



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA**

FRANCISCO ALBERTO MARREIROS DA ROCHA FILHO

**ESTUDO COMPARATIVO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO ENTRE LIGAS
METÁLICAS FERROSAS E NÃO FERROSAS**

FORTALEZA

2015

FRANCISCO ALBERTO MARREIROS DA ROCHA FILHO

ESTUDO COMPARATIVO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO ENTRE LIGAS
METÁLICAS FERROSAS E NÃO FERROSAS

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. D.Sc. Marcelo José Gomes da Silva.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- R573e Rocha Filho, Francisco Alberto Marreiros da.
Estudo comparativo de resistência à corrosão entre ligas metálicas ferrosas e não ferrosas /
Francisco Alberto Marreiros da Rocha Filho. – 2015.
76 f. : il., color.
- Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2015.
Orientação: Dr. Marcelo José Gomes da Silva.
1. Corrosão. 2. Ligas metálicas. 3. Ligas não ferrosas. 4. Micrografia. I. Título.

CDD 620.11

FRANCISCO ALBERTO MARREIROS DA ROCHA FILHO

ESTUDO COMPARATIVO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO ENTRE LIGAS
METÁLICAS FERROSAS E NÃO FERROSAS

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. D.Sc. Marcelo José Gomes da Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Walney Silva Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Engº. Dr. Luis Flávio Gaspar Herculano
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Trindade Santa e a mãe Maria Santíssima
que estão sempre ao meu lado nessa
caminhada da vida.

Aos meus pais, Alberto e Fátima por toda a
dedicação e por terem me proporcionado a
oportunidade de chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

A Deus que a cada dia me dá força, fé e saúde para enfrentar os desafios.

A meus pais Alberto e Fátima que são as pessoas mais importantes na minha vida, que me educaram, me prepararam, me deram estrutura, e que são os grandes responsáveis para que eu pudesse chegar até aqui.

A minha irmã Régia Dácia que sempre me incentivou aos estudos, pelos conselhos dados, pelos momentos de descontração e por todo o companheirismo.

A minha namorada Amanda Menezes pela paciência e pelo amor que tem por mim, pelos momentos de felicidade, pelas palavras de conforto, pela força e pelo incentivo dado, me passando confiança e ajudando a superar as dificuldades.

Ao professor e orientador Dr. Marcelo José Gomes da Silva, a quem tenho grande admiração e respeito, por sua disponibilidade, por seu acompanhamento e orientação durante a execução desse trabalho, e pelos conhecimentos repassados ao longo da graduação.

Ao professor Dr. Walney Silva Araújo por disponibilizar a estrutura do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) para a realização deste trabalho, e pelos esclarecimentos e orientações que me foram repassadas durante a execução dos ensaios de corrosão.

A todos que compõe o Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC), em especial aos meus amigos Archimedes e Cláudio Brasil, por toda atenção que me foi dada, pelas dicas e ensinamentos e por me auxiliarem na execução dos ensaios e na aquisição de dados.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) em especial ao Dr. Flávio Herculano, ao Thiago César, Giovani Gonçalves, Mirela, Hana e Artur pela ajuda concedida durante a realização das análises químicas e corte das amostras dos materiais.

A minha amiga Hillane Mirelle por toda sua atenção, paciência, ajuda prestada durante a elaboração do trabalho e pelo companheirismo ao longo da graduação.

Ao meu amigo Engenheiro Metalurgista Delaney Gomes e aos meus amigos e futuros Engenheiros Metalurgistas, Carlos Filipe, Walisson, Natan, Helton, José Raphael, Pablo, que participaram comigo, ajudaram a engrandecer e tornaram mais leve essa caminhada.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais que de alguma forma contribuíram para a minha formação acadêmica.

Aos meus grandes amigos Robson Oliveira (*In Memoriam*), Victorugo Moutis, Ângelo Bezerra, José Alex, Isaac Lima, Leonardo Rocha, Bruno Caetano, Herbert Barreto e Adriana Paz que me proporcionaram momentos de descontração e alegria e que através da sua amizade sempre me motivaram e me fizeram acreditar que esse objetivo seria alcançado.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”.

Cora Coralina.

RESUMO

A corrosão é um fenômeno que está intimamente ligado a integridade dos metais e de suas ligas. Esta constitui uma importante forma de deterioração dos metais através da ação química ou eletroquímica do meio. Os efeitos danosos da corrosão prejudicam as propriedades dos metais de uma forma geral, prejudicando o funcionamento e a vida útil de máquinas e equipamentos. A corrosão ocorre de diversas formas, uma das principais é a corrosão de forma localizada, que é objeto de análise desse estudo. Outro aspecto importante trata dos custos relacionados à corrosão. Estudos mostram que os danos causados pela corrosão geram em média um custo anual equivalente a 3,5% do PIB de um país, tornando evidente a importância que tem a adequação das ligas metálicas as suas aplicações diversas e o uso das técnicas de proteção. Muito se sabe a respeito da resistência à corrosão de metais ferrosos e o mesmo não acontece quanto aos metais não ferrosos. Esse fato motivou a realização do presente estudo que visa estabelecer um comparativo entre as curvas de polarização cíclica de algumas ligas ferrosas e não ferrosas, ensaiadas em solução de NaCl 0,6 M, mostrando a agressividade que a solução exerce sob cada uma das ligas. Os materiais analisados nesse estudo foram os aços inoxidáveis AISI 304, AISI 444, super duplex ASTM A890/A890 M Grau 6A, o aço carbono AISI 1030, o alumínio comercialmente puro, o cobre eletrolítico e a liga zircaloy-4. Inicialmente foram levantados os valores dos potenciais de corrosão (E_c) de cada liga através do monitoramento do potencial de circuito aberto. Foram realizados os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em cada liga, comparando o aspecto superficial antes e depois do ensaio através de micrografias. Através das curvas obtidas puderam ser observadas as diferenças entre cada material quanto à resistência à corrosão, mais especificamente a corrosão por pites devido o ensaio de polarização cíclica, que mostra os parâmetros relacionados a esse tipo de corrosão. Comparando todas as ligas em estudo, observa-se que algumas ligas não apresentam passivação como o caso do alumínio comercialmente puro, e outras apresentam regiões bem definidas de passivação e ponto de cruzamento entre os trechos direto e reverso da curva, ficando evidente que o aço inoxidável super duplex ASTM A890/A890 M Grau 6A apresenta os melhores resultados frente aos efeitos agressivos dos íons Cl^- presentes na solução, sendo o menos suscetível à corrosão por pites.

Palavras-chave: Corrosão por pites. Polarização cíclica. Ligas ferrosas. Ligas não ferrosas. Pites. Micrografias.

ABSTRACT

Corrosion is a phenomenon that is closely linked to integrity of the metal and its alloys. This is an important form of deterioration of metals by chemical or electrochemical action of the medium. The damaging effects of corrosion impair the properties of metals in general, impairing the functioning and the life of machinery and equipment. Corrosion occurs in various forms, one of the major forms is localized corrosion, which is analyzed in this study. Another important aspect is the cost related to corrosion. Studies show that the damage caused by corrosion generate an average annual cost equivalent of 3,5% of GDP of a country, pointing to the importance of the adequacy of alloys its various applications and the use of protection techniques. Much is known about the corrosion of ferrous and this is not true as non-ferrous metals. This fact motivated the present study aimed at establishing a comparison between the cyclic polarization curves of some ferrous and nonferrous alloys tested in 0.6 M NaCl solution, simulating the effects of seawater and marine atmosphere under each one of alloys. The materials examined in this study were stainless steel AISI 304, AISI 444, super duplex ASTM A890/A890 M Grade 6A, carbon steel AISI 1030, commercially pure aluminum, electrolytic copper and alloy zircaloy-4. The values of corrosion potential (E_c) were initially raised for each alloy, through the open circuit potential monitoring. The cyclic potentiodynamic polarization tests were performed on each alloy, comparing the surface appearance before and after the test using micrographs. Through the curves obtained could be observed differences between each material for resistance to corrosion, more particularly pitting corrosion due to the cyclic polarization testing, showing parameters related to this type of corrosion. Comparing all alloys under study, it is observed that some alloys do not have passivation as the case of commercially pure aluminum, and others have well-defined regions of passivation and crossing point between the straight stretches and reverse the curve, getting clear that the super duplex stainless steel ASTM A890/A890 M Grade 6A has the best results against the harsh effects of Cl^- ions present in the solution, being less susceptible to pitting corrosion.

Keywords: Pitting corrosion. Cyclic polarization. Ferrous alloys. Nonferrous alloys. Pits. Micrographs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Corrosão generalizada em componentes de uma torre de destilação de uma refinaria de petróleo	20
Figura 2 - Diagrama esquemático da corrosão em frestas.....	22
Figura 3 - Amostra metálica com ataque localizado por pites.....	23
Figura 4 - Diagrama de representação dos contornos de grão em um aço inoxidável sensitizado	24
Figura 5 - Custos diretos da corrosão por setor industrial nos EUA em 2001	27
Figura 6 - Célula para medição do E_c	40
Figura 7 - Esquema da célula para realização do Ensaio de Polarização Eletroquímica	41
Figura 8 - Gráfico de polarização de Tafel medido experimentalmente	42
Figura 9 - Curvas de polarização anódicas clássicas encontradas nos sistemas práticos de corrosão	43
Figura 10 - Varredura de polarização típica de uma liga completamente passiva, sugerindo um pequeno risco de ocorrência de corrosão por pites ou corrosão generalizada (a seta indica a direção da varredura).....	45
Figura 11 - Varredura de polarização típica de uma liga sugerindo um risco significativo de ocorrência de corrosão localizada sob a forma de corrosão por pites ou frestas (a seta indica a direção da varredura).....	46
Figura 12 - Eletrodos de trabalho montados para a realização de ensaios eletroquímicos	48

Figura 13 - Arranjo experimental utilizado para realização dos ensaios de polarização cíclica.....	50
Figura 14 - Arranjo completo para aquisição das curvas de polarização	50
Figura 15 - Fluxograma com a sequência de experimentos realizados	51
Figura 16 - Curvas de Monitoramento do potencial de circuito aberto para todas as ligas em estudo.....	54
Figura 17 - Curvas de polarização cíclicas para o aço inoxidável AISI 304 em solução de NaCl 0,6 M.....	55
Figura 18 - Micrografias para amostras do aço inoxidável AISI 304 (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X)	56
Figura 19 - Curvas de polarização cíclicas para o aço inoxidável AISI 444 em solução de NaCl 0,6 M.....	57
Figura 20 - Micrografias para amostras do aço inoxidável AISI 444 (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X)	57
Figura 21 - Curvas de polarização cíclicas para o AISD em solução de NaCl 0,6 M.....	58
Figura 22 - Micrografias para amostras do AISD (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X).....	59
Figura 23 - Curvas de polarização cíclicas para o aço carbono AISI 1030 em solução de NaCl 0,6 M.....	60
Figura 24 - Micrografias para amostras do aço carbono AISI 1030 (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X)	60

Figura 25 - Curvas de polarização cíclicas para o ACP em solução de NaCl 0,6 M.....	62
Figura 26 - Curvas de potencial de circuito aberto para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451 em solução de NaCl 0,6 M.....	62
Figura 27 - Curvas de polarização potenciodinâmica em eletrodo cilíndrico rotatório da liga AA7081- T73511 reunindo as diferentes velocidades de rotação, solução de NaCl 0,6 M.....	63
Figura 28 - Micrografias para amostras do ACP (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X).....	64
Figura 29 - Curvas de polarização cíclicas para CEL em solução de NaCl 0,6 M.....	65
Figura 30 - Micrografias para amostras do CEL (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X).....	65
Figura 31 - Curvas de polarização cíclicas para o ZR-4 em solução de NaCl 0,6 M.....	67
Figura 32 - Micrografias para amostras do ZR-4 (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X).....	67
Figura 33 - Curvas de polarização cíclicas para as ligas onde não houve cruzamento das partes direta e reversa.....	68
Figura 34 - Curvas de polarização cíclicas para as ligas onde houve cruzamento das partes direta e reversa.....	69
Figura 35 - Curvas de polarização cíclica para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 444 em solução de NaCl 0,1 M	70
Figura 36 - Curvas de polarização cíclicas para todas as ligas em estudo	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Série de Potenciais de Eletrodo Padrão	20
Tabela 2 - Série Galvânica de alguns metais e ligas comerciais em água do mar.....	21
Tabela 3 - Suscetibilidade de alguns materiais à corrosão sob tensão.....	25
Tabela 4 - Custos com técnicas de proteção nos EUA em 2001.....	28
Tabela 5 - Classificação das ligas de alumínio trabalhadas mecanicamente.....	35
Tabela 6 - Características e aplicações de algumas ligas de alumínio trabalháveis mecanicamente	35
Tabela 7 - Classificação das ligas de cobre trabalhadas mecanicamente	37
Tabela 8 - Classificação das ligas de cobre fundidas.....	37
Tabela 9 - Nomenclatura e composição das ligas de zircônio grau nuclear	39
Tabela 10 - Resumo dos dados adquiridos nas análises químicas das amostras	52
Tabela 11 - Valores dos potenciais de corrosão obtidos após monitoramento de 7200 s	53
Tabela 12 – Resumo dos valores para os parâmetros de resistência à corrosão para cada liga em estudo.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISD - Aço inoxidável super duplex ASTM A890/A890 M Grau 6A

ACP - Alumínio comercialmente puro

CEL - Cobre eletrolítico

ZR-4 - Zircaloy-4

PIB - Produto Interno Bruto

FHWA - Federal Highway Administration

NACE - National Association of Corrosion Engineers

AISI - American Iron and Steel Institute

UNS - Unified Numbering System

SAE - Society for Automotive Engineers

ASTM - American Society for Testing and Materials

CCC - Cúbica de corpo centrado

CFC - Cúbica de face centrada

HCP – Hexagonal compacta

PRE - Pitting Resistance Equivalent

AA - Aluminium Association

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABAL - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO

CDA - Copper Development Association

ER - Eletrodo de referência

ET - Eletrodo de trabalho

EDS - Energy Dispersive Spectrometry

OES - Optical Emission Spectroscopy

IPDI - Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

LACAM - Laboratório de Caracterização de Materiais

PPM - Partes por milhão

CE - Contra eletrodo

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Estrutura HCP das ligas de zircônio

β - Estrutura CCC das ligas de zircônio

E_e - Potencial de eletrodo

η - Sobrevoltagem

E_c - Potencial de corrosão

i_c - Corrente de corrosão

Δi - Variação de corrente

E_p - Potencial de passivação

i_p - Corrente de passivação

E_{bd} - Potencial de quebra da passivação

E_{rp} - Potencial de repassivação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Descrição do problema.....	17
1.2 Motivação.....	17
2. OBJETIVOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Aspectos quanto à corrosão	19
3.1.1 Abordagem sobre as Principais Formas de Corrosão	19
3.1.2 Aspectos Econômicos da Corrosão	26
3.2 Materiais em estudo	29
3.2.1 Aços Inoxidáveis	29
3.2.2 Alumínio e suas ligas	34
3.2.3 Cobre e suas ligas	36
3.2.4 Zircônio e suas ligas.....	38
3.3 Ensaio de Polarização Eletroquímica	39
3.3.1 Curvas de Polarização Experimentais.....	41
3.3.2 Ensaio de Polarização Cíclica	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 Análise Química.....	47
4.2 Preparação das Amostras	48
4.3 Ensaio Eletroquímicos.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Resultados da Análise Química.....	52
5.2 Monitoramento do potencial de circuito aberto	53
5.3 Ensaio de polarização cíclica	55
5.3.1 Aço Inoxidável Austenítico (AISI 304).....	55
5.3.2 Aço Inoxidável Ferrítico (AISI 444).....	56
5.3.3 Aço Inoxidável Super Duplex ASTM A 890/A 890M Grau 6A (AISD)	58
5.3.4 Aço Carbono (AISI 1030)	59
5.3.5 Alumínio Comercialmente Puro (ACP).....	61
5.3.6 Cobre Eletrolítico (CEL).....	65
5.3.7 Zircaloy-4 (ZR-4)	66
5.3.8 Comparativo geral entre as ligas em estudo.....	68
6 CONCLUSÃO	74
7 TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

1.1 Descrição do problema

A corrosão é um problema que afeta as mais variadas atividades, tais como nas indústrias químicas, petrolíferas, naval, de construção civil, automobilística, nos mais diversos meios de transportes e até mesmo na área da medicina. Ela é responsável por diversas perdas econômicas que estão ligadas a custos com manutenções e inspeções de equipamentos, paralisações nos processos produtivos, processos de proteção das superfícies para a prevenção contra os efeitos da corrosão e multas no caso de falhas por corrosão que causem a degradação do meio ambiente. (1,2).

Há ainda outro custo relacionado aos efeitos da corrosão que diz respeito à necessidade de uma produção adicional de materiais metálicos para repor o que foi deteriorado, consumindo assim uma quantidade a mais de minerais, e para se produzir metais de valor econômico a partir dos minerais se faz necessário um consumo extra de energia, causando assim grandes impactos para o meio ambiente. (1,2).

1.2 Motivação

Com base nos efeitos danosos que a corrosão pode proporcionar se faz necessário o conhecimento das características e propriedades desta em diversos materiais metálicos, a fim de adequar o uso de um material em determinada aplicação, com o objetivo de atenuar os efeitos degradantes, aumentando assim a vida útil dos equipamentos e reduzindo assim os custos com reparos e substituições de peças, perdas de produção e exploração adicional de recursos minerais. (1,2).

Outro fato relevante, é que muito se comenta a respeito das características de resistência a corrosão de diversos materiais metálicos, tais como aços, cobre, alumínio e suas ligas, por exemplo, há informações suficientes na literatura que comprovam que realmente esses materiais se comportam bem frente aos efeitos corrosivos, mas exatamente em que ponto esses podem se diferenciar é o que está em questão, sendo assim necessária a realização de alguns ensaios de corrosão em laboratório, para que possa ser efetivada a comparação entre os comportamentos frente à corrosão dos materiais em análise. (1,2).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Investigar e comparar a resistência à corrosão através do monitoramento do potencial de circuito aberto e da realização de ensaios de polarização cíclica, dos aços inoxidáveis austenítico (AISI 304), ferrítico (AISI 444), ASTM A890/A890 M Grau 6A designado como aço inoxidável super duplex (AISD), do aço carbono (AISI 1030), do alumínio comercialmente puro (ACP), do cobre eletrolítico (CEL) e da liga zircaloy-4 (ZR-4), assim como comparar o aspecto superficial antes e após o ensaio para cada uma dessas ligas.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Realizar estudo comparativo da resistência à corrosão localizada através de ensaios de polarização cíclica em triplicata utilizando solução de NaCl 0,6 M como eletrólito, simulando o comportamento à corrosão das ligas em estudo frente a solução.
- ✓ Observar o comportamento das diferentes ligas ferrosas e não ferrosas frente as mesmas condições agressivas oferecidas pela solução, analisando os parâmetros obtidos nas curvas de polarização cíclica e comparando o aspecto superficial das amostras antes e depois do ensaio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos quanto à corrosão

A corrosão é um fenômeno de interface que afeta materiais orgânicos e principalmente inorgânicos e manifesta-se através de reações químicas irreversíveis acompanhadas da dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo ou da dissolução de uma espécie química do meio no material. (1,2,3,4).

Uma definição bastante difundida diz que a corrosão consiste na deterioração de um material, geralmente metálico pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. (1,2,3,4).

Uma reação de corrosão implica então a transferência de elétrons entre um elemento químico do material e outro do meio. Essa transferência de elétrons pode ocorrer através de um mecanismo químico chamado corrosão química, ou através de um mecanismo eletroquímico, chamado corrosão eletroquímica. (1,2,3,4).

