ativação

η_Ω – Sobrevoltagem por ôhmica

E_{pp} – Potencial de passivação primário

E_b – Potencial de ruptura

Ag – Prata

AgCl – Cloreto de prata

MgCl₂ – Cloreto de magnésio

CaCl₂ – Cloreto de cálcio

KCl – Cloreto de potássio

HNO₃ – ácido nítrico

HCl – ácido clorídrico

ρ – Massa específica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Corrosão	17
2.1.1	Taxa de Perda de Massa.....	17
2.1.2	Taxa de Penetração da Corrosão.....	17
2.2	Aço Inoxidável.....	18
2.2.1	Aço Inoxidável Austenítico.....	19
2.3	Meio Salino	20
2.4	Difração de Raio X	21
2.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	22
2.6	Curva de Polarização Potenciodinâmica (CPP)	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4	RESULTADOS E DISCURSÕES	34
4.1	Resultados Físicos.....	34
4.1.1	Taxa de Perda de Massa.....	35
4.1.2	Taxa de penetração da corrosão (TPC)	37
4.2	Resultados de Imagem	38
4.3	Difração de Raios X	42
4.4	Composição Química.....	44
4.5	Medida de Ph e Condutividade da Solução	44
4.6	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	45
4.7	Curva de Polarização Potenciodinâmica.....	47
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	50
	BIBLIOGRAFIA	51
	APÊNDICE A – Cálculos para identificação do tipo de estrutura cristalina cúbica dos aços utilizados.	54

1 INTRODUÇÃO

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associado ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso. (GENTIL, 2012)

Para Gentil (2012) sendo a corrosão, em geral um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam.

A demanda por matéria prima resistente a corrosão é crescente, então é interessante ter o conhecimento do comportamento em meio corrosivo desses materiais. Esse tipo de pesquisa viabiliza e barateia a produção de equipamentos que precisam de resistência à corrosão. A literatura a cerca desse assunto é limitada.

O presente trabalho tem como objetivo principal a caracterização dos aços AISI 304 e AISI 316L quanto seu comportamento em água do mar artificial. Para isso serão feitos ensaios para conhecer composição e estrutura dos materiais de pesquisa, além da medição das propriedades do meio. O fluido citado como meio corrosivo trata-se de água do mar sintética produzida em laboratório, sua composição química é regida pela norma ASTM D1141.

A partir da exposição de amostras dos aços AISI 304 e AISI 316L ao meio de água do mar artificial por um determinado tempo será possível mensurar a perda de massa. Usando ensaios eletroquímicos como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e a polarização linear, que fornece curva de polarização potenciodinâmica (CPP), teremos acesso a outros parâmetros importantes para essa caracterização.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Corrosão

As principais formas de mensurar o avanço da corrosão é a taxa perda de massa em relação ao tempo e a taxa de penetração a corrosão, esta ultima é indicada por Callister (2013).

2.1.1 Taxa de Perda de Massa

A taxa de perda de massa é simplesmente o quociente entre a variação de massa e o tempo durante o qual a amostra esteve exposta ao meio corrosivo.

$$TM = \left(\frac{\Delta M}{\Delta t} \right) \quad (1)$$

Com ΔM simbolizando a variação de massa em quilograma antes e depois do processo corrosivo e Δt a quantidade de tempo de permanência no meio em anos.

2.1.2 Taxa de Penetração da Corrosão

Segundo o Callister (2013, p. 582) a taxa de corrosão ou taxa de remoção de material como uma consequência da ação química, é um importante parâmetro de corrosão. É uma perda de espessura do material por unidade de tempo.

A fórmula para o calculo da taxa de penetração da corrosão é:

$$TPC = \frac{K \times W}{\rho \times A \times t} \quad (2)$$

O “W” se refere à perda de peso em miligramas após um tempo de exposição “t” em horas. O “ρ” é a massa específica em gramas por centímetro cúbico, o “A” a área exposta da amostra em centímetros quadrados e o “K” é uma constante cuja magnitude depende do sistema de unidades que esta sendo utilizado para o TPC em milímetros por ano (mm/ano) esta constante vale 87,6. Para a maioria das aplicações uma taxa de 0,50 mm/ano é aceitável.

2.2 Aço Inoxidável

Segundo Silva e Mei (2010), “Aços com teores de cromo superiores a 12% têm grande resistência à oxidação e são comumente designados como aços inoxidáveis”. Os aços inoxidáveis foram descobertos acidentalmente no início do século XX, durante estudos metalográficos da liga ferro-cromo (13%) o inglês Harry Brearly notou que a liga resistia a maior parte dos reagentes utilizados em metalografia na época e a chamou de “stainless steel” (aço que não mancha). Mais tarde Eduard Maurer estudava a liga ferro-cromo (18%) com adição de 8% de níquel, percebeu que o material resistiu por vários meses a vapores agressivos (TEBECHERANI,2007). Na verdade, os aços inoxidáveis não são totalmente inertes, o que acontece é que devido à presença de no mínimo 12% de cromo, ocorre a formação de uma fina camada de oxido que impede que a corrosão avance e que o material se deteriore.

É importante fixar que as composições inicialmente citadas são as mais comuns, porém devido à ampla utilização dos aços inoxidáveis na indústria, surgiram novas necessidades. “Estudou-se o efeito de elementos de liga e residuais como carbono, nitrogênio, molibdênio, etc. Uma vez que a microestrutura tem efeito dominante sobre as propriedades, os aços inoxidáveis, são classificados com base em sua microestrutura a temperatura ambiente”. (SILVA e MEI, 2010).

Devido a aparência, resistência a corrosão, resistência a oxidação e resistência mecânica o aço inoxidável vem sendo cada vez mais sendo empregado na indústria. Tubulações para petróleo, vasos de pressão, trocadores de calor, componentes de fornos, indústria de alimentos, indústria farmacêutica, etc., são exemplos de campos de aplicação para o aço inoxidável.

Existe uma classificação dos aços inoxidáveis para fins de discussão de suas propriedades: martensíticos, ferríticos, austeníticos. Os martensíticos possuem alta dureza, fragilidade e são ferromagnéticos. Os ferríticos possuem estrutura macia, tenaz e são ferromagnéticos. Os austeníticos têm como principal característica alta resistência e tenacidade isso se deve ao acréscimo de níquel como elemento de liga, possui boa ductilidade e resistência. Existem ainda os aços inoxidáveis duplex,

com dois tipos de estrutura coexistindo, são aços muito especiais. (TEBECHERANI,2007).

Para fins de interesse de pesquisa nos aprofundar no estudo dos aços inoxidáveis austeníticos, mais precisamente nos aços AISI 304 e AISI 316 L.

2.2.1 Aço Inoxidável Austenítico

A composição principal do aço inoxidável austenítico é um sistema Fe-Cr (16 a 30 %) com a adição de 8 a 35 % de Ni, a presença do níquel possibilita a estabilização da fase austenítica (fase γ , de estrutura CFC), existem também outros elementos de liga que estabilizam a fase austenítica como o manganês por exemplo. (SILVA e MEI, 2010).

O aço inoxidável austenítico apresenta excelente desempenho em meios corrosivos, são estruturas dúcteis, de alta resistência e tenacidade. Não são ferromagnéticos. Com destaque para aplicações a altas temperaturas ou temperaturas muito baixas, pois esse aço mantém suas propriedades praticamente inalteradas.

As principais aplicações para o aço AISI 304 são válvulas e peças de tubulações, equipamentos hospitalares, trocadores de calor, equipamentos para indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas, alimentícias e de celulose. Armações metálicas, peças para construção mecânica, parafusos, rebites, tirantes, fio para mola, etc. (SILVA e MEI, 2010).

SILVA e MEI (2010) cita que as aplicações do AISI 316 L são as mesmas aplicações do AISI 304, além de peças para construção naval. Possui melhor resistência à corrosão que o AISI 304, além de propriedades mecânicas superiores. É amplamente empregada na indústria de papel. Também empregado em componentes que possuam partes soldadas, devido a ausência de carbono o AISI 316 L é imune ao fenômeno de sensibilização.

2.3 Meio Salino

O conceito primário de sais é que são compostos químicos que são oriundos de uma reação de neutralização, ou seja, a interação química de um ácido com uma base que tem como resultado a produção de sal mais água. Também pode surgir formados pelas reações “metal mais ácido” ou “óxido ácido mais óxido básico”. Em geral, os sais formam cristais. São frequentemente solúveis em água, onde os dois íons se separam. Os sais em geral têm um alto ponto de fusão, reduzida ou elevada dureza e pouca compressibilidade. Segundo BROWN (2012) se fundidos ou dissolvidos em água os sais, conduzem eletricidade, pois se dissociam nos seus íons constituintes, passando estes a funcionar como eletrólitos.

Os eletrólitos, quando em uma solução aquosa, comportam-se como íons. Os íons são a menor porção de um elemento químico que conserva as suas propriedades. Os cátions são os íons que tem carga elétrica positiva, como o sódio (Na^+) e o potássio (K^+). Os ânions são os íons que tem carga elétrica negativa, como o cloro (Cl^-) ou o bicarbonato (HCO_3^-) (SOUZA E ELIAS, 2006). Quando um pedaço de metal corrói, é o eletrólito que ajuda a fornecer oxigênio ao ânodo. Como o oxigênio se combina com o metal, os elétrons são liberados. Quando os elétrons fluem pelo eletrólito até o cátodo, o metal do ânodo desaparece levado pelo fluxo de elétrons ou convertido em cátions de metal como a ferrugem.

Considerando essas características dos sais acima citadas, é justificada a necessidade de atenção especial quando esses compostos estão presentes junto a um metal, seja em contato direto, seja em solução. Ao se comportarem como eletrólitos, facilmente recebem os elétrons dos metais, já que apesar de presos à estrutura metálica, os elétrons dos materiais metálicos possuem mobilidade. Ou seja, o processo corrosivo é amplamente favorecido quando há a presença de um sal no meio no qual o metal está inserido. Assim os sais dissociados nas soluções salinas fazem deles eletrólitos melhores do que a água pura, permitindo que acelerem o processo corrosivo.

No entanto, segundo GENTIL (2008), sais dissolvidos em água também podem agir retardando a velocidade do processo corrosivo. Um exemplo citado pelo autor é a diminuição da solubilidade de oxigênio na água devida ao se aumentar a

concentração de NaCl, assim o que ocorre na verdade é a diminuição da taxa de corrosão. Diferente do esperado para concentrações acima de 3% de NaCl o processo corrosivo é retardado.

