

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**“Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Galvânica em Aços
Inoxidáveis Ferrítico AISI 444 e Austenítico AISI 304 Utilizados na
Fabricação de Reservatórios Térmicos de Aquecimento Solar”**

Autor: Frederico Guilherme Dantas dos Santos

Orientadora: Prof^a Dr^a Vanessa de Freitas Cunha Lins

2005

**AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À
CORROSÃO GALVÂNICA EM AÇOS INOXIDÁVEIS
FERRÍTICO AISI 444 E AUSTENÍTICO AISI 304
UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE
RESERVATÓRIOS TÉRMICOS DE AQUECIMENTO
SOLAR**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Vanessa de Freitas Cunha Lins
– Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) –
Escola de Engenharia – Departamento de Engenharia
Química – Belo Horizonte, MG.

Belo Horizonte

ESCOLA DE ENGENHARIA DA UFMG

2005

Ao meu pai, que me ensinou que o conhecimento evolui e que temos que ser parte disso.

À minha mãe, que certamente se orgulha deste trabalho.

À minha companheira, a quem não preciso de motivos para dedicar tudo o que faço.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que, de uma maneira ou de outra, visível ou invisivelmente, efetiva e afetivamente, colaboraram para a realização deste trabalho. Em especial, agradecer às seguintes pessoas:

- Eng^o Amaurício Lúcio e Eng^o Antônio Vasconcelos, da Tuma Industrial, que investiram junto comigo neste trabalho;
- Eng^a Célia Figueiredo, Eng^o Carlos Roberto Araújo e funcionários da Tuma Industrial e Escola de Engenharia, pela disponibilidade e inestimável ajuda na realização de ensaios;
- Engenheiro e amigo Érik Ceconello, que abraçou esta empreitada junto comigo e amigo Wagner Andrade, pelas fotos;
- Eng^o Ronald Kempen, por ter me estimulado a querer saber mais sobre a corrosão;
- Eng^a Dr^a Vanessa Lins, pela orientação, paciência e disponibilidade;
- Aos professores Luiz Cláudio Cândido, da UFOP, Túlio Matêncio, da UFMG e ao José Antônio Nunes de Carvalho, da Acesita S.A., pelas valiosas colaborações ao texto final deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Aquecimento Solar.....	4
2.1.1 - O Cenário Energético Brasileiro.....	4
2.1.2 - Componentes do Sistema.....	8
2.2 - Corrosão Galvânica	11
2.2.1 - Fatores que Influenciam a Corrosão Galvânica	17
2.2.2 - Modos de Ataque da Corrosão Galvânica	21
2.2.3 – Avaliação da Corrosão Galvânica	22
2.2.4 - Prevenção da Corrosão Galvânica	26
2.3 – Aços Inoxidáveis	26
2.3.1 – Classificação dos Aços Inoxidáveis	27
2.3.2 – Mecanismos de Proteção contra a Corrosão	34
2.3.3 – Efeitos dos Elementos de Liga	35
3 – METODOLOGIA	37
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 – Ensaio de Imersão.....	44

4.2 – Ensaios de Polarização Potenciodinâmica.....	49
4.3 – Análises Usando as Técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	70
4.3.1 – Ensaios de Imersão.....	70
4.3.2 – Ensaios de Polarização Potenciodinâmica.....	85
4.4 – Análise Química das Soluções.....	95
5 – CONCLUSÕES.....	96
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
7 – BENEFÍCIOS.....	100
8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101

LISTA DE FIGURAS

	Página
Capítulo 2	
FIGURA 2.1 - Consumo residencial de energia elétrica por uso final.....	5
FIGURA 2.2 - Consumo residencial por habitante por país.....	6
FIGURA 2.3 - Esquema de um sistema de aquecimento solar.....	8
FIGURA 2.4 - Componentes do coletor solar.....	9
FIGURA 2.5 - Reservatório térmico em perspectiva e corte.....	10
FIGURA 2.6 - Polarização Mista.....	15
FIGURA 2.7 - Polarização Anódica e Catódica.....	16
FIGURA 2.8 - Corrosão galvânica em tubo de aço carbono no contato com válvula de latão.....	19
FIGURA 2.9 - Efeito da relação de área anódica/catódica na corrosão galvânica de um par Zn/Pt.....	20
Capítulo 3	
FIGURA 3.1 - Esquema de montagem da cuba de banho-maria do ensaio de imersão com ciclos de temperatura.....	39
FIGURA 3.2 - Curva de variação diária da temperatura da cuba de banho-maria do teste de imersão com ciclos de temperatura.....	40
FIGURA 3.3 - Curva de variação da temperatura da cuba do banho-maria do teste de imersão com ciclos de temperatura no período de um dia.....	41

FIGURA 3.4 - Potenciostato Autolab e montagem dos eletrodos na célula eletroquímica.....	43
FIGURA 3.5 - Contra-eletrodo de Pt, eletrodo de trabalho (amostra) e eletrodo de referênciade calomelano saturado.....	43

Capítulo 4

FIGURA 4.1 - Amostras para ensaios de imersão.....	44
FIGURA 4.2 - Amostras após os ensaios de imersão total em água de torneira.....	46
FIGURA 4.3 - Amostras não soldadas após os ensaios de imersão em solução aquosa de NaCl 3%.....	46
FIGURA 4.4 - Amostra 1 – Par 444/304 1:1 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura.....	47
FIGURA 4.5 - Amostra 2 – Par 444/304 1:2 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura ambiente.....	48
FIGURA 4.6 - Potencial de Circuito Aberto do aço AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	49
FIGURA 4.7 - Curvas de Polarização do aço AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	50
FIGURA 4.8 - Potencial de Circuito Aberto do aço AISI 444 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	52
FIGURA 4.9 - Curvas de Polarização do aço AISI 444 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	52
FIGURA 4.10 - Curvas de Polarização dos aços AISI 444 e AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	54

FIGURA 4.11 - Curvas de Polarização dos aços AISI 444 e AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	55
FIGURA 4.12 - Curvas de Polarização Médias dos aços AISI 444 e AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	56
FIGURA 4.13 - Curvas de Polarização Médias dos aços AISI 444 e AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	57
FIGURA 4.14 - Potencial de Circuito Aberto para o aço AISI 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	58
FIGURA 4.15 - Curvas de Polarização do aço AISI 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	59
FIGURA 4.16 - Potencial de Circuito Aberto do aço AISI 444 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	60
FIGURA 4.17 - Curvas de Polarização do aço AISI 444 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	61
FIGURA 4.18 - Curvas de Polarização do aço AISI 444 e AISI 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	62
FIGURA 4.19 - Curvas de Polarização dos aços AISI 444 e AISI 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	63
FIGURA 4.20 - Curvas de Polarização Médias dos aços AISI 444 e AISI 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	64
FIGURA 4.21 - Curvas de Polarização Médias dos aços AISI 304 e 444 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	65

FIGURA 4.22 - Amostras após ensaio potenciodinâmico - Par 444/304 1:1 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	67
FIGURA 4.23 - Potencial de Circuito Aberto do par de aços AISI 444 e 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	68
FIGURA 4.24 - Curvas de Polarização – Par soldado AISI 444 x AISI 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente.....	69
FIGURA 4.25 - Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura ambiente. 500 X, MEV.....	70
FIGURA 4.26 - Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura: ambiente. Ampliação: 1500 X, MEV.....	71
FIGURA 4.27 - Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura: ambiente. Ampliação: 2000 X, MEV.....	72
FIGURA 4.28 - Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura: ambiente. Ampliação: 500 X, MEV.....	74
FIGURA 4.29 - Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura: ambiente. Ampliação: 1500 X, MEV.....	74
FIGURA 4.30 - Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura ambiente. Ampliação: 7000 X, MEV.....	75
FIGURA 4.31 - Superfície do aço AISI 444 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura: ambiente. Ampliação: 500 X, MEV.....	77
FIGURA 4.32 - Superfície do aço AISI 444 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura ambiente. Ampliação: 1500 X, MEV.....	77

- FIGURA 4.33 - Superfície do par dos aços AISI 444/304 1:1- (área soldada) – após Ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura. Ampliação: 30 X, MEV.....80
- FIGURA 4.34 - Par 444/304 1:1, (área soldada), mostrando a região do aço AISI 304 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura. Ampliação: 150 X, MEV.....80
- FIGURA 4.35 - Par 444/304 com relação de área 1:1- Área soldada - Região do aço AISI 304 - Amostra após teste de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura. Ampliação: 1500 X, MEV.....82
- FIGURA 4.36 - Par 444/304 1:1- Área soldada- Região do aço AISI 304 da Figura 4.34 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura. Ampliação: 1500 X, MEV.....83
- FIGURA 4.37 - Par 444/304 1:1- Área soldada do aço AISI 304 - Óxido – Amostra após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura. Ampliação: 1500X, MEV.....84
- FIGURA 4.38 - Superfície do aço AISI 304 Lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação: 500 X, MEV.....86
- FIGURA 4.39 - Superfície do aço AISI 304 lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação: 1500 X, MEV.....86
- FIGURA 4.40 - Superfície do aço AISI 304 não lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação: 1500 X, MEV.....87
- FIGURA 4.41 - Superfície do aço AISI 444 lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação: 500 X, MEV.....88
- FIGURA 4.42 - Superfície do aço AISI 444 lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação: 1500 X, MEV.....88

- FIGURA 4.43 - Superfície do par de aços AISI 444/304 1:1 - Face AISI 304 – Após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação 1500 X, MEV.....91
- FIGURA 4.44 - Superfície do par de aços AISI 444/304 1:1 - Face AISI 444- Após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação 1500 X, MEV.....92

LISTA DE TABELAS

Página

Capítulo 2

TABELA 2.1 - Potenciais de eletrodo padrão a 25°C vs, eletrodo de referência normal de hidrogênio.....	12
TABELA 2.2 - Série galvânica em água do mar.....	13
TABELA 2.3 - Composição química dos aços inoxidáveis.....	33

Capítulo 3

TABELA 3.1 - Composição Química Nominal dos Aços AISI 304 e AISI 444 (% p.p).....	37
--	----

Capítulo 4

TABELA 4.1 - Variação de massa das amostras após os testes de imersão total.....	45
TABELA 4.2 - Potencial de corrosão das amostras de aço AISI 304 após lixamento.....	50
TABELA 4.3 - Potencial de corrosão do aço AISI 444 após lixamento.....	53
TABELA 4.4 - Potencial de corrosão do aço AISI 304 sem lixamento.....	59
TABELA 4.5 - Potencial de corrosão do aço AISI 444 sem lixamento.....	61
TABELA 4.6 - Potencial de corrosão do par de aços inoxidáveis.....	69
TABELA 4.7 - Análise semiquantitativa do aço AISI 304 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura ambiente.....	71

TABELA 4.8 - Análise semiquantitativa da região do contorno de grão do aço AISI 304 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura ambiente.....	73
TABELA 4.9 - Análise semiquantitativa da superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura ambiente.....	75
TABELA 4.10 - Análise semiquantitativa da mancha escura na superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura ambiente.....	76
TABELA 4.11 - Análise semiquantitativa da superfície do aço AISI 444 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura ambiente.....	78
TABELA 4.12 - Análise semiquantitativa da superfície do aço AISI 444 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura ambiente.....	78
TABELA 4.13 - Análise semiquantitativa da região do par de aços 444/304 com relação de área 1:1 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura.....	81
TABELA 4.14 - Análise semiquantitativa de composição da região da Figura 4.36 – Par 444/304 1:1 - Após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura.....	83
TABELA 4.15 - Análise semiquantitativa de composição por EDS do par 444/304 (óxido) após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura.....	85
TABELA 4.16 - Análise semiquantitativa de composição por EDS da superfície do aço AISI 304 lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica.....	89
TABELA 4.17 - Análise semiquantitativa de composição do aço AISI 304 não lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica.....	89

TABELA 4.18 - Análise semiquantitativa de composição da superfície do aço AISI 444 lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica.....	90
TABELA 4.19 - Análise semiquantitativa de composição do aço AISI 444 não lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica.....	90
TABELA 4.20 - Análise semiquantitativa de composição do par de aços AISI 444/304 após ensaio de polarização potenciodinâmica - Face AISI 304.....	92
TABELA 4.21 - Análise semiquantitativa de composição do par de aços AISI 444/304 após ensaio de polarização potenciodinâmica - Face AISI 444.....	93
TABELA 4.22 - Análise semiquantitativa de composição do par de aços AISI 444/304 após ensaio de polarização potenciodinâmica - Face AISI 444 - Parte “Escura”.....	93
TABELA 4.23 - Análise semiquantitativa de composição do par de aços AISI 444/304 após ensaio de polarização potenciodinâmica - Face AISI 444 - Parte “Clara”.....	94
TABELA 4.24 - Análise química da água após ensaio de imersão.....	95

RESUMO

A indústria de energia solar no Brasil tem crescido a taxas mais altas que aquelas das outras indústrias nacionais. Na indústria da energia solar, o boiler ou reservatório é feito de aço inoxidável AISI 304 e é usado para armazenar a água que é aquecida pelo coletor solar. O isolamento usado na superfície externa do boiler é poliuretano expandido e alumínio. O corpo principal do boiler é feito de aço inoxidável AISI 444, que pode ser mais barato que o aço AISI 304, e que pode reduzir o custo do processo. Contudo, algumas partes do equipamento requerem um material com maior trabalhabilidade do que tem os aços ferríticos e, por esta razão, estas partes são feitas com aço austenítico AISI 304. O uso de dois diferentes materiais em contato um com o outro pode produzir corrosão galvânica. O objetivo deste trabalho foi estudar a resistência à corrosão de dois diferentes tipos de aços inoxidáveis, austenítico e ferrítico, usados na fabricação de reservatórios de água na indústria da energia solar. Testes eletroquímicos potenciodinâmicos e testes de imersão foram utilizados na avaliação da corrosão galvânica. O eletrólito utilizado foi solução de cloreto de sódio e água a 3%. O potencial galvânico obtido para o par de aços lixados foi de -91 mV, e -70 mV para os aços não lixados. A densidade de corrente galvânica foi 55 nA/cm² para os aços com e sem lixamento. O tratamento superficial influenciou a resistência à corrosão do par de aços. O aço AISI 304 não lixado foi anódico em relação ao aço AISI 444 não lixado e o aço AISI 304 lixado foi catódico em relação ao aço AISI 444 lixado.

ABSTRACT

The solar energy industry in Brazil has been increasing at rates higher than those of other national industries. In the solar energy industry, the boiler or reservoir is made of AISI 304 stainless steel and is used to store water that is heated by a solar collector. The isolation used on the external surface of the boiler is poly (urethane) and aluminum. The main body of the boiler is of AISI 444 stainless steel, which may be less expensive than AISI 304 steel, and which reduces the economic cost of the process. However, some parts of the equipment require a material with a higher workability than that of ferritic steel, and, for this reason, the parts are built with AISI 304 austenitic steel. The use of two different materials in contact with each other can produce galvanic corrosion. The objective of this work was to study the corrosion resistance of the two different types of stainless steel, austenitic and ferritic, used in fabrication of water reservoirs in the solar energy industry. Electrochemical potentiodynamic tests and immersion tests were used in the evaluation of the galvanic corrosion. The electrolyte used was a 3% sodium chloride solution and water. The galvanic potential obtained for the pair of polished steels was -91 mV, and -70mV for the unpolished steels. The galvanic current density was 55 nA/cm^2 for the steels with and without polishing. The superficial treatment influenced the corrosion resistance of the pair of steels. The unpolished AISI 304 steel was anodic in relation to the AISI 444 steel, and the polished AISI 304 steel was cathodic in relation to the polished AISI 444 steel.

1 – INTRODUÇÃO

A fabricação e utilização dos aquecedores solares no Brasil tem crescido sistematicamente a cada ano a taxas bastante superiores às do crescimento da indústria nacional em geral. A crise energética ocorrida no Brasil em 2001, o chamado “apagão”, ampliou ainda mais a atuação deste setor fazendo com que novas frentes de mercado até então inexploradas, requerendo diversificação de produtos para atendê-las, passassem a sê-las. Diante da crescente competitividade no setor, estas novas alternativas deveriam ser também economicamente mais atrativas que as já existentes.

Um dos componentes do aquecedor solar que poderia ter o seu projeto modificado para a redução do custo final do sistema seria o reservatório térmico de água ou *boiler*. Construído internamente em aço inoxidável, usualmente do tipo AISI 304, isolado termicamente com poliuretano expandido e revestido externamente com alumínio, este reservatório tem a função de armazenar a água que é aquecida pelos coletores solares ao longo do dia mantendo-a quente pelo maior tempo possível.

Com o advento do aço inoxidável AISI 444 na indústria nacional, que pode ter custo menor do que o tradicional aço AISI 304, uma primeira alternativa seria desenvolver o reservatório com este novo material. Entretanto, este material tem como característica uma pior conformabilidade mecânica se comparado com o AISI 304. Algumas peças do reservatório são conformadas por repuxamento e o aço AISI 444 não se mostrou adequado para ser submetido a este processo de conformação mecânica. Esta conformabilidade é extremamente importante na construção de algumas partes do reservatório térmico, mas é dispensável em outras. Desta forma, uma solução encontrada pela indústria foi a junção

destes dois materiais explorando as características de cada um e reduzindo o custo final do conjunto.