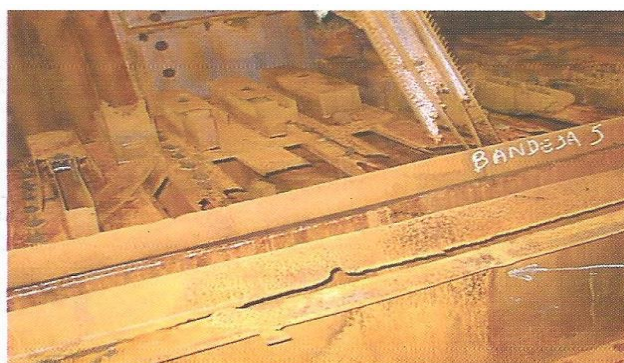
3.1.1 Abordagem sobre as Principais Formas de Corrosão

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. É conveniente classificar a corrosão de acordo com a maneira com que ela se manifesta. A corrosão metálica é muitas vezes classificada principalmente quanto a sua morfologia e quanto a sua fenomenologia. (1,2,3).

A seguir serão apresentadas algumas formas de corrosão:

- (a) Corrosão Generalizada: Também conhecida como corrosão uniforme, é uma forma de corrosão eletroquímica que ocorre em toda a extensão da superfície metálica, exposta ao meio corrosivo, ocorrendo perda de espessura de maneira uniforme ao longo de toda a região exposta ao processo corrosivo. Essa é provavelmente a forma mais comum de corrosão. (1,3).

Figura 1 – Corrosão generalizada em componentes de uma torre de destilação de uma refinaria de petróleo.



Fonte: JAMBO; FÓFANO (2008).

(b) Corrosão Galvânica: Ocorre quando dois metais ou ligas metálicas são acoplados eletricamente e expostos a um eletrólito. Existe uma diferença de potencial entre os dois metais dissimilares e esta produz um fluxo de elétrons entre eles, sendo que o metal menos resistente a corrosão torna-se ânodo e o mais resistente torna-se cátodo. Um exemplo desse tipo de corrosão é o uso de parafusos de aço que se corroem quando entram em contato com componentes feitos de latão em um ambiente marinho. Na Tabela 1 se observam as tendências de corrosão para vários metais, conforme suas reações de eletrodo e os valores dos potenciais de eletrodo padrão. Na Tabela 2 se observa a série galvânica comparando o comportamento quanto à corrosão de alguns metais e ligas comerciais em água do mar. (3,5).

Tabela 1 – Série de Potenciais de Eletrodo Padrão.

	Reação do Eletrodo	Potencial de Eletrodo padrão, V° (V)
↑ Progressivamente mais inerte (catódico)	$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} \longrightarrow \text{Au}$	+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
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \longrightarrow 4(\text{OH}^{-})$	+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
↓ Progressivamente mais ativo (anódico)	$\text{Ni}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Ni}$	-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
	$\text{K}^{+} + e^{-} \longrightarrow \text{K}$	-2,924

Fonte: CALLISTER (2002).

Tabela 2 – Série Galvânica de alguns metais e ligas comerciais em água do mar.

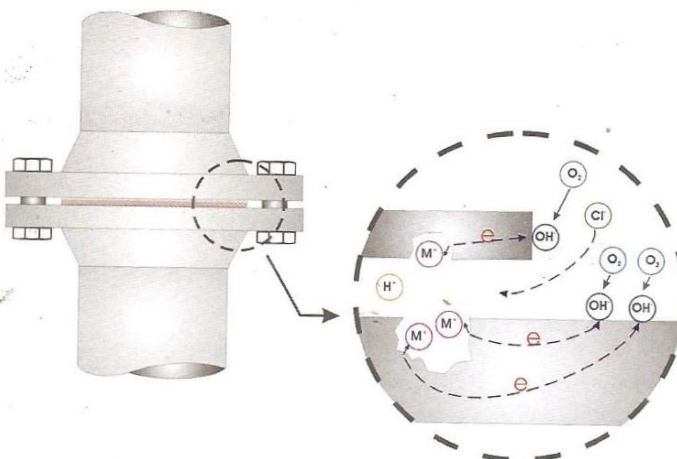
↑ Noble or cathodic	Platinum
	Gold
	Graphite
	Titanium
	Silver
	Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
	Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
	18-8 Mo stainless steel (passive)
	18-8 stainless steel (passive)
	Chromium stainless steel 11-30% Cr (passive)
	Inconel (passive) (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe)
	Nickel (passive)
	Silver solder
	Monel (70 Ni, 30 Cu)
	Cupronickels (60-90 Cu, 40-10 Ni)
Bronzes (Cu-Sn)	
Copper	
Brasses (Cu-Zn)	
Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)	
Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)	
Inconel (active)	
Nickel (active)	
Tin	
Lead	
Lead-tin solders	
18-8 Mo stainless steel (active)	
18-8 stainless steel (active)	
Ni-Resist (high Ni cast iron)	
Chromium stainless steel, 13% Cr (active)	
Cast iron	
Steel or iron	
2024 aluminum (4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)	
Cadmium	
Commercially pure aluminum (1100)	
Zinc	
Magnesium and magnesium alloys	
↓ Active or anodic	

Fonte: FONTANA (1987).

- (c) Corrosão em frestas: Este fenômeno está associado a diferenças na concentração de íons ou gases, em especial o oxigênio, que estão dissolvidos na solução eletrolítica entre duas regiões. A região menos aerada apresenta uma característica anódica, enquanto a região mais aerada apresenta comportamento catódico. Este tipo de ataque é associado com pequenos volumes de solução estagnada, causados por furos, juntas de sobreposição, fendas sob cabeças de parafusos e rebites, e depósitos de superfície. O mecanismo proposto para esse tipo de corrosão está ilustrado na Figura 2. (2,3,5).

A corrosão em frestas pode ser prevenida usando juntas soldadas em lugar de juntas rebitadas ou parafusadas, pela utilização de juntas não absorventes sempre que possível, pela remoção de depósitos acumulados e pela elaboração de projetos que evitem o acúmulo de depósitos e que garantam uma drenagem completa. (2,3,5).

Figura 2 – Diagrama esquemático da corrosão em frestas.



Fonte: JAMBO; FÓFANO (2008).

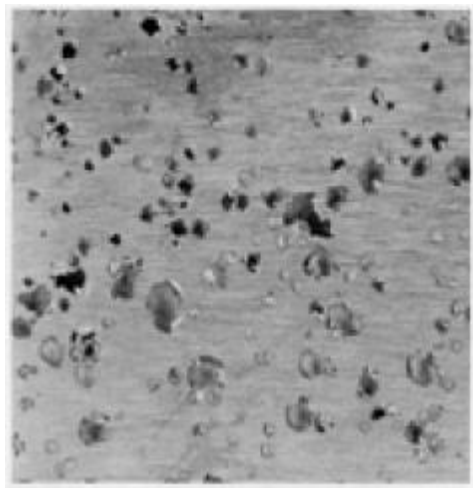
- (d) Corrosão por Pites: É uma forma de ataque extremamente localizada que resulta em furos no metal. Estes furos podem ter diâmetros grandes, mas na maioria dos casos são pequenos. Os pites podem ser descritos como cavidades ou furos com diâmetro de superfície igual ou menor que a sua profundidade. (5).

Corrosão por pites representa uma importante limitação para o uso seguro e confiável de muitas ligas em diversos ramos da indústria. Esta é um tipo muito grave de corrosão devido à rapidez com que perfis metálicos podem ser perfurados. Sua ocorrência e taxa de propagação imprevisível dificultam a levá-la em consideração em projetos práticos de engenharia. Muitas vezes é difícil de detectar os pites por causa do seu tamanho pequeno e por que eles são muitas vezes cobertos por produtos da corrosão. (5,6).

A deterioração por pites é um dos tipos mais perigosos e mais comuns de corrosão localizada encontradas em ambientes aquosos. Nas indústrias de processamento de produtos químicos, a corrosão localizada é uma das principais causas de repetidas falhas de serviço, e estima-se que representem pelo menos 90% de dano de metais por corrosão. (6).

Um pite pode ser iniciado por um defeito de superfície localizado, como um arranhão ou uma pequena variação na composição. Os aços inoxidáveis são razoavelmente suscetíveis a essa forma de corrosão, mas com a adição de aproximadamente 2% de molibdênio, a resistência a esse tipo de corrosão é aumentada significativamente. A Figura 3 mostra uma superfície metálica que sofreu corrosão por pites. (3).

Figura 3 – Amostra metálica com ataque localizado por pites.

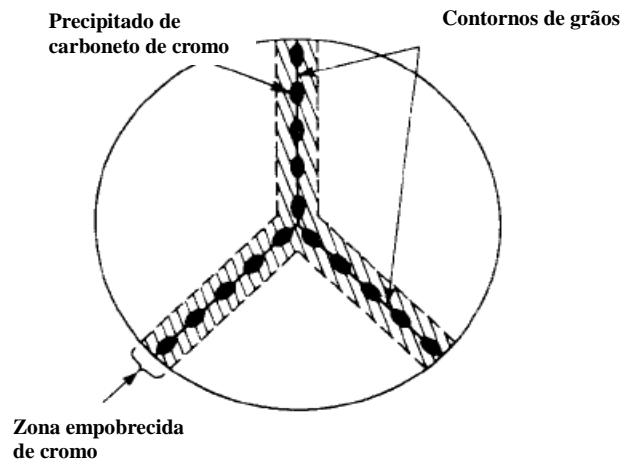


Fonte: ASM Metals Handbook. Vol 13 - Corrosion (1987).

- (e) Corrosão Intergranular: Tipo de ataque que ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grãos devido a essas regiões serem levemente mais reativas que a matriz. O ataque localizado ocorre em regiões adjacentes aos contornos com corrosão relativamente pequenas dos grãos, isto pode levar a desintegração ao longo dos contornos e a uma perda de resistência da liga metálica. (2,5).

A corrosão intergranular é um tipo de corrosão particularmente perigosa, pois a quantidade de metal oxidado é pequena, mas as características mecânicas do material são alteradas pelas fissuras produzidas em profundidade. Esse tipo de corrosão localizada constitui o modo de ataque preferencial de certas ligas como aços inoxidáveis e algumas ligas de alumínio. No caso de aços inoxidáveis, ocorre o fenômeno conhecido como sensitização, que consiste no aquecimento da liga entre 500 e 800°C e posterior formação de carbeto de cromo (Cr_{23}C_6) ao longo dos contornos de grão, empobrecendo de cromo a região adjacente, neste caso o contorno é corroído preferencialmente. A Figura 4 mostra uma ilustração do fenômeno de sensitização em um aço inoxidável. (2,3,4).

Figura 4 – Diagrama de representação dos contornos de grão em um aço inoxidável sensibilizado.



Fonte: Adaptado de FONTANA (1987).

- (f) Corrosão-erosão: Erosão de um material é o desgaste mecânico provocado pela abrasão superficial de uma substância sólida, líquida ou gasosa. A corrosão-erosão é o aumento na velocidade de ataque do metal devido ao movimento relativo entre um fluido corrosivo e a superfície metálica. A erosão provoca o desgaste superficial capaz de remover as películas protetoras constituídas de produtos de corrosão. Desta forma, um processo corrosivo torna-se mais intenso quando combinado com erosão. A corrosão-erosão é considerada como uma forma de ação conjunta, porque efeitos de desgaste (fator mecânico) e corrosão (fenômeno eletroquímico) estão envolvidos. (7,8).

Além da corrosão-erosão, os principais tipos de corrosão associada ao escoamento são: a corrosão por cavitação e a corrosão por turbulência. A corrosão-erosão é caracterizada morfologicamente por sulcos, superfície ondulada e buracos arredondados. Um bom exemplo desse tipo de corrosão é o ataque em tubos de trocadores de calor, principalmente nas regiões de entrada e saída do produto. (2,7,8).

- (g) Corrosão sob tensão: É uma das mais comuns e perigosas formas de corrosão conjunta, por ser de difícil detecção e poder causar fraturas catastróficas, ocorre devido aos efeitos combinados das tensões de tração (aplicadas ou residuais) e do meio corrosivo específico em que o material se encontra. Vários metais falham

espontaneamente em consequência da influência combinada destes dois fatores, somente a tensão ou o meio corrosivo, isoladamente, não é suficiente para causar a corrosão. (2,7,8).

A corrosão sob tensão ocorre frequentemente sem indicação macroscópica de uma fratura iminente, pois muitas trincas desenvolvem-se com quase nenhuma evidência de produtos de corrosão. Durante a corrosão o metal praticamente não é atacado na superfície, enquanto as microtrincas avançam através da espessura do material. (2,7).

Muitos materiais em um estado tensionado são suscetíveis a esse tipo de corrosão, alguns exemplos são mostrados na Tabela 3:

Tabela 3 – Suscetibilidade de alguns materiais à corrosão sob tensão.

Metal	Meio
Ligas de alumínio	Soluções com cloretos (NaCl-H ₂ O ₂ , NaCl, água do mar etc); vapor d'água.
Ligas de cobre	Soluções de amônia, amina e vapor d'água.
Inconel	Soluções de NaOH.
Ligas de magnésio	Soluções de NaCl-K ₂ CrO ₄ e água destilada.
Ligas de níquel	Hidróxidos concentrados aquecidos e ácido fluorídrico.
Aços ao carbono	Hidróxidos concentrados aquecidos e ácido fluorídrico; nitratos; ácidos mistos (H ₂ SO ₄ – HNO ₃); soluções de HCN; soluções de H ₂ S; aminas e água do mar.
Aços baixa liga	Igual ao meio acima, adicionando-se soluções com cloretos.
Aços inoxidáveis austeníticos	Soluções com cloretos; hidróxidos concentrados aquecidos e ácidos politiônicos.
Aços inoxidáveis ferríticos	Soluções com cloretos.
Ligas de titânio	Soluções com cloretos; álcool metílico – HCl; N ₂ O ₄ e ácido nítrico fumegante.

Fonte: Adaptado de JAMBO; FÓFANO (2008).

Existem ainda outras formas de corrosão que não foram abordadas com mais detalhes tais como: filiforme, gráfitica, fadiga, ataque pelo hidrogênio, por placas, alveolar e entre outras.

3.1.2 Aspectos Econômicos da Corrosão

Os custos da corrosão vêm se tornando um fator de grande importância a ser considerado desde a fase de projeto de estruturas e instalações, visto que com o aumento da produção industrial e com o avanço tecnológico esses custos se elevam. Dentre esses custos podem ser considerados os custos gerados pela corrosão, os custos que envolvem a conservação das reservas minerais e o consumo energético. (1).

O estudo sobre a corrosão visa evitar e reduzir os danos causados pelos processos corrosivos, que estão relacionados à: perdas de materiais que são danificados e devem ser substituídos; paradas operacionais que ocasionem perdas nos lucros; vazamentos e derramamentos de produtos, com a consequente perda desses, acidentes com incêndios no caso de inflamáveis e danos ao meio ambiente. (8).

Os custos da corrosão podem ser diretos ou indiretos. Os custos diretos são associados às perdas de materiais, produtos e equipamentos ocasionados pela corrosão e são atribuídos aos proprietários ou operadores das estruturas, fabricantes de produtos e fornecedores de serviços, exemplos de custos diretos são: necessidade do uso de materiais mais resistentes ou adicionais de sobre espessura; uso de produtos para prevenir a corrosão; inspeção, manutenção e reparos; reposição de partes corroídas; e perda de produtividade. Os custos indiretos são associados à prevenção dos danos causados pela corrosão às pessoas, ao meio ambiente e as instalações. São também considerados custos indiretos aqueles que são imprevisíveis e de difícil mensuração, como: desgaste à imagem; multas e indenizações; custos compensatórios; e danos ambientais. (2,8).

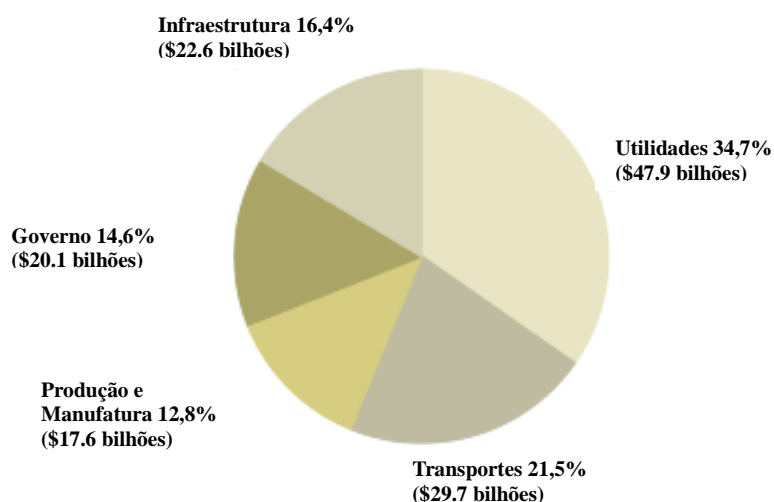
A medida das perdas decorrentes da corrosão tem sido objeto de diversos estudos que buscam relacioná-las ao Produto Interno Bruto (PIB), permitindo uma análise dos impactos sobre a economia do país. (1,2,8)

Em 1999 um estudo sobre custos de corrosão foi encomendado pelo Congresso Americano, e em 2001 foi divulgado o documento *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*, elaborado pela empresa CC Technologies em parceria com a *Federal Highway Administration (FHWA)* e a *National Association of Corrosion Engineers (NACE)*, onde apresenta um completo levantamento dos impactos da corrosão e seus efeitos sobre a

economia americana. Resultados desse estudo mostraram que os custos diretos totais e anuais com a corrosão nos Estados Unidos atingiram 276 bilhões de dólares, aproximadamente 3,1% do PIB do país na época. (2,9).

A economia americana foi dividida em cinco grandes categorias para análise e estudo dos custos da corrosão, e estas cinco categorias foram subdivididas em 26 setores. As categorias eram infraestrutura, utilidades, transportes, produção e fabricação, e governo. Juntando todos esses setores, os custos diretos totais da corrosão eram de 137,9 bilhões de dólares, a Figura 5 apresenta o percentual desse total para cada um dos cinco setores citados. (9).

Figura 5 – Custos diretos da corrosão por setor industrial nos EUA em 2001.



Fonte: Adaptado de KOCH et al. (2002).

Neste estudo verificou-se que dentre o custo total, havia um gasto da ordem de 121,4 bilhões de dólares com as técnicas de proteção, o que representava 1,39% do PIB. (8,9) A Tabela 4 mostra a distribuição desses custos com técnicas de proteção.

Tabela 4 – Custos com técnicas de proteção nos EUA em 2001.

TÉCNICA DE PROTEÇÃO	CUSTO (em bilhões US\$)
Revestimento e pintura	108,6
Materiais resistentes à corrosão	7,7
Inibidores de corrosão	1,1
Plásticos de engenharia e polímeros	1,8
Proteção anódica e catódica	1,0
Serviços de controle de corrosão	1,2

Fonte: NUNES (2007).

No Brasil não há estudos que possam determinar de forma aproximada os custos anuais da corrosão. Então para que esse custo seja estimado, aplica-se o índice de Hoar, ou seja, de 3,5% do PIB, usados por alguns países para realizar essa estimativa. Utilizando-se este índice e baseado no valor do PIB brasileiro de 2013 que foi de 4,844 trilhões de reais, estima-se o custo com corrosão no Brasil foi em torno de 160 a 170 bilhões de reais por ano. (8,10).

Segundo o periódico divulgado pela *World Corrosion Organization*, os custos diretos mundiais com corrosão estão entre 1,3 e 1,4 trilhões de euros, ou 3,1 a 3,5% do PIB anual de um país. Ao mesmo tempo, especialistas de corrosão concluíram que um total de 20 a 25% do custo anual pode ser evitado através da aplicação das atuais tecnologias de controle de corrosão disponíveis.