O preparo de soluções de natureza salina, meios salinos sintéticos, geralmente toma como base a norma ASTM D 1141, que se trata da prática padrão para a preparação de um substituto para água do oceano.

2.4 Difração de Raio X

A difração de raios-X ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados, os obstáculos possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda e são capazes de dispersar a onda. A difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos. Se as duas ondas, que possuem o mesmo comprimento de onda, após dispersas ainda estão em fase diz-se que elas se reforçam mutuamente, isso é a difração. (CALLISTER, 2012).

Os métodos de difração medem diretamente a distância entre planos paralelos de pontos do reticulado cristalino. Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética cujos comprimentos de onda têm valores próximos dos das distâncias entre os planos cristalográficos. Quando um feixe de raios-X se choca com um sólido cristalino, podem produzir-se picos reforçados de radiação, de diversas intensidades. (SMITH E HASHEMI, 2012)

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (3)$$

A equação acima é conhecida como lei de Bragg, dá a relação entre as posições angulares dos feixes difratados reforçados, em termos do comprimento de onda λ do feixe de raios-X incidente e da distância interplanar d_{hkl} dos planos cristalográficos. Na maior parte dos casos, usa-se difração de primeira ordem, em que $n = 1$ (SMITH E HASHEMI, 2012).

Neste caso, a lei de Bragg toma a forma:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (4)$$

2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

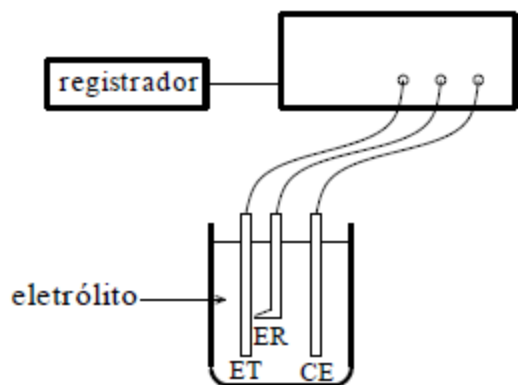
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), também conhecido como ensaio de impedância, é uma técnica não destrutiva utilizada para caracterizar sistemas eletroquímicos, tornando possível investigar e avaliar com detalhes os vários processos que compõem e mecanismo e a cinética de corrosão de um dado sistema. Ela representa a resposta média de uma interface a uma perturbação senoidal de baixa amplitude. (SANCHES, 2009)

A EIE obedece à lei de Ohm, onde a impedância ou resistência do sistema é igual à razão entre o potencial aplicado e a intensidade de corrente. A aplicação de um potencial senoidal recebe como resposta uma corrente também de natureza senoidal, que difere em fase e amplitude de sinal. (CISQUINE, 2014; LOPES, 2012). A impedância é um número complexo, pode ser representada em coordenadas cartesianas ou polares, possui uma componente real (Z') e uma componente imaginária (Z''). (MELO, 2009)

A aplicação da corrente alternada pode ser feita tanto no modo potenciostático como no galvanostático. No primeiro caso, o microcomputador manda à célula um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente, enquanto no segundo caso é o contrário. (WOLYNEC, 2003)

A imagem 1 ilustra o esquema da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de EIE. Onde há um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho (ET) e o contra eletrodo (CE) através do eletrólito, além de um eletrodo de referência (ER) para efeitos comparativos, este geralmente é feito de platina.

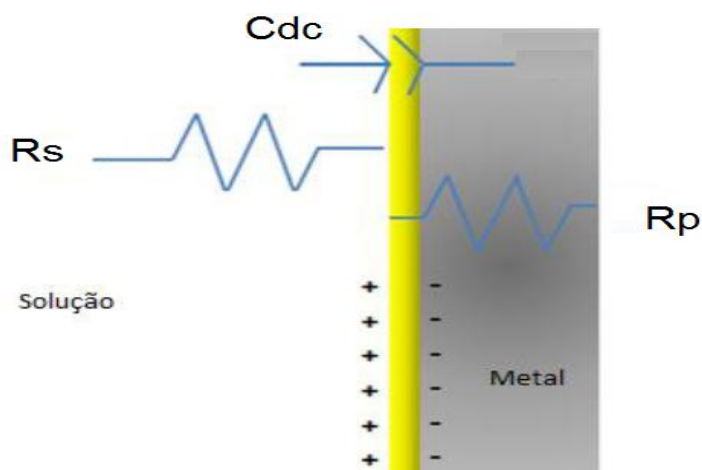
Imagem 1 - Arranjo esquemático para o sistema de aquisição de dados dos ensaios eletroquímicos EIE.



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

De acordo com os resultados obtidos pelo ensaio de EIE, a célula eletroquímica pode ser representada em termos de um circuito elétrico equivalente, permitindo extrair valores que caracterizam as reações. Se o processo é controlado apenas pela reação de dissolução do material, o circuito da imagem 2 pode ser proposto. Também conhecido como circuito de Randles. (LOPES, 2012). Onde C_{dc} representa a capacitância da dupla camada, R_s a resistência da solução e R_p é a resistência a polarização do eletrodo de trabalho.

Imagem 2 - Esquema ilustrativo de o circuito equivalente formado na interface eletrodo de trabalho/ eletrólito.

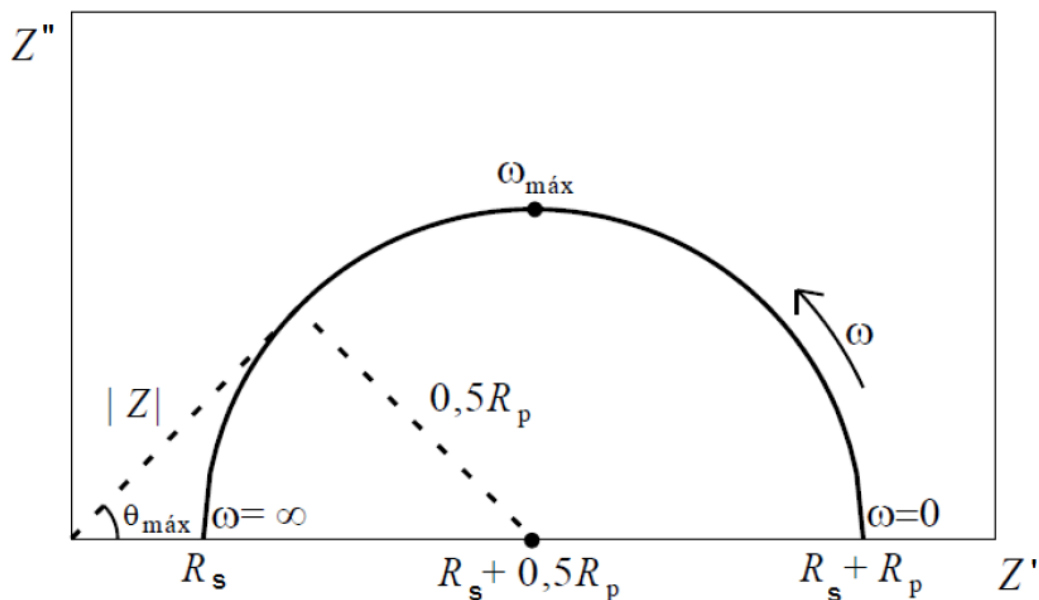


Fonte: (CISQUINI, 2014)

O modelo mais simples que descreve a região de dupla camada elétrica foi desenvolvido por Helmholtz e Perrin. (VIDOTTI, 2010). As espécies iônicas encontram-se dispersas, no entanto, ao aproximar-se do eletrodo sofrem processo de polarização, mudando para um estado de maior organização no campo elétrico dentro de uma pequena faixa, a dupla camada elétrica. Devido à separação das cargas positivas e negativas que atuam como um capacitor dielétrico. (SANCHES, 2009).

Outra forma de interpretação dos resultados do ensaio de impedância é o diagrama de Nyquist, imagem 3, que mostra a componente imaginária da impedância (Z'') em função da componente real (Z'). Deste diagrama podemos tirar informações como frequência angular (ω), resistência da solução (R_s), resistência a polarização do eletrodo de trabalho (R_p), etc.

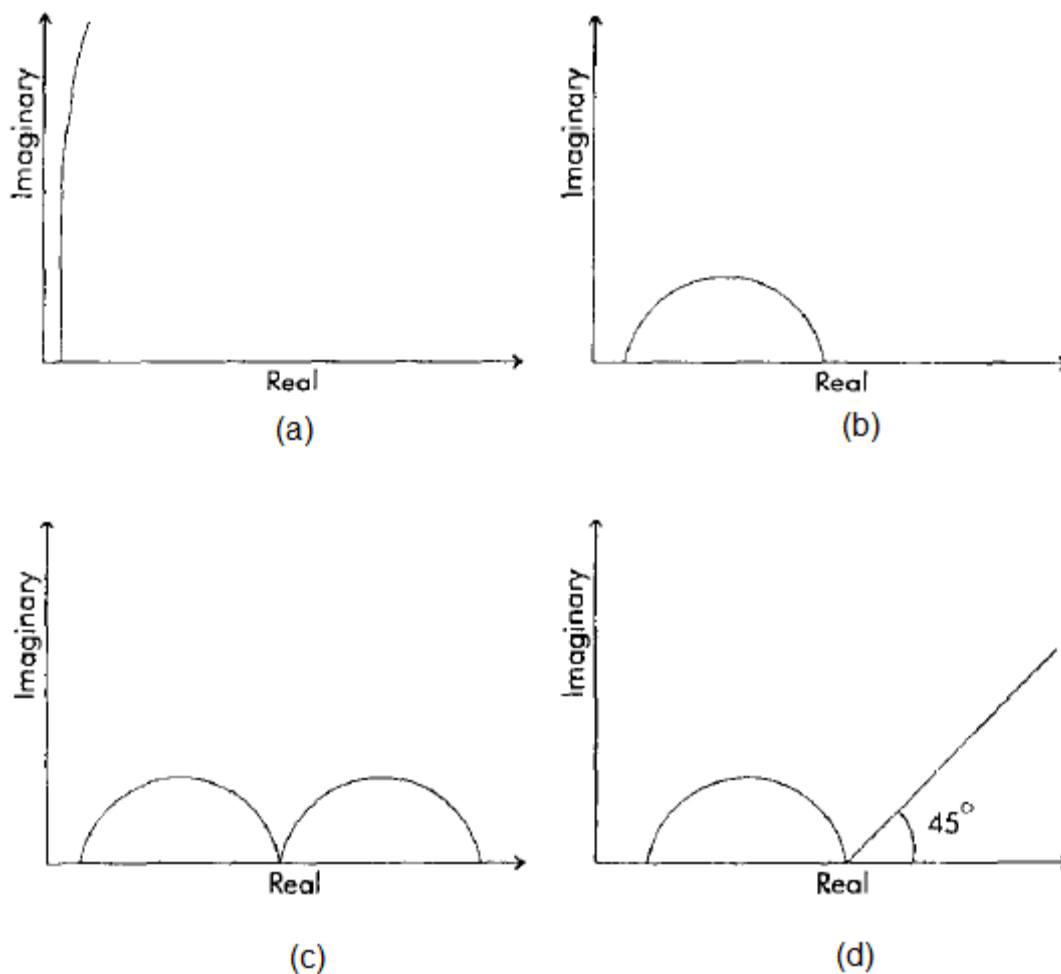
Imagem 3 - Representação de um diagrama de Nyquist correspondente a um circuito equivalente de Randles.