Por se tratar de um reservatório de água, uma característica indispensável deste equipamento é uma boa resistência à corrosão. Na maior parte dos locais onde até então estes aquecedores eram utilizados, esta corrosão não era um problema sério, mas com a expansão do mercado, novas regiões do país têm utilizado os aquecedores. Isto leva a uma grande diversidade da qualidade da água empregada no sistema sendo que, em alguns casos, a corrosão passou a ser um problema a ser contornado.

Com o projeto do reservatório térmico contemplando agora dois aços diferentes, a corrosão galvânica poderia ser um resultado indesejado deste acoplamento. O aço AISI 304 apresenta uma estrutura austenítica e foi unido ao aço AISI 444, que é ferrítico. Neste caso, a diferença de potencial existente entre os dois metais dissimilares poderia estimular a corrosão onde o material mais nobre atuaria como um catodo, e o material mais ativo atuaria como anodo, sofrendo corrosão.

A taxa da corrosão galvânica e a distribuição de potencial no par galvânico dependem de alguns fatores como: propriedades eletroquímicas dos materiais, propriedades da água que está sendo utilizada, temperatura de trabalho do sistema e geometria do sistema de corrosão. Contudo, nem sempre o acoplamento destes materiais dissimilares provoca ataques corrosivos que possam ser considerados significativos. A avaliação das condições em que estes ataques são de fato importantes levaria a uma maior flexibilidade para a aplicação dos materiais com conseqüente otimização dos custos envolvidos.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da resistência à corrosão galvânica de um par constituído de aço AISI 304 e aço AISI 444, utilizados na fabricação de um reservatório térmico de água aquecida por energia solar, soldados por resistência em junta sobreposta. Tal avaliação foi realizada utilizando-se ensaios de imersão e ensaios potenciodinâmicos.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O sistema de aquecimento solar e seus componentes básicos, bem como fundamentos de corrosão, sobretudo galvânica, são explanados a seguir.

2.1 – Aquecimento Solar

O sistema de aquecimento solar vem sendo utilizado em escala comercial no Brasil desde meados da década de 1970. Desde então, os estados de Minas Gerais e, posteriormente, São Paulo, assumiram a liderança nacional no desenvolvimento e industrialização destes equipamentos. O desenvolvimento das empresas do setor juntamente com a participação de universidades e de concessionárias de energia, proporcionou um novo panorama para o uso da energia solar térmica no Brasil. Além do setor residencial, tradicional cliente da indústria do aquecimento solar, instalações comerciais (hotéis, motéis, academias, hospitais, clubes) e industriais (vestiários, cozinhas e água de processo) têm feito uso crescente dos equipamentos de aquecimento solar. Esta consolidação fez com que hoje o sistema de aquecimento solar tenha seu nome associado a conforto, economia e respeito à natureza, já que utiliza uma fonte energética abundante e limpa.

2.1.1 – O Cenário Energético Brasileiro

O setor residencial responde por 24% do consumo total de energia elétrica no país e dentro deste setor, tem-se uma participação média de 26% do consumo total atribuído ao aquecimento de água, participação inferior somente ao da refrigeração, conforme Figura 1. Os dados deste tópico são apresentados no site do Grupo de Estudos em Energia (Green Solar) da PucMinas [Green, 2005]. Destes números conclui-se que apenas o aquecimento

de água para banho em residências brasileiras é responsável por mais de 6% de todo o consumo nacional de energia elétrica.

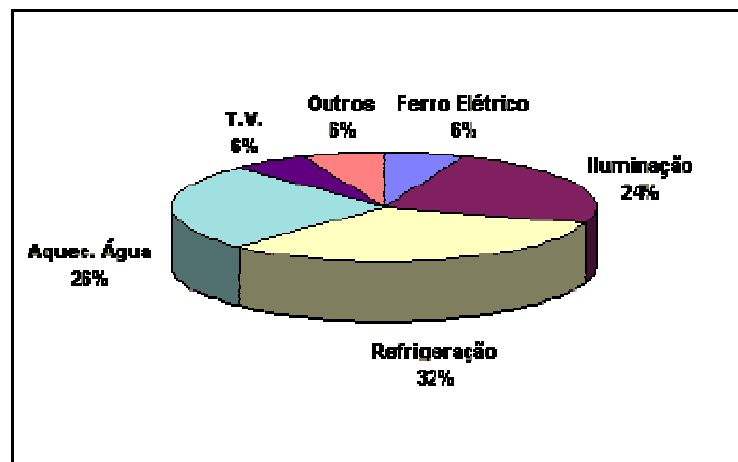


FIGURA 2.1 - Consumo residencial de energia elétrica por uso final
Fonte: PROCEL - Eletrobrás – Ano: 2003

Ainda assim, o Brasil possui um baixo consumo elétrico residencial por habitante quando comparado a outros países, conforme Figura 2.2. Este baixo consumo, que já vem se elevando, crescerá rapidamente a partir da melhoria da condição social e econômica no país, como verificou-se recentemente com a estabilização econômica. Nos últimos anos o setor de maior crescimento de consumo de energia elétrica foi justamente o setor residencial.

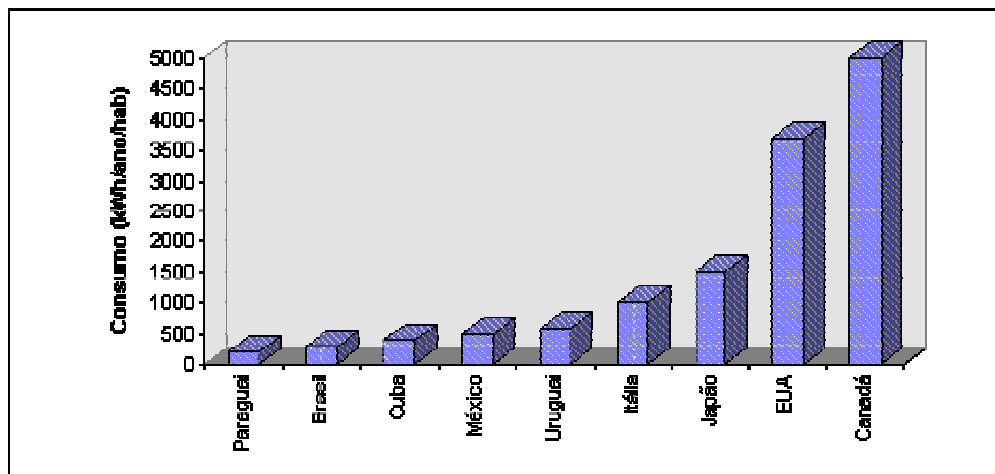


FIGURA 2.2 - Consumo residencial por habitante por país
 Fonte: CESP – Planejamento de Expansão – Ano: 2003

Destes números, é importante ressaltar a possibilidade imediata e real de redução da participação da iluminação e refrigeração, através da instalação de equipamentos mais eficientes, conforme programas já iniciados. Do ponto de vista do aquecimento de água, entretanto, a situação é mais complexa. A forma absolutamente predominante de aquecimento de água no Brasil é o chuveiro elétrico. O chuveiro elétrico é, do ponto de vista estritamente energético, extremamente eficiente, com uma alta taxa de conversão de energia elétrica em calor e baixo desperdício, visto que é aquecida apenas a água a ser imediatamente utilizada. Estima-se que a penetração do chuveiro elétrico nas residências brasileiras seja superior a 70% e que a potência dos mesmos tenha aumentado consideravelmente nos últimos anos devido à elevação dos padrões de conforto. Do ponto de vista das concessionárias de energia, o chuveiro elétrico constitui-se num problema. Em pesquisas realizadas pela ELETROPAULO (Eletricidade de São Paulo) e pela USP (Universidade de São Paulo), constatou-se que, em habitações populares, o uso do chuveiro elétrico amplia em 121% a potência média instalada e em 365% a demanda máxima média

das unidades. Cálculos recentes indicam que a participação dos chuveiros na demanda em horário de pico do consumo de energia elétrica varia de 20 a 25%.

Desta forma, verifica-se que, apesar do baixo custo que o chuveiro elétrico tem para o usuário final, o seu uso representa um elevado investimento para as concessionárias, atingido valores da ordem de US\$ 900,00 para cada chuveiro instalado, considerados apenas os investimentos na geração. Assim sendo, espera-se que a soma de fatores como privatização do setor, que levará a uma busca mais firme de eficiência, e a crescente preocupação com aspectos ambientais crie excelentes oportunidades para o aquecimento solar no Brasil, através dos programas de Gerenciamento pelo Lado da Demanda - GLD e de conservação de energia. O potencial brasileiro de conservação de energia no aquecimento de água é bastante significativo, apontando para a aplicação em larga escala dos aquecedores solares como uma saída extremamente viável e competitiva.

Desde 1996, o setor passou a contar com outro importante aliado. O governo brasileiro, através do Programa Brasileiro de Etiquetagem do Inmetro, passou a testar e etiquetar os aquecedores solares levando a uma melhoria na qualidade dos produtos e permitindo ao usuário uma ferramenta comparativa significativa na aquisição de equipamentos de alta eficiência energética. Em 2001, com a crise energética brasileira que ficou popularmente conhecida como “apagão”, a indústria deu um novo salto quantitativo estabelecendo-se posteriormente em patamares superiores aos que se encontravam então.

2.1.2 – Componentes do sistema

Um aquecedor solar básico consiste nos elementos mostrados na Figura 2.3.

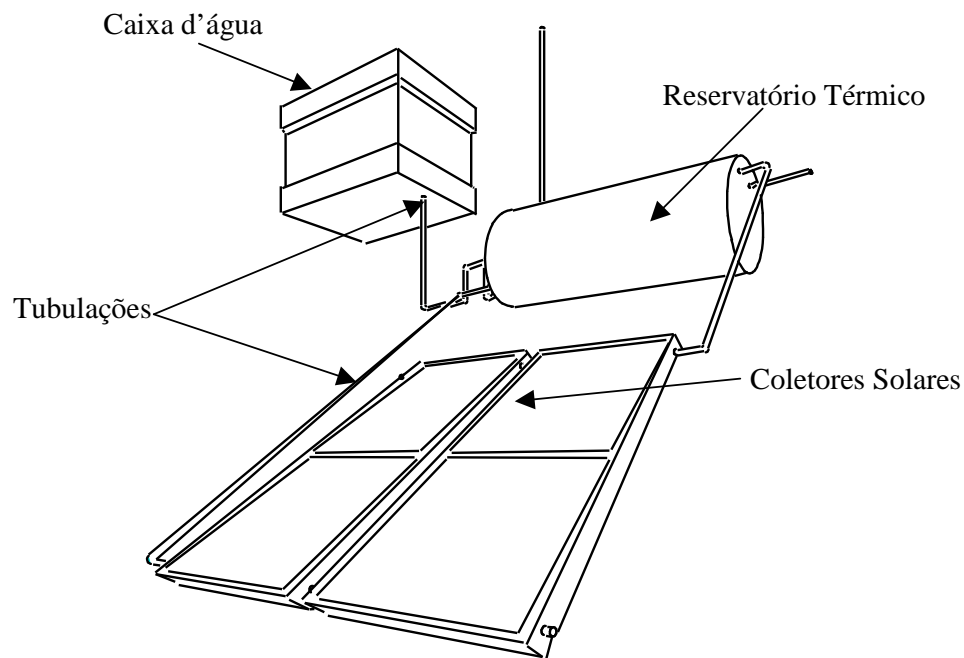


FIGURA 2.3 – Esquema de um sistema de aquecimento solar

Os coletores solares têm por função transmitir o calor do sol que incide sobre eles para água que circula no seu interior. São basicamente constituídos de:

- serpentina em tubos de cobre;
- aletas de cobre ou alumínio com pintura negra especial para permitir alta absorção de radiação térmica;
- isolamento térmico em lã de vidro, lã de rocha, poliuretano expandido ou outro bom isolante térmico que atenda à faixa de temperatura de trabalho do coletor solar;
- cobertura em vidro, o mais translúcido possível;

- vedação em silicone industrial ou outro selante que atenda às condições de trabalho do coletor solar.

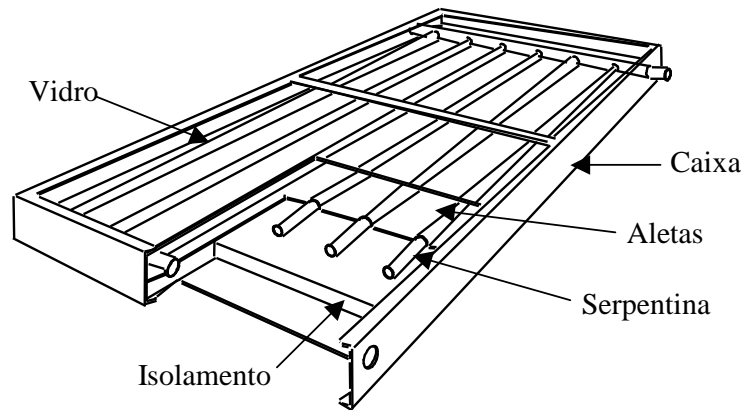


FIGURA 2.4 – Componentes do coletor solar

O reservatório térmico recebe a água aquecida pelos coletores solares e deve mantê-la quente pelo maior período possível. Eles são basicamente constituídos de:

- corpo interno em aço inoxidável;
- isolamento térmico em poliuretano expandido ou outro isolante térmico adequado à função;
- sobrecapa de proteção do isolamento térmico, normalmente metálica ou plástica;
- conexões hidráulicas;
- sistema complementar de aquecimento – no caso da Figura 2.5, elétrico.

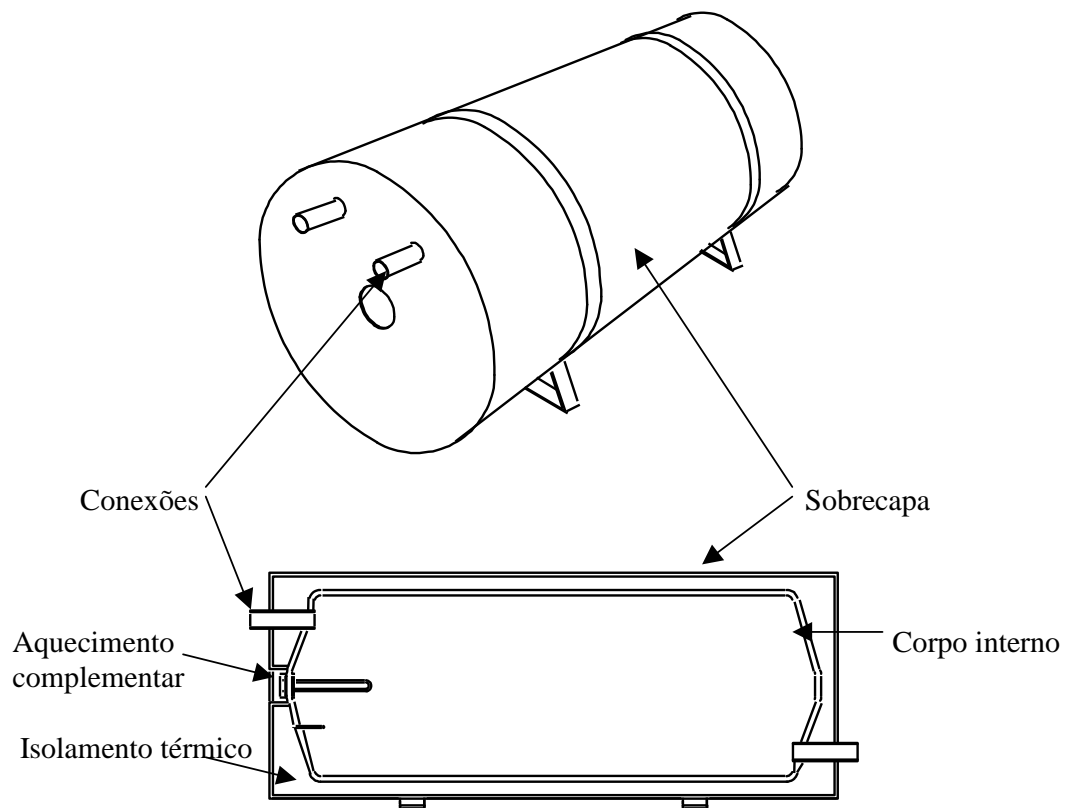


FIGURA 2.5 – Reservatório térmico em perspectiva e corte

A caixa d'água alimenta o sistema quando a água quente é consumida e as tubulações se prestam à interligação hidráulica dos componentes do sistema.

2.2 - Corrosão Galvânica

Quando um metal ou liga metálica é eletricamente acoplado a um material condutor elétrico imersos num mesmo eletrólito, tem-se a chamada corrosão galvânica. Três elementos são indispensáveis para a ocorrência desta forma de corrosão:

- Materiais com diferentes potenciais de eletrodo;
- Um meio eletrolítico comum entre eles;
- Uma interligação elétrica entre eles.

A mais usual forma de corrosão galvânica envolve o contato físico, ou através de uma ligação elétrica, de dois diferentes metais imersos em um eletrólito. Daí o nome corrosão bimetálica, pelo qual também é conhecida a corrosão galvânica. A diferença de potencial entre estes metais produzirá uma corrente elétrica entre eles. O metal menos condutor à corrosão terá sua taxa de corrosão ampliada em relação à sua taxa se estivesse sozinho imerso no meio. Em contrapartida, o material mais condutor terá o seu ataque corrosivo reduzido na mesma situação. O material menos condutor se torna anódico, ao passo que o mais condutor, catódico.