É ressaltado que os governos e indústrias dão pouca atenção à corrosão, exceto em áreas de alto risco, como aeronaves e gasodutos. Nesse periódico é enfatizada a importância dos profissionais da área em se unirem para educar a indústria, os governos e ao público na busca de difundir normas, práticas e tecnologias de mitigação de corrosão em todo o mundo, com o objetivo de proteger o meio ambiente, preservar os recursos naturais e proteger os seres humanos. (11).

3.2 Materiais em estudo

3.2.1 Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contém um mínimo de aproximadamente 11% de Cr e baixo teor de carbono na faixa de 0,03% a 1,0%. As características inoxidáveis são atingidas devido à formação de um filme invisível e aderente de óxido rico em cromo, sendo esses aços caracterizados por sua passividade. O conceito de passividade envolve um determinado metal exibindo um comportamento de corrosão de um metal ou liga mais nobre. A adição de cromo acima de 10,5% nos aços é a principal responsável pela passivação dos mesmos. (5,6,12,13, 14).

Com o aumento do teor de cromo e a presença ou ausência de alguns outros elementos entre eles o níquel, molibdênio, cobre, titânio, silício, alumínio, enxofre e muitos outros, os aços inoxidáveis podem fornecer uma gama extraordinária de resistência à corrosão, e com variação nos custos para cada um destes. Muita atenção deve ser dada ao especificar o aço inoxidável para determinado tipo de aplicação, pois nenhum material é completamente inoxidável, no sentido da palavra, sendo que um aço carbono comum, por exemplo, pode apresentar resultados superiores a um aço inoxidável, inadequadamente selecionado. (5,6,12,13, 14).

Os aços inoxidáveis são agrupados em cinco categorias de acordo com a sua estrutura cristalina e endurecimento por precipitação. Cada família apresenta as suas próprias características gerais em termos de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Dentro de cada família, há uma gama de graus que varia em composição, resistência à corrosão, e custo. (6,12).

3.2.1.1 Classificação dos Aços Inoxidáveis

Grãos dos aços inoxidáveis são mais comumente designados em uma ou mais das seguintes formas: pelo sistema de numeração do *American Iron and Steel Institute* (AISI), pelo *Unified Numbering System* (UNS), e designações de propriedade. Outras denominações foram estabelecidas pelas organizações nacionais de padronizações de vários dos principais países industrializados. Estes sistemas são geralmente semelhantes ao dos Estados Unidos,

mas pode haver diferenças significativas que devem ser levadas em conta na concepção desses códigos ou usando materiais provenientes dessas zonas. O sistema AISI é o mais antigo e amplamente utilizado. O sistema de numeração UNS foi criado a partir de um estudo feito pela *Society for Automotive Engineers* (SAE) e pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM). (5,6).

No sistema AISI, a maior parte dos graus tem designação de três dígitos; as séries 200 e 300 são geralmente de aços inoxidáveis austeníticos, enquanto as séries 400 são utilizadas para ferríticos ou martensíticos. Alguns dos graus possuem sufixos com uma ou duas letras que indicam uma particular modificação de composição. No sistema UNS, a designação para os aços inoxidáveis consiste da letra S do termo em inglês, *stainless steels*, seguida por cinco dígitos numéricos, e esse sistema inclui maior número de aços inoxidáveis que o sistema AISI, pois ele incorpora os aços mais recentemente desenvolvidos. Para as ligas que tem designação no sistema AISI, os três primeiros dígitos da designação UNS geralmente correspondem ao número AISI. (5,12).

Conforme já citado, existem cinco grandes famílias de aços inoxidáveis, quatro são baseadas em características cristalográficas, de estrutura e de microestrutura das ligas, que são as famílias dos: ferríticos, martensíticos, austeníticos e duplex (austenítico mais ferrítico). A quinta família é a das ligas endurecidas por precipitação, que é baseada no tipo de tratamento térmico utilizado, em vez da microestrutura. Cada família é diferente com relação as suas propriedades mecânicas típicas. Além disso, cada família tende a compartilhar uma natureza comum, em termos de resistência / susceptibilidade a determinadas formas de corrosão. No entanto, dentro de cada família, é possível ter substanciais variações de composição. Portanto, cada família possui aços aplicáveis a uma ampla gama de ambientes de corrosão. (6,12,15). A seguir serão apresentadas as três famílias dos aços inoxidáveis que foram estudadas no presente trabalho:

(a) Aços Inoxidáveis Ferríticos

Esta classe é assim nomeada devido a sua estrutura ser cúbica de corpo centrado (CCC), sendo que a estrutura ferrítica é estabilizada pela presença de cromo. Estas ligas são magnéticas, não podem ser endurecidas por tratamento térmico, e de uma forma geral não possuem alta resistência mecânica. Possuem geralmente teores de 15 a 18% de cromo, embora

esse teor possa atingir teores menores que 11% em casos especiais, sob influência de outros elementos de liga, ou atingir um teor de 30%.

O grau ferrítico tem resistência à corrosão superior ao grau martensítico, principalmente em virtude do seu maior teor de cromo. 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 dúctil-frágil e fragilidade a 475°C devido ao aumento da dureza e queda de ductilidade, atribuída ao surgimento da fase sigma (Fe-Cr). (6,14,16).

Existe uma nova geração de aços inoxidáveis ferríticos que inclui o AISI 444, estas ligas geralmente possuem alumínio e molibdênio e tem baixo teor de carbono e nitrogênio. Estes baixos teores de carbono, proporcionam maior tenacidade e soldabilidade desses aços denominados “super ferríticos”, em relação à primeira geração dos aços inoxidáveis ferríticos. Elementos estabilizadores tais como titânio e nióbio podem ser adicionados para prevenir a sensitização e melhorar as propriedades durante a soldagem. (6,12).

Os aços inoxidáveis ferríticos são altamente resistentes a corrosão sob tensão em presença de cloretos, resistentes a corrosão atmosférica, a oxidação, são frequentemente utilizados em instalações de transferência de calor e possuem baixo custo em relação aos demais aços inoxidáveis. (6,12).

(b) Aços Inoxidáveis Austeníticos

Estes aços podem ser divididos em dois grupos principais que são os aços ao cromo-níquel e os aços ao cromo-manganês-níquel, sendo que a maior parte dos aços austeníticos empregados pertencem ao primeiro grupo. Os mais conhecidos e populares são os “18-8” em que o teor médio de cromo é 18% e o de níquel 8%. (13,16).

Nesses aços o teor de cromo varia de 16 a 30% e o teor de níquel entre 8 e 35% e o teor de carbono, em geral, é inferior a 0,08%. A introdução do níquel nesses aços melhora consideravelmente a resistência à corrosão e a resistência à oxidação a altas temperaturas,

devido ao fato de que a restauração da película inerte protetora que tenha sido retirada de um aço inoxidável ao Cr-Ni é muito mais rápida do que a de um aço inoxidável somente ao cromo. Em alguns casos, por questão de custo, parte do níquel é substituída por manganês ou nitrogênio, que são elementos estabilizadores de austenita. (13,16).

Estes aços possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC) são essencialmente não magnéticos e não podem ser endurecidos por tratamentos térmicos, mas assim como nos aços inoxidáveis ferríticos, eles podem ser endurecidos por trabalho a frio. Os aços inoxidáveis austeníticos constituem a maior família em termos de número de ligas e de uso, as ligas mais utilizadas dessa família são as ligas AISI 304 e 316, as ligas dessa família em geral possuem melhor resistência à corrosão do que os aços inoxidáveis ferríticos, por essa razão são largamente utilizados em condições mais severas de corrosão como as encontradas em processos industriais. (5, 12, 16, 17).

As propriedades relacionadas à resistência à corrosão variam de acordo com os elementos de liga presentes, por exemplo, adições de molibdênio proporcionam melhora na resistência à corrosão em ambientes que possuem cloretos, a adição de titânio e nióbio, assim como no caso dos ferríticos, tem a função de prevenir a corrosão intergranular após exposição a altas temperaturas, pois esses elementos fixam o carbono na forma de carbonetos de titânio e nióbio, evitando a precipitação de carbonetos de cromo, exemplos de ligas estabilizadas por titânio e nióbio são as do tipo AISI 321 e 347 respectivamente. (5,12,16,17).

As ligas que contém níquel, molibdênio ($\approx 6\%$) e nitrogênio são algumas vezes referidas como “super austeníticas”. O termo super austenítico está relacionado aos aços inoxidáveis austeníticos que contém altas quantidades de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, resultando em um teor de ferro próximo ou menor que 50%. (12, 17).

(c) Aços Inoxidáveis Duplex

Esses aços se caracterizam por ter uma estrutura bifásica ferrítica-austenítica, determinada, sobretudo, pelos teores de ferro, cromo, níquel e molibdênio. Esses aços podem ser pensados como a combinação de aços inoxidáveis ferríticos cromo-molibdênio com a adição de elementos estabilizadores de austenita durante a sua elaboração, o que resulta num balanço entre ferrita e austenita presentes na temperatura ambiente. Aços dessa família podem

ter altos teores de cromo e molibdênio que são responsáveis pela excelente resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos, bem como as propriedades mecânicas favoráveis dos aços inoxidáveis austeníticos. Os aços inoxidáveis duplex possuem melhor tenacidade e resistência mecânica do que qualquer fase apresenta de forma isolada. (6,16)

O grau duplex possui melhor resistência à corrosão em ambientes com cloreto, com menor suscetibilidade de corrosão por pites, corrosão por frestas e corrosão sob tensão em cloretos e ambientes aquosos, em relação aos aços inoxidáveis com uma fase. Para se obter a estrutura bifásica ferrítica-austenítica, o teor de cromo deve variar entre 18 e 28%, o de níquel entre 4 e 8% e o de molibdênio entre 1 e 4%. A adição de nitrogênio as ligas duplex proporciona aumento na quantidade de austenita para próximo de 50% e também melhores propriedades de resistência à corrosão dessas ligas depois de soldadas, resistência à corrosão por cloretos e melhor tenacidade. (6,12,13,14,16).

3.2.1.2 Estimativa da resistência à corrosão localizada para os aços inoxidáveis

Para os aços inoxidáveis a resistência relativa à corrosão por pites pode ser expressa em função dos elementos de liga importantes, tais como Cr, Mo e N. Essa expressão é conhecida como *Pitting Resistance Equivalent* (PRE) e expressa a capacidade da liga de resistir à corrosão por pites. Uma liga com alta resistência ao ataque localizado possui um alto valor do PRE. O PRE é derivado de uma relação empírica que pode ter várias formas. A forma mais amplamente utilizada para prever a resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis em meio contendo cloreto pode ser expressa pela Equação 1. (15).

$$PRE = Cr + 3,3(Mo + 0,5 W) + xN \quad (1)$$

Onde Cr, Mo, W e N são os teores dos elementos (%), $x = 16$ para aços inoxidáveis duplex e super duplex, e 30 para os aços inoxidáveis austeníticos. (15).

3.2.2 Alumínio e suas ligas

O alumínio é o segundo elemento metálico mais abundante na terra, estimou-se que 8% da crosta terrestre é composta de alumínio, normalmente encontrado sob a forma de óxido, conhecido como bauxita. O alumínio tornou-se o metal não ferroso mais amplamente utilizado em termos de volume. O rápido crescimento da indústria do alumínio é atribuído a sua combinação única de propriedades que fazem dele um dos mais versáteis materiais de engenharia e construção. (15,18).

O alumínio é leve em peso e algumas de suas ligas possuem maiores resistências mecânicas em relação a aços estruturais, mas em geral este possui baixa resistência mecânica. É um bom condutor de eletricidade e calor e possui alta resistência à corrosão sob condições de serviço diversas. Embora mais caro que o aço em uma base de tonelagem, é o menos caro entre os metais não ferrosos em função do volume ou área. O alumínio e suas ligas são divididos em duas grandes classes, as ligas fundidas e as forjadas ou trabalhadas mecanicamente. (15,18).

Conforme indicado pela sua posição na série de potenciais de eletrodo padrão, o alumínio é um metal termodinamicamente reativo, entre os metais estruturais apenas berílio e magnésio são mais reativos. Na superfície do alumínio e de suas ligas há uma barreira de proteção contra a corrosão formada por um filme de óxido fortemente ligado a mesma, e caso essa camada de óxido seja danificada esta imediatamente se recompõe na maioria dos ambientes. A película de óxido que se desenvolve em atmosferas normais cresce com espessuras muito maiores que 1 nm e essa película é composta por duas camadas, a primeira uma barreira amorfa e compacta, e a segunda uma camada mais espessa e permeável. (6).

A utilização destas ligas na indústria é limitada por apresentarem problemas com a resistência à corrosão, que é relativamente baixa quando expostas a ambientes agressivos, tais como soluções de cloreto e de água do mar natural. A formação do filme de óxido de alumínio não tem a capacidade de proteger integralmente a superfície em meios corrosivos tais como água do mar e as soluções contendo concentrações elevadas de cloreto, onde o alumínio sofre tanto corrosão uniforme como corrosão por pites. Isso ocorre devido à quebra da película de óxido, como resultado do ataque corrosivo de íons cloreto que estão presentes nesses meios. (19).

O sistema de classificação das ligas de alumínio mais aceito internacionalmente é o da *Aluminium Association* (AA) e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) segue os parâmetros dessa norma. A norma da AA subdivide as ligas de alumínio em dois grupos: as ligas trabalhadas mecanicamente e as ligas destinadas a fundição. A Tabela 5 apresenta os principais elementos de composição das ligas trabalhadas mecanicamente. A Tabela 6 apresenta as características e aplicações das ligas trabalhadas mecanicamente. (18,20).

Tabela 5 – Classificação das ligas de alumínio trabalhadas mecanicamente.

Ligas	Designação
Alumínio Comercialmente Puro (99,00%)	1xxx
Al-Cu	2xxx
Al-Mn	3xxx
Al-Si	4xxx
Al-Mg	5xxx
Al-Mg-Si	6xxx
Al-Zn	7xxx
Outras ligas (Al-Fe, Al-Li...)	8xxx
Série não utilizada	9xxx

Fonte: SMITH (1993).

Tabela 6 - Características e aplicações de algumas ligas de alumínio trabalháveis mecanicamente.

Liga	Características	Aplicações
1050 1100	Alumínio comercialmente puro, muito dúctil no estado recozido, indicado para deformação a frio. Estas ligas têm excelente resistência à corrosão, a qual é crescente com o aumento da pureza da liga	Equipamentos para indústrias alimentícias, químicas, bebidas, trocadores de calor ou utensílios domésticos.
1350	Alumínio 99,5% de pureza, com condutibilidade mínima de 61% IACS.	Barramentos elétricos, peças ou equipamentos que necessitem de alta condutibilidade elétrica.
2017 2024 2117 2219	Ligas de AlCu, com elevada resistência mecânica, alta ductibilidade, média resistência à corrosão e boa usinabilidade.	Peças usinadas e forjadas, indústria aeronáutica, transporte, máquinas e equipamentos.
3003	Ligas de AlMn, com boa resistência à corrosão, boa conformabilidade e moderada resistência mecânica. São ligas de uso geral.	Carrocerias de ônibus e de furgões, equipamentos rodoviários e veículos em geral, reboques, vagões, utensílios domésticos, equipamentos para indústria química e alimentícia, telhas, cumeeiras, rufos, calhas, forros, construção civil e fachadas.

Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – (ABAL)

3.2.3 Cobre e suas ligas

O cobre é um importante material de engenharia largamente utilizado na sua condição não ligada bem como ligado com outros metais. O cobre e suas ligas são amplamente utilizados em muitos ambientes e aplicações devido a sua excelente resistência à corrosão, que está acoplada a combinações de outras propriedades desejáveis tais como condutividade elétrica e térmica superiores, facilidade de fabricação e soldagem, e uma vasta gama de propriedades mecânicas alcançáveis. A larga variedade de latões e bronzes que este forma com outros metais, também tem associado propriedades úteis que fazem das ligas de cobre indispensáveis para muitas aplicações adicionais de engenharia. (6,18).

O cobre exibe boa resistência à corrosão em atmosferas urbanas, marinhas, industriais e em contato com água. Ele é um metal nobre e a evolução do hidrogênio normalmente não faz parte de seu processo corrosivo, por essa razão o cobre não é corroído por ácidos, a menos que oxigênio ou outros agentes oxidantes estejam presentes. Além de latão (Cu-Zn) e bronzes (Sn, Al ou Si adicionados ao Cu), uma das ligas de cobre mais comum é o chamado cupro-níquel (Cu-Ni). Cobre e latões são sujeitos à corrosão-erosão, sendo bronzes e latões de alumínio muito melhores com relação a isso, e os cupro-níquels, com pequenas adições de ferro, também são superiores em resistência à corrosão-erosão. (5).

O cobre e suas ligas oferecem serviços superiores em diversas aplicações, temos como exemplo: aplicações que requerem resistência à exposição atmosférica; linhas de abastecimento de água doce e acessórios sanitários, onde a resistência à corrosão por vários tipos de águas e solos é muito importante; aplicações marinhas tais como trocadores de calor, condensadores e hastes de válvulas, em que a resistência à água do mar e aos depósitos de sal hidratado é importante; em equipamentos de indústrias de produtos químicos onde está envolvida uma grande exposição a variedade de produtos químicos orgânicos e inorgânicos; fiações elétricas, de hardware, conexões, placas de circuito impresso e demais dispositivos eletrônicos que requerem combinações exigentes de propriedades anticorrosivas, elétricas, térmicas e mecânicas. (6,15).

O cobre e suas ligas são os únicos entre as ligas resistentes à corrosão que não formam verdadeiramente um produto de filme passivo. Na prática adições de liga de alumínio, zinco, estanho, ferro e níquel são realizadas para facilitar a formação de um filme

passivo, e essas adições geralmente reduzem as taxas de corrosão de forma significativa. Um exemplo disso é o latão (Cu-Zn) ser a liga de cobre mais largamente utilizada devido a sua resistência à corrosão ser relativamente alta em ambientes agressivos. (6,15).

Cobre e suas ligas são classificadas de acordo com o sistema de identificação administrado pela *Copper Development Association* (CDA). Neste sistema, números de C100 a C799 designam ligas trabalhadas mecanicamente, e números de C800 a C999 se relacionam a ligas fundidas. O UNS aceita o sistema de designação americano com três dígitos, mas no UNS esses dígitos foram expandidos para cinco vindo após a letra prefixo C, fazendo assim parte do UNS para metais e ligas.

Dentro destas duas principais classes, o sistema é dividido em grupos e subgrupos conforme as Tabelas 7 e 8. (15,18).

Tabela 7 - Classificação das ligas de cobre trabalhadas mecanicamente.

Subgrupo	Designação
Cobre e ligas de alto cobre. (99,3% Cu)	C1xxxx
Cu-Zn (Latões)	C2xxxx
Cu-Zn-Pb (Latões de chumbo)	C3xxxx
Cu-Zn-Sn (Latões de estanho)	C4xxxx
Cu-Sn (Bronze)	C5xxxx
Cu-Al (Bronzes de alumínio), Cu-Si (Bronzes de silício) e variadas ligas de Cu-Zn.	C6xxxx
Cu-Ni ou Cu-Ni-Zn	C7xxxx

Fonte: SMITH (1993).

Tabela 8 - Classificação das ligas de cobre fundidas.

Subgrupo	Designação
Cu, Ligas de alto Cu, Latões de vários tipos, Ligas de bronze-manganês e Ligas de Cu-Zn-Si.	C8xxxx
Ligas de Cu-Sn, Ligas de Cu-Sn-Pb, Ligas de Cu-Sn-Ni, Ligas de Cu-Al-Fe, Ligas de Cu-Ni-Fe e Ligas de Cu-Ni-Zn.	C9xxxx

Fonte: SMITH (1993).