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

É importante ressaltar que o circuito de Randles é um modelo idealizado que pode ser utilizado em poucos modelos de células eletroquímicas. E que na maioria dos experimentos podem surgir outras variáveis que tonam o circuito mais complexo e o diagrama de Nyquist com formatos variados como podemos ver na imagem 4.

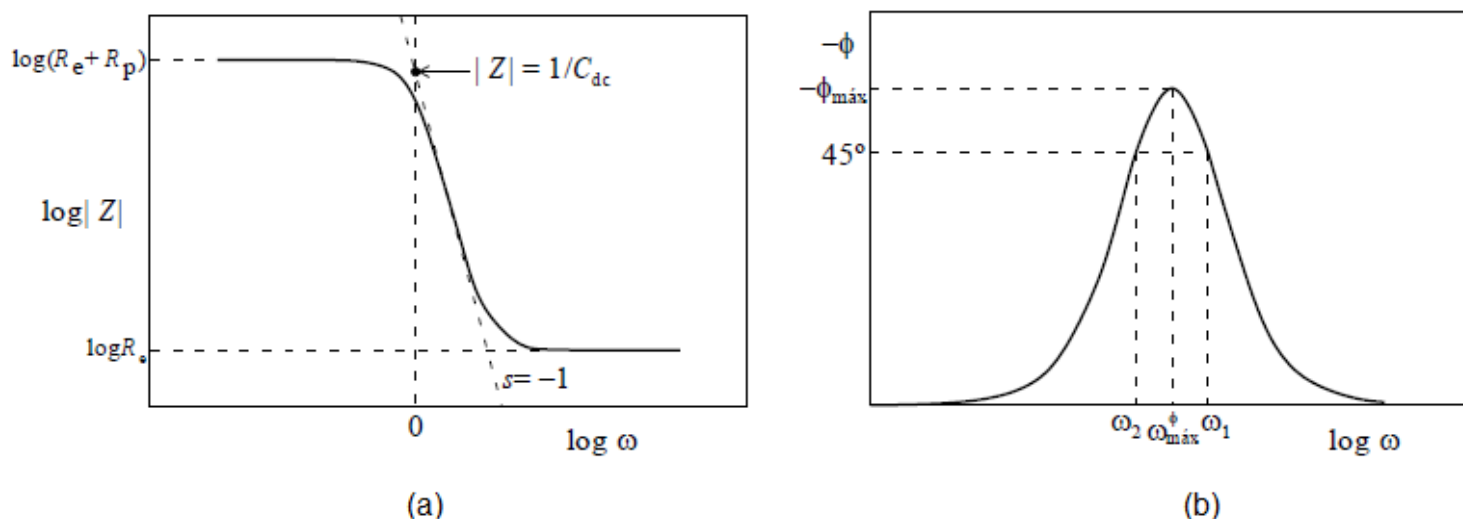
Imagem 4 - Diagramas de Nyquist com diferentes comportamentos; (a) comportamento capacitivo; (b) comportamento resistivo; (c) formação de fases e interfaces; (d) impedância de Warburg.



Fonte: (AMIRUDIN, 1995)

Ainda há uma terceira forma de representar os resultados do ensaio de EIE, o diagrama de Bode, imagem 5, esta representação pode surgir de duas formas: a primeira que ilustra a frequência angular (ω) em função do módulo da impedância total ($|Z|$) ambos em escala logarítmica, e a segunda representa a frequência angular (ω), também em escala logarítmica, em função do ângulo de fase (ϕ). (CISQUINI, 2014).

Imagem 5 - Diagramas de Bode, (a) frequência angular em função do módulo da impedância; (b) frequência angular em função do ângulo de fase.



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

2.6 Curva de Polarização Potenciodinâmica (CPP)

A polarização é o deslocamento de cada potencial de eletrodo do seu equilíbrio, a magnitude desse deslocamento é a sobrevoltagem (η) expressa em mais ou menos volts em relação ao seu potencial de equilíbrio (CALLISTER, 2013).

Gentil (2012) destaca que as causas da polarização são as mais diversas. Além de contatos galvânicos na prática a polarização pode ocorrer: pela presença de meio oxidante, pela diferença de concentração iônica, pela diferença de temperatura, pela diferença de aeração, por uma fonte externa, etc.

A polarização pode ser induzida basicamente de três formas. A primeira é a polarização por concentração (η_c) e envolve a diferença de concentração na área de contato com o eletrodo e o restante do eletrólito, e ocorre em processos em que há transferência de massa. A segunda é a polarização por ativação (η_a), decorrente de uma barreira energética (energia de ativação) necessária para que a transferência de elétrons ocorra, e é predominante em processos com baixas magnitudes de perturbação. A terceira por sua vez, denominada polarização ôhmica (η_Ω), é

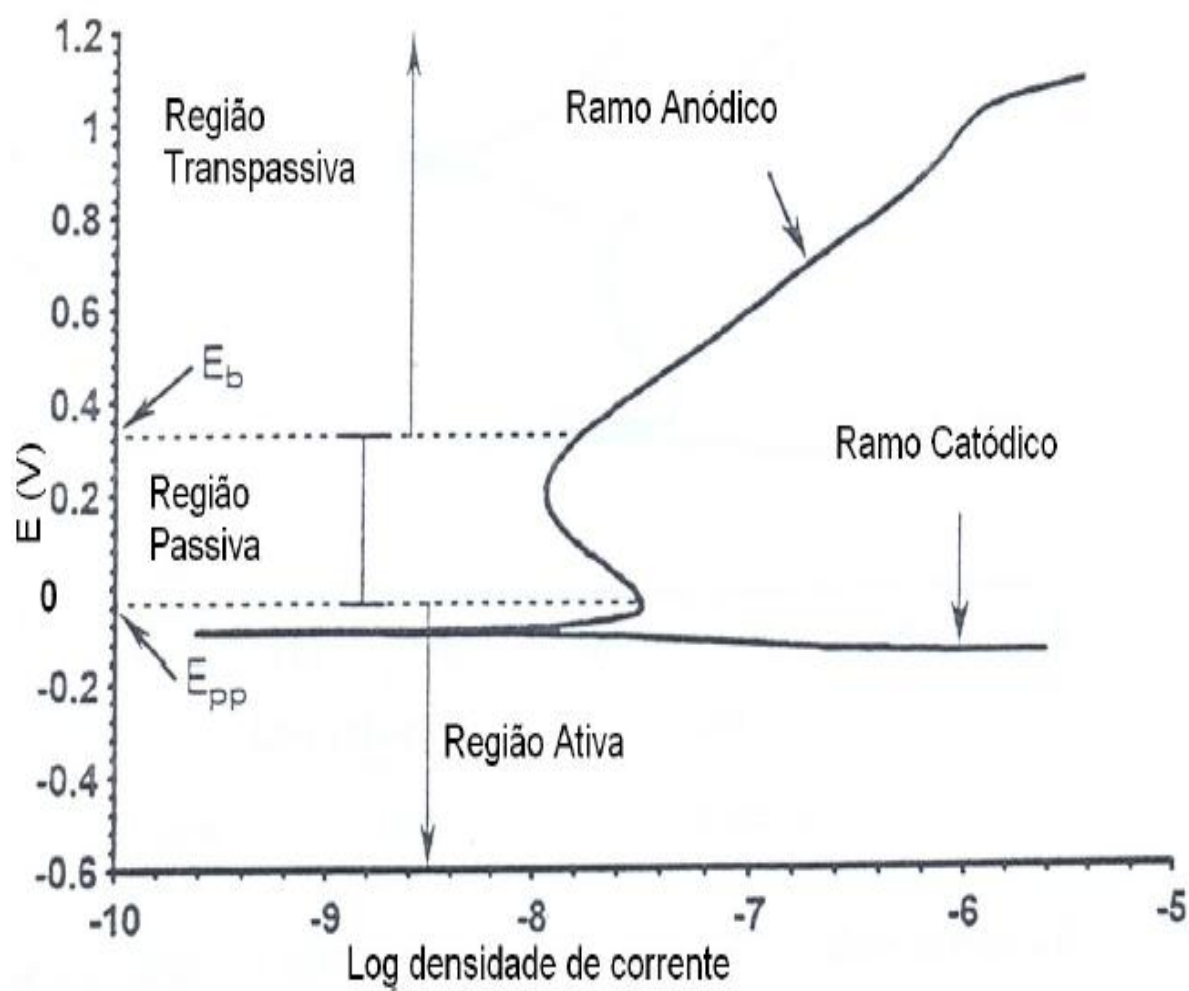
decorrente de quedas ôhmicas que são geradas como resposta a qualquer resistência apresentada pelo eletrólito. (LOPES, 2012)

A técnica de polarização linear consiste de uma variação linear de potencial, obtendo como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho (ET) e o contra-eletrodo (CE), em função do potencial. A aplicação de um potencial positivo induz o processo de corrosão no material estudado e permite avaliar a sua resistência através do acompanhamento das reações que ocorrem na interface metal/solução como oxidação, passivação, transpassivação e potencial de pite (CISQUINI, 2014).