A força motriz deste processo corrosivo é a diferença de potencial entre os dois materiais. O potencial desenvolvido entre os metais imersos em soluções contendo aproximadamente 1 M de seus íons foram medidos à temperatura constante. A Tabela 2.1 mostra os valores obtidos quando se toma o eletrodo de hidrogênio (H_2/H^+) como referência e que, por este motivo, tem seu potencial arbitrariamente definido como zero. Esta tabela apresentada por Fontana e Greene [Fontana, 1967] é comumente chamada de Série de Força Eletromotiva ou Potenciais de Eletrodo Padrão.

TABELA 2.1 - Potenciais de eletrodo padrão a 25°C vs, eletrodo de referência normal de hidrogênio

Semi-reação	Potencial (V)
$\text{Au} \leftrightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}$	+ 1,498
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,229
$\text{Pt} \leftrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}$	+ 1,200
$\text{Pd} \leftrightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}$	+ 0,987
$\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$	+ 0,799
$2\text{Hg} \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}$	+ 0,788
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \leftrightarrow 4\text{OH}^-$	+ 0,401
$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	+ 0,337
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Pb} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$	- 0,126
$\text{Sn} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}$	- 0,136
$\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$	- 0,250
$\text{Co} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}$	- 0,277
$\text{Cd} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}$	- 0,403
$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	- 0,440
$\text{Cr} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}$	- 0,744
$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	- 0,763
$\text{Al} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$	- 1,662
$\text{Mg} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$	- 2,363
$\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}$	- 2,714
$\text{K} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{e}$	- 2,925

A diferença de potencial entre dois metais pode então ser determinada pelo valor absoluto das diferenças de seus potenciais de eletrodo padrão. Por exemplo: o potencial desenvolvido entre o Fe e a Ag é de 1,239 V, tendo em vista os potenciais de eletrodo padrão de -0,440 V e +0,799 V das duas meias células, respectivamente.

Entretanto, na prática, problemas envolvendo metais puros e em equilíbrio com seus íons são raríssimos. Em engenharia, a maioria dos casos envolve ligas metálicas e não seus componentes separadamente. Para tais situações, como um indicativo da probabilidade de ocorrência de corrosão, foi desenvolvida uma tabela chamada de série galvânica. A Tabela a seguir foi feita a partir de medições de potenciais e ensaios de corrosão galvânica feitos em água do mar, limpa, apresentada por Gentil [Gentil, 1996].

TABELA 2.2 – Série galvânica em água do mar [Gentil, 1996]

Extremidade anódica (corrosão)	
1- Magnésio	23. Latão Amarelo
2. Ligas de Magnésio	24. Latão Almirantado
3. Zinco	25. Latão Alumínio
4. Alclad 38	26. Latão Vermelho
5. Alumínio 3S	27. Cobre
6. Alumínio 61S	28. Bronze
7. Alumínio 63S	29. Cupro-Níquel 90/10
8. Alumínio 52	30. Cupro-Níquel 70/30 (baixo teor de ferro)
9. Cádmiu	31. Cupro-Níquel 70/30 (alto teor de ferro)
10. Aço doce	32. Níquel (passivo)
11. Aço baixo teor liga	33. Inconel (passivo)
12. Aço liga	34. Monel
13. Ferro fundido	35. Hastelloy C
14. Aço AISI 410 (ativo)	36. Aço AISI 410 (passivo)
15. Aço AISI 430 (ativo)	37. Aço AISI 430 (passivo)
16. Aço AISI 304 (ativo)	38. Aço AISI 304 (passivo)
17. Aço AISI 316 (ativo)	39. Aço AISI 316 (passivo)
18. Chumbo	40. Titânio
19. Estanho	41. Prata
20. Níquel (ativo)	42. Grafite
21. Inconel (ativo)	43. Ouro
22. Metal Muntz	44. Platina
	Extremidade catódica (proteção)

Esta tabela mostra a posição relativa entre os metais e/ou ligas na qual os que ocupam posições abaixo (maiores números) na lista são os mais nobres, ou com tendência catódica, num eventual acoplamento, e os do início da lista, o oposto.

Seria necessário, para análises mais acuradas, desenvolver séries como a da Tabela 2.2, para uma gama maior de materiais, em diferentes meios e sob diferentes temperaturas. Entretanto, um número quase infinito de testes seria requerido para se gerar tais tabelas. Desta forma, a não ser que se requeira um teste sob condições específicas para determinados casos, o que de fato ocorre, a Tabela 2.2 serve como importante referencial em projetos de engenharia.

De um modo geral, a posição de metais e ligas na série galvânica concorda com a posição de seus elementos nas tabelas de Potencial de Eletrodo Padrão. Mas a passividade influencia significativamente o comportamento da corrosão galvânica. Veja o exemplo dos aços inoxidáveis na Tabela 2.2, onde os estados ativo e passivo das mesmas ligas ocupam posições significativamente distintas na tabela. Fontana e Greene [Fontana, 1967] definem passividade, de uma forma bastante simplificada, como a perda de atividade química de um metal ou liga sob certas condições do meio. Atualmente, a passividade dos aços inoxidáveis é atribuída à formação de oxi-hidróxidos de cromo.

A corrosão galvânica, apesar de às vezes relegada a segundo plano em alguns projetos de engenharia, deve ser considerada. Gentil [Gentil, 1996] cita alguns exemplos de ocorrência de problemas devido a esta forma de corrosão:

- trocadores de calor com feixes de tubos em alumínio. A presença de pequenas concentrações de Cu^{2+} na água de resfriamento provoca perfurações nos tubos;
- tanque de aço carbono, onde a corrosão galvânica é ocasionada por cobre ou compostos provenientes da ação corrosiva ou erosiva da água sobre a tubulação de cobre que alimenta o tanque.

Há ainda exemplos de casos envolvendo equipamentos de aquecimento de água por energia solar, objeto desta dissertação, como:

- corrosão de aletas de coletores solares construídas em alumínio, devido ao contato com o cobre da tubulação da serpentina de aquecimento, após entrada de umidade da atmosfera durante montagens em campo;

- corrosão galvânica devido ao acoplamento de tubulações de cobre que alimentam os painéis coletores solares com as conexões de aço inoxidável dos reservatórios térmicos de água;
- corrosão de “berços” construídos em aço carbono para reservatórios térmicos de água quente construídos em aço inoxidável, devido ao contato entre os metais.

O potencial gerado pela célula galvânica formada por dois metais diferentes pode variar com o tempo uma vez que, com o progresso da corrosão, os produtos da mesma podem acumular no anodo, catodo ou em ambos, diminuindo o fluxo de elétrons e, conseqüentemente, a velocidade do processo corrosivo.

Na corrosão galvânica, a polarização catódica normalmente é predominante. Hentorne [Hentorne, 1971] define polarização como uma mudança no potencial de um eletrodo quando a corrente flui a partir dele ou para ele. Para um dado fluxo de corrente, esta mudança pode ser pequena ou grande como mostrado na Figura 2.6.

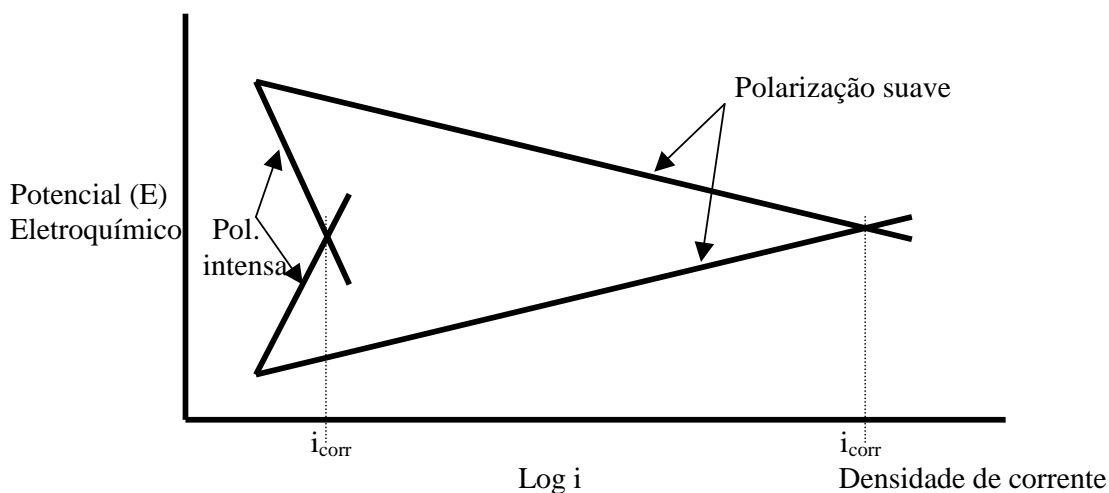


FIGURA 2.6 – Polarização Mista [Hentorne, 1971]

À medida que o grau de polarização aumenta, a taxa de corrosão diminui. Ele ainda mostra na Figura 2.7 que a polarização pode ser anódica ou catódica sendo esta, conforme dito anteriormente, a predominante na corrosão galvânica.

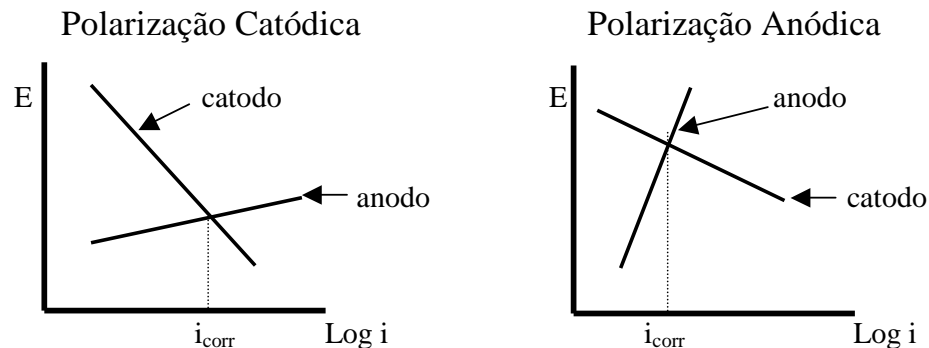


FIGURA 2.7 – Polarização Anódica e Catódica [Hentorne, 1971]

Como o grau de polarização catódica e sua efetividade variam para diferentes metais e ligas, é importante conhecer sobre as características da polarização antes de prever a extensão da corrosão galvânica para um determinado par bimetálico. Fontana e Greene [Fontana, 1967] citam o caso do titânio, que é muito nobre na água do mar. Metais menos resistentes acoplados ao titânio em água do mar usualmente não têm acelerada sua corrosão ou corroem muito menos do que seria o esperado. Isto se deve à polarização catódica do titânio na água do mar que faz com que a taxa de corrosão do outro metal seja reduzida.

Em suma, a série galvânica é mais precisa e confiável que as tabelas de Potencial de Eletrodo Padrão para determinação da corrosão galvânica. Entretanto, há exceções de

forma que ensaios de corrosão devem ser feitos sempre que possível no intuito de detectar tais exceções diminuindo, assim, as possibilidades de erros de especificação de engenharia.

2.2.1 - Fatores que Influenciam a Corrosão Galvânica

Alguns fatores influenciam substancialmente o comportamento da corrosão galvânica e, por este motivo, devem ser levados em consideração nos projetos de engenharia.

[Corrosion Handbook, 1987]

Efeitos do Meio

A natureza e agressividade do meio determina quão extensa pode vir a ser a corrosão galvânica. Usualmente, materiais menos resistentes num determinado meio tendem a se tornar o componente anódico do par bimetálico. Algumas vezes, a temperatura pode inverter a polaridade. Considere-se o caso do aço e do zinco no meio aquoso. Por si só, ambos já corroem neste meio. Mas quando são acoplados, o zinco se torna anódico, corroendo, portanto, e o aço, catódico, ficando protegido. Entretanto, acima de 60°C, ocorre a inversão da polaridade e o zinco se torna catódico em relação ao aço fazendo com que este passe a ser o metal corroído. Outro exemplo é do tântalo. Bastante resistente à corrosão, o tântalo é anódico em relação à platina e ao carbono. Mas esta situação só passa a ocorrer em altas temperaturas. Num par galvânico com a platina, nenhuma corrente flui a temperaturas abaixo de 110°C.

Na atmosfera, a corrosão galvânica também ocorre. Orlas marítimas, onde ocorre a chamada “maresia”, são atmosferas mais favoráveis à ocorrência da corrosão galvânica do

que, por exemplo, atmosferas rurais e secas. Por se tratar de um tipo de corrosão eletroquímica, a corrosão galvânica normalmente é acelerada por fatores como a temperatura, umidade e salinidade da atmosfera. Um exemplo de corrosão galvânica bastante conhecido no meio acadêmico é o da Estátua da Liberdade, em Nova Iorque – EUA. A atmosfera marinha possibilitou que houvesse corrosão galvânica entre o revestimento externo do cobre e as partes estruturais de aço carbono da estátua. O custo para os reparos já efetuados foi de cerca de US\$ 780.000,00.

Efeitos de Distância

A corrosão galvânica é acentuada na região mais próxima à junção entre os metais. Quanto maior a distância do ponto de junção, menor será o ataque pela corrosão galvânica. Considerando a resistência imposta pelo próprio material ao fluxo da corrente, é de se esperar que, na junção, onde o caminho a ser percorrido é bem menor, o ataque seja mais severo. Gentil [Gentil, 1996] mostra na fotografia (Figura 2.8) como a corrosão do aço carbono do tubo em contato com a válvula de latão foi muito mais intensa próxima à junção das peças.

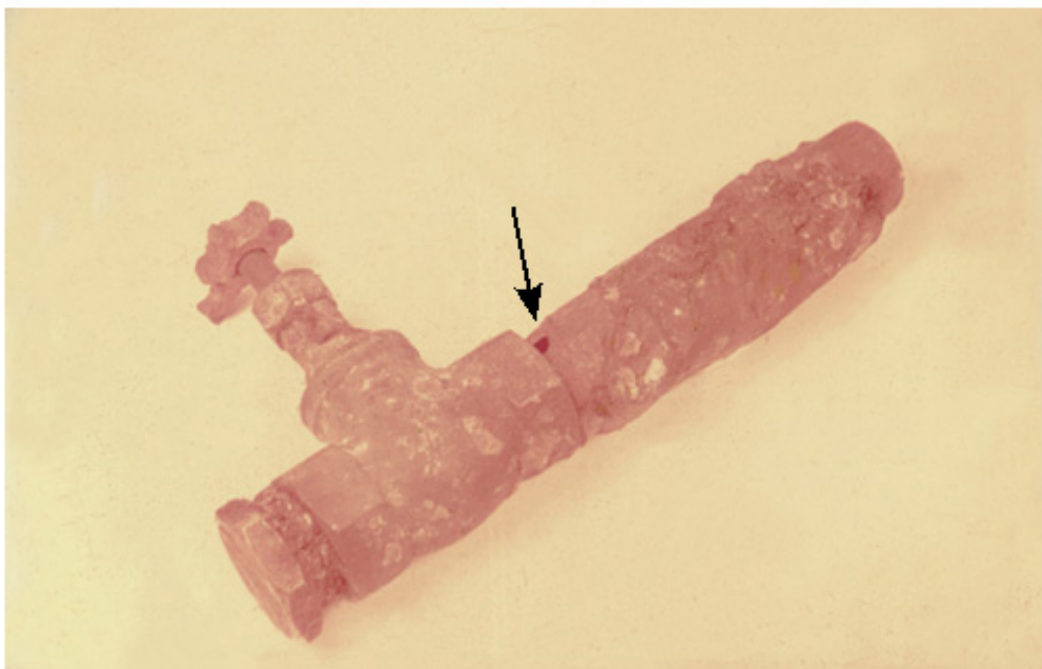


FIGURA 2.8 – Corrosão galvânica em tubo de aço carbono no contato com válvula de latão [Gentil, 1996]

Efeito de Área

Outro fator de relevante importância na corrosão galvânica é a relação entre as áreas anódica e catódica. Uma indesejável relação entre áreas é aquela onde a catódica é maior que a anódica. Para um dado fluxo de corrente na célula, a densidade de corrente é maior para um eletrodo de menor área. E uma maior densidade de corrente na região anódica leva a uma maior taxa de corrosão. A corrosão na região anódica pode ser aumentada por um fator de 100 ou 1000 vezes quando a relação área do catodo/área do ânodo passa a ser muito maior que 1.

A Figura 2.9 mostra o efeito da área dos eletrodos para um par Zn/Pt [Fontana, 1967].