3.2.4 Zircônio e suas ligas

Embora por vezes seja descrito como um elemento exótico ou raro, o zircônio é um elemento relativamente abundante, encontrando-se na 19ª posição em abundância entre os elementos químicos que ocorrem na crosta terrestre. Em vista de sua baixíssima seção de choque para absorção de nêutrons térmicos, sendo praticamente “transparente” para nêutrons nesta faixa de energia e o fato de não ter isótopos inconvenientes, o zircônio e suas ligas encontram aplicações na fabricação dos tubos de revestimento dos elementos combustíveis de usinas nucleares. Além disso, estas ligas possuem uma excelente resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas. Zircônio é geralmente ligado com nióbio ou estanho, com háfnio presente como impureza natural e teor de oxigênio controlado para dar níveis de resistência específicos. Quantidades controladas dos estabilizadores da fase β (estrutura CCC) isto é, ferro, cromo e níquel, e fortes estabilizadores da fase α (estrutura hexagonal compacta - HCP) como estanho e oxigênio são os principais elementos de liga em ligas de zircônio. (6,15).

Essas ligas possuem excelente resistência à corrosão devido ao filme de óxido protetivo formado. Este metal exibe boa resistência à corrosão a alcális, ácidos fortes, sais, água do mar e vapores de água a altas temperaturas, sendo que cloretos férricos e cúpricos causam corrosão por pites. Além das aplicações nucleares, as ligas de zircônio encontram aplicações em ambientes com ácido clorídrico, em equipamentos para processamento químico (permutadores de calor, vasos reatores, bombas, válvulas e tubulações), na fabricação de aparelhos cirúrgicos e na fabricação de ímãs supercondutores quando ligado ao nióbio. (5, 6, 15).

Apesar do zircônio e suas ligas serem caros em comparação com outros materiais resistentes à corrosão, suas taxas de corrosão extremamente baixas resultam em vida útil longa e quantidade de manutenções reduzidas nos equipamentos, diminuindo os custos com paralisações, mostrando que o zircônio e suas ligas são rentáveis e possuem custos eficazes em muitos processos químicos e em aplicações onde a corrosão é um problema importante. (15).

O zircônio possui menor densidade que o ferro e o níquel, possui um baixo coeficiente de expansão térmica, porém possui uma alta condutividade térmica. Zircônio forma compostos intermetálicos com muitos elementos e um limitado número de ligas tem

sido desenvolvidas. Em serviços nucleares é desejável dispor de ligas com boa resistência mecânica e resistência à corrosão em águas a altas temperaturas ou vapor. As ligas mais comuns são a zircaloy-2 e a zircaloy-4 que contém fortes estabilizadores da fase α (estanho e oxigênio), bem como da fase β (ferro, cromo e níquel). Zr-2,5Nb é outra liga comercial, tendo propriedades semelhantes aos zircalloys, exceto pela resistência à corrosão que é inferior. (6,13).

As ligas de zircônio são classificadas em dois graus, nucleares e não nucleares, de acordo com o teor de háfnio, pois este elemento possui propriedades nucleares diferentes do zircônio, sendo um absorvedor de nêutrons. As ligas com nomes comerciais tais como zircaloy, Zr-2,5Nb e Zr-1Nb são aplicadas para graus nucleares. A ASTM criou um sistema de identificação para essas ligas, a Tabela 9 apresenta o nome comercial e a composição das ligas de grau nuclear. (6,13,15).

Tabela 9 – Nomenclatura e composição das ligas de zircônio grau nuclear.

Nome	Hf %	Fe %	Cr %	Sn %	O %	Ni %	Nb %
Comercial							
Puro					0,8		
Zircalloy-2		0,1	0,1	1,4	0,12	0,05	
Zircalloy-4		0,2	0,1	1,4	0,12		
Zr-2,5Nb					0,14		2,5

Fonte: ROBERGE (1999).

3.3 Ensaios de Polarização Eletroquímica

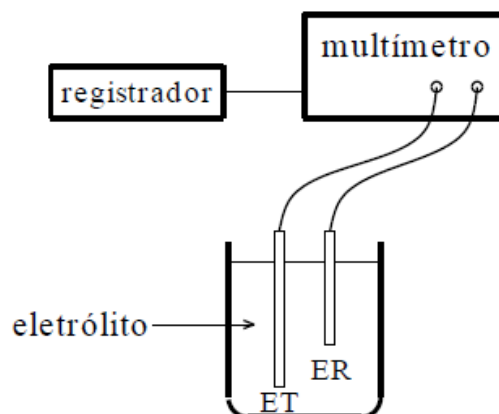
Antes se falar dos ensaios de polarização eletroquímica propriamente ditos, devem ser tratados alguns conceitos. Um deles é o conceito de polarização que consiste na modificação do potencial de eletrodo (E_e), num desvio do potencial de equilíbrio durante a ocorrência de reações complementares em uma superfície metálica. A magnitude da polarização é medida geralmente em termos de sobrevoltagem (η) que corresponde a soma dos efeitos devido a variações de concentração, sobrevoltagem de um gás ou variação de resistência ôhmica. Se não houvesse o fenômeno de polarização, as correntes entre ânodos e

cátodos seriam muito elevadas, aumentando muito a velocidade do processo corrosivo. (8,15,21).

Devido à existência destes fenômenos, as taxas de corrosão observadas na prática são bem inferiores. As reações de corrosão podem ser controladas por polarização nas áreas anódicas ou catódicas. Outro conceito importante é o do potencial de corrosão (E_c), esse é um potencial intermediário, de equilíbrio entre as reações anódicas e catódicas, potencial esse que corresponde à interseção da curva anódica do metal com a curva catódica do hidrogênio. A densidade de corrente correspondente a esse potencial é chamada de densidade de corrente de corrosão (i_c), também chamada de taxa de corrosão. O E_c pode ser facilmente determinado através da medição direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência (ER), essa é a medida de potencial de circuito aberto. (8,15,21).

O metal cujo E_c vai ser medido é chamado de eletrodo de trabalho (ET). As extremidades do ET e do ER são conectadas aos terminais de um potenciostato (funciona como multímetro com registrador, neste caso o contra eletrodo (CE) é mantido fora do circuito) e ambos os eletrodos são imersos no eletrólito de interesse, com isso torna-se possível medir diretamente o E_c . A Figura 6 mostra o desenho esquemático da célula para medição do E_c . (21).

Figura 6 – Célula para medição do E_c .



Fonte: WOLYNEC (2003).

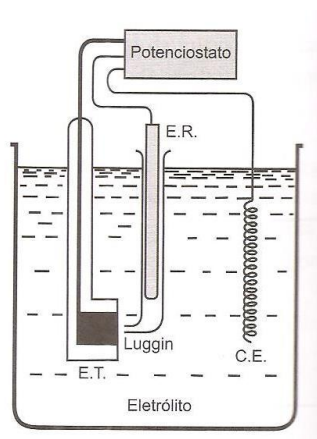
3.3.1 Curvas de Polarização Experimentais

A principal vantagem dos ensaios eletroquímicos é a oportunidade de investigar o fenômeno de corrosão de um metal na solução de interesse. O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo (E_e) diferente do potencial de corrosão (E_c) apresenta interesse teórico e prático. Além disso, uma grande quantidade de informação sobre a dependência dos fenômenos com variáveis externas podem ser obtidas em um curto espaço de tempo. (21,22).

Para impor a um eletrodo um potencial diferente do E_c é preciso usar fontes externas de potencial, utiliza-se então um potenciostato, aparelho que oferece um controle adequado de E_e , impondo o potencial desejado, sendo que este pode ser variado no sentido anódico ou catódico em relação ao eletrodo de referência (ER). O potenciostato mede a corrente de polarização e a registra em função do potencial por meio de um registrador.

No método potenciodinâmico ou potenciocinético varia-se continuamente o E_e e registra-se a variação de corrente (Δi), que também varia de uma forma contínua. Assim são obtidas as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o E_e aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. A Figura 7 ilustra a célula utilizada para o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmicas por meio de um potenciostato. (8,21).

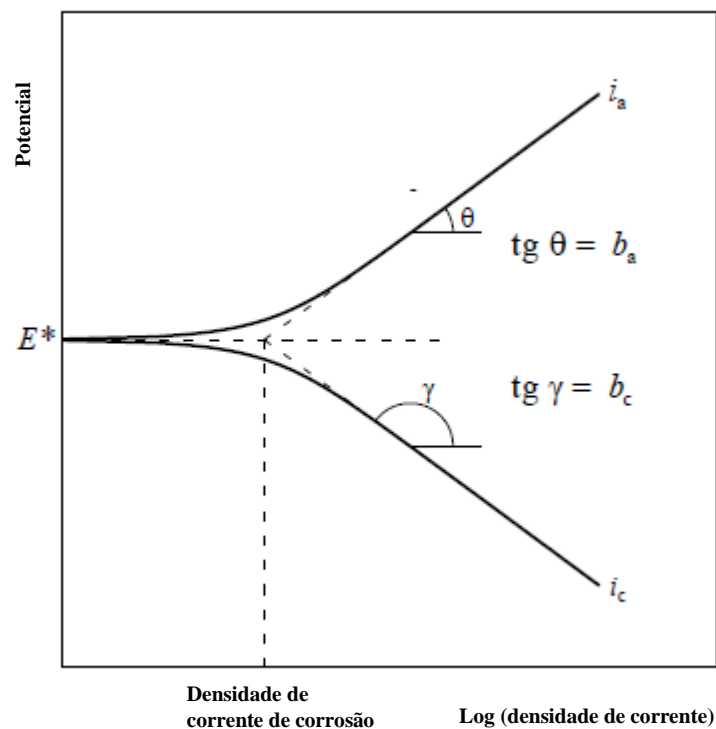
Figura 7 – Esquema da célula para realização do Ensaio de Polarização Eletroquímica.



Fonte: NUNES (2007).

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que representa o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. A relação entre a sobrevoltagem (η) de um metal em corrosão e a densidade de corrente elétrica correspondente foi estabelecida empiricamente por Tafel. A Figura 8 mostra o gráfico de potencial versus densidade de corrente, onde uma relação linear entre ambas pode ser desenvolvida e a extrapolação da corrente aplicada a partir de qualquer região anódica ou catódica de Tafel com relação ao potencial de circuito aberto ou sobrepotencial zero permite a determinação da densidade de corrente de corrosão (i_c). (6,21).

Figura 8 – Gráfico de polarização de Tafel medido experimentalmente.

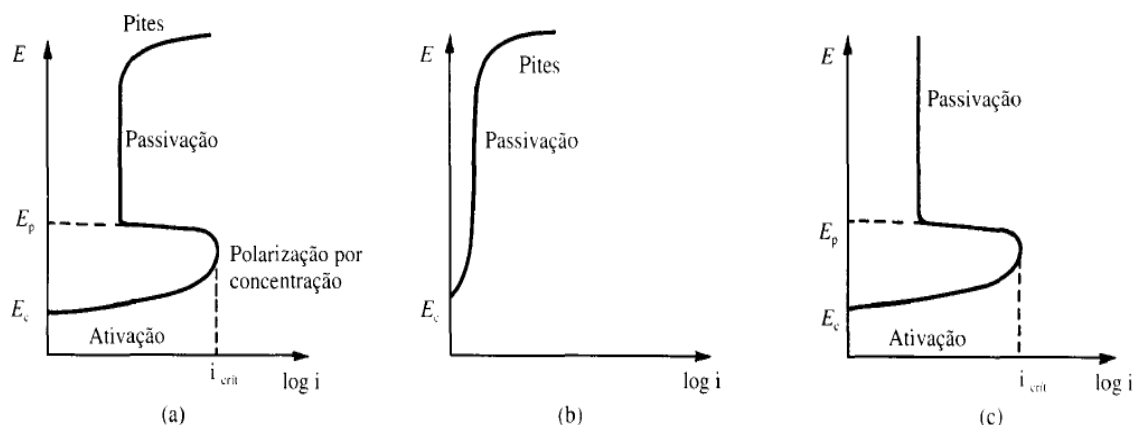


Fonte: Adaptado de WOLYNEC (2003).

As reações de corrosão podem ser controladas por polarização predominante nas áreas anódicas, onde o eletrodo está sob efeito de polarização anódica, podem ser controladas por polarização nas áreas catódicas, onde o eletrodo está sob o efeito de polarização catódica, ou pode ocorrer em extensão apreciável tanto no ânodo quanto no cátodo, tendo de um modo geral um controle misto das reações de corrosão. (1,8).

As curvas de polarização anódica são muito importantes para o estudo e identificação de metais/meios passiváveis. Curvas clássicas desse tipo têm aspecto conforme o da Figura 9. (1).

Figura 9 – Curvas de polarização anódicas clássicas encontradas nos sistemas práticos de corrosão.



Fonte: GENTIL (2007).

Iniciando-se a polarização anódica a partir do potencial de corrosão (E_c) do metal, no meio de interesse, evidencia-se na curva (a) um processo de ativação seguido por uma polarização por concentração, o processo de transpassivação e a ruptura localizada do filme passivo a partir de certo potencial, chamado de potencial de quebra da passivação (E_{bd}). Na curva (b) observa-se que o metal encontra-se passivo desde o potencial de corrosão. Na curva (c) não ocorre ataque localizado, ou seja, o filme passivo permanece na interface sem sofrer ruptura. (1).

Alguns parâmetros presentes nessas curvas possuem grande importância para efeito de análise. Um deles é o potencial de passivação (E_p), havendo uma corrente correspondente a esse, que é a corrente de passivação (i_p). Quanto mais próximo E_p estiver do E_c , menor a polarização que o metal necessita para passivar. Outro parâmetro é a faixa de potencial em que o metal permanece passivo, ou seja, o interessante é que o potencial de pite ocorra no valor mais alto possível, indicando que dificilmente esse potencial será atingido em condições naturais. (1).

3.3.2 Ensaio de Polarização Cíclica

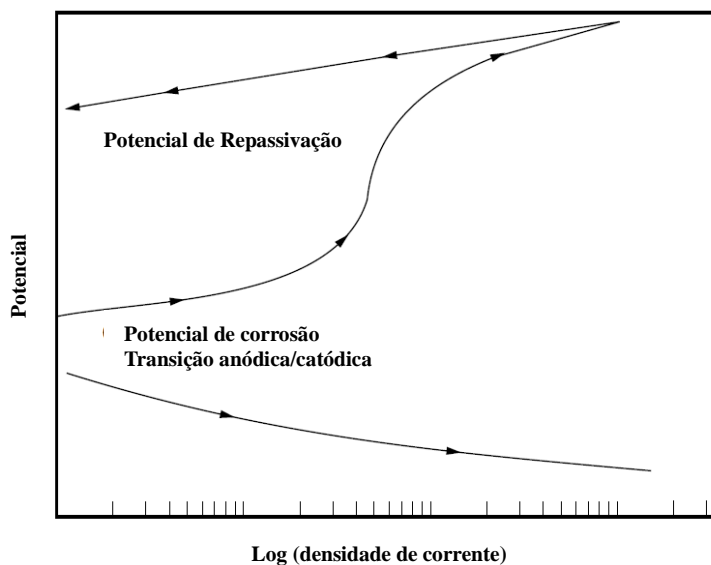
A técnica eletroquímica que ganhou a aceitação mais difundida como uma ferramenta geral para avaliar a possibilidade de uma liga sofrer corrosão localizada provavelmente é a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica. Esta técnica tem sido útil na avaliação da corrosão localizada da passivação de ligas tais como, aços inoxidáveis, ligas à base de níquel, ligas com cromo e ligas de titânio e zircônio. Nesta técnica o potencial é aplicado ao eletrodo de trabalho (ET) em estudo e elevado a uma taxa contínua em relação a um eletrodo de referência (ER) utilizando um potenciostato. (15,22).

Geralmente a varredura é iniciada a partir do potencial de corrosão (E_c). O potencial é aumentado primeiro na direção anódica ou direção nobre, e em alguma corrente ou potencial escolhido, a direção de varredura do potencial é invertida para a direção catódica ou ativa. Então a varredura é concluída em determinado potencial escolhido, seja ele o E_c ou algum outro potencial ativo. A obtenção dos gráficos de polarização é relativamente simples, mas a sua interpretação pode ser complicada. (15,22).

O potencial de quebra da passivação (E_{bd}) é o potencial acima do qual os pites são iniciados, enquanto o potencial de repassivação (E_{rp}) é o potencial abaixo do qual os pites se repassivam. O potencial de pite é geralmente definido como o potencial na parte ascendente da curva de polarização cíclica a partir do qual ocorre o um rápido aumento na corrente aplicada. (15,22).

Existem várias maneiras de o E_{rp} ser escolhido. Uma delas é no cruzamento da varredura anódica com a varredura reversa, e alternativamente este pode ser escolhido como o potencial em que a densidade de corrente atinge o valor mais baixo e legível na parte reversa da curva de polarização. Uma das razões para se escolher essa última é que para algumas curvas de polarização tais como representada na Figura 10, não ocorre o cruzamento entre as porções ascendente e descendente da curva. Portanto as escolhas devem ser consistentes para todas as varreduras em qualquer estudo em particular. (15,22).

Figura 10 – Varredura de polarização típica de uma liga completamente passiva, sugerindo um pequeno risco de ocorrência de corrosão por pites ou corrosão generalizada (a seta indica a direção da varredura).



Fonte: Adaptado de ROBERGE (1999).

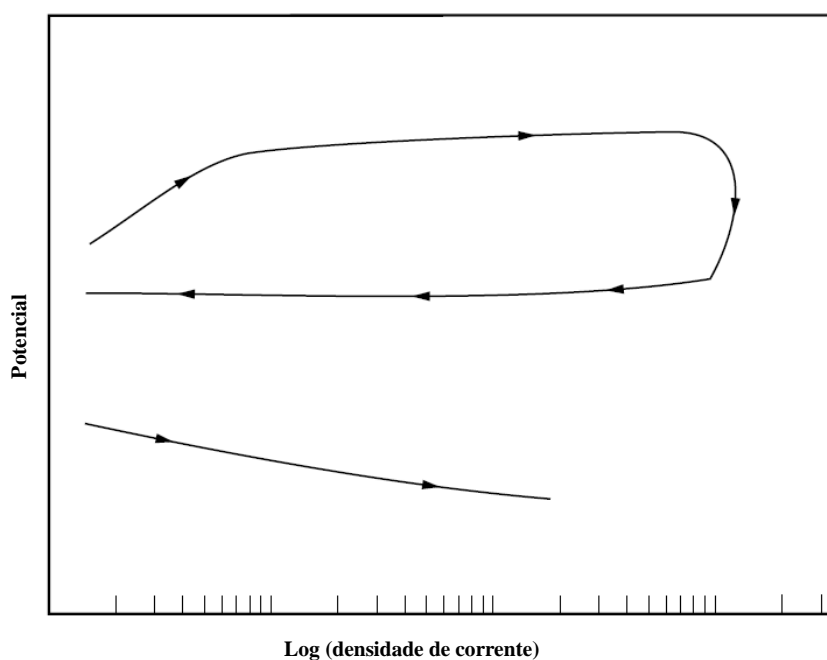
Portanto, quanto maior o potencial de quebra da passivação (E_{bd}), mais resistente é a liga a iniciação do ataque localizado, e quanto maior o potencial de repassivação (E_{rp}), mais facilmente a liga pode ser repassivada. Nos potenciais entre E_{bd} e E_{rp} , sítios que foram iniciados podem se propagar. Geralmente no gráfico desse tipo de ensaio, é formada uma curva de histerese, e a área dessa histerese obtida na varredura cíclica, muitas vezes é utilizada como medida da suscetibilidade a corrosão localizada. Nesse sentido, quanto maior a área da curva de histerese formada, mais provável é a propagação de um sítio de corrosão localizada (pite), uma vez iniciado. Para efeito de projetos que ofereçam resistência à corrosão, o parâmetro mais importante a ser conhecido é o E_{rp} , pois este é o potencial abaixo do qual os pites deveram se repassivar. (22).