A curva resultante do ensaio de polarização linear é dada pela tensão aplicada em função da corrente. Na curva de polarização podemos coletar varias informações como o potencial de passivação primário (E_{pp}) que nada mais é que o potencial após o qual ocorre ou decréscimo de corrente ou então a corrente se torna constante até um determinado potencial; outra informação importante é o potencial de ruptura (E_b) trata-se do potencial onde ocorre o aumento da corrente devido ao aumento de potencial; a região passiva é a região entre o potencial de passivação primário e o potencial de ruptura; a região ativa é a região da curva onde os potenciais são menores que o potencial de passivação primário; já a porção da curva onde os potenciais são maiores de que o potencial de ruptura é denominado como sendo a região transpassiva. (MORONA, 2007)

A imagem 6 contém um exemplo de curva resultante do ensaio de polarização potenciodinâmica.

Imagem 6 – Curva de polarização potenciodinâmica.

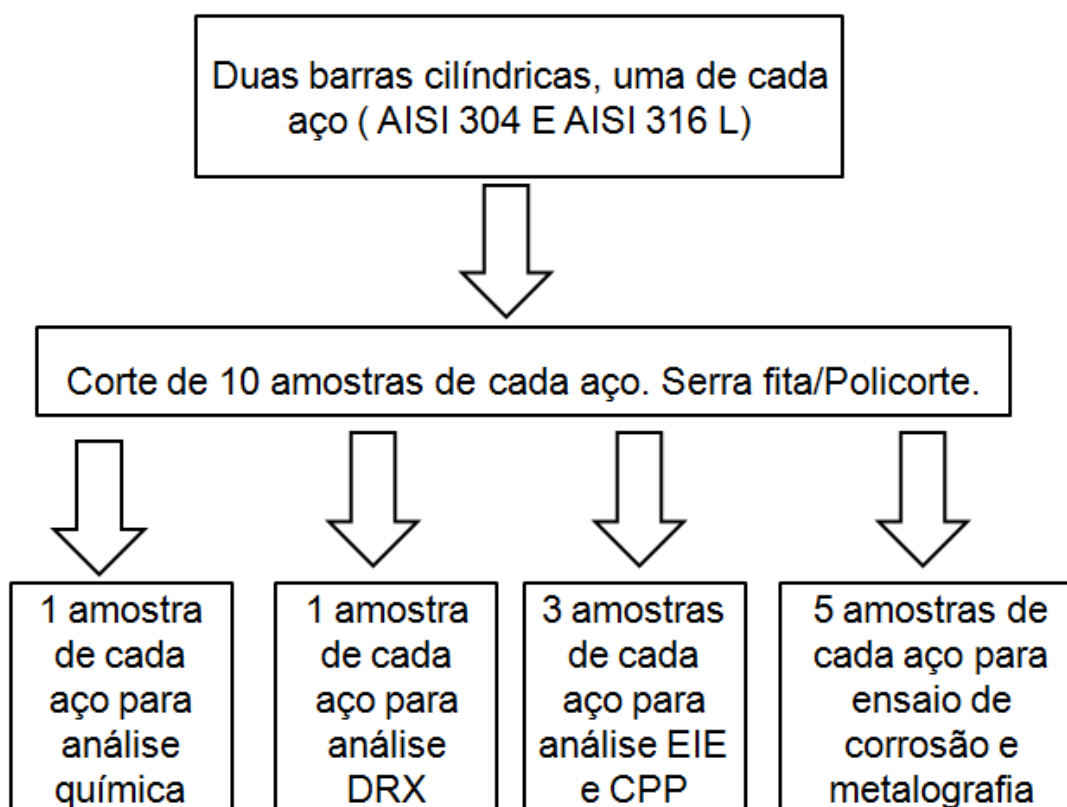


Fonte: (Morona, 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado para as análises foram os aços AISI 304 e AISI 316L que estavam dispostos em barras cilíndricas, recebidos por meio de doação. Foram cortadas dez amostras de cada aço, os cortes foram realizados numa máquina serra fita da Starret modelo S1101. Após os cortes as amostras foram medidas e pesadas em uma balança de precisão modelo TX 3202L da Shimadzu. Na imagem 7 consta um fluxograma que facilita a compreensão da cronologia das atividades.

Imagem 7 - Sequência de atividade e utilização de amostras.



Fonte: (AUTORIA PROPRIA, 2016).

Para confirmação da composição do material foi realizada análise química pela técnica de emissão ótica nos dois aços, com o intuito de identificar os elementos de liga presentes em ambos, essa análise foi realizada com o auxílio de um Espectrômetro de Emissão Ótica PDA7000 da Shimadzu do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

A difração de raios X foi aplicada para que posteriormente por meio de cálculos, fosse possível a determinação/confirmação da estrutura cristalina dos materiais usados na pesquisa. As medidas de difração de raios-X foram realizadas em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A interpretação dos difratogramas foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF°00-050-1293.° PDF-2 Database Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD).

As três amostras de cada aço destinadas para os ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização linear passaram por um corte parcial feito numa máquina policorte modelo Arocor 60 da Arotec, com o intuito de abrir espaço para acoplar um fio de cobre às amostras de aço inoxidável, o qual servirá como ponto de contato durante os ensaios. Após o corte parcial as amostras foram embutidas juntamente com o fio de cobre, o qual possuía cerca de 10 cm de extensão, no entanto apenas um comprimento equivalente ao diâmetro dos corpos de prova permaneceu entre o aço e a resina de poliéster para embutimento à frio. Após isso, as amostras foram lixadas na máquina Lixadeira/Politriz modelo Aropol 2V da Arotec, com lixas de granulometria 180, 220, 320, 400, 500, 600, 800, 1000 e 1200. Os ensaios foram feitos em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PG STATE 204, e o software NOVA versão 1.11 para aquisição e tratamento de dados. Os ensaios foram feitos em um meio de água do mar artificial, utilizando uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: Ag/AgCl, como eletrodo de referência, platina como contra eletrodo e o eletrodo de trabalho a temperatura ambiente. As análises por polarização linear potenciodinâmica foram feitas no intervalo de 300mV abaixo e 300mV acima do potencial de circuito aberto (OCP) e para obtenção da taxa de corrosão foi utilizado o método de TAFEL.

O meio utilizado foi água do mar artificial, o percentual de cada componente é regido pela norma ASTM 1141 D, trata-se de uma solução de cloretos presentes na água do mar diluídos em água destilada. Na tabela 1 estão expostas as quantidades de cada cloreto em gramas por litro de água destilada.

Tabela 1 - Percentual de cloretos da água do mar artificial, segundo a norma ASTM 1141 D.

COMPONENTE	QUANTIDADE (g/l)
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,2
CaCl ₂	1,16
KCl	0,695

Fonte: (AUTORIA PROPRIA, 2016).

Para a medição do pH das soluções foi utilizado um PHmetro de bancada para soluções aquosas da marca TEPRON do modelo TPH2000.

Para a medição da condutividade das soluções foi utilizado um condutímetro de bancadas para soluções aquosas da marca GEHAKA do modelo CG 1800.

As cinco amostras de cada aço destinadas para o ensaio de corrosão foram lixadas na máquina Lixadeira/Politriz modelo Aropol 2V da Arotec, com lixas de granulometria 180, 220, 320, 400, 500, 600, 800, 1000 e 1200 e colocadas em meio corrosivo com a face lixada voltada para cima. O meio permaneceu estático, exceto durante as completações de fluido, para manutenção de nível volumétrico, que ocorreram com periodicidade de 15 dias. A temperatura do ambiente manteve-se entre 20°C e 25°C. As amostras permaneceram expostas ao meio corrosivo durante 465 dias. Durante o tempo de exposição houve a necessidade de troca total do fluido, devido à saturação, com cloreto e material de corrosão, do meio.

Após a exposição à água do mar artificial, as amostras foram enxugadas e pesadas novamente na balança de precisão modelo TX 3202L da Shimadzu.

Após pesagem as amostras foram polidas com alumina de granulometria 1µm seguido de ataque químico com glicerégia acética (solução 89 da norma ASTM E407-07, composição conforme mostrado na tabela 2), a forma de aplicação do reagente de ataque químico foi esfregar com uma lã de algodão durante 10 a 30

segundos, a glicerégia acética precisa ser descartada quando atingir uma coloração amarelo escuro.

Tabela 2 – Componentes e quantidades para produção de glicerégia acética, segundo a norma ASTM E407-07.

COMPONENTE	QUANTIDADE
HNO ₃	10 mL
ÁCIDO ACÉTICO	10 mL
HCl	15 mL
GLICERINA	2 a 5 gotas

Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

Após ataque foram capturadas imagens por meio de óptico Olympus Gx51 acoplado com câmera digital Olympus SC30 com o software AnalySISgetIT analisador de imagens com aumentos de 50, 100, 200 e 1000 vezes.

4 RESULTADOS E DISCURSÕES

4.1 Resultados Físicos

A imagem 8 mostra a esquerda, em menor diâmetro, as amostras do aço AISI 304 e a direita, em maior diâmetro, as amostras do aço AISI 316 L. Todas em formato cilíndrico, “moedas”, cujas dimensões e massas das amostras, antes à exposição ao eletrólito, estão listadas nas tabelas 3 e 4.

Imagem 8 - Disposição e formato das amostras que foram submetidas ao teste de corrosão.



Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2016).

Tabela 3 – Dimensões e massa das amostras do aço AISI 304.

AMOSTRA	MASSA (g)	ALTURA (mm)	DIÂMETRO (mm)
1	48,4061	12,05	25,4
2	47,9069	12,1	25,45
3	51,9157	12,95	25,45
4	48,6099	12,3	25,5
5	45,6212	11,55	25,45

Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2016).

Tabela 4 – Dimensões e massa das amostras do aço AISI 316L.

AMOSTRA	MASSA (g)	ALTURA (mm)	DIÂMETRO (mm)
1	73,9236	12,15	31,25
2	76,1483	12,4	31,35
3	69,5747	11,7	31,3
4	75,8823	12,65	31,35
5	80,5607	13,25	31,3

Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2016).

Após 465 dias de exposição às amostras apresentaram os resultados a seguir: taxa de perda de massa e taxa de penetração da corrosão.

4.1.1 Taxa de Perda de Massa

As tabelas 5 e 6 a seguir listam as massas iniciais e finais das amostras de aço AISI 304 e AISI 316L respectivamente, além da perda de massa em quilogramas e em porcentagem.