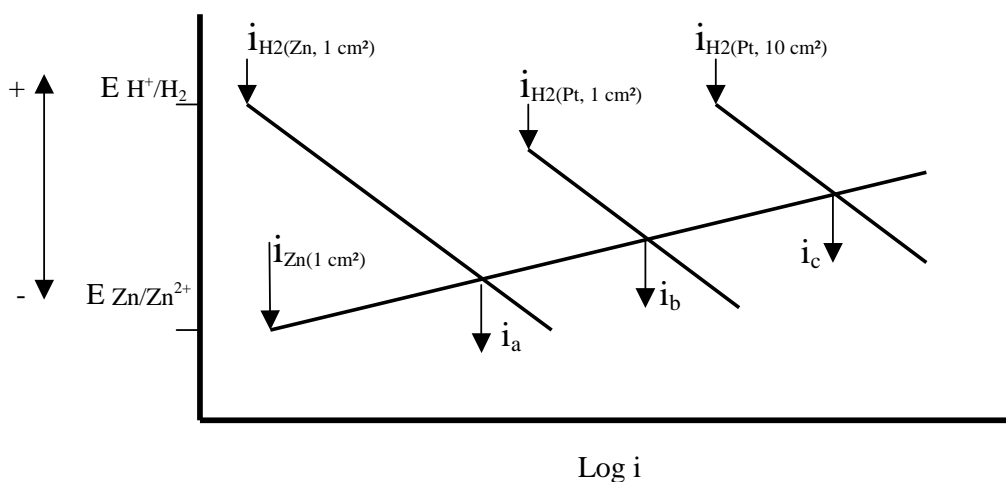


FIGURA 2.9 – Efeito da relação de área anódica/catódica na corrosão galvânica de um par Zn/Pt [Fontana, 1967]

Se uma peça de zinco de 1 cm^2 é exposta numa solução ácida ela irá corroer a uma densidade de corrente de corrosão i_a , onde, para 1 cm^2 de área, a densidade de corrente é também i_a . Se o zinco for acoplado a uma peça de platina de 1 cm^2 , a densidade de corrente de corrosão do zinco passa a ser i_b . Para 1 cm^2 , a densidade de corrente é a mesma i_b . Aumentando agora a área do catodo, com o eletrodo de platina tendo 10 cm^2 , a sua corrente passa a ser 10 vezes maior do quando tinha 1 cm^2 . A densidade de corrente de corrosão do zinco passará a ser i_c . Ela foi ampliada numa razão diretamente proporcional ao aumento relativo da área do catodo.

Outro exemplo clássico é o costume de se rebitar chapas de cobre com rebites de alumínio. Além de ser anódico em relação ao cobre, o alumínio tem área muito menor. A probabilidade de uma falha nos rebites em decorrência de corrosão galvânica é grande, o que faz desta junção um erro de projeto.

Efeitos de Geometria

A geometria também tem um papel a se considerar. A corrente tem dificuldade de circular próximo a quinas, por exemplo. A justificativa é similar à dada na ocorrência dos efeitos de área onde a corrente busca fluir sempre pelo caminho que ofereça menor resistência.

2.2.2 - Modos de Ataque da Corrosão Galvânica

A corrosão galvânica pode ser generalizada ou localizada, dependendo da configuração do par de materiais, da natureza dos filmes induzidos e da natureza dos metais e ligas envolvidos. R. Baboian e S.L. Pohlman [Baboian and Pohlman, 1987] distinguiram tais modos em cinco categorias principais:

- Metais Diferentes: a combinação de metais diferentes é muito requerida e utilizada pela engenharia. Estas combinações frequentemente levam à corrosão galvânica;
- Condutores Não-Metálicos: a influência de condutores não-metálicos se tornando catodos em pares galvânicos deve ser mencionada. Um exemplo são bases de concreto para tanques de aço onde pode ocorrer a corrosão deste devido ao contato de ambos;
- Coberturas Metálicas: dois tipos de cobertura são usualmente usadas em aplicações de engenharia; as de metal nobre e as de metal de sacrifício;
- Proteção Catódica: um par galvânico formado entre um metal nobre e um menos nobre escolhido para ser sacrificado é comumente utilizado como forma de proteção para o primeiro. Anodos de sacrifício de magnésio, zinco, alumínio são utilizados para proteger estruturas e equipamentos de aço e outros materiais;

- Deposição de Íons Metálicos: íons de um metal mais nobre podem se reduzir na superfície de um metal mais ativo. O resultado é a formação de pontos catódicos que podem vir a causar corrosão galvânica do metal ativo.

2.2.3 – Avaliação da Corrosão Galvânica

A corrosão galvânica pode ser descrita em termos da Teoria do Potencial-Misto. No caso de um ataque galvânico bimetálico, há pelo menos um mínimo de duas reações catódicas e duas anódicas. Uma de cada destas reações está ocorrendo em cada metal. Neste caso, o mais nobre dos dois metais está catodicamente polarizado na direção eletronegativa, e sua reação anódica seria suprimida. O metal menos nobre, é anodicamente polarizado e a taxa da reação anódica é acelerada. O potencial misto (potencial do par galvânico) e a corrente galvânica resultante podem ser determinadas a partir da soma de todas as correntes catódicas e anódicas para cada material em cada potencial quando a seguinte condição é obtida:

$$\sum i_a \cdot A_a = \sum i_c \cdot A_c \quad \text{Eq. 2.1}$$

O primeiro termo da Equação 2.1 é o somatório das correntes anódicas e o segundo termo é a soma das correntes catódicas (densidade de corrente multiplicada pela área).

A relação dada na Eq. 2.1 será satisfeita apenas para um único valor do potencial eletroquímico aplicado e pode ser determinada se os dados de potencial em função da corrente estão disponíveis para cada material do par galvânico. Este potencial misto dependerá inteiramente de considerações cinéticas mais do que termodinâmicas. Em casos simples de dois metais em contato, a superposição direta de dados de polarização fornecerá

o mesmo resultado. Entretanto, esta técnica introduzirá o menor erro quando a taxa da reação catódica é desprezível no material anódico e a taxa da reação anódica é insignificante no material catódico no potencial misto. Por outro lado, uma correção pode ser feita. Quando os potenciais de circuito aberto dos dois materiais são similares, esta complicação é mais provável de ocorrer, mas neste caso a corrosão galvânica é menos significativa.

Um outro método de avaliação da corrosão galvânica é a medida direta da corrente galvânica. O ensaio envolve a imersão dos metais diferentes num eletrólito, e a conexão elétrica entre eles. A corrente é medida usando-se um amperímetro de resistência zero. Neste método, a corrente galvânica pode ser diretamente medida como função do tempo. Um eletrodo de referência é usado para medir o potencial do par galvânico.

A corrosão galvânica pode ser avaliada por testes de imersão. O comportamento das amostras no par galvânico é comparado com o comportamento dos materiais isolados, expostos às mesmas condições. A corrosão galvânica pode ser afetada pela razão de área dos respectivos metais, pela distância entre os metais e resistividade do eletrólito.

Taher et al. [Taher et al, 2003] estudaram e compararam *in vitro* o processo da corrosão galvânica que ocorre em implantes dentários. Foram estudados os comportamentos de ligas de Co-Cr, Ni-Cr, Ag-Pd, ouro, uma liga ternária de titânio e amálgama quando acopladas a um base de titânio. Através de testes eletroquímicos, foram avaliados o potencial comum, usando-se a teoria do potencial misto, a corrente galvânica e a densidade de corrente integrada num período de 6 horas. O eletrólito utilizado foi saliva artificial.

Para avaliar a influência da temperatura na corrosão galvânica de um par formado por um aço carbono SS400 e um aço inoxidável AISI 304, Varela et al. [Varela et al, 1997] utilizaram métodos eletroquímicos tradicionais e métodos computacionais. Usando como eletrólito uma solução aquosa de NaCl e CO₂, os pesquisadores mediram a densidade de corrente e o potencial de circuito aberto de cada metal numa faixa de temperatura entre 50°C a 150°C e a pressões que chegaram a 120 kgf/cm². Foi feita, ainda, uma simulação computacional utilizando o método dos elementos de contorno (boundary element method).

Uma comparação entre os métodos macroscópicos convencionais e um método microscópico de varredura eletroquímica para avaliação da corrosão galvânica foi feita por Akid et al. [Akid et al, 2001]. Uma junta trimetálica composta de aço, alumínio e uma liga de alumínio, imersa em água do mar sintética a 4% e à temperatura ambiente, foi utilizada no experimento. Como métodos convencionais, foram utilizados a medida da corrente galvânica através de um amperímetro de resistência zero e a geração de curvas de polarização. Nas medições microscópicas, foi utilizada a técnica do eletrodo de referência de varredura (SRET- Scanning reference electrode technique). A mais óbvia diferença entre os dois métodos é que, na análise macroscópica, a medida da corrente foi derivada da área total que está sob corrosão. A varredura forneceu informações de densidade de corrente no local da corrosão, independente da área exposta. Isto dá uma vantagem clara ao método que é permitir que as informações sejam rapidamente obtidas quando ocorrem modificações no ataque corrosivo devido à alteração de alguma variável. Os métodos macroscópicos subestimaram a densidade de corrente devido ao acoplamento se comparados aos valores obtidos pelos métodos microscópicos. Estes últimos produziram resultados com até uma ordem de grandeza superior.

Hara et al. [Hara et al, 1997] investigaram o comportamento frente à corrosão galvânica de um par Pt-Ni em Na_2CO_3 fundido a 1173 K. No estudo, foi dada particular atenção à influência do O_2 na corrosão. A diferença de potencial entre cada espécie e um eletrodo de referência foi medida antes e depois do acoplamento. A densidade de corrente foi medida após o acoplamento. Durante o experimento foi medida também a alteração de massa das espécies. Gás O_2 puro foi injetado no sal fundido. Argônio puro também foi injetado para efeitos de comparação. As superfícies das espécies após a corrosão foram analisadas usando-se microscopia eletrônica de varredura. Os produtos da corrosão foram identificados por meio de difração de raios X.

Hodgkiess e Lim [Hodgkiess e Lim, 1993] analisaram a corrosão galvânica dos seguintes pares bimetálicos: aço carbono / aço inoxidável AISI 316L, aço inoxidável designado “SS/2” / liga de Ni-Cu, aço inoxidável com 13% de cromo / aço inoxidável chamado “SS/1”, liga de Ni-Cu / duas ligas diferentes à base de Ni. Em água do mar, foram feitas medidas em um voltímetro de alta impedância ou um amperímetro de baixa resistência e registrados os valores de potencial dos pares e as correntes galvânicas. O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado. A maior parte dos experimentos foi feita em períodos superiores a 90 dias e à temperatura ambiente (16-20°C). Um pequeno número de testes foi conduzido à temperaturas de 56 a 60°C. As amostras foram posteriormente analisadas em um microscópio eletrônico de varredura.

2.2.4 - Prevenção da Corrosão Galvânica

Alguns procedimentos podem ser feitos para combater ou minimizar a corrosão galvânica. Às vezes um único método pode se mostrar eficaz. Outras vezes, o que é mais comum, a combinação de diversos métodos é requerida. Fontana e Greene [Fontana e Greene, 1967] e Gentil [Gentil, 1996] sugerem alguns métodos:

- uso de inibidores de corrosão para diminuir a agressividade do meio;
- utilizar metais de nobreza próxima selecionando os mais próximos possíveis na série galvânica;
- evitar projetos com relações entre áreas anódica/catódica desfavoráveis;
- isolar eletricamente materiais de nobrezas diferentes;
- aplicar revestimentos protetores sobre as superfícies mantendo-os em constante bom estado, sobretudo os que protegem as partes anódicas;
- projetar para uso peças de substituição rápida para partes anódicas;
- instalar um terceiro metal que seja anódico a ambos em contato galvânico. Aplicar proteção catódica.

2.3 – Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são aços carbono onde se tem um percentual de, no mínimo, 10,5% p/p de cromo em sua composição. A inclusão do cromo juntamente com outros elementos de liga fornece ao aço inoxidável a possibilidade de sua passivação, conferindo ao mesmo excelentes características de resistência à corrosão em determinados meios. Os aços inoxidáveis são separados em cinco categorias distintas de acordo com sua estrutura cristalina e compostos precipitados. Cada uma destas categorias ou famílias tem suas

características específicas no que se refere às propriedades mecânicas e resistência à corrosão e, dentro de cada família, há uma gama de aços que também variam em composição, resistência à corrosão e, obviamente, em custo.

Os aços inoxidáveis são susceptíveis à várias formas de corrosão. O desempenho de um aço inoxidável em relação à corrosão pode ser fortemente afetado por fatores como projeto, fabricação, condições de superfície e manutenção.

A seleção de um aço inoxidável para uma determinada aplicação envolve uma série de variáveis mas, sem dúvida, a resistência à corrosão é uma das primeiras a serem avaliadas.

2.3.1 – Classificação dos Aços Inoxidáveis

Conforme dito anteriormente, os aços inoxidáveis podem ser classificados em 5 grandes grupos. A seguir, tem-se as características relativas a cada um deles:

Ferríticos

Os aços inoxidáveis básicos são constituídos somente de ferro, carbono e cromo. O cromo é o estabilizador da ferrita, uma das fases do aço carbono. Deste modo, quanto maior o percentual de cromo no aço inoxidável, mais estável se torna a estrutura ferrítica do aço. A ferrita é uma estrutura do tipo cúbica de corpo centrado, magnética, com boa resistência mecânica mas, com baixa ductilidade e trabalhabilidade, baixa solubilidade intersticial para elementos como carbono e nitrogênio. Os aços inoxidáveis ferríticos não são endurecidos por tratamento térmico. São aços que apresentam boa resistência à corrosão atmosférica,

soldabilidade limitada e são menos susceptíveis ao ataque por cloretos e à corrosão sob tensão e pites.

Como exemplo de aplicabilidade de alguns aços ferríticos, tem-se:

- AISI 409: sistemas de exaustão de gases em motores de explosão e estampagem em geral, além de caixas de capacitores;
- AISI 430: utensílios domésticos (baixelas, pias, talheres), eletrodomésticos (fogões, geladeiras, fornos de microondas, lavadoras), cunhagem de moedas e balcões frigoríficos;
- AISI 439: sistema de exaustão (tubos e silenciosos), máquina de lavar roupas, forno de microondas, indústria de açúcar e álcool;
- AISI 441: sistema de exaustão (tubos), estampagem (corpo de catalisador, silencioso);
- AISI 444: caixas d'água, aquecedores residenciais de água e aplicações em indústrias química e petroquímica.

Austeníticos

Alguns efeitos negativos do carbono e do nitrogênio nos aços ferríticos podem ser minimizados com a alteração da estrutura cristalina para cúbica de face centrada, formando assim, um aço do tipo austenítico. A austenita, outra fase do aço carbono, é estabilizada a partir da adição de alguns elementos à liga. O mais comum é o níquel mas o manganês e o nitrogênio também agem como estabilizadores da austenita. A austenita é não-magnética, tem menor resistência mecânica, alta ductilidade com boa trabalhabilidade e excelente dureza e soldabilidade. Estas propriedades mecânicas, combinadas com um processo

produtivo mais simplificado, têm feito dos austeníticos, sobretudo o AISI 304, os aços inoxidáveis mais utilizados.

Dificuldades no processo produtivo tendem a limitar o acréscimo de cromo na liga. Desta forma, a adição de molibdênio na liga tem sido promovida para melhorar a resistência à corrosão, sobretudo em meios clorados. Este é o diferencial da liga AISI 316 para a AISI 304. Esta adição minimiza os efeitos da adição do nitrogênio, que é feita para estabilização da austenita, e que permite a precipitação de compostos intermetálicos.

Os aços inoxidáveis austeníticos podem sofrer sensitização, que pode levar à corrosão intergranular. A sensitização se dá pela precipitação de carbonetos de cromo nas regiões de contornos de grão, provocando o empobrecimento de cromo nestas regiões e a conseqüente corrosão intergranular. Para reduzir este fenômeno, aços com menor teor de carbono, (0,03%) tem sido utilizados tornando-os mais apropriados à soldagem. Estes aços são denominados aços do tipo L (*low carbon*).

Os aços austeníticos comuns (AISI 304 e 316) normalmente são susceptíveis à corrosão sob tensão na presença de cloretos, ao contrário dos ferríticos mas, de um modo geral, aços com alto índice de níquel e molibdênio (de 15% a 20%) têm boa resistência à corrosão sob tensão nas aplicações de engenharia.

A seguir, alguns exemplos de aplicações de algumas ligas inoxidáveis austeníticas:

- AISI 301: utilizado para fins estruturais, em equipamentos de indústria alimentícia, aeronáutica, ferroviária, rodoviária, petrolífera, na confecção de facas e lâminas, pias e cubas, frisos, caldeiraria, estampagem geral e profunda;

- AISI 304 e 304L: utilizados em equipamentos para a indústria aeronáutica, ferroviária, naval, petroquímica, de papel e celulose, têxtil, frigorífica, hospitalar, alimentícia, de laticínios, farmacêutica, cosmética, química, de utensílios domésticos, em instalações criogênicas, destilarias, em fotografia, tubos e tanques em geral, estampagem geral e profunda;
- AISI 316 e 316L: construção civil e uso arquitetural, equipamentos para indústria aeronáutica, ferroviária, naval, química e petroquímica, farmacêutica, cosmética, têxtil, de borracha, tintas, de laticínios, hospitalar, de mineração, siderúrgica, de refrigeração, em refinarias, na fabricação de tubos e vasos de pressão, em destilarias de álcool, em caldeiraria;
- AISI 321: Componentes termorresistentes em indústria de energia elétrica, componentes soldados, na indústria alimentícia, indústria nuclear, em tubos e tanques em geral.

Martensíticos

Com baixos níveis de cromo e relativamente altos níveis de carbono - geralmente 0,5% - é possível obter austenita à temperaturas elevadas. Com um resfriamento rápido, o aço muda de fase e se transforma em martensita, solução sólida super saturada de carbono na ferrita, que tem estrutura tetragonal de corpo centrado. A dura e frágil martensita pode ser trabalhada termicamente (quando o teor de carbono é alto) através de revenimento para se obter adequada resistência mecânica, elevada dureza e tenacidade adequada. Devido ao caráter estabilizador da ferrita que tem o cromo, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos é um pouco limitada, sobretudo se comparada aos austeníticos. Técnicas mais recentes, com a adição de elementos como níquel, nitrogênio e molibdênio, têm melhorado a resistência à corrosão destes tipos de aços inoxidáveis.