Muitas vezes, após o ensaio, a superfície do eletrodo de trabalho (ET) exibe pequenos pites. Controvérsias ainda rodeiam o significado destes potenciais E_{bd} e E_{rp} . Os valores medidos são propriedades intrínsecas de cada liga e são influenciados por uma série de variáveis experimentais. O E_{bd} determinado pela análise potenciodinâmica está relacionado qualitativamente com a resistência do material a perda da passividade pela iniciação dos pites. (15).

A histerese obtida em algumas curvas é o resultado da perturbação da passivação química da superfície devido o aumento do potencial. Esta reflete a facilidade com que a passivação é restaurada com a diminuição do potencial até as proximidades do potencial de corrosão (E_c). Para diversas curvas, quanto maior for a histerese, maior será a quebra da passividade na superfície, maior será a dificuldade em restaurar a passividade, e geralmente, maior será o risco de ocorrência de corrosão localizada. (15)

Ao aproximar um potencial de potenciais mais ativos em uma determinada taxa de varredura, a característica da estrutura de superfície do eletrodo de trabalho (ET) será diferente da estrutura obtida quando o potencial é aproximado de potenciais mais nobres. A histerese “positiva” mostrada na Figura 10 é causada pela polarização de potenciais mais nobres, tornando a superfície mais passiva. A histerese “negativa” mostrada na Figura 11 é causada por uma redução na passividade, frequentemente produzida pela iniciação de corrosão localizada, sendo o material neste caso, propenso a sofrer corrosão por pites ou por frestas. Do ponto de vista prático, a histerese positiva significa que a liga vai ser mais resistente à corrosão localizada em relação a que apresenta uma histerese negativa. (15)

Figura 11 – Varredura de polarização típica de uma liga sugerindo um risco significativo de ocorrência de corrosão localizada sob a forma de corrosão por pites ou frestas (a seta indica a direção da varredura).



Fonte: Adaptado de ROBERGE (1999).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Análise Química

Para a realização dos ensaios eletroquímicos foram adquiridas amostras dos materiais a serem estudados. Foram então realizadas análises químicas para determinação da composição química das ligas metálicas e conseqüentemente sua identificação.

Foram fornecidas amostras de origem conhecida das seguintes ligas: aço inoxidável austenítico, aço inoxidável ferrítico, aço inoxidável super duplex, aço carbono, liga de alumínio, liga de cobre e liga de zircônio. Não eram conhecidas as composições químicas das ligas. Então foi necessária a realização de análises químicas para identificação destas ligas.

Para a identificação dos teores dos elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis, na liga de cobre, liga de alumínio e liga de zircônio, as análises químicas foram realizadas utilizando-se a técnica *Energy Dispersive Spectrometry* (EDS), através da identificação dos raios-x emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico. Esses feixes de raios-x são capturados por um detector específico e os sinais são convertidos em picos com energias características para cada elemento químico.

Para a identificação da composição química do aço carbono, identificação do teor de carbono e de alguns elementos não identificados pela técnica EDS nos aços inoxidáveis, foi utilizada a técnica *Optical Emission Spectroscopy* (OES), técnica capaz de detectar diversos elementos inclusive elementos de baixo número atômico como o carbono, que devido a baixa capacidade de emissão de raios-x, não são detectados pela técnica EDS.

A análise química pela técnica EDS foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Tescan, modelo VEGA3-XM com tensão de aceleração de 20 KV, no modo EDS, equipamento esse presente no Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (IPDI). A análise química utilizando com a técnica OES foi realizada no Espectrômetro de Emissão Óptica da marca Shimadzu, modelo PDA-7000, equipamento esse presente no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM-UFC).

4.2 Preparação das Amostras

Foram cortadas 3 amostras de cada liga estudada com dimensões de aproximadamente 6 x 9 x 8 (mm) para a montagem dos eletrodos de trabalho a serem utilizados nos ensaios de monitoramento do potencial de circuito aberto e de polarização. O corte das amostras foi realizado em equipamento de policorte. Obteve-se um total de 21 amostras para a realização do trabalho.

Foram montados os eletrodos com a fixação de fios de cobre nas amostras, responsáveis pelo contato elétrico entre o potenciostato e a amostra que foram posteriormente embutidas em resina sintética. A resina sintética de auto polimerização é composta de uma mistura de duas substâncias, sendo uma a resina e outra o catalisador, formando um líquido viscoso. Após a preparação da resina, a amostra com o fio encaixado foi posicionada sobre uma superfície plana e lisa juntamente com um segmento de tubo de PVC, então a resina líquida foi despejada no interior do tubo. Após aproximadamente 24 horas a resina está completamente curada. A Figura 12 exibe eletrodos de trabalho montados após realização de embutimento a frio.

Figura 12 – Eletrodos de trabalho montados para a realização de ensaios eletroquímicos.



Fonte: Própria do Autor.

Após a montagem dos eletrodos foram preparadas as superfícies das amostras através de lixamento com lixas de granulometrias cada vez menores. Essa operação tem como

objetivo eliminar camadas de óxidos, riscos e marcas mais profundas da superfície, preparando as amostras para a realização bem sucedida dos ensaios eletroquímicos. As lixas utilizadas foram as de granulometria 100, 220, 320, 400 e 600.

4.3 Ensaio Eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos foram realizados sobre as amostras previamente preparadas com o objetivo de adquirir curvas que permitam a avaliação do comportamento quanto aos efeitos da corrosão para cada um dos materiais, submetidos às mesmas condições de temperatura, pH e a mesma solução, no caso NaCl com concentração de 35000 partes por milhão (ppm).

Para a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica, foi montado um arranjo composto com béquer contendo o eletrólito, ER, CE, e ET. Os eletrodos são conectados ao potenciostato, responsável por fornecer o potencial para a aquisição das curvas de polarização.

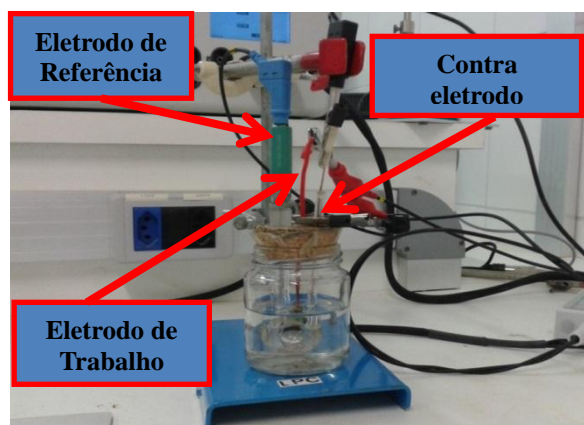
O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 0,6 M (35000 ppm) com $\text{pH} \approx 6,80$ (neutro), uma solução agressiva o suficiente para simular os efeitos do ataque por água do mar ou atmosfera marinha. O ER utilizado foi o de Ag/AgCl, o CE composto de platina e os ET's foram compostos pelas amostras das ligas em estudo. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$).

Foram realizadas medidas do E_c em triplicata para cada material. Esse potencial é medido diretamente com relação a um ER, sem que seja aplicado um potencial externo ao circuito. Essa medida é designada como medida de potencial de circuito aberto. Para a realização dessa medida não é necessário a utilização do CE devido o potencial ser medido diretamente em relação ao ER. O tempo de monitoramento de potencial de circuito aberto utilizado foi de 7200 s (120 minutos).

Os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica foram realizados em triplicata para cada uma das ligas em estudo. O procedimento para cada ensaio consistiu inicialmente na realização do monitoramento do potencial de circuito aberto por 1800 s (30 minutos) para cada amostra, tempo necessário para a estabilização do E_c , em seguida o ensaio de polarização

cíclica foi iniciado através da aplicação de potencial externo fornecido pelo potenciostato., com a varredura sendo iniciada a partir do E_c , prosseguindo na direção anódica até que fosse atingido o potencial correspondente a corrente de 1mA, a partir desse ponto a varredura se deu na direção reversa até que houvesse a formação da histerese entre as curvas direta e reversa, independente da ocorrência do ponto de cruzamento entre essas partes da curva. A taxa de varredura foi de 1 mV/s. O arranjo para a aquisição das curvas de polarização cíclica é mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Arranjo experimental utilizado para realização dos ensaios de polarização cíclica.



Fonte: Própria do autor.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, foi utilizado o potenciostato da marca Metrohm, modelo PGSTAT302N, acoplado ao computador dotado do software *Nova v.1.10.4* para registro dos dados. A Figura 14 mostra o arranjo com a célula eletroquímica, o potenciostato e o computador para a aquisição de dados.

Figura 14 – Arranjo completo para aquisição das curvas de polarização.



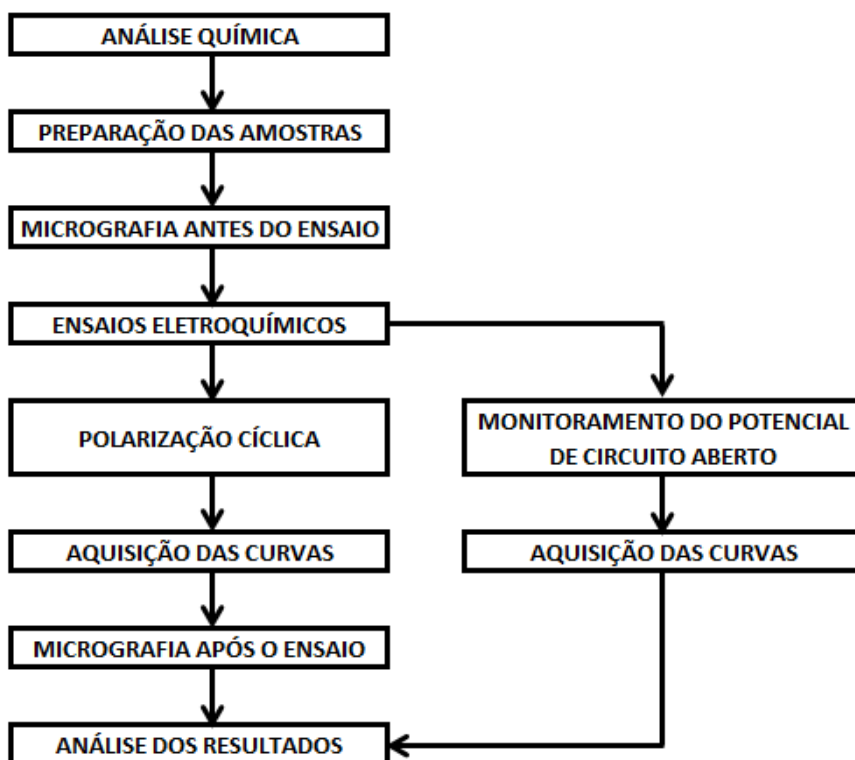
Fonte: Própria do autor.

Antes da realização de cada ensaio, foram realizados procedimentos para garantir a qualidade das medidas: lixamento dos fios conectados aos eletrodos, verificação das condições dos conectores e do procedimento do ensaio programado no software, limpeza adequada do béquer utilizado para comportar o eletrólito, aplicação de esmalte sobre a interface metal-resina, medição da área da amostra a ser ensaiada e verificação das conexões entre o potenciostato e os eletrodos.

Para efeito de comparação foram retiradas micrografias das amostras antes e depois do ensaio de polarização cíclica em um microscópio ótico da marca LEICA, modelo DMI3000 M.

Para cada material, os ensaios de monitoramento do potencial de circuito aberto e de polarização potenciodinâmica cíclica foram realizados em triplicata de modo a se obter resultados consistentes e com a menor variabilidade. A Figura 15 mostra o fluxograma resumindo a sequência dos experimentos realizados.

Figura 15 - Fluxograma com a sequência de experimentos realizados.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados aqui os resultados das análises químicas das ligas em estudo, identificando os elementos presentes e o teor destes em cada liga. Os resultados dos ensaios de corrosão experimentais realizados são expostos e analisados. Os ensaios de corrosão realizados consistiram na aquisição das curvas de monitoramento do potencial de circuito aberto e das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica dos aços inoxidáveis austenítico, ferrítico e super duplex, do aço carbono, do alumínio comercialmente puro (ACP), do cobre eletrolítico (CEL) e do zircaloy-4 (ZR-4).

Nessas curvas foram medidos e avaliados os valores do potencial de corrosão (E_c), do potencial de quebra da passivação (E_{bd}), do potencial de repassivação (E_{rp}) e da corrente de passivação (i_p), e avaliadas as áreas de histerese apresentadas por estas.

5.1 Resultados da Análise Química

Com a conclusão da realização das análises químicas para cada liga em estudo, obtiveram-se os seguintes dados, que foram organizados em uma tabela, e a partir da análise dos teores de cada elemento presente, foi possível a classificação das ligas de acordo com os seus respectivos sistemas de nomenclatura. A Tabela 10 mostra a composição química de cada liga em estudo e a sua respectiva classificação de acordo com o sistema de nomenclatura.

Tabela 10 – Resumo dos dados adquiridos nas análises químicas das amostras.

Designação Inicial da liga	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Fe	Zr	Cu	Al	Sn	Classificação da Liga
Aço Inoxidável Austenítico	0,080	2,000	0,050	0,030	0,750	20,210	10,370	-	Comp	-	-	-	-	AISI 304
Aço Inoxidável Ferrítico	0,030	1,000	0,040	0,030	1,000	18,230	0,960	1,920	Comp	-	-	-	-	AISI 444
Aço Inoxidável Super Duplex	0,025	0,620	0,022	0,006	0,810	25,240	7,440	3,600	Comp	0,065	0,710	0,016	-	AISD
Aço Carbono	0,300	0,860	0,061	0,023	0,230	0,839	0,109	0,209	Comp	-	-	-	-	AISI 1030
Liga de Alumínio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	≈ 100	-	ACP
Liga de Cobre	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	≈ 100	-	-	CEL
Liga de Zircônio	-	-	-	-	-	0,110	-	-	0,190	Comp	-	-	1,400	ZR-4

Comp = Elemento complementar, com o maior % em peso na liga.

Fonte: Própria do Autor.

5.2 Monitoramento do potencial de circuito aberto

O monitoramento do potencial de circuito foi realizado conforme descrito no item 4.3. do capítulo 4. O monitoramento teve como objetivo a medição dos valores do E_c para cada liga em estudo, e utilizar esse valor obtido como parâmetro comparativo ao valor obtido no ensaio de polarização cíclica, verificando a coerência entre os mesmos.

A Tabela 11 mostra os valores dos E_c para cada amostra e o valor médio obtido desse potencial para cada material em estudo.

Tabela 11 – Valores dos potenciais de corrosão obtidos após monitoramento de 7200 s.

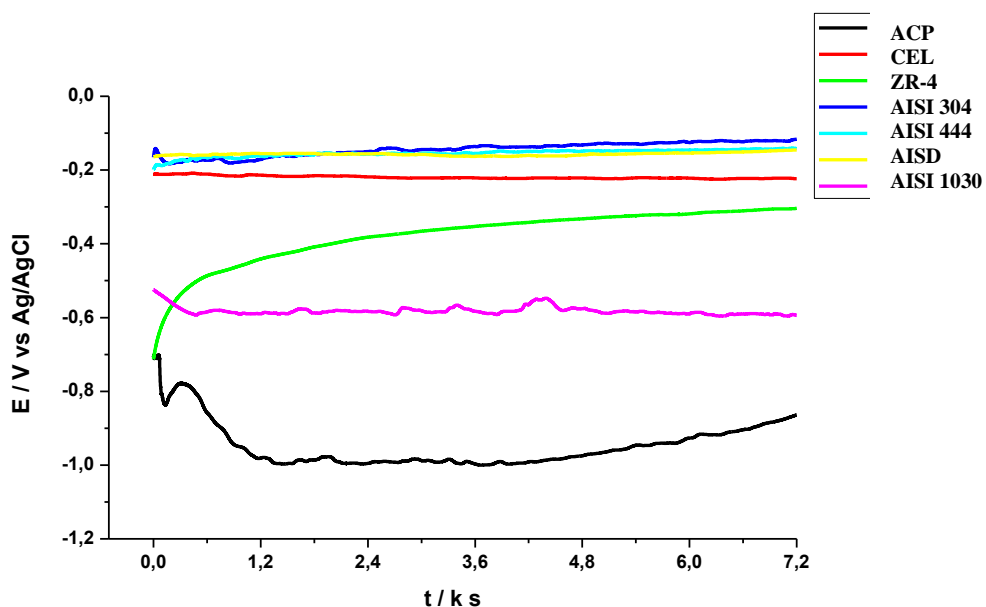
MATERIAL	AMOSTRA	VALOR (mV)
Aço Inoxidável Austenítico (AISI 304)	A	-131
	B	-117
	C	-110
	MÉDIA	-119
Aço Inoxidável Ferrítico (AISI 444)	A	-142
	B	-117
	C	-116
	MÉDIA	-125
Aço Inoxidável Super Duplex (AISD)	A	-127
	B	-118
	C	-123
	MÉDIA	-123
Aço Carbono (AISI 1030)	A	-594
	B	-579
	C	-584
	MÉDIA	-586
Alumínio Comercialmente Puro (ACP)	A	-699
	B	-703
	C	-864
	MÉDIA	-755
Cobre Eletrolítico (CEL)	A	-223
	B	-224
	C	-218
	MÉDIA	-222
Zircaloy-4 (ZR-4)	A	-304
	B	-313
	C	-307
	MÉDIA	-308

Fonte: Própria do autor.

Com os valores obtidos, observou-se que os materiais com potencial de corrosão (E_c) mais nobres são os aços inoxidáveis austenítico (AISI 304), ferrítico (AISI 444) e super duplex (AISD), estes apresentaram valores muito próximos entre si, devido a agressividade dos íons cloretos presentes na solução de NaCl 0,6 M. Esperava-se que o aço super duplex apresentasse valores de E_c superiores aos outros dois aços inoxidáveis devido aos maiores teores de Cr e Mo, e devido a presença de elementos como o Zr, o Al e o Cu em sua composição. Esperava-se também que o aço ferrítico apresentasse resultados superiores em relação ao aço austenítico devido à presença de Mo no primeiro.

Em seguida aos aços inoxidáveis, os E_c mais nobres foram o do cobre eletrolítico (CEL) seguido pelo zircaloy-4 (ZR-4), essa possui boa resistência à corrosão inerente às ligas de zircônio e também pelo fato da mesma possuir Cr e Sn em sua composição. Na sequência obteve-se o E_c do aço carbono (AISI 1030), e por último observou-se o potencial do alumínio comercialmente puro (ACP) como sendo o potencial menos nobre (mais negativo). Isso se deve ao fato do elemento alumínio possuir um dos potenciais mais ativos (mais negativos) na série galvânica dos metais, e isso se reflete no comportamento do ACP devido ao fato deste não possuir elementos de liga que possam proporcionar E_c mais nobres. A Figura 16 reúne as curvas com os E_c dos materiais em estudo.

Figura 16 – Curvas de Monitoramento do potencial de circuito aberto para todas as ligas em estudo.



Fonte: Própria do autor.