Tabela 5 – Massa inicial e final das amostras em quilogramas para o aço AISI 304, informações de perda de massa em quilogramas e porcentagem para o aço AISI 304.

AMOSTRA	MASSA INICIAL (Kg)	MASSA FINAL (Kg)	PERDA DE MASSA (Kg)	PERDA DE MASSA (%)
1	0,0739236	0,0738404	$8,32 \times 10^{-5}$	0,1125
2	0,0761483	0,0760641	$8,42 \times 10^{-5}$	0,1105
3	0,0695747	0,0694902	$8,45 \times 10^{-5}$	0,1214
4	0,0758823	0,0757901	$9,22 \times 10^{-5}$	0,1215
5	0,0805607	0,0804682	$9,25 \times 10^{-5}$	0,1148

Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

Tabela 6 – Massa inicial e final das amostras em quilogramas para o aço AISI 316L, informações de perda de massa em quilogramas e porcentagem para o aço AISI 316L.

AMOSTRA	MASSA INICIAL (Kg)	MASSA FINAL (Kg)	PERDA DE MASSA (Kg)	PERDA DE MASSA (%)
1	0,0484061	0,0483036	$10,25 \times 10^{-5}$	0,2117
2	0,0479069	0,0478006	$10,63 \times 10^{-5}$	0,2218
3	0,0519157	0,0518023	$11,34 \times 10^{-5}$	0,2184
4	0,0486099	0,0485052	$10,47 \times 10^{-5}$	0,2153
5	0,0456212	0,0455091	$11,21 \times 10^{-5}$	0,2457

Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

A tabela 7 lista a taxa de corrosão, ou seja, a variação da massa perdida em quilogramas em relação ao tempo de exposição em anos.

Por tratar-se de aços inoxidáveis, como esperado, a taxa de perda de massa não tem grandes proporções. Porém ilustra claramente que o AISI 304 teve uma perda de massa maior que o AISI 316L.

Tabela 7 – Taxa de corrosão para os aços AISI 304 e AISI 316L em quilogramas por ano de exposição.

AMOSTRA	TAXA DE CORROSÃO DO AÇO AISI 304 (Kg/ano)	TAXA DE CORROSÃO DO AÇO AISI 316 L (Kg/ano)
1	$6,31 \times 10^{-5}$	$5,12 \times 10^{-5}$
2	$6,55 \times 10^{-5}$	$5,18 \times 10^{-5}$
3	$6,98 \times 10^{-5}$	$5,21 \times 10^{-5}$
4	$6,45 \times 10^{-5}$	$5,68 \times 10^{-5}$
5	$6,91 \times 10^{-5}$	$5,69 \times 10^{-5}$

Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

4.1.2 Taxa de penetração da corrosão (TPC)

Para o cálculo deste parâmetro, de acordo com a equação 2, para “TPC” em milímetros por ano temos a constante de conversão “K=87,6”. A perda peso “W” listadas nas tabelas 5 e 6 em quilogramas. A massa específica “ ρ ” foi calculada com base nas dimensões e massa das amostras listadas nas tabelas 3 e 4, ficando com valores em média de $\rho=7,82 \text{ g/cm}^3$ para o aço AISI 304 e de $\rho=7,86 \text{ g/cm}^3$ para o aço AISI 316L, estes valores de massa específica possuem um erro calculado em torno de três pontos percentuais para mais ou para menos. A área em centímetro quadrado foi calculada também com base nas informações de dimensões listadas das tabelas 3 e 4. O tempo “t” de exposição foi de 465 dias, ou seja, 11160 horas de exposição ao meio salino. Os dados de TPC para os dois aços estão expostos na tabela 8.

Tabela 8 - Taxa de penetração da corrosão para os aços AISI 304 e AISI 316 L em milímetros por ano de exposição.

AMOSTRA	TAXA DE PENETRAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO AISI 304 (mm/ano)	TAXA DE PENETRAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO AISI 316L (mm/ano)
1	$52,10 \times 10^{-4}$	$30,48 \times 10^{-4}$
2	$53,76 \times 10^{-4}$	$30,42 \times 10^{-4}$
3	$55,46 \times 10^{-4}$	$31,38 \times 10^{-4}$
4	$52,38 \times 10^{-4}$	$33,01 \times 10^{-4}$
5	$57,98 \times 10^{-4}$	$32,51 \times 10^{-4}$

Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

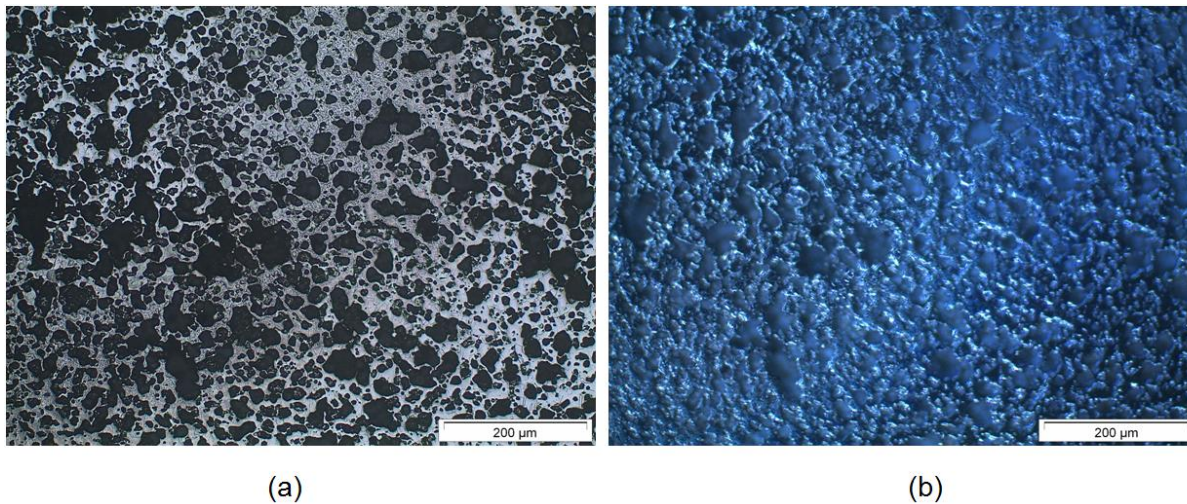
Aqui podemos observar a diferença entre a taxa de penetração do AISI 304 em comparação ao aço AISI 316L onde a diferença torna-se mais visível que no parâmetro anterior. Com uma diferença de até $27,56 \times 10^{-4}$ mm/ano de um aço por outro.

4.2 Resultados de Imagem

As amostras dos aços AISI 304 e AISI 316L que ficaram mergulhadas na água do mar sintética por 465 dias tiveram algumas imagens capturadas no microscópio que estão listadas a seguir.

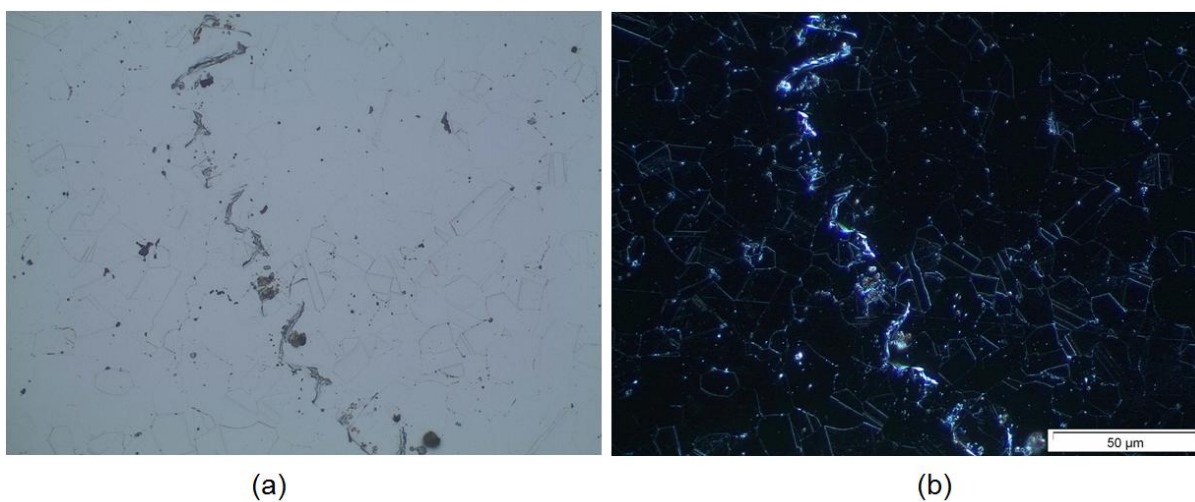
Inicialmente temos as imagens do aço AISI 304 nas imagens de 9 a 12, onde podemos constatar corrosão por pite em diferentes graus nas imagens 9 e 12, corrosão intergranular na imagem 10, corrosão transgranular na imagem 11, além de uma cratera de pequena proporção também na imagem 12. Ou seja, apesar de tratar-se de um aço inoxidável, após determinado tempo de exposição, mostra perdas relativamente significativas.

Imagem 9 - Amostras de aço AISI 304 após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão por pite em grau elevado. (b) Corrosão por pite em grau elevado, com campo escuro.



Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017)

Imagem 10 - Amostras de aço AISI 304 após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão intergranular, cercada de corrosão por pite. (b) Corrosão intergranular, cercada de corrosão por pite, com campo escuro.



Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

Imagem 11 - Amostras de aço AISI 304 após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão transgranular, iniciando uma trinca. (b) Corrosão transgranular, iniciando uma trinca, com campo escuro.



Imagem 12 - Amostras de aço AISI 304 após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão por pite de pequena proporção. (b) Pequena cratera, localizada na extremidade da amostra.