As principais aplicações destes tipos de aços são em cutelaria, cutelaria profissional (frigoríficos, abatedouros e açougues), em materiais hospitalares, odontológicos e cirúrgicos, em áreas de mineração e siderurgia, além do emprego em lâminas de corte e discos de freio, facas, lâminas e correntes para máquina de lavar garrafas.

Duplex

São aços Cr-Mo ferríticos com estabilizadores de austenita adicionados para se obter estruturas tanto ferríticas quanto austeníticas à temperatura ambiente. Alguns tipos podem ter características que os tornem mais ferríticos ou mais próximos dos austeníticos. Na verdade, trata-se de um aço onde se procura obter num único produto as melhores qualidades dos aços ferríticos e austeníticos.

As gerações mais novas deste tipo de aço combinam alta resistência mecânica, boa dureza, alta resistência à corrosão, e boa resistência à corrosão sob tensão em presença de cloretos.

Endurecidos por precipitação

Tipo menos usual de aço inoxidável, são aços Cr-Ni que foram endurecidos por tratamentos térmicos à temperaturas moderadas. Estes aços têm em sua estrutura cristalina austenita ou martensita. As estruturas semi-austeníticas são obtidas pela rápida conformação a quente da austenita que se transforma em martensita. Alguns tipos utilizam o trabalho a frio para facilitar a transformação. A resistência é conseguida com a adição de elementos como cobre e alumínio que formam precipitados intermetálicos. A dureza é obtida com a fabricação num tempo reduzido à temperaturas entre 480°C e 620°C.

Uma característica importante destes tipos de aço inoxidável é o fato de não poderem ser submetidos a trabalhos em altas temperaturas como, por exemplo, à soldagem, sob pena de perda de suas características mecânicas devido à modificação dos precipitados. Sua resistência à corrosão é comparável aos aços austeníticos.

A Tabela 2.3 apresenta os principais tipos de aços inoxidáveis e suas composições químicas básicas:

TABELA 2.3 – Composição química dos aços inoxidáveis [Handbook Corrosion, 1987]

Designação UNS	Designação AISI	% C	% Mn	% Si	% Cr	% Ni	% Mo
Austeníticos							
S20100	201	0.15	5.60-7.50	1.00	16.00-18.00	3.50-5.50	
S20200	202	0.15	7.50-10.0	1.00	17.00-19.00	4.00-6.00	
S20500	205	0.12-0.25	14.00-15.50	0.50	16.50-18.00	1.00-1.75	
S30100	301	0.15	2.00	1.00	16.00-18.00	6.00-8.00	
S30200	302	0.15	2.00	1.00	17.00-19.00	8.00-10.00	
	302B	0.15	2.00	2.00-3.00	17.00-19.00	8.00-10.00	
S30300	303	0.15	2.00	1.00	17.00-19.00	8.00-10.00	0.60
	303Sc	0.15	2.00	1.00	17.00-19.00	8.00-10.00	
S30400	304	0.08	2.00	1.00	18.00-20.00	8.00-10.50	
S30403	304L	0.03	2.00	1.00	18.00-20.00	8.00-12.00	
S30430	S30430	0.08	2.00	1.00	17.00-19.00	8.00-10.00	
	304N	0.08	2.00	1.00	18.00-20.00	8.00-10.50	
S30500	305	0.12	2.00	1.00	17.00-19.00	10.50-13.00	
S30800	308	0.08	2.00	1.00	19.00-21.00	10.00-12.00	
S30900	309	0.20	2.00	1.00	22.00-24.00	12.00-15.00	
	309S	0.08	2.00	1.00	22.00-24.00	12.00-15.00	
S31000	310	0.25	2.00	1.50	24.00-26.00	19.00-22.00	
	310S	0.08	2.00	1.50	24.00-26.00	19.00-22.00	
S31400	314	0.25	2.00	1.50-3.00	23.00-26.00	19.00-22.00	
S31600	316	0.08	2.00	1.00	16.00-18.00	10.00-14.00	2.00-3.00
	316F	0.08	2.00	1.00	16.00-18.00	10.00-14.00	1.75-2.50
S31603	316L	0.03	2.00	1.00	16.00-18.00	10.00-14.00	2.00-3.00
	316N	0.08	2.00	1.00	16.00-18.00	10.00-14.00	2.00-3.00
S31700	317	0.08	2.00	1.00	18.00-20.00	11.00-15.00	3.00-4.00
S31703	317L	0.03	2.00	1.00	18.00-20.00	11.00-15.00	3.00-4.00
S32100	321	0.08	2.00	1.00	17.00-19.00	9.00-12.00	
	329	0.10	2.00	1.00	25.00-30.00	3.00-6.00	1.00-2.00
	330	0.08	2.00	0.75-1.50	17.00-20.00	34.00-37.00	
S34700	347	0.08	2.00	1.00	17.00-19.00	9.00-13.00	
S34800	348	0.08	2.00	1.00	17.00-19.00	9.00-13.00	
	384	0.08	2.00	1.00	15.00-17.00	17.00-19.00	
Ferríticos							
S40500	405	0.08	1.00	1.00	11.50-14.50		
S40900	409	0.08	1.00	1.00	10.50-11.75		
S42900	429	0.12	1.00	1.00	14.00-16.00		
S43000	430	0.12	1.00	1.00	16.00-18.00		
	430F	0.12	1.25	1.00	16.00-18.00		0.60
	430FSe	0.12	1.25	1.00	16.00-18.00		
S43400	434	0.12	1.00	1.00	16.00-18.00		0.75-1.25
S43600	436	0.12	1.00	1.00	16.00-18.00		0.75-1.25
S44200	442	0.20	1.00	1.00	18.00-23.00		
S44400	444	0.25	1.00	1.00	17.50-19.50		
S44600	446	0.20	1.50	1.00	23.00-27.00		
Martensíticos							
S40300	403	0.15	1.00	0.50	11.50-13.00		
S41000	410	0.15	1.00	1.00	11.50-13.50		
S41400	414	0.15	1.00	1.00	11.50-13.50	1.25-2.50	
S41600	416	0.15	1.25	1.00	12.00-14.00		0.60
	416Se	0.15	1.25	1.00	12.00-14.00		
S42000	420	0.15 min	1.00	1.00	12.00-14.00		
	420F	0.15 min	1.25	1.00	12.00-14.00		0.60
S42200	422	0.20-0.25	1.00	0.75	11.00-13.00	0.50-1.00	0.75-1.25
S43100	431	0.20	1.00	1.00	15.00-17.00	1.25-2.50	
	440A	0.60-0.75	1.00	1.00	16.00-18.00		0.75
	440B	0.75-0.95	1.00	1.00	16.00-18.00		0.75
	440C	0.95-1.20	1.00	1.00	16.00-18.00		0.75
Endurecidos p/ Precipitação							
S13800	S13800	0.05	0.20	0.10	12.25-13.25	7.50-8.50	2.00-2.50
S15500	S15500	0.07	1.00	1.00	14.00-15.50	3.50-5.50	
S17400	S17400	0.07	1.00	1.00	15.50-17.50	3.00-5.00	
S17700	S17700	0.09	1.00	0.04	16.00-18.00	6.50-7.75	

2.3.2 – Mecanismos de Proteção contra a Corrosão

Os mecanismos de corrosão de aços inoxidáveis é diferente dos mecanismos que atuam nos aços carbonos e outros metais em geral. Nestes últimos, a proteção se dá usualmente pela formação de uma barreira de óxido que separa o metal do meio. O grau de proteção dependerá da espessura da camada de óxido, sua continuidade, sua capacidade de adesão ao metal base e da difusividade de oxigênio e metal através do óxido.

Em altas temperaturas de oxidação, o mecanismo de proteção contra corrosão dos aços inoxidáveis é similar ao exposto anteriormente. Porém, a baixas temperaturas, o aço inoxidável não forma uma camada de óxido com espessura comparável à da formada nos aços e carbonos e outros metais em geral. Ao invés disso, forma-se um filme passivo. Este filme é contínuo, não poroso, insolúvel e se auto-recompõe se for danificado quando na presença de oxigênio. Esta passividade existe sob certas condições para determinados meios. As condições em que esta passividade pode ser mantida dependem do meio, da família do aço e da composição do aço inoxidável. Se as condições são favoráveis à manutenção da passividade, a taxa de corrosão é extremamente baixa. Contudo, se o filme passivo é destruído em condições que não permitam sua recomposição, a corrosão será tão intensa quanto num aço carbono comum. É essencial para a resistência à corrosão do aço inoxidável a presença de oxigênio. Privar parte da superfície do aço de oxigênio através de pintura, por exemplo, produzirá, devido à escassez de oxigênio, uma região anódica em relação à região catódica mais aerada.

Com uma adequada especificação, o aço inoxidável pode durar muitos anos sem sofrer efeitos corrosivos. Entretanto, uma inapropriada utilização pode vir a provocar falhas por corrosão até mais rápidas do que em aços carbono. A seleção do material para um meio

específico, portanto, é de suma importância para explorar adequadamente suas excelentes propriedades fazendo-se sempre um balanço entre as características requeridas e o custo do produto.

2.3.3 – Efeitos dos Elementos de Liga

- Cromo: elemento fundamental para a formação do filme passivo. Outros elementos podem influenciar em tal formação, mas nenhum por si só, como o cromo, pode conferir ao aço sua característica “inoxidável”. Os aços inoxidáveis normalmente têm cromo entre 10,5% e 20% em sua composição. O aumento de cromo nos aços aumenta a estabilidade do filme passivo mas, em contrapartida, pode afetar negativamente as propriedades mecânicas do aço. Por este motivo, outros elementos são utilizados para auxiliar na estabilização do filme passivo;
- Níquel: estabiliza a austenita e melhora as propriedades mecânicas e de fabricação do aço. Nos novos aços ferríticos, como o AISI 444, o níquel melhora suas propriedades mecânicas mas o torna mais susceptível à corrosão sob tensão em relação aos demais aços ferríticos. Mas, mesmo assim, os aços ferríticos em geral possuem resistência à corrosão sob tensão bem mais elevada que os austeníticos;
- Molibdênio: em associação com o cromo é bastante efetivo para estabilizar o filme passivo na presença de cloretos. Aumenta o potencial de pite;
- Carbono: amplia a possibilidade de endurecimento do aço por tratamento térmico proporcionando maior resistência em aplicações a altas temperaturas. Em outras aplicações, sua reação com o cromo reduz a resistência à corrosão intergranular do aço;

- Nitrogênio: é extremamente benéfico aos aços austeníticos sendo usado também nos aços duplex para aumentar a quantidade de austenita. Nos ferríticos, seu acréscimo provoca prejuízo às propriedades mecânicas destes aços. Em solução sólida, aumenta muito a resistência mecânica do aço.

3 - METODOLOGIA

O par galvânico estudado consiste de aço inoxidável ferrítico AISI 444 e aço inoxidável austenítico AISI 304.

A composição química percentual dos aços é apresentada na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Composição Química Nominal dos Aços AISI 304 e AISI 444 (% p.p)

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N ₂
AISI304	0,08	2,00	0,75	0,045	0,03	18,0 a 20,0	8,0 a 10,5	-	0,10
AISI444	0,025	1,00	1,00	0,04	0,03	17,5 a 19,5	1,00	1,75 a 2,50	0,035

Foram realizados testes de imersão total, de acordo com a Norma G 31 –72 [ASTM, 1979].

As amostras testadas foram o par galvânico constituído de uma peça de aço inoxidável ferrítico de dimensões aproximadas 2 cm x 3 cm, e espessura de 0,5 mm, soldada em uma peça de aço inoxidável austenítico de dimensões aproximadas 2 cm x 3 cm, e espessura de 0,5 mm; uma peça de aço inoxidável ferrítico de dimensões aproximadas 2 cm x 3 cm, e espessura de 0,5 mm, soldada em uma peça de aço inoxidável austenítico de dimensões aproximadas 2 cm x 6 cm, e espessura de 0,5 mm - configurando uma proporção de área entre o aço ferrítico e austenítico de aproximadamente 1:2; e as duas peças de aços separadas de dimensões aproximadas de 2 cm x 3 cm. Cada amostra foi imersa em duas soluções eletrolíticas: água comum de torneira e solução aquosa a 3% de NaCl, usando-se béqueres de 500 ml. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sem agitação, por um período de 3 meses.

Foi feito também, com a solução aquosa de NaCl a 3%, sem agitação, um teste de imersão total com ciclos de temperatura. Durante o período de 1 mês, as amostras ficaram imersas na solução salina que estava em um banho-maria numa cuba sendo que, durante 16 horas do dia, a cuba foi mantida a aproximadamente 60° C e nas 8 horas restantes à temperatura ambiente. As Figuras 3.2 e 3.3 mostram o perfil de temperatura no período. Para controlar a temperatura de ensaio, foi utilizado um termostato digital da marca Full Gauge, modelo TiC-17CT, com histerese de 1°C juntamente com um programador horário ajustável. O circuito foi totalmente isolado para que, na ocorrência de qualquer corrente de fuga da resistência elétrica, esta não pudesse fluir para a água do banho-maria e, conseqüentemente, para o eletrólito, prejudicando, assim, as observações.

A opção por um par galvânico com diferença de área onde o aço inoxidável austenítico fosse cerca de 2 vezes a área do ferrítico, foi em virtude da tendência apresentada pela série galvânica (ver Tabela 2.2) em que o aço ferrítico se apresenta como anódico em relação ao austenítico. Esta proporção teoricamente aumentaria o ataque corrosivo. O desenho esquemático da Figura 3.1 mostra como foi feita esta montagem:

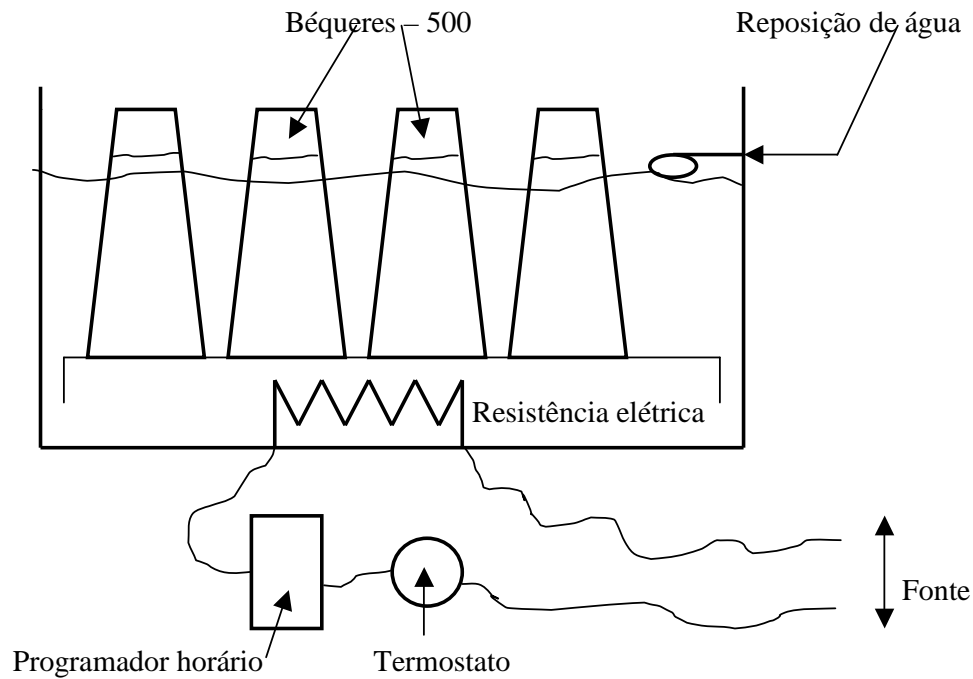


FIGURA 3.1 - Esquema de montagem da cuba de banho-maria do ensaio de imersão com ciclos de temperatura

Foi montado um sistema que repunha automaticamente a água do banho que se evaporava de forma a manter o nível da cuba. A reposição de eletrólito evaporado era feita em intervalos de 48 h / 48 h / 72 h a cada semana durante as 4 semanas. Neste período, a temperatura foi mantida nos valores apresentados nas Figuras 3.2 e 3.3.

Teste de Imersão - NaCl 3%
Controle de temperatura
Período: 31 dias (21/01/2005 a 20/02/2005)

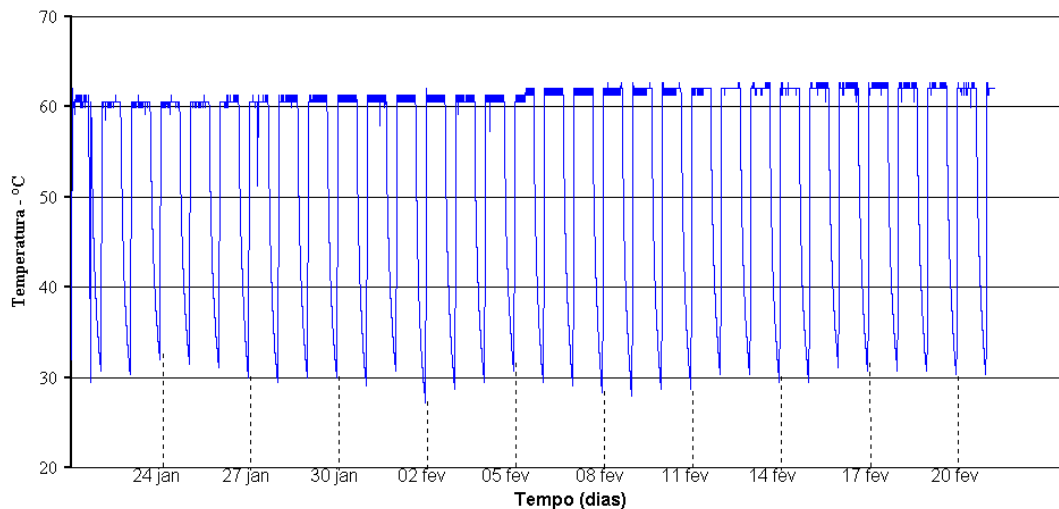


FIGURA 3.2 - Curva de variação diária da temperatura da cuba de banho-maria do teste de imersão com ciclos de temperatura

Devido a variações na aferição entre o sensor de temperatura do termostato de controle do banho e do sensor da aquisição de dados que gerou a gráfico acima, há uma pequena oscilação dos valores em torno da temperatura de controle de 60°C. A seguir, a curva de temperatura para o período de um dia, mostrada na Figura 3.3, facilita a visualização da variação.