5.3 Ensaios de polarização cíclica

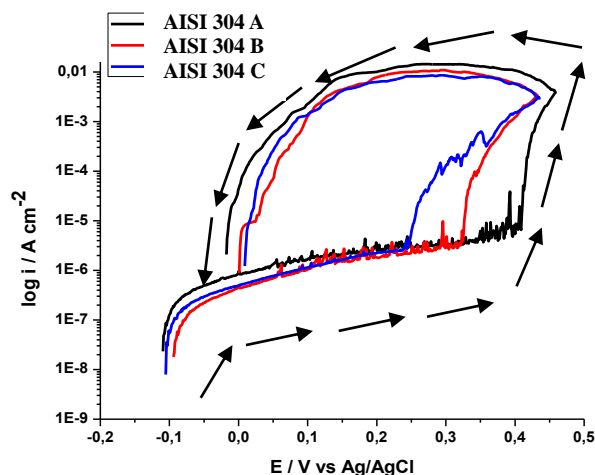
Os ensaios de polarização cíclica têm como objetivo avaliar a suscetibilidade à corrosão por pites em materiais metálicos passiváveis através do surgimento de curvas de histerese durante a polarização. (23)

Os ensaios de polarização potenciodinâmicas cíclicas foram realizados seguindo os parâmetros descritos no item 4.3. do capítulo 4. As respostas das ligas em estudo quando submetidas a esses ensaios são mostradas nas curvas de potencial versus densidade de corrente que serão apresentadas a seguir.

5.3.1 Aço Inoxidável Austenítico (AISI 304)

A Figura 17 mostra as curvas obtidas para as três amostras do aço inoxidável austenítico (AISI 304). O comportamento apresentado pelas amostras do aço austenítico mostra uma suscetibilidade à corrosão por pites devido à presença de histerese negativa (polarização de potenciais mais ativos, menos nobres) nas curvas obtidas. As curvas mostram que o aço inoxidável austenítico apresentou uma região de passivação bem definida no ramo anódico com corrente de passivação (i_p) de $2,66 \times 10^{-7}$ A/cm². O potencial médio de quebra da passivação (E_{bd}) apresentou valor de 305 mV, e o potencial médio de repassivação (E_{rp}) aproximou-se de 0 mV.

Figura 17 – Curvas de polarização cíclicas para o aço inoxidável AISI 304 em solução de NaCl 0,6 M.

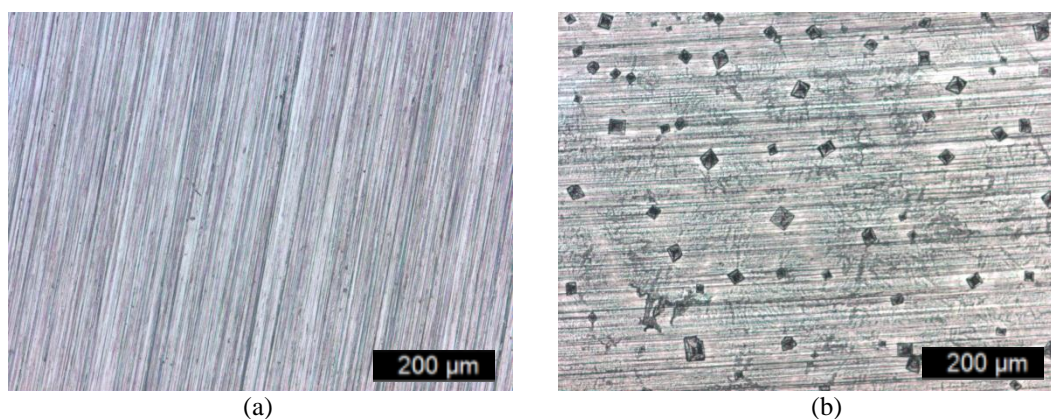


Fonte: Própria do autor.

A redução na densidade de corrente anódica está associada à eficiência do filme passivo como barreira de proteção contra a corrosão. A espessura do filme passivo é tanto maior quanto maior o teor de molibdênio nos aços inoxidáveis. (23).

Foram retiradas micrografias das amostras antes e depois da realização do ensaio para que fosse feita uma análise comparativa dos efeitos do ensaio de polarização na superfície da amostra. Observou-se após o ensaio, a existência de pites prevista pelas curvas de polarização. A Figura 18 mostra o comparativo entre a superfície das amostras antes e depois do ensaio.

Figura 18 – Micrografias para amostras do aço inoxidável AISI 304 (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X).

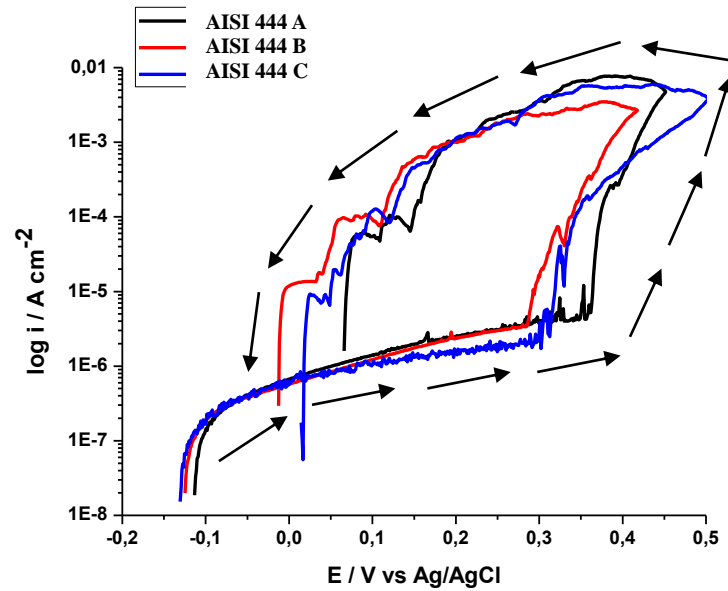


Fonte: Própria do autor.

5.3.2 Aço Inoxidável Ferrítico (AISI 444)

A Figura 19 mostra as curvas obtidas para as três amostras do aço inoxidável ferrítico (AISI 444). O comportamento apresentado mostrou que estas são suscetíveis à corrosão por pites devido à presença de histerese negativa em todas as curvas obtidas. As curvas mostram que o aço inoxidável ferrítico apresentou uma região de passivação bem definida no ramo anódico com corrente de passivação (i_p) de $4,07 \times 10^{-7}$ A/cm². O potencial médio de quebra da passivação (E_{bd}) apresentou valor de 306 mV, e o potencial médio de repassivação (E_{rp}) aproximou-se de 20 mV.

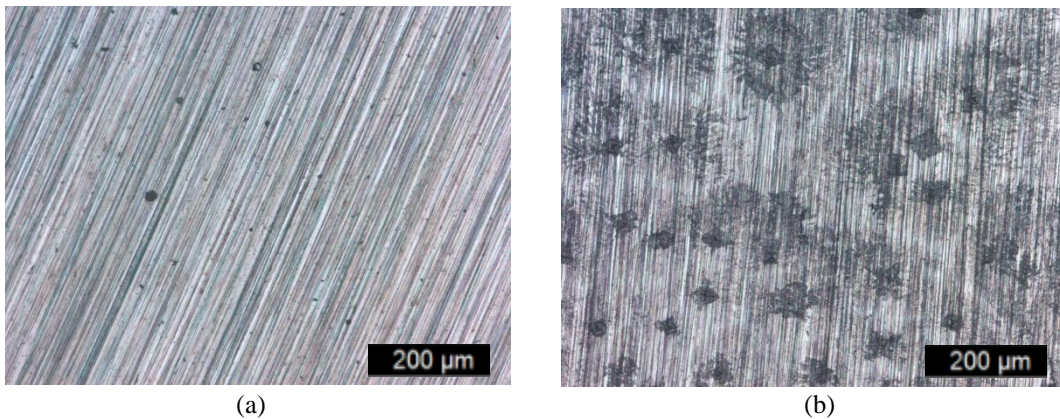
Figura 19 – Curvas de polarização cíclicas para o aço inoxidável AISI 444 em solução de NaCl 0,6 M.



Fonte: Própria do autor.

Comparando as micrografias antes e depois do ensaio, observou-se a presença de um grande número pites na superfície após a execução do ensaio, conforme previsto pelas curvas obtidas no ensaio. A Figura 20 mostra o comparativo entre a superfície das amostras antes e depois do ensaio.

Figura 20 – Micrografias para amostras do aço inoxidável AISI 444 (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X).



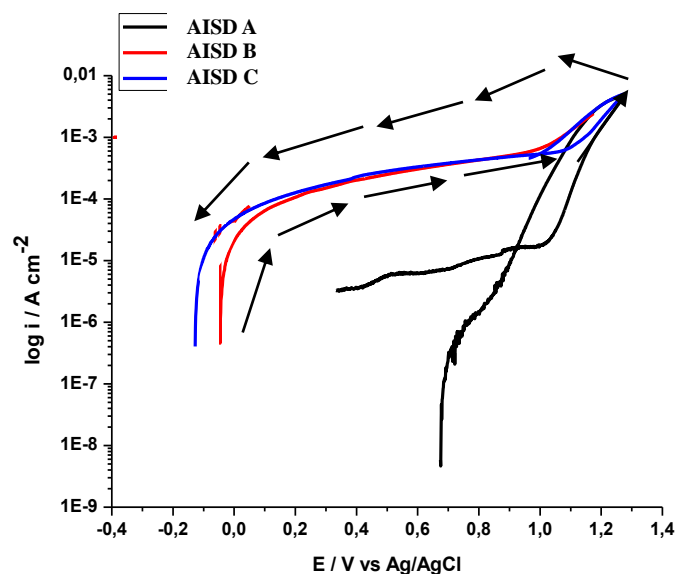
Fonte: Própria do autor.

5.3.3 Aço Inoxidável Super Duplex ASTM A 890/A 890M Grau 6A (AISD)

Os aços inoxidáveis super duplex possuem elevada resistência à corrosão em ambientes contendo os íons Cl^- , os quais são muito comuns na água do mar. Esses aços apresentam vantagens sobre os aços inoxidáveis austeníticos, pois devido a presença da fase ferrítica possuem maior resistência à corrosão sob tensão. A maior resistência à corrosão por pites é ocasionada pelas adições de Mo e N e pelo elevado teor de cromo. O ideal é que essa liga possua um teor de ferrita de cerca de 50%. (24,25)

A Figura 21 mostra as curvas obtidas nos ensaios de polarização cíclica para o aço inoxidável super duplex (AISD). Observou-se que esse material apresentou histerese negativa, com a área pequena, indicando que o material apresenta suscetibilidade à corrosão por pites, mas essa suscetibilidade é baixa se comparada a dos aços inoxidáveis austenítico e ferrítico. As curvas mostram que o AISD apresentou uma região de passivação bem definida no ramo anódico corrente de passivação (i_p) de $7,75 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. O potencial médio de quebra da passivação (E_{bd}) apresentou valor de 1117 mV, e o potencial médio de repassivação (E_{rp}) aproximou-se de 900 mV.

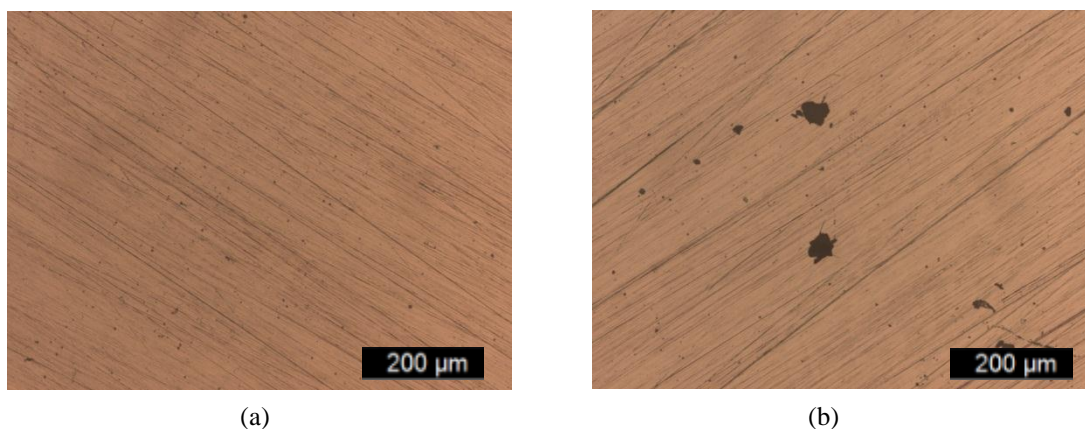
Figura 21 – Curvas de polarização cíclicas para o AISD em solução de NaCl 0,6 M.



Fonte: Própria do autor.

A Figura 22 apresenta as micrografias retiradas antes e depois do ensaio de polarização, e mostram que a superfície do material apresentou poucos pites, conforme previsto pelas curvas de polarização cíclicas obtidas, confirmando que o material possui uma ótima resistência à corrosão por pites.

Figura 22 – Micrografias para amostras do AISD (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X).

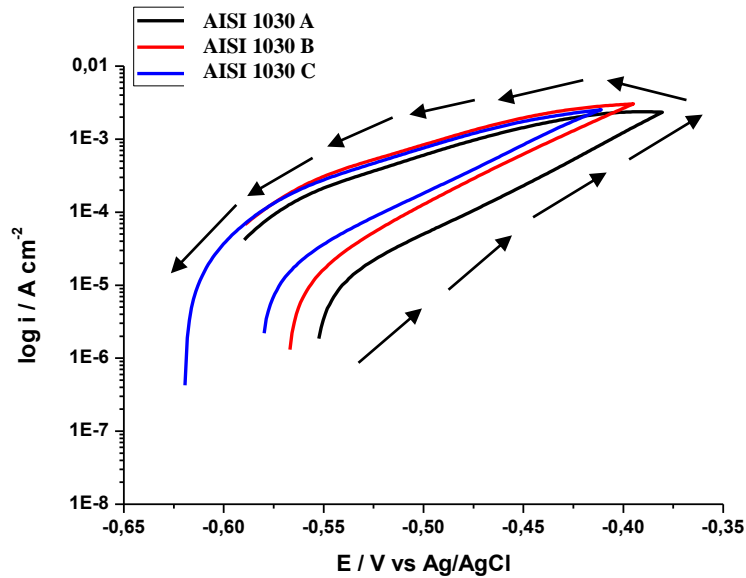


Fonte: Própria do autor.

5.3.4 Aço Carbono (AISI 1030)

Para o aço carbono era esperado que o mesmo não possuísse uma boa resistência à corrosão sob as condições submetidas no ensaio. A Figura 23 mostra as curvas obtidas no ensaio de polarização cíclica. Observou-se nas curvas que não houve interseção entre o ramo anódico e a região reversa da curva, portanto esse foi um indicativo de que o material não apresenta suscetibilidade à corrosão por pites. No caso desse material, não houve uma região onde o valor da corrente tenha se estabilizado, e conseqüentemente, não houve a ocorrência de um potencial específico onde a corrente apresentou um aumento significativo. Portanto não houve valores definidos para a corrente de passivação (i_p) e para o potencial médio de quebra da passivação (E_{bd}). Observou-se que houve um aumento gradativo da corrente na faixa de varredura de potenciais anódicos. O potencial médio de repassivação (E_{rp}) pode ser considerado como o potencial correspondente ao menor valor de corrente obtido na direção reversa de varredura, portanto o valor aproximado do E_{rp} médio foi de -620 mV.

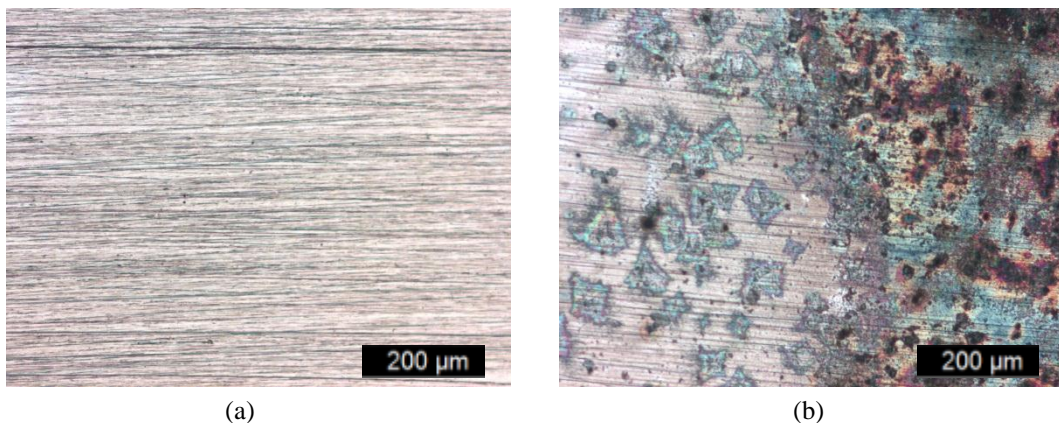
Figura 23 – Curvas de polarização cíclicas para o aço carbono AISI 1030 em solução de NaCl 0,6 M.



Fonte: Própria do autor.

A Figura 24 mostra as micrografias das amostras do aço carbono (AISI 1030), antes e após o ensaio de polarização. Observou-se que o ataque na superfície após o ensaio teve aspecto de corrosão generalizada, conforme as curvas obtidas, que mostraram que não há suscetibilidade a corrosão por pites em comparação as curvas obtidas para os aços inoxidáveis, onde houve o cruzamento entre os ramos anódico e reverso da curva.

Figura 24 – Micrografias para amostras do aço carbono AISI 1030 (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Óptico (100X).



(a)

(b)

Fonte: Própria do autor.

5.3.5 Alumínio Comercialmente Puro (ACP)

O alumínio e suas ligas são conhecidos por apresentarem boas propriedades de resistência à corrosão. A sua resistência à corrosão é atribuída à película de óxido (Al_2O_3) que se forma espontaneamente na superfície do material. No entanto na presença de íons agressivos, as ligas de Al estão sujeitas ao processo de corrosão localizada. (26)

A corrosão por pite é causada pela ação localizada de íons agressivos, na sua maioria Cl^- em um meio no qual o filme passivo não é estável. A película de óxido protege a superfície contra os efeitos da corrosão até que seja atingido o valor do E_{bd} , valor no qual a corrente aumenta abruptamente como resultado da quebra da camada passiva e ocorrência da corrosão por pites. (19, 26)

O alumínio puro e ligas de alumínio-magnésio apresentam boa resistência a água do mar e atmosfera marinha, já as ligas de alumínio-cobre são muito menos resistentes e sofrem corrosão por pites, necessitando de proteção por revestimento com tintas, metalização e anodização. A anodização permite a formação de película de óxido de alumínio com espessura cerca de cinco vezes maior do que o óxido de alumínio formado naturalmente. (1).

Ao longo dos anos alguns testes foram realizados em ligas de alumínio, um desses testes mostrou que após sete anos de imersão em água do mar, ligas comerciais de alumínio não apresentaram corrosão significativa. Outro teste mostrou que após 10 anos de imersão em água do mar, a profundidade dos pites formados foi de apenas 0,1 mm, e por último foi verificado que após dois anos de imersão em água do mar as taxas de corrosão de diversas ligas de alumínio tendem a atingir um valor que se mantém constante. (1).

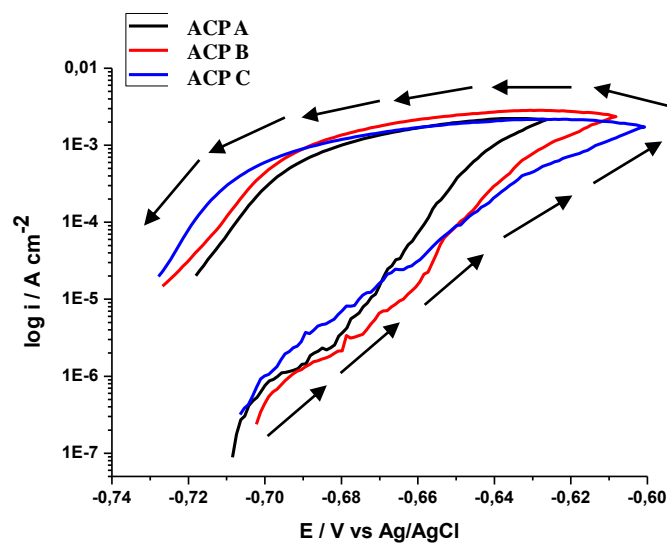
Os resultados desses testes mostram, portanto, que as ligas binárias de alumínio tem alto grau de resistência à corrosão em condições agressivas, tais como água do mar, independente de sua posição na série de potenciais de eletrodo padrão e na série galvânica de metais e ligas comerciais. (1).