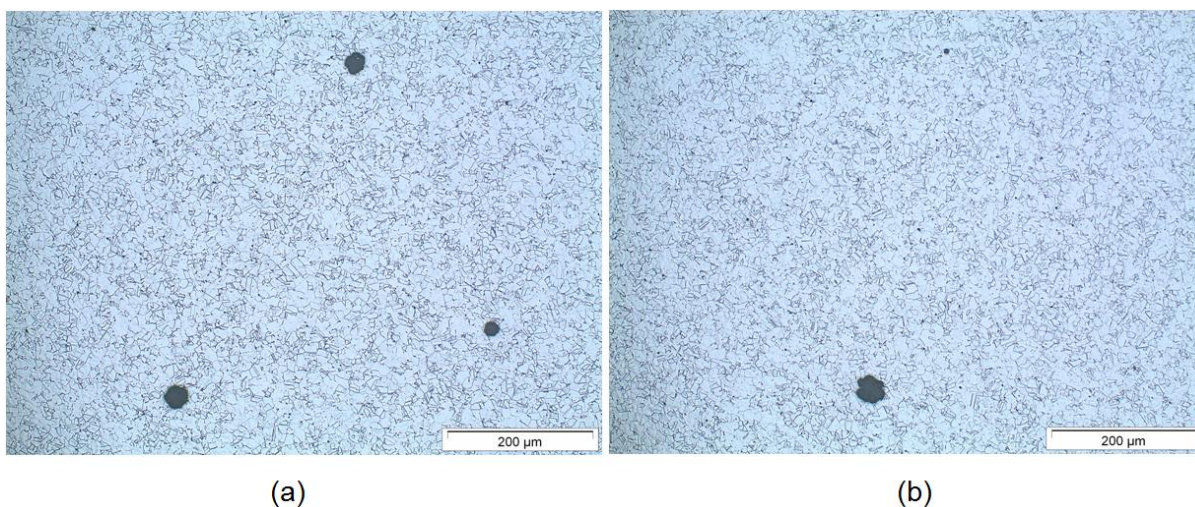


Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

As imagens do aço AISI 316L serão listadas nas imagens de 13 a 15. Como esse aço é livre de carbono, a camada passivadora é mais efetiva, logo o grau de

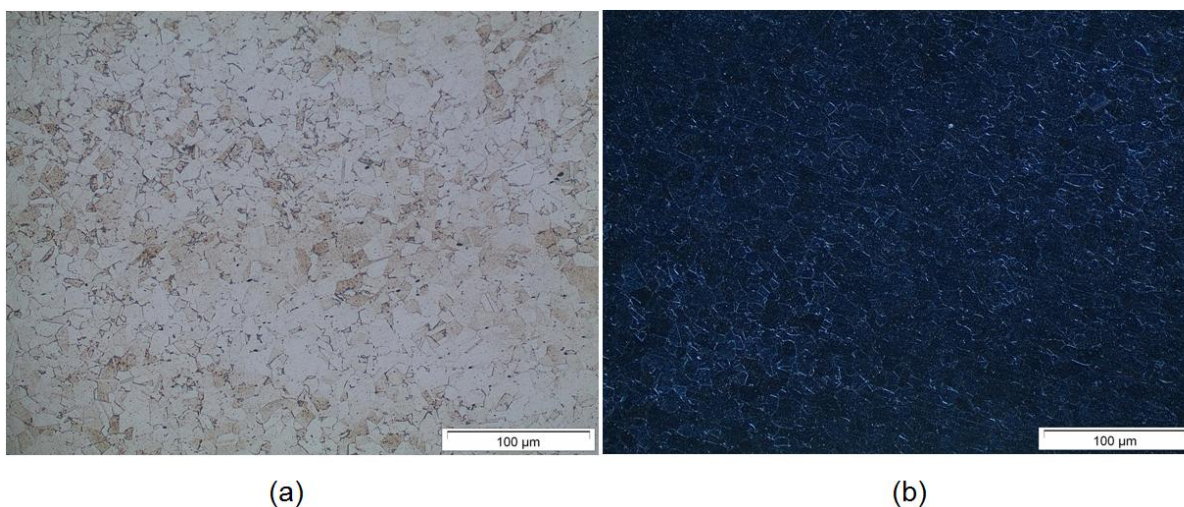
corrosão esperado é inferior ao apresentado pelo AISI 304, o que será demonstrado a seguir. Após pouco mais de um ano de exposição, as amostra apresentaram apenas uma pequena incidência de corrosão por pite.

Imagem 13 - Amostras de aço AISI 316L após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão por pite. (b) Corrosão por pite.



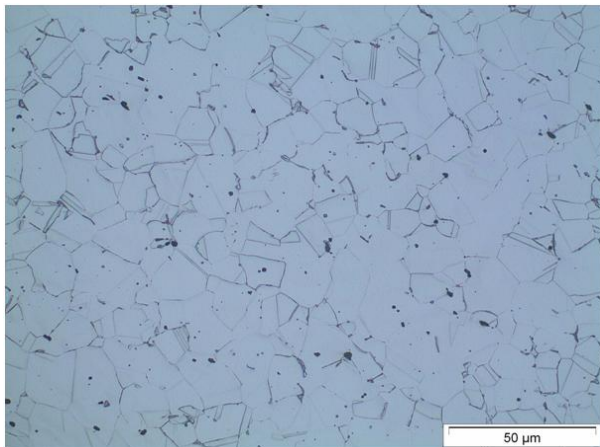
Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

Imagem 14 - Amostras de aço AISI 316L após 465 dias de exposição à água do mar sintética. (a) Corrosão por pite. (b) Corrosão por pite, com campo escuro.



Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

Imagem 15 - Amostras de aço AISI 316L após 465 dias de exposição à água do mar sintética. Corrosão por pite.

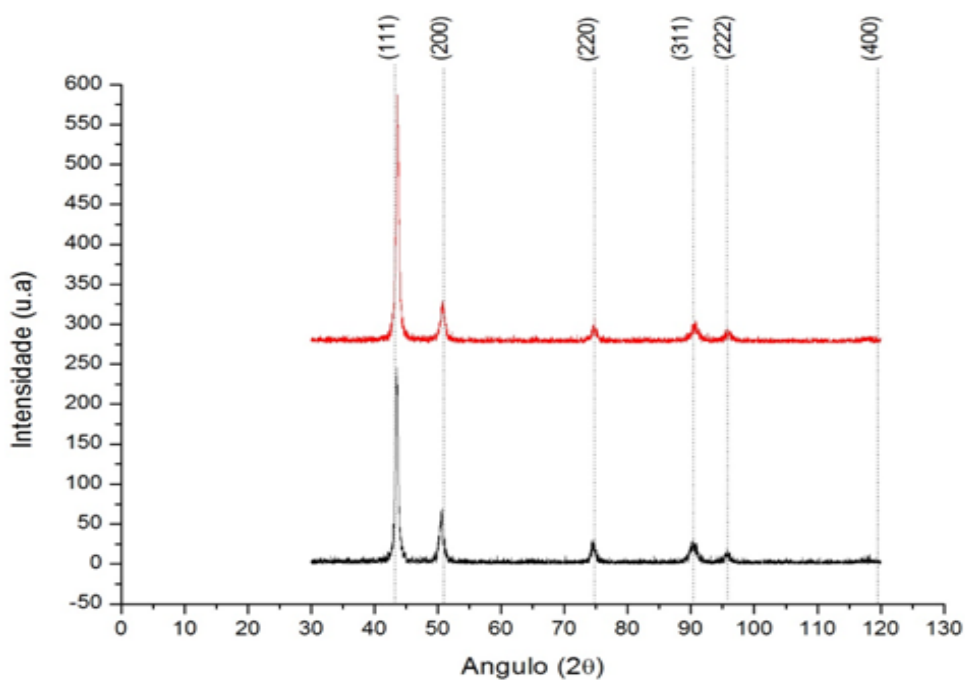


Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

4.3 Difração de Raios X

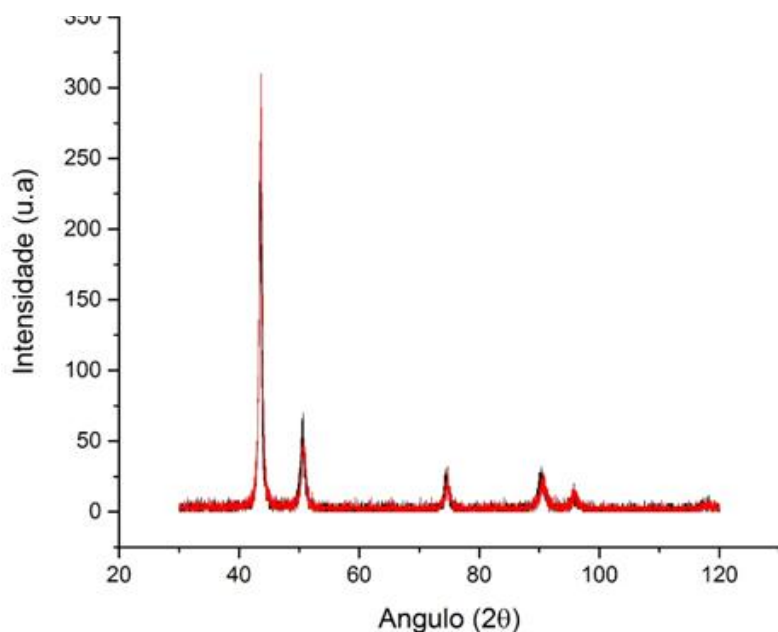
Os difratogramas obtidos estão expostos nas imagens 16 e 17. Sendo a curva de cor preta referente ao aço AISI 304 e a curva de cor vermelha referente ao aço AISI 316L.

Imagem 16 - Difratogramas dos aços AISI 304 e 316 L mostrando o conjunto de planos para cada pico.



Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

Imagem 17 - Difrátogramas dos aços AISI 304 e 316L sobrepostos.



Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

Dada à extrema semelhança entre as curva acima apresentadas pode-se dizer que ambos os materiais tratem-se do mesmo tipo de aço. O esperado é que sejam ambos os aços inoxidáveis austeníticos.

Os cálculos expostos no “apêndice A” ajudam a comprovar que os difratogramas acima são de materiais que possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada já que o quociente $\text{sen}^2\theta_1 / \text{sen}^2\theta_2$ é igual a aproximadamente 0,75 o que de acordo com Mora (2010) refere-se a uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). Caso o resultado do quociente tivesse resultado próximo a 0,5 poderíamos afirmar que se trataria de uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). De acordo com Silva e Mei (2013) o aço inox austenítico é o único inox com estrutura cristalina CFC. Logo, fica comprovado que tratam-se de aços inoxidáveis austeníticos.

4.4 Composição Química

A composição dos elementos de liga aços utilizados estão dispostos nas tabelas 9 e 10. As análises de emissão ótica confirmam as informações do fabricante, que se trata de aços inoxidáveis, sendo um deles livre de carbono.

Tabela 9 - Composição do aço AISI 304.

AISI 304									
ELEMENTO	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb	V
%	0,05	0,41	1,677	8,9212	18,59	0,55	0,27	0,1	0,06

Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

Tabela 10 - Composição do aço AISI 316L.