Teste de Imersão - NaCl 3%
Controle de temperatura
Período: 24 horas (Dia 29/01/2005)

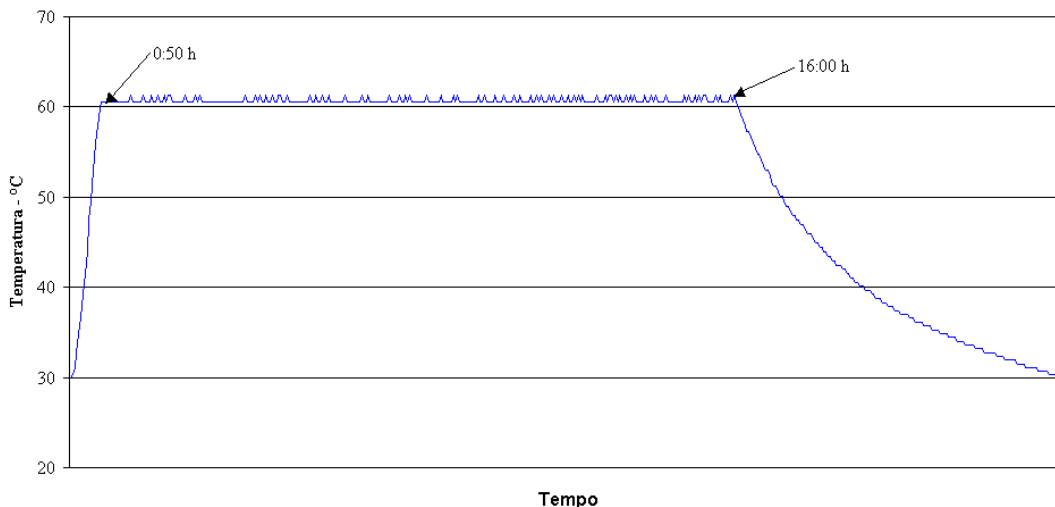


FIGURA 3.3 – Curva de variação da temperatura da cuba do banho-maria do teste de imersão com ciclos de temperatura no período de um dia

Este gráfico, que é praticamente o reflexo do ocorrido nos demais dias do ensaio, mostra que o banho levava cerca de 50 minutos para atingir a temperatura de trabalho.

A preparação das amostras consistiu de corte dos aços a partir de chapas (*blanks*) de dimensões padronizadas pelo processo industrial para a produção de reservatórios térmicos de água quente, soldagem das peças, quando necessário, limpeza das amostras e pesagem das mesmas. Elas foram pesadas numa balança eletrônica marca Metler Toledo, modelo AB204, com divisão de 0,1 mg e erro de 1 mg. Após os ensaios de imersão total, as amostras foram limpas em uma solução de HNO₃, 10% p/v, à temperatura ambiente por um período de 20 min. Foram, em seguida, lavadas em água de torneira e álcool etílico puro para serem pesadas. A solução salina e a água de torneira foram analisadas usando-se a técnica de espectroscopia de absorção atômica.

A avaliação da corrosão galvânica se deu por inspeção visual diária das amostras e das soluções, determinação da perda de massa das amostras após a imersão total, análise química das soluções após o teste, e análise por espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), com microsonda, das amostras após o teste de imersão. Foi utilizado um espectrômetro marca Thermo Noran, modelo Quest, e um microscópio marca JEOL, modelo JSM-6360LV. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica das amostras de aço separadas (área de 10 cm^2) e do par galvânico (área de 15 cm^2), em solução aquosa a 3% de NaCl, para dois tipos de acabamento superficial: sem e com lixamento mecânico em lixa grana até 600 mesh. O equipamento utilizado foi um potenciostato Autolab 30. Foram obtidas curvas de estabilização do potencial de corrosão no período de 60 minutos de imersão no eletrólito a ser estudado. Após este tempo, foram obtidas as curvas potenciodinâmicas à taxa de varredura do potencial de $0,167 \text{ mV/s}$, e a faixa de variação do potencial varrida foi de -500 mV a $+400 \text{ mV}$, englobando o potencial de corrosão. O eletrodo de referência foi o de calomelano saturado. Os testes foram realizados em triplicata.

A seguir, as Figuras 3.4 e 3.5 apresentam as fotos dos equipamentos e da montagem.

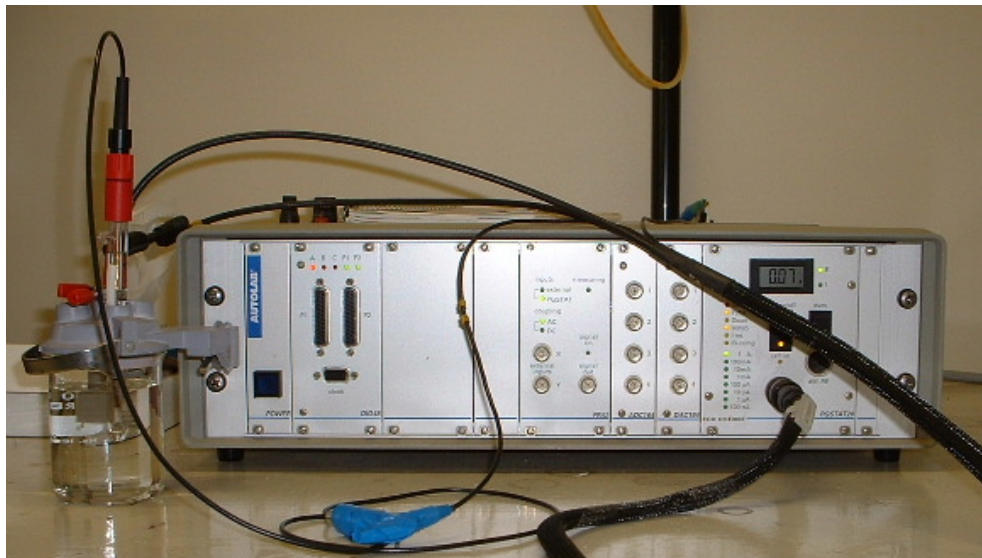


FIGURA 3.4 - Potenciostato Autolab e montagem dos eletrodos na célula eletroquímica

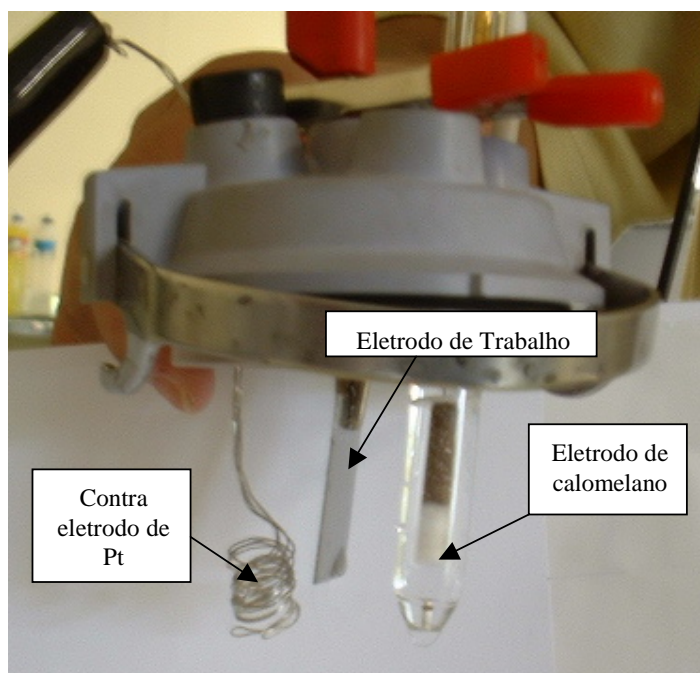


FIGURA 3.5 - Contra-eletrodo de Pt, eletrodo de trabalho (amostra) e eletrodo de referência de calomelano saturado

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios e discussão dos mesmos.

4.1 – Ensaio de Imersão

A Figura 4.1 mostra os tipos de amostras utilizadas nos ensaios de imersão.

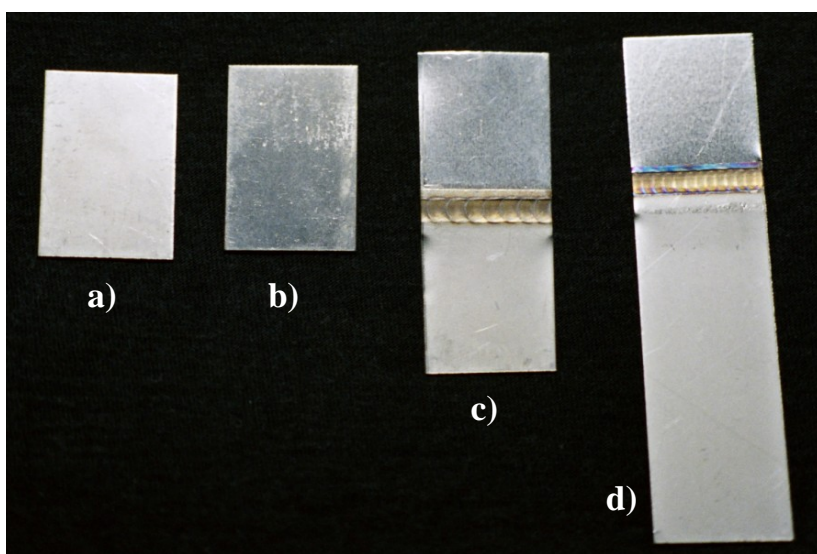


FIGURA 4.1 - Amostras para ensaios de imersão
a) AISI 304, b) AISI 444 c) Par 444/304 1:1 d) Par 444/304 1:2

Após o ensaio, as amostras foram pesadas novamente para avaliação da perda de massa, conforme procedimento explicitado no Item 3. Como a balança utilizada tem erro de 1 mg, diferenças entre a pesagem antes do e após teste que ficassem dentro da variação de 2 mg seriam consideradas como o mesmo peso. Quando o peso encontrado apresentou variação superior aos 2 mg em relação à pesagem inicial, o procedimento de limpeza e pesagem foi repetido até se atingir a estabilidade do peso, ou seja, uma variação entre a pesagem anterior e a nova pesagem não superior a 2 mg.

A Tabela 4.1 mostra, para todas as amostras ensaiadas, as dimensões das mesmas e a variação de massa ocorrida.

TABELA 4.1 – Variação de massa das amostras após os testes de imersão total

AMOSTRA	Temperatura	Dimensões (mm x mm)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Varição de massa (mg)
304 - Água torneira - A1	Ambiente	20,50 x 30,55	2,3836	2,3838	0,2
304 - Água torneira - A2	Ambiente	20,45 x 30,65	2,3693	2,3696	0,3
444 - Água torneira - A1	Ambiente	20,80 x 30,90	2,4456	2,4459	0,3
444 - Água torneira - A2	Ambiente	20,65 x 30,80	2,4255	2,4255	0,0
Par 1:1 - Água torneira - A1	Ambiente	20,20 x 53,80	4,8103	4,8111	0,8
Par 1:1 - Água torneira - A2	Ambiente	20,05 x 52,50	4,7015	4,7006	-0,9
Par 1:2 - Água torneira - A1	Ambiente	20,40 x 82,10	6,9935	6,9936	0,1
Par 1:2 - Água torneira - A2	Ambiente	20,35 x 81,70	6,9122	6,9106	-1,6
304 - NaCl 3% - A1	Ambiente	20,60 x 30,50	2,3978	2,3983	0,5
304 - NaCl 3% - A2	Ambiente	20,65 x 30,65	2,4184	2,4180	-0,4
444 - NaCl 3% - A1	Ambiente	20,80 x 30,00	2,4408	2,4413	0,5
444 - NaCl 3% - A2	Ambiente	20,75 x 30,95	2,4360	2,4360	0,0
Par 1:1 - NaCl 3% - A1	Ambiente	19,80 x 51,60	4,5555	4,5542	-1,3
Par 1:1 - NaCl 3% - A2	Ambiente	19,90 x 52,30	4,6622	4,6588	-3,4
Par 1:2 - NaCl 3% - A1	Ambiente	20,25 x 82,20	6,8992	6,8972	-2,0
Par 1:2 - NaCl 3% - A2	Ambiente	20,45 x 82,40	6,9713	6,9689	-2,4
304 - NaCl 3% - A1	60° C	20,40 x 30,60	2,3445	2,3443	-0,2
304 - NaCl 3% - A2	60° C	20,45 x 30,35	2,3453	2,3452	-0,1
444 - NaCl 3% - A1	60° C	20,75 x 30,60	2,4020	2,4018	-0,2
444 - NaCl 3% - A2	60° C	20,75 x 30,50	2,4213	2,4211	-0,2
Par 1:1 - NaCl 3% - A1	60° C	20,05 x 50,90	4,6956	4,6927	-2,9
Par 1:1 - NaCl 3% - A2	60° C	20,80 x 52,40	4,8602	4,8582	-2,0
Par 1:2 - NaCl 3% - A1	60° C	20,60 x 82,50	7,0052	7,0031	-2,1
Par 1:2 - NaCl 3% - A2	60° C	20,10 x 82,20	6,8265	6,8260	-0,5

A perda de massa obtida nos ensaios foi praticamente insignificante. Descontado-se o erro da balança, a maior perda de massa obtida, que foi na amostra 2 de um Par 1:1 imerso em NaCl à temperatura ambiente, foi de apenas 0,03%.

Os pares soldados imersos em NaCl apresentaram maiores valores de perda de massa em relação às demais amostras, de até 3,4 mg.

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram amostras após os ensaios de imersão e os procedimentos de limpeza e pesagem.

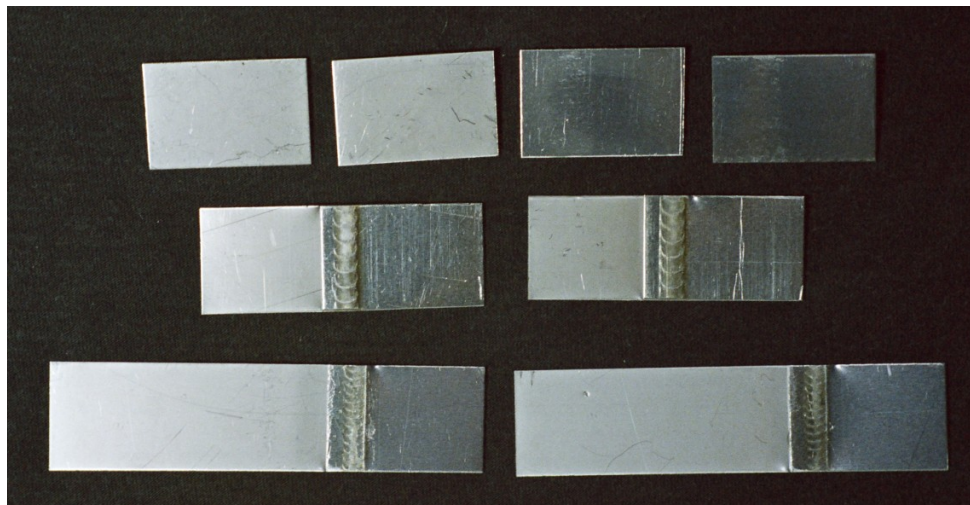


FIGURA 4.2 – Amostras após os ensaios de imersão total em água de torneira

Em água de torneira, todas as amostras ensaiadas não apresentaram nenhum sinal visual de oxidação, nem mesmo nas frestas das soldas.

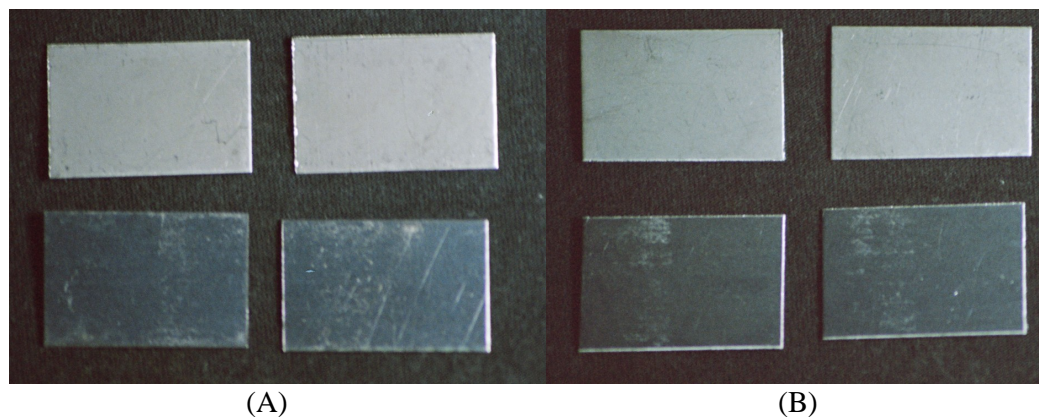


FIGURA 4.3 - Amostras não soldadas após os ensaios de imersão em solução aquosa de NaCl 3%
(A): Temperatura ambiente – (B): Ensaio com ciclos de temperatura

As amostras não soldadas imersas em NaCl 3%, tanto à temperatura ambiente quanto após o ensaio com ciclos de temperatura, também não apresentaram sinais visuais de oxidação.