A Figura 25 mostra os resultados obtidos nos ensaios de polarização cíclica nas amostras de alumínio comercialmente puro (ACP). A partir das curvas observou-se que o ACP apresentou histerese negativa, caracterizando a suscetibilidade à corrosão por pites, mas

observou-se também que não houve cruzamento entre o ramo anódico e a parte reversa da curva. Havendo assim também a possibilidade da ocorrência de corrosão generalizada na superfície do metal.

Observou-se que não houve uma região onde o valor da corrente tenha se estabilizado, ou seja, não houve região passiva, conseqüentemente não houve como estimar um valor exato para a corrente de passivação (i_p). Não foi possível definir o valor do potencial médio de quebra da passivação (E_{bd}), pois não houve um potencial onde ocorresse um aumento brusco nos valores de corrente, o aumento foi acontecendo de forma gradativa. O potencial médio de repassivação (E_{rp}) pode ser considerado como o potencial correspondente ao menor valor de corrente obtido na direção reversa de varredura, portanto o valor aproximado do E_{rp} médio foi de -730 mV, valor esse próximo ao do potencial de corrosão (E_c).

Figura 25 – Curvas de polarização cíclicas para o ACP em solução de NaCl 0,6 M.

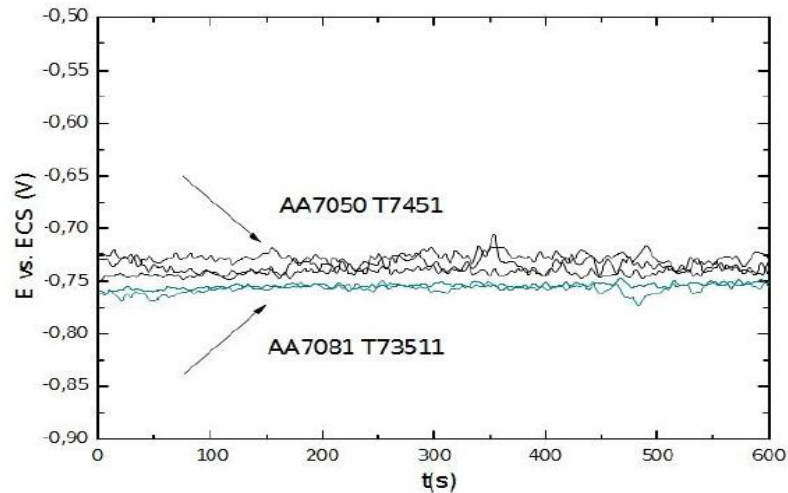


Fonte: Própria do autor.

A Figura 26 mostra as curvas de potencial de circuito aberto para as ligas de alumínio AA7081-T73511 e AA7050-T7451, utilizadas em aplicações aeronáuticas. (26). O eletrólito utilizado no ensaio dessas ligas foi uma solução de NaCl 0,6 M, assim como no presente estudo realizado. No caso das ligas da série 7XXX citadas anteriormente, mesmo

possuindo elementos de liga em sua composição, apresentaram valores do potencial de corrosão (E_c) similares aos encontrados para as amostras ensaiadas do alumínio comercialmente puro (ACP), girando em torno de -755 mV.

Figura 26 – Curvas de potencial de circuito aberto para as ligas AA7081-T73511 e AA7050-T7451 em solução de NaCl 0,6 M.

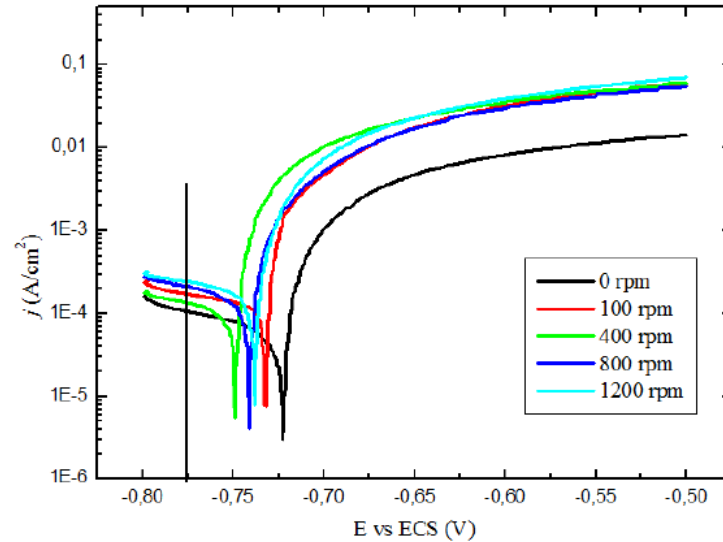


Fonte: MORETO (2014).

A Figura 27 mostra as curvas obtidas nos ensaios de polarização das ligas AA7081-T73511 e AA7050-T745, sob o mesmo eletrólito utilizado nos ensaios com o alumínio comercialmente puro (ACP), no caso a solução de NaCl 0,6 M.

As curvas apresentadas na Figura 27 mostram que os eletrodos de trabalho (ET) foram submetidos a diferentes rotações e mesmo assim notou-se certa semelhança entre o comportamento das curvas de polarização das ligas da série 7XXX, com as curvas obtidas para o ACP, no que diz respeito aos ramos anódicos destas em ambos os casos.

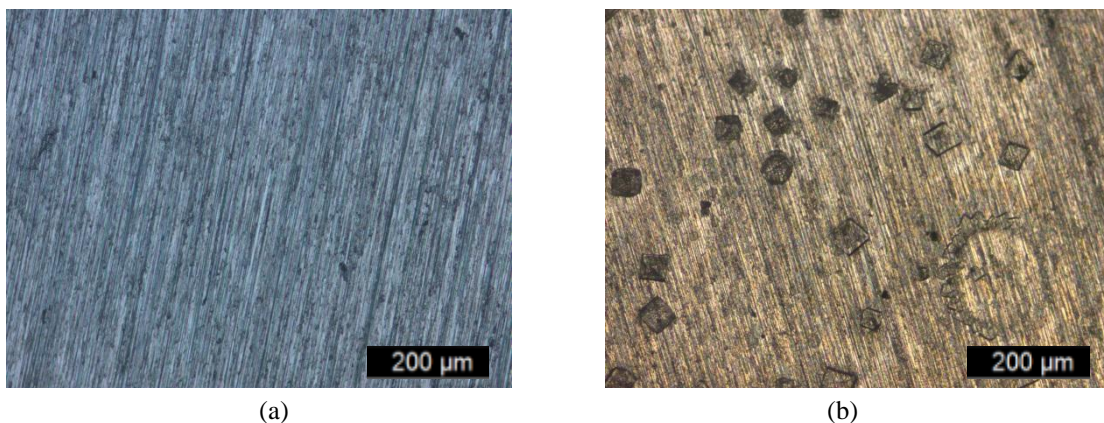
Figura 27 – Curvas de polarização potenciodinâmica em eletrodo cilíndrico rotatório da liga AA7081- T73511 reunindo as diferentes velocidades de rotação, solução de NaCl 0,6 M.



Fonte: MORETO (2014).

A Figura 28 apresenta as micrografias das amostras do ACP, antes e depois de terem sido submetidas ao ensaio de polarização cíclica. Observou-se que após a polarização, houve ocorrência de pites na superfície das amostras, conforme previsto pelas curvas obtidas no ensaio. Mostrando que o ACP realmente apresenta suscetibilidade à corrosão por pites.

Figura 28 – Micrografias para amostras do ACP (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X).



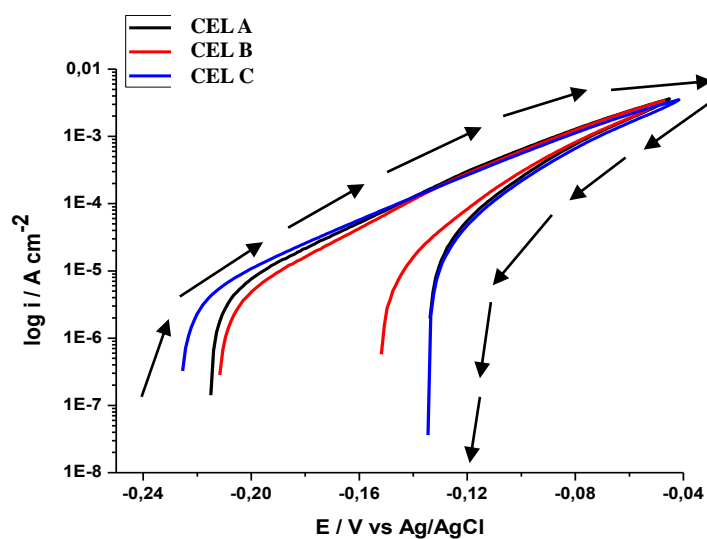
Fonte: Própria do autor.

5.3.6 Cobre Eletrolítico (CEL)

O cobre e suas ligas são geralmente conhecidos por serem materiais que apresentam boa resistência à corrosão. Mesmo assim esses materiais ainda sofrem diferentes formas de corrosão de acordo com o ambiente de serviço, particularmente na presença de íons cloretos agressivos, o que limita muito a sua aplicação na prática, sendo necessário o uso de inibidores de corrosão em alguns casos. (27)

A Figura 29 mostra as curvas obtidas para as amostras do cobre eletrolítico (CEL) após o ensaio de polarização cíclica. Observou-se que a histerese apresentada pelas curvas foi positiva, ou seja, a polarização ocorreu em direção a potenciais mais nobres, tornando a superfície mais passiva em relação à corrosão por pites, o que indica que o CEL não é suscetível à corrosão por pites. Sabendo que a solução utilizada possui alta concentração de íons cloretos, e que estes são bastante agressivos, a superfície do metal está sujeita a sofrer uma corrosão do tipo generalizada de acordo com o comportamento apresentado pelas curvas. Notou-se também que não houve valores bem definidos para a corrente de passivação (i_p) e para o potencial médio de quebra da passivação (E_{bd}). O potencial médio de repassivação (E_{rp}) apresentou valor aproximado de -130 mV.

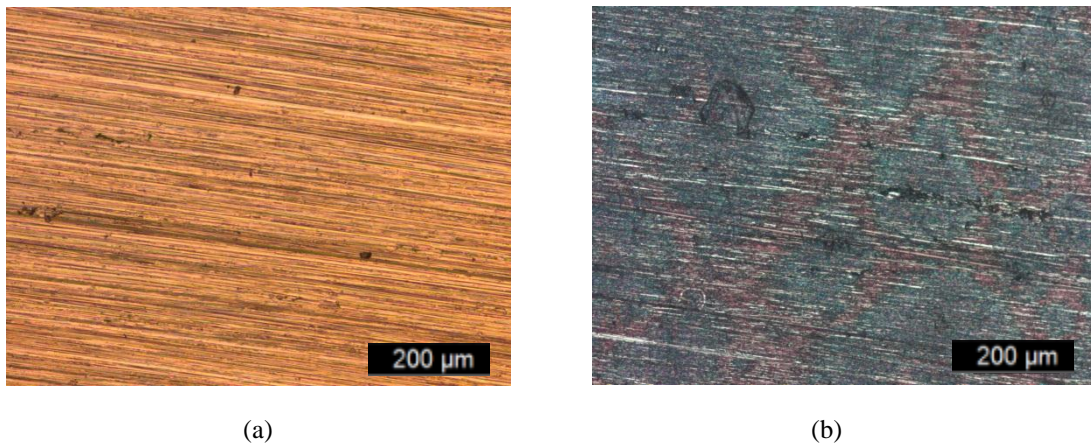
Figura 29 – Curvas de polarização cíclicas para CEL em solução de NaCl 0,6 M.



Fonte: Própria do autor.

A Figura 30 apresenta as micrografias das amostras do cobre eletrolítico (CEL), antes e depois de terem sido submetidas ao ensaio de polarização cíclica. Observou-se que após a polarização, houve a ocorrência de uma corrosão de forma generalizada bastante agressiva na superfície do material, sendo coerente com o que foi previsto nas curvas de polarização cíclica e com o comportamento do cobre quando submetido ao contato com íons cloreto.

Figura 30 – Micrografias para amostras do CEL (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X).



Fonte: Própria do autor.

5.3.7 Zircaloy-4 (ZR-4)

A adição do elemento estanho ao zircônio, com a finalidade de melhorar sua resistência à corrosão, deu origem a uma grande classe de ligas identificadas como zircalloys. Essas ligas foram desenvolvidas para serem utilizadas como revestimento do combustível nuclear. (28)

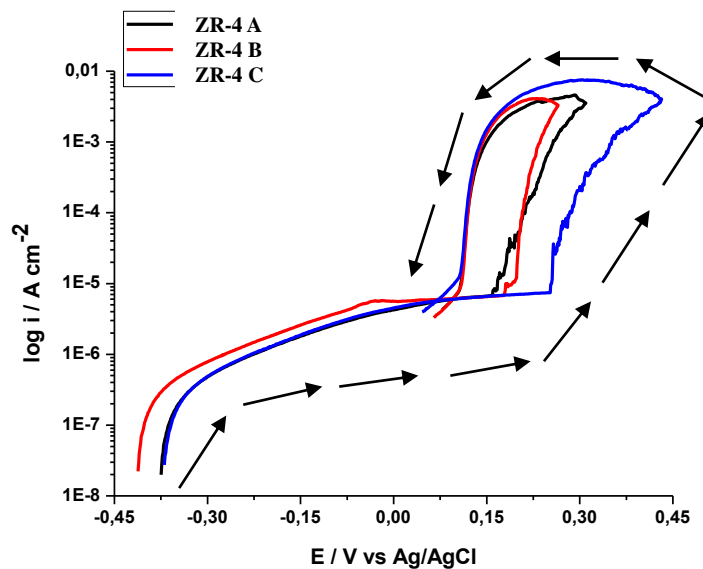
A liga zircaloy-4 (ZR-4), largamente utilizada até os dias atuais, é uma variação da liga zircaloy-2 isenta de níquel, que foi desenvolvida para diminuir a captura de hidrogênio e que apresenta uma melhor resistência à corrosão com relação ao zircaloy-2. (28)

As partículas de segunda fase do tipo ZrCrFe presentes nos zircalloys e outras ligas de zircônio de aplicação nuclear são determinantes para o bom desempenho mecânico e de resistência a corrosão desses materiais. O tamanho dos precipitados influencia nas

propriedades das ligas, em especial na taxa de corrosão. No zircaloy-4, uma melhor resistência à corrosão uniforme é obtida na presença de precipitados maiores. (28)

A Figura 31 mostra as curvas obtidas nos ensaios com as amostras de zircaloy-4 (ZR-4). Observou-se que as curvas apresentaram histerese negativa, e que a área de histerese (delimitada pelo cruzamento entre a frente anódica e a parte reversa da curva) é relativamente pequena. O tamanho dessa área pode ser utilizado como uma medida da suscetibilidade do material sofrer corrosão por pites. Nesse caso a histerese negativa indica que há suscetibilidade à corrosão por pites, e por se tratar de uma área de histerese reduzida, a propagação de sítios de corrosão localizada (pites) é menos intensa. As curvas mostram que o ZR-4 apresentou uma região de passivação bem definida no ramo anódico com valor da corrente de passivação (i_p) de $9,87 \times 10^{-7}$ A/cm². O potencial médio de quebra da passivação (E_{bd}) apresentou valor de 194 mV, e o potencial médio de repassivação (E_{rp}) aproximou-se de 50 mV.

Figura 31 – Curvas de polarização cíclicas para o ZR-4 em solução de NaCl 0,6 M.

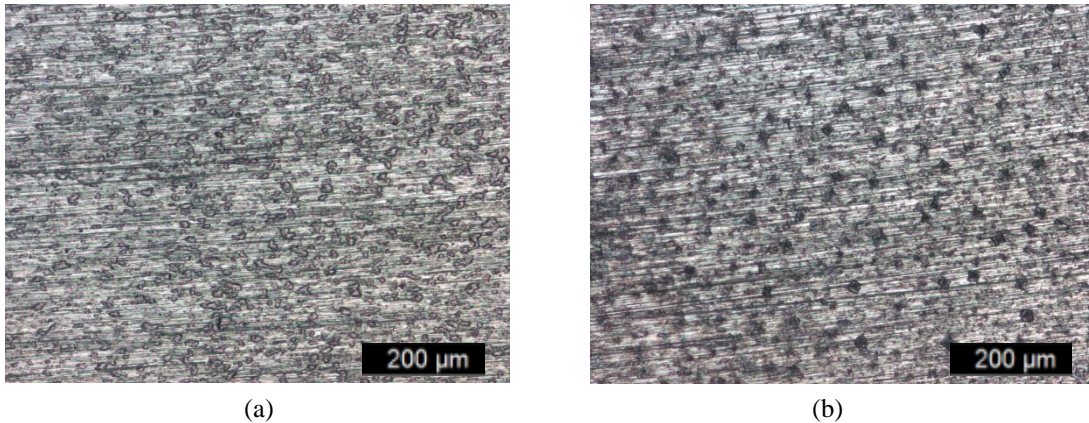


Fonte: Própria do autor.

A Figura 32 apresenta as micrografias das amostras de zircaloy-4 (ZR-4), antes e depois de terem sido submetidas ao ensaio de polarização cíclica. Observou-se que após a polarização, houve a ocorrência de pites na superfície da amostra, representados pelas regiões mais escuras na micrografia, indicando que o material sofreu corrosão, com pites menores em

comparação aos observados nas amostras dos aços inoxidáveis. Esse aspecto de superfície após o ensaio mostrou que o material se comportou conforme o que foi previsto nas curvas de polarização obtidas, com área de histerese reduzida.

Figura 32 – Micrografias para amostras do ZR-4 (a) como recebida e (b) após ensaio de polarização cíclica. Microscópio Ótico (100X).

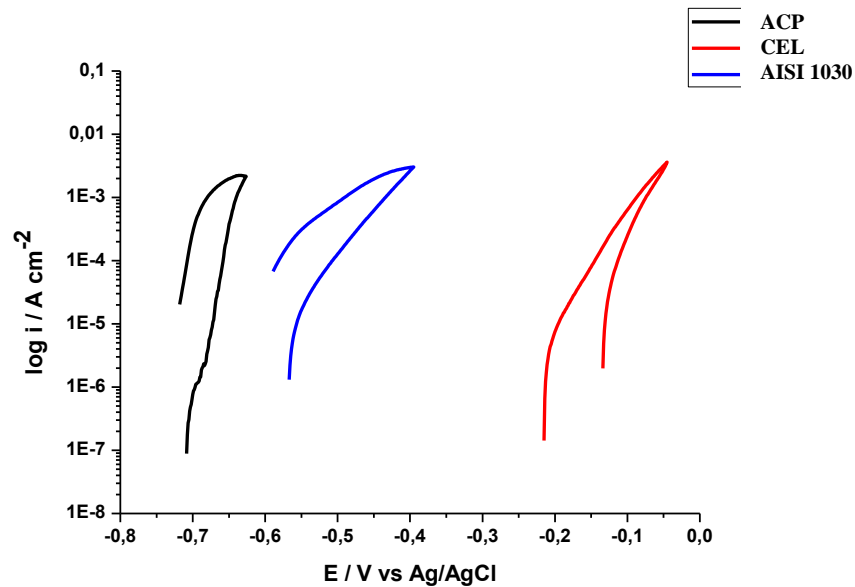


Fonte: Própria do autor.