AISI 316L									
ELEMENTO	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb	V
%	0	0,57	1,109	10,49	17,4	2,15	0,43	0,1	0,53

Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

4.5 Medida de Ph e Condutividade da Solução

Na tabela 11 a solução 1 trata-se da solução da primeira troca de fluido, a solução 2 trata-se da solução da segunda troca de fluido e a solução 3 trata-se da solução antes de entrar em contato com as amostras de aço inoxidável.

Tabela 11 - Indicação do Ph e condutividade de três amostras diferentes de fluido.

	Ph	Condutividade (mS)
Solução 1	5,97	2103
Solução 2	5,32	1551
Solução 3	8,9	174,6

Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

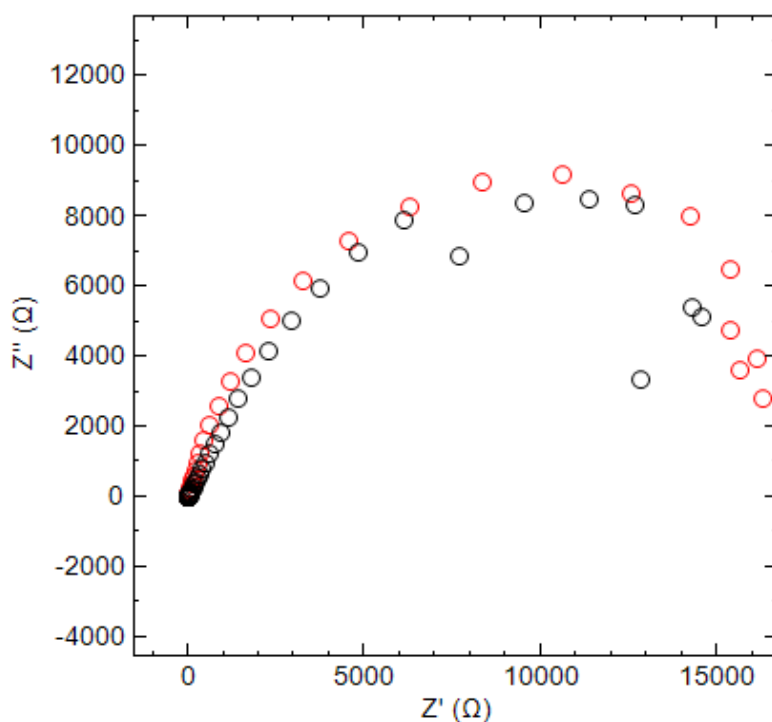
A solução 3 tem ph próximo ao neutro e condutividade baixa, ou seja, antes do contato com as amostras de aço. Após o contato com as amostras, foi gerado produto de corrosão que variou significativamente o ph, tornando-o ácido e aumentou a condutividade da solução. A solução 1 tem um ph próximo do neutro pois foi a primeira troca de fluido e não ouve tempo para tornar-se mais baixo, já a condutividade da solução 1 é maior de todas, pois na primeira solução foi a que gerou mais produto de corrosão, já que inicialmente as amostras precisaram corroer para atingir o estado de passivação.

4.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Nas imagens 18 e 19 o aço representado pela cor vermelha é o aço AISI 316L e o aço representado pela cor preta é o aço AISI 304.

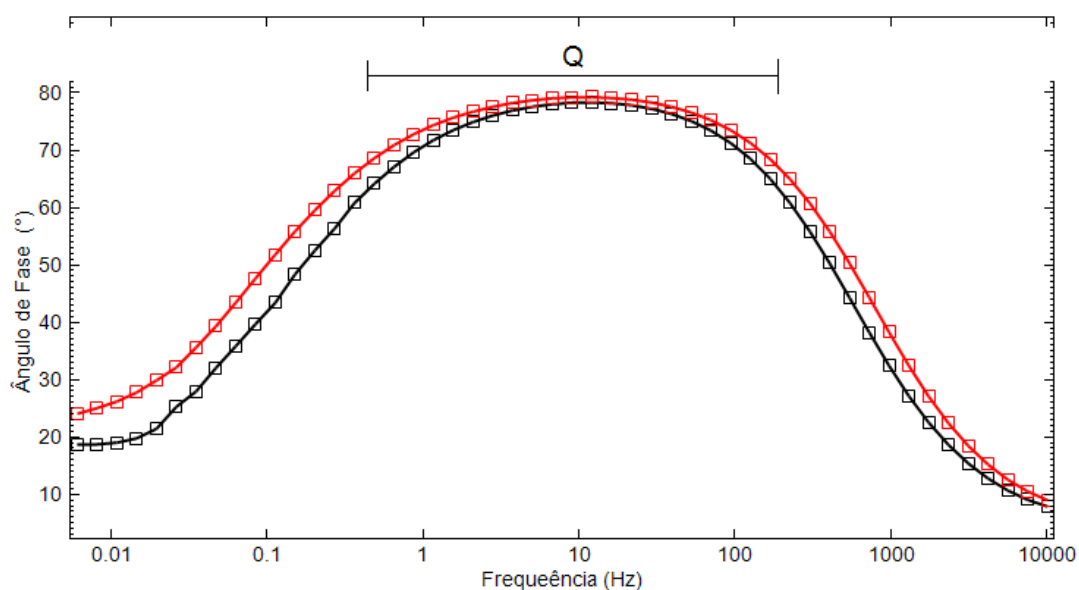
Na imagem 18 podemos constatar que o AISI 316L apresenta uma resistência maior à corrosão, apresentando maiores impedâncias que o AISI 304.

Imagem 18 - Curva de espectroscopia de impedância eletroquímica dos aços AISI 304 e 316L mostrando a sobreposição das curvas para efeito de comparação.



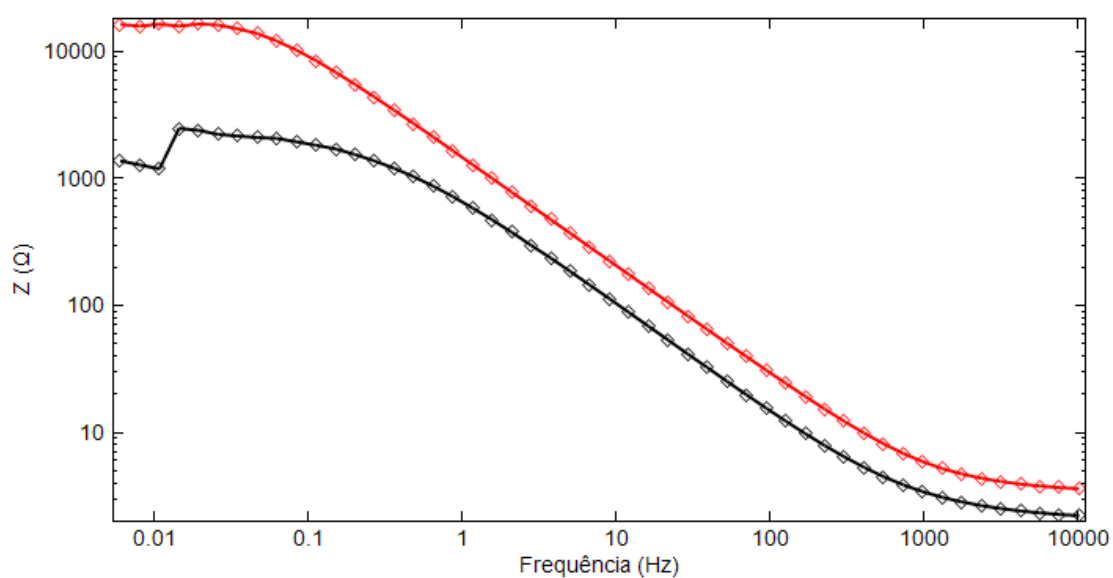
Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

Imagem 19 - Diagrama de Bode: ângulo de fase função da frequência (Log f).



Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

Imagem 20 - Diagrama de Bode: Log z em função da frequência (Log f).



Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

No diagrama de bode ângulo de fase, quanto maior o ângulo de fase e quanto mais estável o elemento de fase Q , maior é a homogeneidade superficial e a resistência à corrosão. (CISQUINI, 2014)

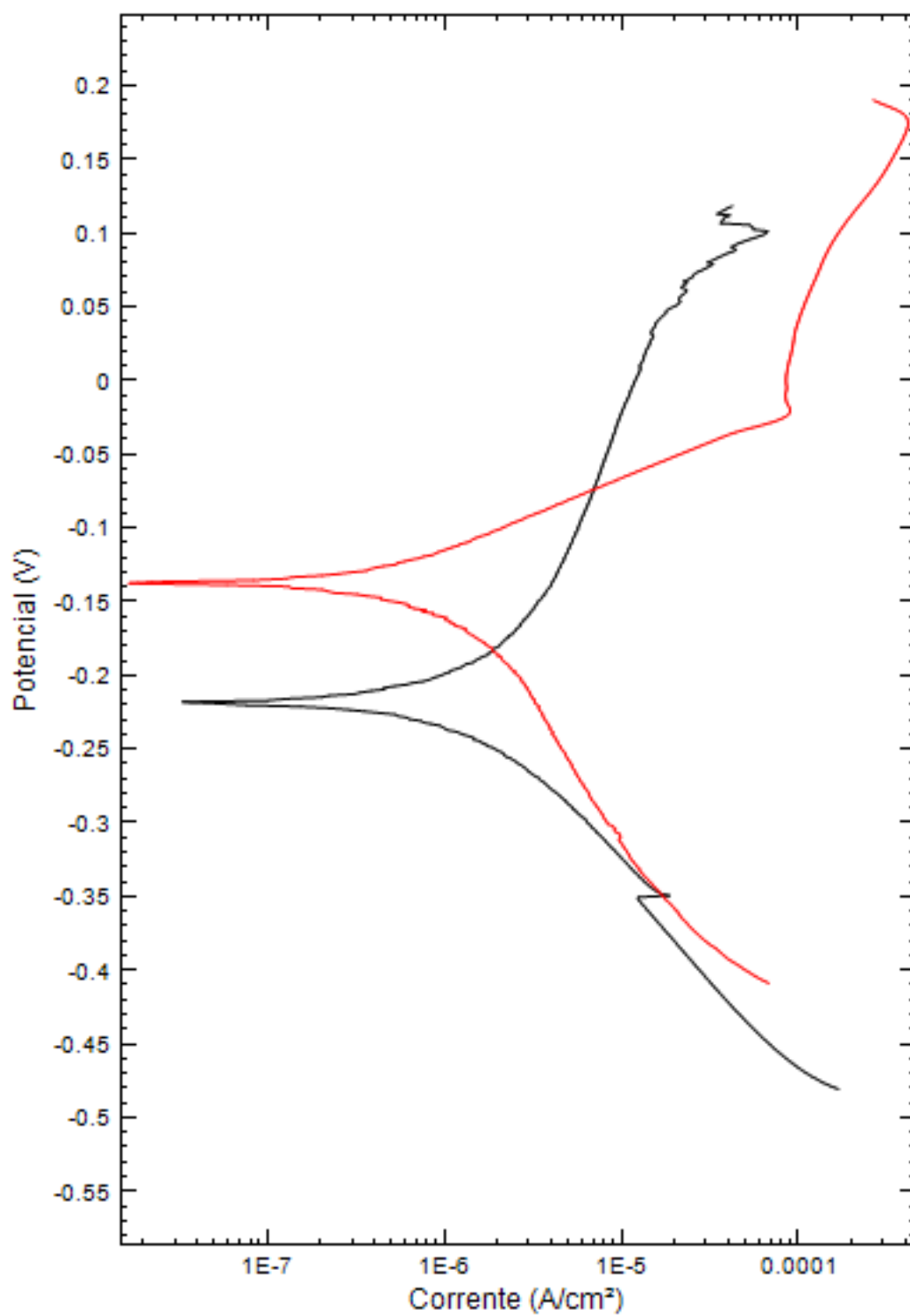
Na imagem 19 temos que o AISI 316L tem um comportamento ligeiramente superior ao AISI 304. Porém, já que as curvas resultantes estão muito próximas, podemos afirmar que ambos têm desempenho semelhante, boa resistência à corrosão.