As amostras soldadas apresentaram sinais de corrosão. A corrosão observada aparenta ser oriunda quase que exclusivamente das frestas das soldas e não da superfície dos aços. Em alguns casos ocorreu um pouco de oxidação sobre a solda. Esta corrosão por fresta seria responsável pela maior perda de massa das amostras soldadas, como mostrado na Tabela 4.1.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram os sinais de corrosão observados em duas amostras do par de aços soldados. As fotografias de todas as amostras em frente e verso estão no ANEXO II.



FIGURA 4.4 - Amostra 1 – Par 444/304 1:1 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura

Esta amostra apresentou corrosão por fresta formada pela junta soldada. A oxidação que surge sobre a solda e sobre a superfície do aço é provavelmente de produtos vindos do interior da fresta. Neste caso, podem ocorrer duas possibilidades. A primeira é a formação de uma célula de aeração diferencial em que o interior da fresta, contendo menos oxigênio,

se comporta como anodo. Há que se considerar que o teor de oxigênio no exterior da fresta não é tão elevado quanto na atmosfera, pois é limitado pela solubilidade do oxigênio na solução. A outra possibilidade é a formação de uma célula de concentração em que a maior concentração de íons metálicos no interior da fresta torna esta região catódica em relação ao exterior da fresta. Neste caso, a corrosão seria na superfície do aço próxima à fresta, ou na própria solda.

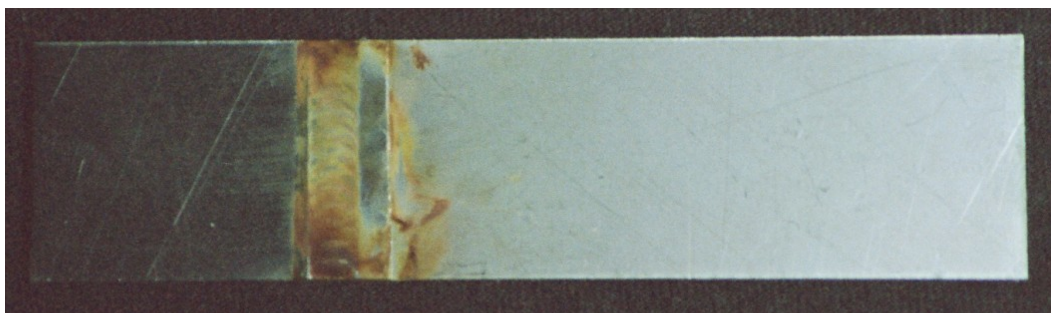


FIGURA 4.5 - Amostra 2 – Par 444/304 1:2 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura: ambiente

Esta amostra apresentou um pouco de oxidação sobre as “escamas” da solda. A mesma discussão anterior se aplica também neste caso.

4.2 – Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

Inicialmente, foram feitos os testes com amostras lixadas mecanicamente com lixa de grana até 600 mesh. As fotos das amostras após o teste estão no Anexo II. Os resultados para as amostras de aço AISI 304 são os seguintes:

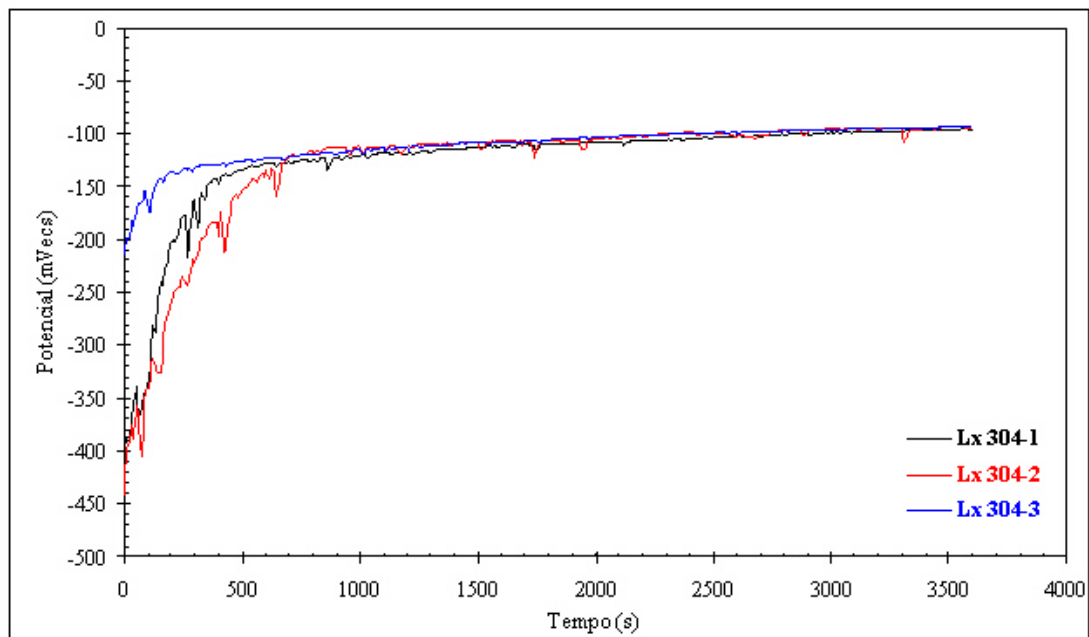


FIGURA 4.6 - Potencial de Circuito Aberto do aço AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

A Figura 4.7 mostra os resultados dos ensaios potenciodinâmicos para as 3 amostras do aço AISI 304 após lixamento

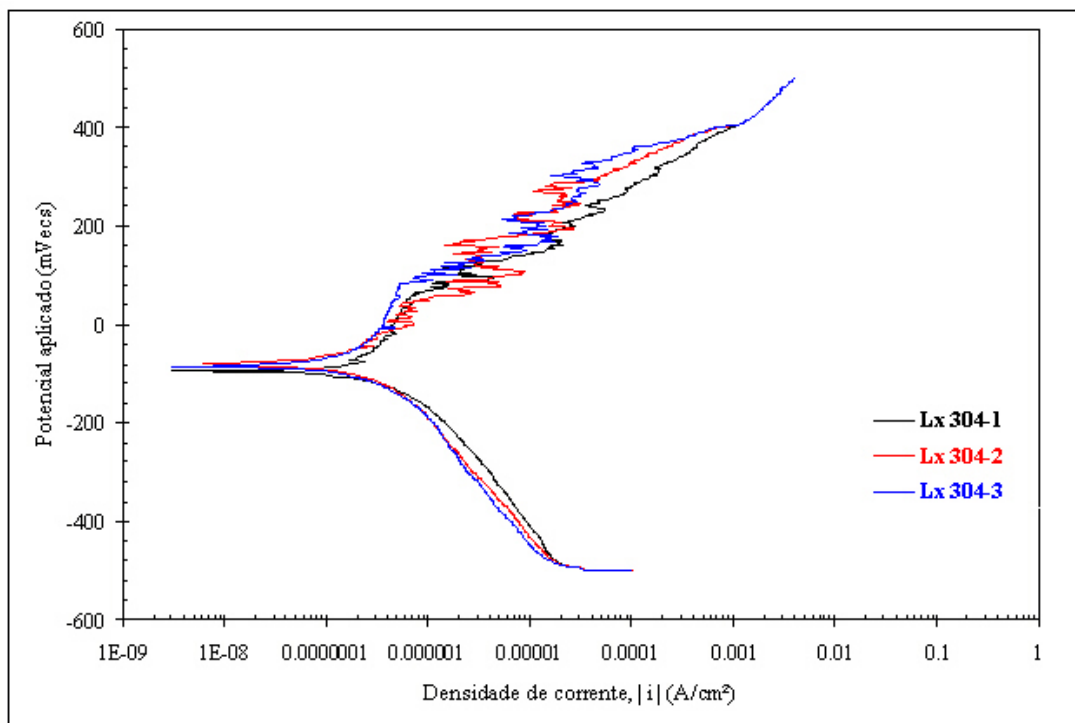


FIGURA 4.7 - Curvas de Polarização do aço AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

A Tabela 4.2 apresenta os valores de potencial de corrosão obtidos para as 3 amostras do aço AISI 304 após lixamento.

TABELA 4.2 – Potencial de corrosão das amostras de aço AISI 304 após lixamento

Amostra	E_{corr} (mV _{ecs})
Lx301-1	-95
Lx304-2	-81
Lx304-3	-84

O comportamento das amostras para o eletrólito em questão está dentro do esperado a partir da análise de dados da literatura. Chen et al. [Chen et al, 2004] obtiveram curvas de polarização para o aço AISI 304 em solução 1 M de NaCl desaerado para várias temperaturas diferentes utilizando como eletrodo de referência o de calomelano saturado e

como contra-eletrodo o de platina. A 30°C , Chen et al. [Chen et al, 2004] obtiveram um potencial de corrosão mais anódico que o obtido no presente trabalho, de aproximadamente -390 mV, e uma maior densidade de corrente de corrosão, da ordem de 10^{-6} A/cm², o que é esperado para um eletrólito com concentração quase 2 vezes maior que a utilizada neste estudo.

Sobral et al. [Sobral et al, 2001] realizaram ensaios de polarização cíclica com aços AISI 316L em solução de NaCl a 3% utilizando como eletrodo de referência o de calomelano saturado e eletrodo auxiliar de platina. O potencial de corrosão obtido foi de cerca de -250 mV. Este resultado é coerente com os dados obtidos uma vez que é esperado pela série galvânica mostrada na Tabela 2.2 que o potencial de corrosão do AISI 304 seja menor do que o do AISI 316L.

Wallinder et al. [Wallinder et al, 2000] , na avaliação da corrosão de tubos de aço AISI 304L, utilizaram eletrodos de Ag/AgCl e Pt e solução mista de 0,05 M de H₂SO₄ e 0,05 M de NaCl. Para o tubo polido, obtiveram um potencial de corrosão de aproximadamente -250 mV. Para a amostra que ficou imersa em salmoura, o potencial de corrosão foi de cerca de -50 mV, similar aos encontrados neste trabalho.

Para as amostras de aço AISI 444, foram obtidos os resultados apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9. As fotos das amostras encontram-se no Anexo II.

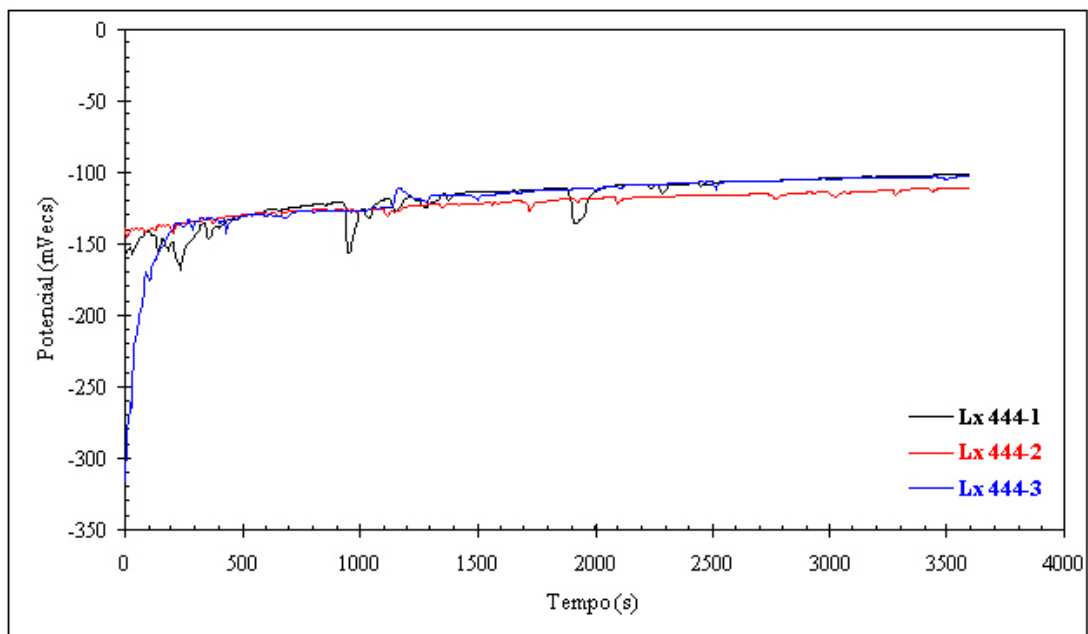


FIGURA 4.8 - Potencial de Circuito Aberto do aço AISI 444 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

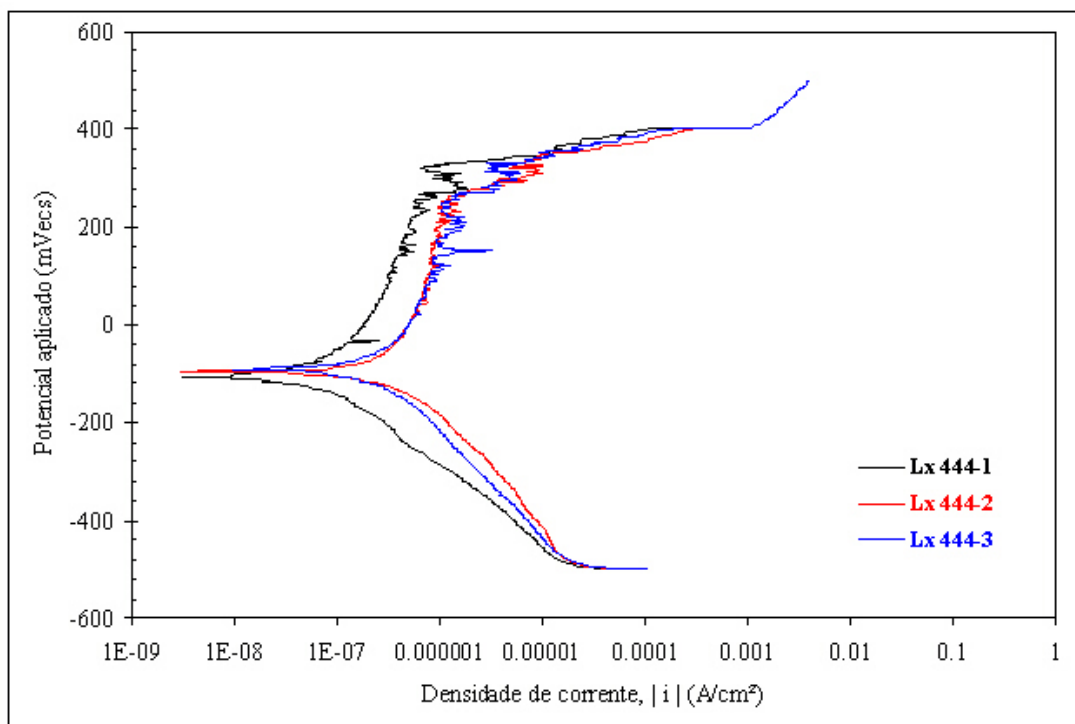


FIGURA 4.9 - Curvas de polarização do aço AISI 444 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

A Tabela 4.3 mostra os valores de potenciais de corrosão obtidos para as 3 amostras de aço AISI 444.

TABELA 4.3 – Potencial de corrosão do aço AISI 444 após lixamento

Amostra	E_{corr} (mV_{ecs})
Lx444-1	-109
Lx444-2	-96
Lx444-3	-89

A teoria sobre corrosão galvânica está bem fundamentada para o caso de corrosão generalizada ou uniforme. O método utilizado é o do cruzamento das curvas, na região de corrosão ativa, e o potencial do par define novos valores de densidade de corrente de corrosão para os metais envolvidos: maior para o menos nobre e menor para o mais nobre. No caso dos aços inoxidáveis, quando eles trabalham na condição passiva, os potenciais de corrosão são muito próximos e as correntes muito pequenas por serem passivas. Assim, pode-se concluir que não haverá problema de corrosão galvânica generalizada.

Por outro lado, no presente caso, a corrosão envolvida é a localizada por pite e, eventualmente, por fresta. No caso da corrosão por pite, o efeito galvânico já aparece mesmo num único material: o pite é uma área pequena e anódica, enquanto que o restante do material, que se mantém passivo, é uma grande área catódica. O efeito aqui é que além do pite ser auto-catalítico, porque no seu interior há um eletrólito que vai se acidificando, ele também é submetido a um potencial (do par: superfície passiva - pite) que é praticamente o potencial da superfície passiva, ou seja, é muito alto, e isso contribui para a corrosão por pite ser ainda mais rápida. Desse ponto de vista, no caso dos aços AISI 304 e 444 formarem um par galvânico em águas, é que se um deles apresentar início de corrosão por pite ou fresta, o pite ou fresta iniciados serão submetidos ao potencial do par 304/444,

o que pode significar um pite que corrói mais rapidamente do que na ausência do par, se ele for nucleado no aço menos nobre. Eventualmente, o par galvânico pode também ser um fator que auxilia até a nucleação do pite, pois um dos aços estará submetido a potencial maior do que aquele do caso isolado, e o aumento do potencial facilita a nucleação de pites.