5.3.8 Comparativo geral entre as ligas em estudo

Com o objetivo de estabelecer um comparativo entre todas as ligas em estudo, as curvas de polarização médias foram reunidas. A Figura 33 apresenta as curvas de polarização cíclica dos materiais onde não houve cruzamento entre as partes direta e reversa da curva. Observou-se que o alumínio comercialmente puro (ACP) apresentou resistência à corrosão inferior ao aço carbono (AISI 1030) e ao cobre eletrolítico (CEL), pois o mesmo apresentou potencial de corrosão (E_c) menor que os demais devido ao fato de que este apresenta um dos potenciais mais ativos na série galvânica dos metais. O CEL apresentou histerese positiva, indicando que a polarização do mesmo caminhou para potenciais mais nobres, tornando a superfície mais passiva e diminuindo assim a tendência deste sofrer corrosão por pites.

Figura 33 – Curvas de polarização cíclicas para as ligas onde não houve cruzamento das partes direta e reversa.



Fonte: Própria do autor.

Houve o cruzamento entre as partes direta e reversa das curvas para quatro ligas que foram os aços inoxidáveis austenítico (AISI 304), ferrítico (AISI 444), super duplex (AISD), e para o zircaloy-4 (ZR-4). A Figura 34 apresenta as curvas de polarização cíclica desses materiais onde houve um ponto de cruzamento para cada. Em termos de potencial de corrosão (E_c), a liga que apresentou menor valor foi a ZR-4, e os aços inoxidáveis AISI 304, AISI 444 e AISD apresentaram valores muito próximos entre si.

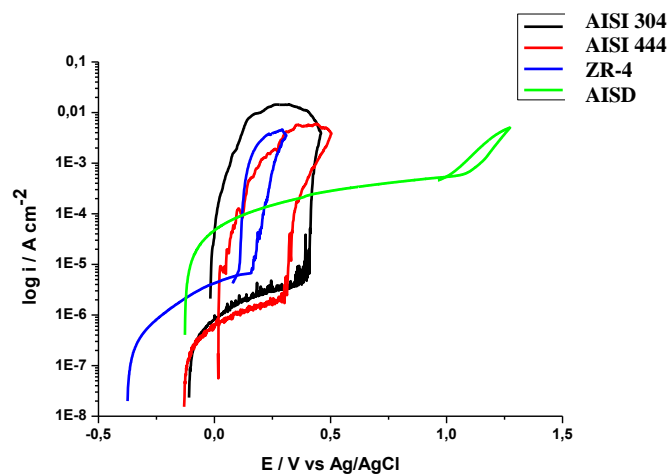
Em termos do potencial de quebra da passivação (E_{bd}), o maior valor obtido (mais nobre) foi o do aço inoxidável super duplex (AISD), sendo que quanto maior o E_{bd} , mais resistente é a liga a iniciação de sítios de corrosão localizada (pites). Os aços inoxidáveis austenítico (AISI 304) e ferrítico (AISI 444) novamente apresentaram valores de E_{bd} muito próximos entre si, e o zircaloy-4 (ZR-4) apresentou o menor valor do E_{bd} entre estas quatro ligas.

Quanto ao potencial de repassivação (E_{rp}), a liga que apresentou o maior valor foi novamente o AISD, indicando que esta foi a liga mais facilmente repassivada, os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 444 apresentaram valores semelhantes de E_{rp} , e o ZR-4 apresentou valor um pouco maior em relação aos aços AISI 304 e AISI 444. No que diz

respeito à área de histerese, a liga que apresentou menor área foi o AISD, indicando menor probabilidade de propagação de sítios de corrosão localizada (pites) já iniciados, o ZR-4 apresentou uma área de histerese reduzida, e os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 444 apresentaram tamanhos de área de histerese semelhantes. Devido as características agressivas da solução de NaCl 0,6 M, os aços AISI 304 e AISI 444 apresentaram comportamentos similares em diversos aspectos.

Ao final, levando-se em conta os parâmetros analisados, observou-se que o material o qual apresentou melhor resistência à corrosão por pits foi o aço inoxidável super duplex (AISD), e os demais apresentaram vantagens e desvantagens nos aspectos analisados.

Figura 34 – Curvas de polarização cíclicas para as ligas onde houve cruzamento das partes direta e reversa.



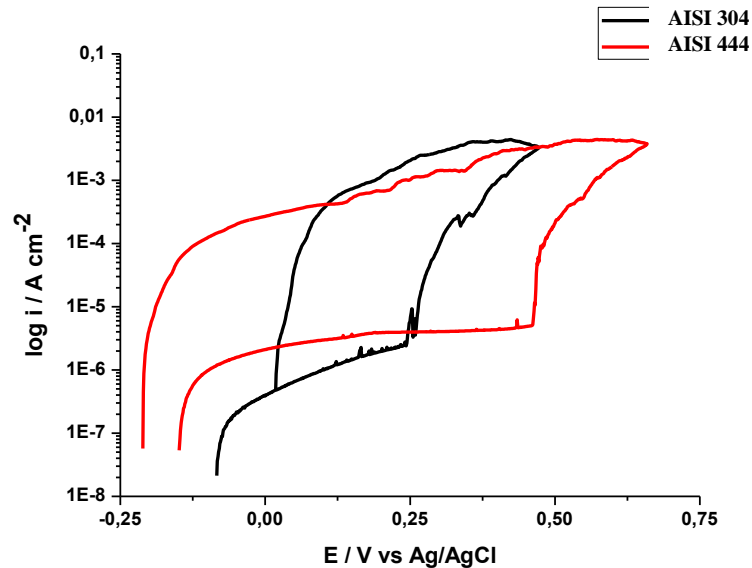
Fonte: Própria do autor.

Os aços inoxidáveis austenítico (AISI 304) e ferrítico (AISI 444) apresentaram comportamento semelhante em termos dos parâmetros analisados nas curvas de polarização cíclica quando foram submetidos aos ensaios com o uso da solução de NaCl 0,6 M, não havendo diferenças evidentes entre os resultados obtidos. Essa solução possui uma alta concentração de íons Cl^- , tornando-a bastante agressiva, fazendo com que essas ligas não se diferenciassem em termos dos parâmetros indicativos de resistência à corrosão.

Para que a diferença entre a resistência à corrosão por pits de ambos os metais fosse perceptível, foram realizados ensaios de polarização cíclica nos aços AISI 304 e AISI 444 utilizando uma solução de NaCl 0,1 M, solução essa com concentração reduzida de Cl^- se

comparada a anteriormente utilizada. A Figura 35 mostra as curvas de polarização cíclica obtidas para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 444 utilizando a solução de NaCl 0,1 M como eletrólito.

Figura 35 – Curvas de polarização cíclica para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 444 em solução de NaCl 0,1 M.



Fonte: Própria do autor.

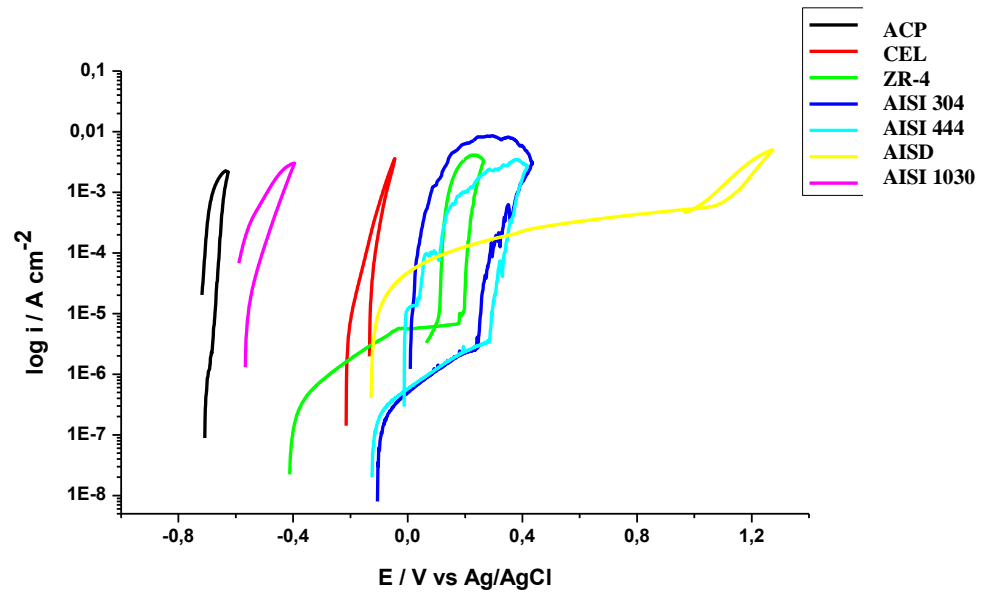
Através da Figura 35, observaram-se diferenças evidentes nos parâmetros de resistência à corrosão e no formato das curvas obtidas para os dois aços inoxidáveis. Em termos do potencial de corrosão (E_c), ambos apresentaram valores bem próximos, em torno de -125 mV. Em relação ao potencial de quebra da passivação (E_{bd}), o aço inoxidável ferrítico (AISI 444) notoriamente apresentou valor superior, sendo esse aço mais resistente a iniciação de corrosão por pites. Comparando os valores do potencial de repassivação (E_{rp}), observou-se que o aço inoxidável austenítico (AISI 304) apresentou valor mais positivo, indicando que esse é mais facilmente repassivado. Quanto a corrente de passivação (i_p), o AISI 444 apresentou maior valor, e a região passiva do ramo anódico abrangeu maior faixa de potenciais. No que diz respeito a área de histerese das curvas, o aço que apresentou menor área foi o AISI 304, indicando que nessa liga há a menor tendência de propagação de sítios de corrosão localizada (pites) já iniciados.

Observado todos os aspectos citados, pode-se perceber que ambos os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 444 apresentam vantagens e desvantagens entre si quanto às características de resistência à corrosão por pites. Entre esses dois aços inoxidáveis, o AISI 444 foi o que apresentou melhores propriedades, pois esse apresentou maior valor do E_{bd} , maior valor de i_p e maior faixa de potenciais onde ocorreu a passivação, tendo como desvantagem um menor valor do E_{rp} . Esse maior valor de E_{rp} apresentado pelo AISI 304 foi o responsável pela menor área de histerese apresentada pelo mesmo, pois a diferença entre os valores de E_{bd} e E_{rp} para esse aço foi menor. As melhores propriedades de resistência à corrosão por pites do AISI 444 em relação ao AISI 304 devem-se principalmente a presença de molibdênio na composição química do primeiro.

A Figura 36 mostra as curvas de todas as ligas em estudo, observou-se que o alumínio comercialmente puro (ACP), o aço carbono (AISI 1030) e o cobre eletrolítico (CEL) não apresentaram região passiva no ramo anódico da curva. O CEL apresentou valor do potencial de corrosão (E_c) nobre e a parte reversa da curva direcionou-se a polarização de potenciais mais nobres, indicando que não houve suscetibilidade à corrosão por pites.

Quanto as ligas que apresentaram região passiva e área de histerese bem definidas, os aços inoxidáveis apresentaram valores de E_c mais nobres, mas para todas essas ligas a parte reversa da curva direcionou-se a polarização de potenciais mais ativos (histerese negativa), indicando que essas apresentaram suscetibilidade à corrosão por pites, sendo que o aço inoxidável super duplex (AISD) apresentou o melhor resultado em termos de resistência à corrosão por pites devido aos valores de potencial mais nobres e ao tamanho bem reduzido da área de histerese.

Figura 36 – Curvas de polarização cíclicas para todas as ligas em estudo.



Fonte: Própria do autor.

A Tabela 12 faz um resumo com os valores obtidos para os parâmetros analisados nas curvas de polarização cíclica de todas as ligas em estudo.

Tabela 12 – Resumo dos valores para os parâmetros de resistência à corrosão para cada liga em estudo.

MATERIAL	E_{bd} médio (mV)	E_{rp} médio (aproximado em mV)	i_p (A/cm ²)
AISI 304	305	0	$2,66 \times 10^{-7}$
AISI 444	306	20	$4,07 \times 10^{-7}$
AISD	1117	900	$7,75 \times 10^{-5}$
AISI 1030	N/D	-620	N/D
ACP	N/D	-730	N/D
CEL	N/D	-130	N/D
ZR-4	194	50	$9,87 \times 10^{-7}$

N/D = Valor não definido, ocorreu para materiais que não apresentaram passivação na parte anódica das curvas.

Fonte: Própria do autor.

6 CONCLUSÃO

Os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica realizados permitem a visualização do comportamento das ligas ferrosas e não ferrosas frente aos efeitos da corrosão causada pelo ataque dos íons cloretos presentes na solução.

Algumas ligas apresentaram maior suscetibilidade à corrosão por pites, essas foram: o alumínio comercialmente puro (ACP), os aços inoxidáveis austenítico (AISI 304) e ferrítico (AISI 444) e o zircaloy-4 (ZR-4). Isso foi constatado devido aos parâmetros de resistência à corrosão obtidos e ao formato das curvas de polarização. A ocorrência dessa corrosão por pites ficou evidente no exame comparativo das micrografias antes e depois do ensaio para cada uma dessas ligas.

O ACP não apresentou região de passivação na curva de polarização, apresentou o potencial de corrosão (E_c) mais ativo, e suscetibilidade a corrosão por pite. Sendo coerente com o que apresenta a série galvânica dos metais onde mostra que o alumínio é um dos metais com potencial mais ativo dentre as ligas metálicas.

Os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 444 apresentaram comportamentos similares quando submetidos aos ensaios em solução de NaCl 0,6 M, sendo necessário a realização de ensaios numa solução de NaCl 0,1 M para que as diferenças entre os dois fossem evidenciadas. Analisando-se os parâmetros obtidos nas curvas para ambos os materiais, o AISI 444 apresentou propriedades superiores de resistência à corrosão, fato esse devido principalmente a presença de molibdênio na composição deste.

As ligas que apresentaram menor suscetibilidade à corrosão por pites foram: o aço carbono (AISI 1030), o cobre eletrolítico (CEL) e o aço inoxidável super duplex (AISD). Sendo que o aço carbono AISI 1030 e o CEL apresentaram corrosão do tipo generalizada de acordo com as curvas obtidas e com as análises comparativas das micrografias.

O AISD apresentou pites em pequena quantidade na sua superfície, e apresentou os melhores parâmetros nas curvas de polarização em comparação com todas as demais ligas, indicando que esse material apresenta as melhores propriedades de resistência à corrosão dentre as ligas estudadas.

7 TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar ensaios de polarização cíclica nas ligas metálicas ferrosas e não ferrosas utilizando uma solução com menor concentração de íons cloreto, tornando a menos agressiva, sendo capaz de estabelecer um melhor nível de comparação entre a resistência à corrosão das ligas ferrosas e não ferrosas em estudo.
- ✓ Realizar ensaios de polarização cíclica em ligas de cobre e alumínio no lugar desses elementos com alto grau de pureza, e observar o comportamento destes em comparação com os aços inoxidáveis e com algumas outras ligas não ferrosas.
- ✓ Realizar ensaios mecânicos nas amostras antes e após os ensaios eletroquímicos, estabelecendo um comparativo entre as propriedades mecânicas dos materiais, procurando mostrar como a corrosão influencia nessas propriedades.
- ✓ Observar o comportamento quanto a resistência à corrosão das ligas, através da realização dos ensaios de polarização cíclica em diferentes condições tais como: utilizando outra solução como eletrólito e variando a temperatura ou pH da solução.

REFERÊNCIAS

1. GENTIL, V. **Corrosão**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2007.
2. JAMBO, H. C. M; FÓFANO, S. **Corrosão - Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2008.
3. CALLISTER JR, W.D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002.
4. GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2001.
5. FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**. 3rd.ed. Cingapura: McGraw-Hill Book, 1987.
6. ASM Metals Handbook. **Vol 13 – Corrosion**. 9th.ed. EUA: ASM INTERNATIONAL, 1987.
7. RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus editora Ltda, 1988.
8. NUNES.L.P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Interciência: IBP: ABRACO, 2007.
9. KOCH, Gerhardus H. et al. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States**. Houston: Nace International, 2002. Disponível em: <<http://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>>. Acesso em: 21 mar. 2015.
10. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. **Em 2013, PIB cresce 2,3% e totaliza R\$ 4,84 trilhões**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, 2014. Disponível em: <<http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&id=1&idnoticia=2591&busca=1&t=2013-pib-cresce-2-3-totaliza-r-4-84-trilhoes>>. Acesso em: 21 mar. 2015.
11. PONTE, Haroldo de Araújo. **Fundamentos da Corrosão**. Curitiba: Ufpr, 2003. Disponível em: <[http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Apostila Corrosao.pdf](http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Apostila%20Corrosao.pdf)>. Acesso em: 29 mar. 2015.
12. ASM INTERNATIONAL. **ASM Specialty Handbook – Stainless Steels**. First printing, J.R. Davis, Ohio pp. 3-12, Dec.1999.
13. SILVA, André Luiz V. da Costa e; MEI, Paulo Roberto. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
14. C.P.DILLON. **Corrosion resistance of stainless steels**. New York: Marcel Dekker, 1995. Disponível em: <<https://goo.gl/JcFVmb>>. Acesso em: 31 mar. 2015.
15. ROBERGE, P. R., **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1999.

16. CHIAVERINI, Vicente. **Aços e Ferros Fundidos: Características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. 7. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 1996.
17. PADILHA, A. F.; RIOS, P. R.. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels. **ISIJ International**, Tokyo, v. 42, n. 4, p.325-337, 18 jan. 2002. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/42/4/42_4_325/_pdf>. Acesso em: 03 abr. 2015.
18. SMITH, William Fortune. **Structure and properties of engineering alloys**. 2nd. ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
19. SHERIF, El-sayed M.; AMMAR, Hany Rizk; KHALIL, Khalil Abdelrazek. Effects of copper and titanium on the corrosion behavior of newly fabricated nanocrystalline aluminum in natural seawater. **Applied Surface Science**, Al-riyadh, v. 301, p.142-148, maio 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.019.
20. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO - ABAL (São Paulo). **Ligas de Alumínio e suas principais aplicações**. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/ligas>>. Acesso em: 12 abr. 2015.
21. WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.
22. BABOIAN, Robert et al. **Corrosion tests and standards: application and interpretation**. 2. ed. Baltimore: ASTM International, 2005. Disponível em: <<https://goo.gl/WClATw>>. Acesso em: 21 abr. 2015.
23. CARDOSO, Jorge Luiz. **Avaliação e comparação da resistência à corrosão por pites do aço super austenítico AL 6XN PLUS TM e dos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 304L, 316L e 317L**. 2011. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011. Cap. 4.
24. MARTINS, Marcelo; CASTELETTI, Luiz Carlos. Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox super duplex ASTM A890 GR 6A. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 59., 2004, São Paulo. **Publicação**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2004. p. 1 - 18.
25. MARTINS, Alessandra Souza. **Estudo comparativo da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex ASTM A890 / A890M Grau 5A e 6A**. 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014. Cap. 5.
26. MORETO, J. A. et al. Português. **Rbfta**, Ponta Grossa, v. 1, n. 1, p.23-37, 1 maio 2014. Universidade Tecnológica Federal do Parana (UTFPR). DOI: 10.3895/s2358-00892014000100003.

27. CHEN, Wen et al. Protection of copper corrosion in 0.5M NaCl solution by modification of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled monolayer. **Corrosion Science**, Chongqing, v. 61, p.53-62, ago. 2012. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.04.023.

28. LOBO, R. M.; ANDRADE, A. H. P.. NOVAS LIGAS DE ZIRCÔNIO PARA APLICAÇÃO NUCLEAR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMAT, 19., 2010, Campos do Jordão. **Anais...** . São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Ipen, 2010. p. 5516 - 5523.