Na imagem 20 é nítido que a amostra de aço AISI 316L apresenta valores maiores de impedância total logo é mais resistente à corrosão.

4.7 Curva de Polarização Potenciodinâmica

Na imagem 21, que se trata de um gráfico de potencial versus corrente, o aço representado pela cor preta é o aço AISI 316L e o aço representado pela cor vermelha o aço AISI 304.

Imagem 21 - Curva de polarização dos aços AISI 304 e 316L sobrepostas.



Fonte: (AUTORIA PRÓPRIA, 2017).

O software NOVA 1.11, utilizado para aquisição de dados dos ensaios de EIE e CPP, nos fornece as informações da tabela 12, onde o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão que são coletados no gráfico a partir do método de extrapolação das tangentes de Tafel.

Tabela 12 – Informações de resistência à corrosão em $K\Omega$, taxa de corrosão (E_{corr}) em mm/ano, potencial de corrosão em mV e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) em nA/cm^2 .

AISI 304			
RESISTENCIA ($K\Omega$)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA/cm^2)
17,948	0,038603	-227,08	3322,1
18,203	0,034356	-222,71	2956,6
18,219	0,033951	-220,33	2921,7
AISI 316 L			
RESISTENCIA ($K\Omega$)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA/cm^2)
24,166	0,0096459	-124,76	830,12
28,637	0,0064216	-128,33	552,64
28,716	0,0056947	-134,66	490,08

Fonte: (AUTORIA PROPRIA, 2017).

Quanto maior o valor do potencial de corrosão, mais resistente à corrosão é o material. Na curva de polarização, a parte do ramo catódico que apresenta uma pequena variação de corrente para uma grande variação de potencial caracteriza uma região de passivação, que pode ou não ocorrer dependendo do material ensaiado. (MELO, 2009). Podemos observar tanto no gráfico 5 como na tabela 12, que os potenciais mais elevados pertencem ao AISI 316L, logo este é mais resistente à corrosão que o AISI 304. Ainda no gráfico 5 na curva do AISI 304 apresenta a tendência a formação de uma zona de passivação, no entanto na curva do AISI 316L essa região é mais nítida, isso se deve à melhor aderência da camada passivadora formada pelo AISI 316L.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio da análise da composição química e dos ensaios de difração de raios x foi possível comprovar que os materiais que estavam sendo utilizados eram, de fato, os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316L.

De uma forma geral, foi perceptível que os materiais usados na pesquisa, não são sensíveis ao meio eletrólito utilizado. Apesar de o meio salino ser propício, o observado foram baixas taxas de perda de massa e penetração de corrosão associados a elevados valores de resistência à corrosão.

As imagens coletadas na metalografia ilustram uma tendência desses aços à corrosão por pite. Quando ocorre a penetração da camada passivadora há corrosão intergranular e transgranular que progrediram na forma de pequenas trincas. O estudo metalográfico mostra ainda que o AISI 304 é mais susceptível à corrosão que o AISI 316L, esta afirmação baseia-se numa maior incidência de pites nas amostras de AISI 304.

Os resultados dos ensaios físicos de corrosão mostraram nitidamente um melhor desempenho do aço AISI 316L, apresentando uma menor perda de massa e uma menor penetração de corrosão que o AISI 304.

Os ensaios eletroquímicos foram coerentes entre si, apesar de o ensaio de impedância não mostrar o processo de passivação como as curvas de polarização, tanto a EIE como a CPP apontaram o AISI 316L como mais resistente à corrosão.

Os ensaios físicos de corrosão não apresentaram a taxa de penetração de corrosão da mesma ordem que as taxas calculadas pelo ensaio de polarização. No entanto isso é completamente compreensível, pois cada ensaio é influenciado por diversas variáveis (temperatura, potencial aplicado, qualidade superficial de cada amostra, etc.), além de ambas as taxas serem estimativas baseadas na consideração de um controle rigoroso de ambiente, que infelizmente não é possível com os equipamentos disponíveis à esta pesquisa. Pode-se afirmar que as taxas de penetração de corrosão aqui apresentadas estão coerentes entre si, pois mostram o mesmo indicativo: o AISI 316L como mais resistente à corrosão que o AISI 304.

BIBLIOGRAFIA

AMIRUDIN, A; THIERRY, D. **Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer –Coated Metals**. Progress in Organics Coatings. 1995. 28 p.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and applications**. 2 ed. John Wiley & Sons. 2001. 833 p.

BROWN, L. S.; HOLME, T. A. **Química Geral Aplicada à Engenharia**. 1 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

CALLISTER, Jr Willian T. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. LTC. 2008.705p.

CAMPOS, Claudio Valadares Farias. **Suscetibilidade à Corrosão Sob Tensão Dos Aços AISI 321 e 347 em Meio De H_2SO_4 + $CuSO_4$** . 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

CISQUINI,Paula. **Influência dos Parâmetros de Nitrocementação a Plasma na Resistência à Corrosão e ao Desgaste do Aço AISI 304**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Vitória, 2014.

DOMINGUES, Hellen Cristiane Nunes. **Estudo do Comportamento Eletroquímico do Aço Carbono, Meio de Bicarbonato de Sódio e Gás Carbônico, Utilizando a Técnica do Ruído Eletroquímico**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5. ed. LTC. 2010. 360 p.

LOPES. Isabela Maria Ferreira. **Avaliação do Desempenho Frente à Corrosão de um Aço Galvanizado em Extratos Aquosos de Solo**. 2012. Dissertação (Mestrado de Engenharia de Meteriais). Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2012.

McCAFFERTTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. London: Springer, 2010. 583p.

MELO, Régis Lopes. **Eletrodeposição, Caracterização e Estudos de Corrosão de Camadas de Ni-Mo-P**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

MORA, Nora Diaz. **Apostila de Materiais Elétricos**. 1 ed. LAMAT- Universidade do Oeste do Paraná. 2010. 559 p.

MORONA, Marcelo Tadeu. **Ensaio Eletroquímicos e Influência da Nitretação à Plasma na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável ISO 5832-1**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

RAMANATHAN, Lalgudi V.. **Corrosão e seu Controle**. São Paulo: Hemus, 2012. 339 p.

SANCHES, Leonardo Paiva. **Estudo Comparativo Quanto a Resistência à Corrosão entre Aços Inoxidáveis Utilizados em Trocadores de Calor**. 2009.

Monografia (Curso de Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, André Luiz V. da Costa; Mei, Paulo Roberto. **Aços e Ligas Especiais**.3.ed. Blucher, 2013. 646 p.

SOUZA, M. H. L.; ELIAS, D. O. **Fundamentos da circulação Extracorpórea**. 2. ed. Centro editorial alfa rio, 2006. 809 p.

TEBECHERANI, C. T. P. **Noções sobre tubos de aço carbono com costura**. Siderurgia Brasil. Edição 37. 2007. Disponível em: <<http://www.siderurgiabrasil.com.br/novosb/component/content/article/120-materias37/426-tubos-em-aco-com-costura>>. Acesso em: 15 mar. 2016.

VAN VLACK, L. H.. **Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. 4. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1984. 567 p.

VIDOTTI, Marcio. **Eletroquímica**: Notas de aula. Disponível em? <www.quimica.ufpr.br/mvidotti>. Acesso em: 20 de abril de 2017.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1 ed. São Paulo. EDUSP. 2003. 162 p.

APÊNDICE A – Cálculos para identificação do tipo de estrutura cristalina cúbica dos aços utilizados.

Para a determinação da estrutura cristalina dos materiais aplica-se a lei de Bragg, conforme citado no referencial teórico, temos:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

$$\lambda = 0,1541nm;$$

$$2 \cdot \theta = 44^\circ;$$

$$\theta = 22^\circ$$

$$d_{hkl} = \frac{0,1541}{2 \cdot \sin 22^\circ} = 0,2057nm$$

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2};$$

$$\text{primeiro pico}\{hkl\} = \{111\}$$

$$a = 0,2057 \cdot \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} = 0,3563nm$$

Tabela 13 - Pontos no eixo 2θ correspondente aos picos da curva, e seus correspondentes θ, seno de θ, e seno ao quadrado de θ.

2.θ	θ	Seno θ	Seno² θ
44°	22°	0,3746	0,1403
52°	26°	0,4383	0,1922
74°	37°	0,6018	0,3621
92°	46°	0,7193	0,5174
96°	48°	0,7431	0,5522
118°	59°	0,8571	07347

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}$$

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{1^2 + 1^2 + 1^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0,75$$

Ou,

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{0,1403}{0,1922} = 0,73 \cong 0,75$$