Wolyneq [Wolyneq, 2003] ressalta a validade do método de sobreposição ou cruzamento de curvas chamando a atenção para o fato de que ele se faz mais eficaz quando tem-se curvas com diferença de potenciais de corrosão maiores do que 120 mV.

A Figura 4.10 mostra as curvas de polarização do aço AISI 304 sobrepostas às do aço AISI 444.

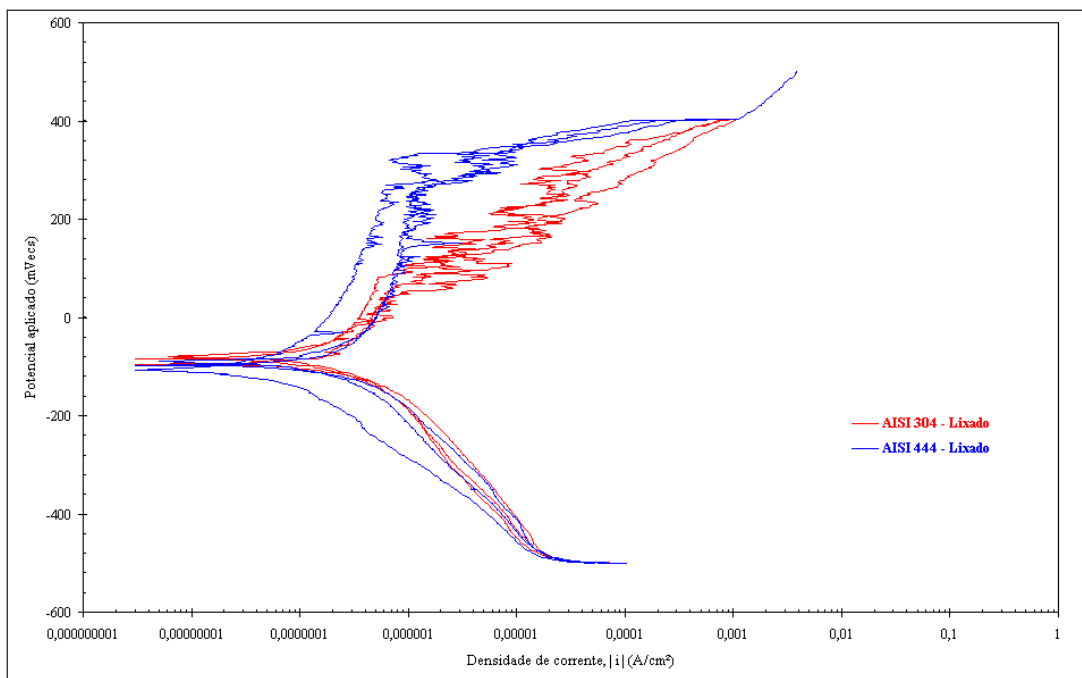


FIGURA 4.10 - Curvas de polarização dos aços AISI 444 e AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

Nota-se que o potencial de transpassivação do aço AISI 304 é menor do que o do aço AISI 444.

Ampliando o gráfico na região do potencial de corrosão, ou seja, alterando-se a escala do gráfico, tem-se a Figura 4.11.

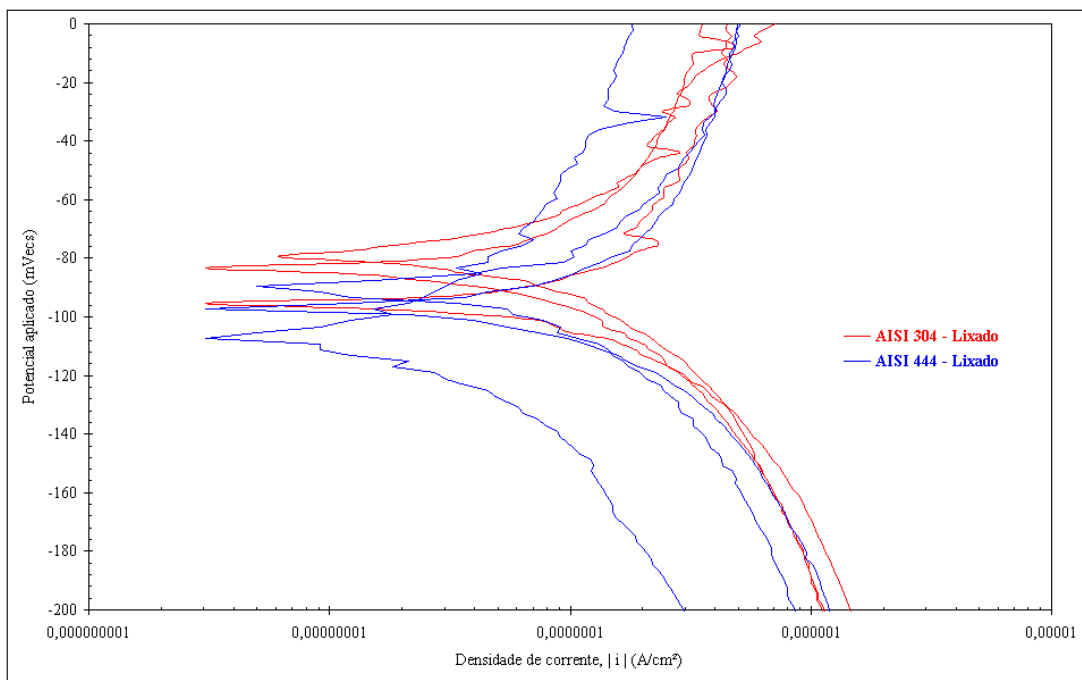


FIGURA 4.11 - Curvas de Polarização dos aços AISI 444 e AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

Não há como se determinar uma tendência clara de um aço em relação ao outro, quanto ao comportamento anódico ou catódico. Como afirmado por Wolyneq [Wolyneq, 2003], a precisão do método do potencial misto é maior para diferenças de potencial acima de 120 mV. Neste caso, a diferença máxima encontrada entre qualquer combinação de amostras foi de apenas 28 mV.

Tomando-se a curva média de cada conjunto de 3 curvas relativas a cada aço, ou seja, tomando-se o valor médio de potencial de circuito aberto medido, tem-se o seguinte gráfico de superposição das curvas potenciodinâmicas.

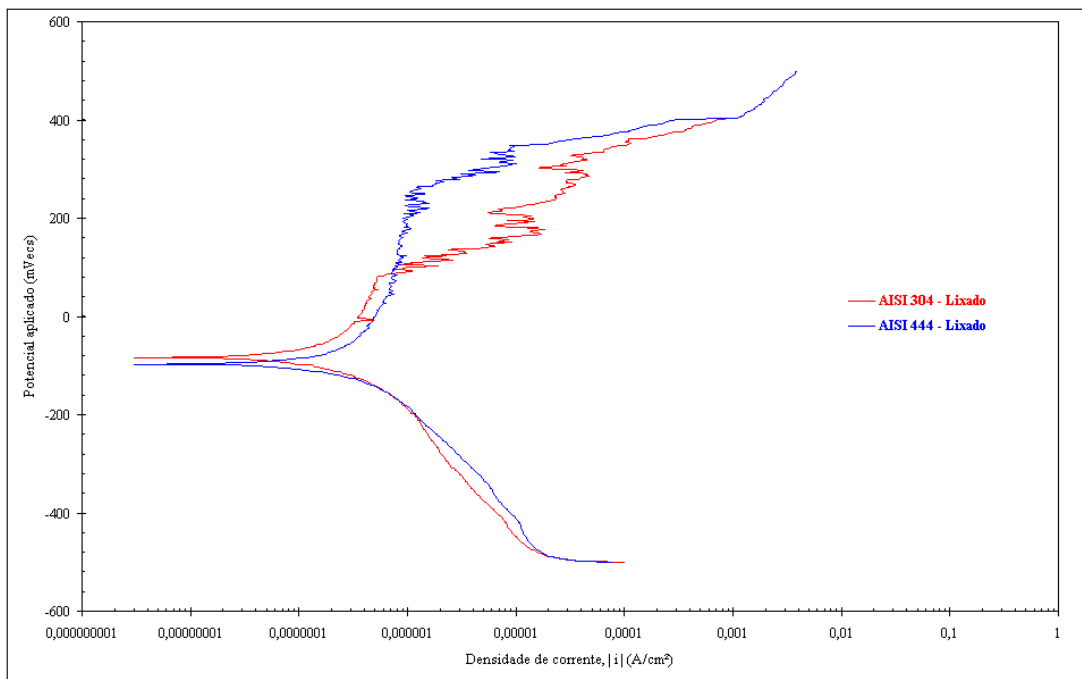


FIGURA 4.12 - Curvas de polarização médias dos aços AISI 444 e AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

A Figura 4.13 destaca a região onde a curva catódica do aço AISI 304 corta a curva anódica do aço AISI 444 determinando-se, assim, o potencial de corrosão galvânico (E_g) e a densidade de corrente de corrosão galvânica (i_g). Estes valores são de -91 mV para E_g e de 55 nA/cm² para a corrente.

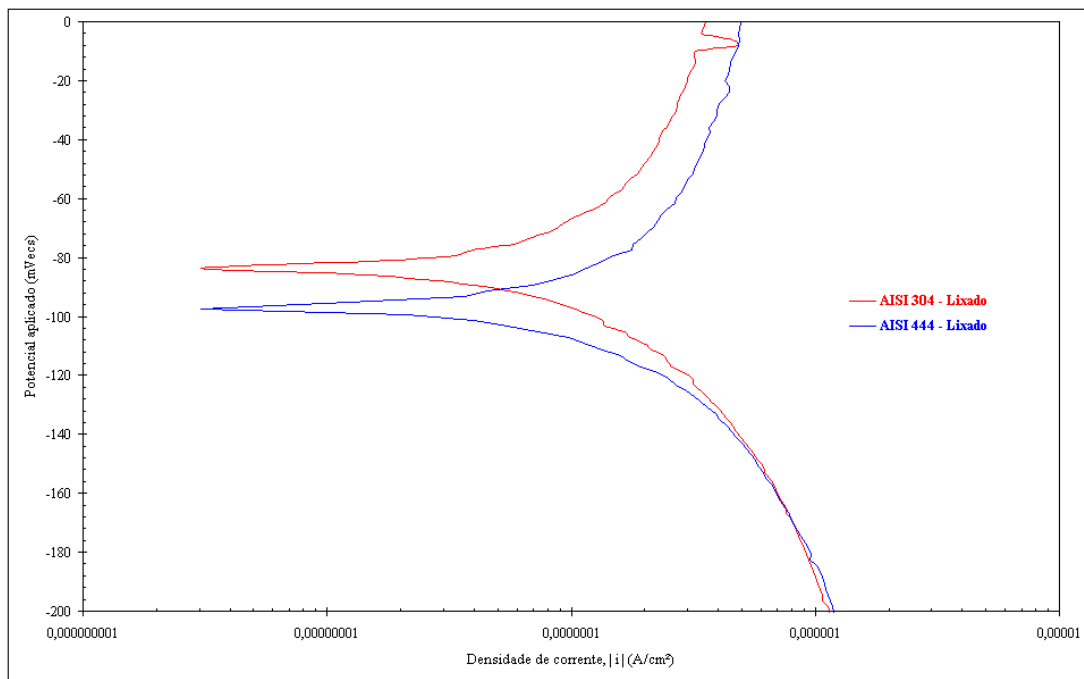


FIGURA 4.13 - Curvas de Polarização Médias dos aços AISI 444 e AISI 304 após lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

A seguir, são apresentados os resultados dos ensaios realizados com as amostras sem lixamento mecânico, apenas com o acabamento industrial. As fotografias das amostras estão no Anexo II. A Figura 4.14 mostra os resultados de potencial de circuito aberto para o aço AISI 304.

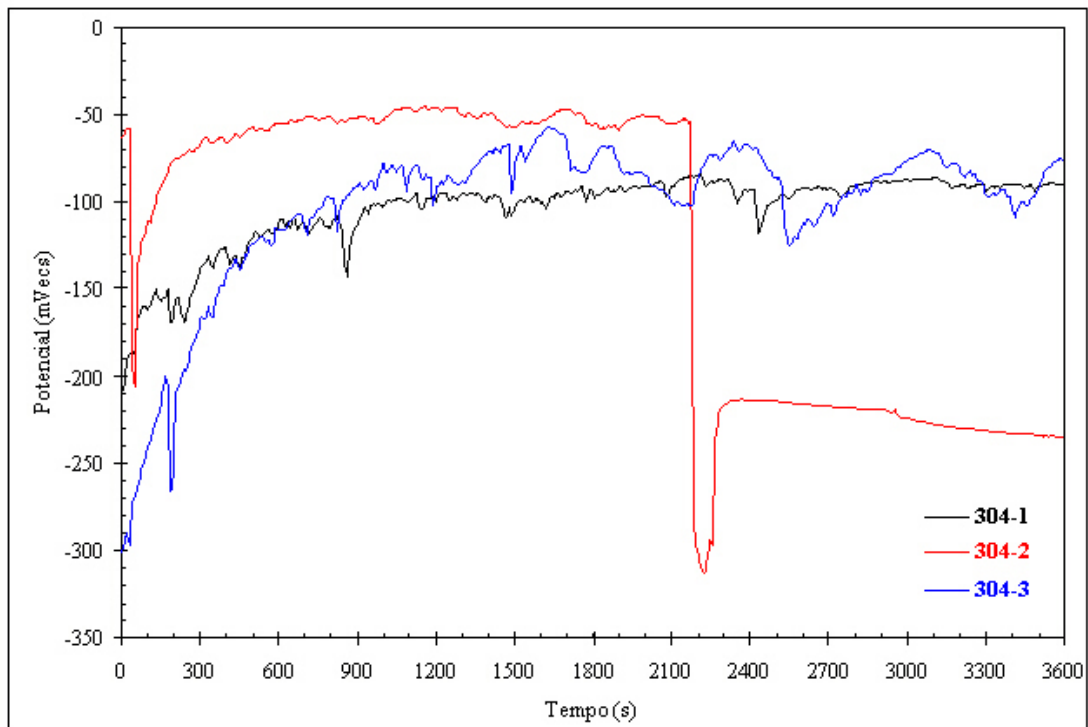


FIGURA 4.14 - Potencial de circuito aberto para o aço AISI 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

O comportamento da amostra 304-2 deve-se, provavelmente, à corrosão do MnS na superfície do aço.

A Figura 4.15 mostra as curvas de polarização das amostras de aço AISI 304, sem lixamento.

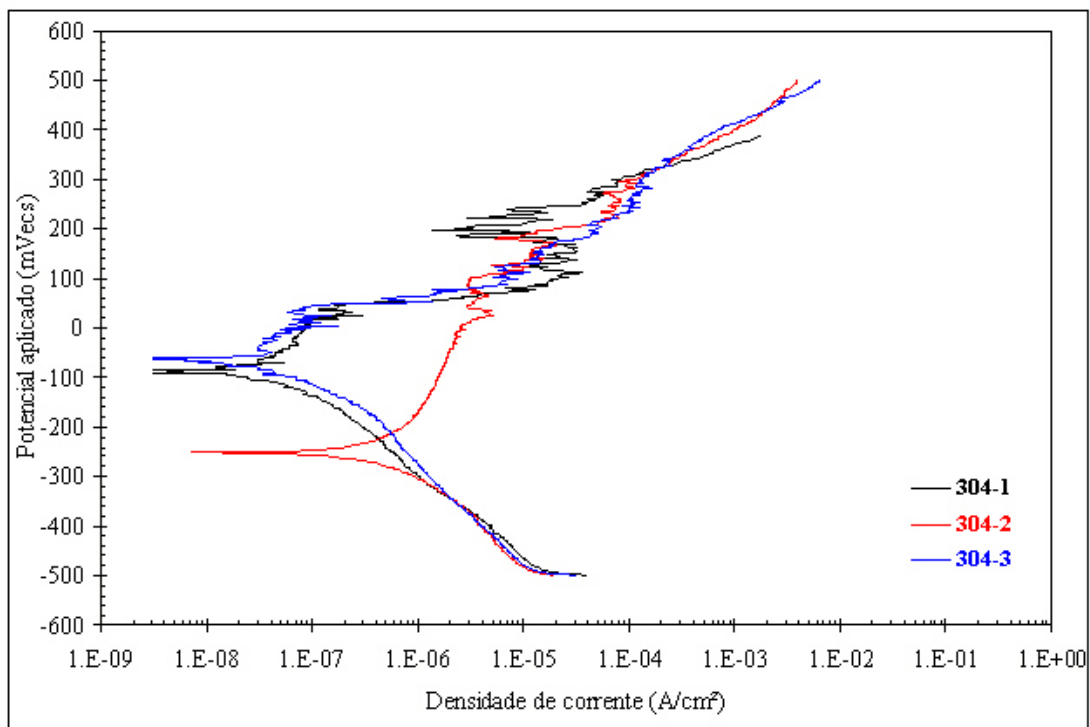


FIGURA 4.15 - Curvas de polarização do aço AISI 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

A Tabela 4.4 apresenta os valores de potencial de corrosão obtidos para as 3 amostras do aço 304.

TABELA 4.4 – Potencial de corrosão do aço AISI 304 sem lixamento

Amostra	E _{corr} (mV _{ecs})
304-1	-93
304-2	-253
304-3	-60

Para as amostras de aço AISI 444, cujas fotografias também estão no Anexo II, os seguintes resultados foram obtidos.

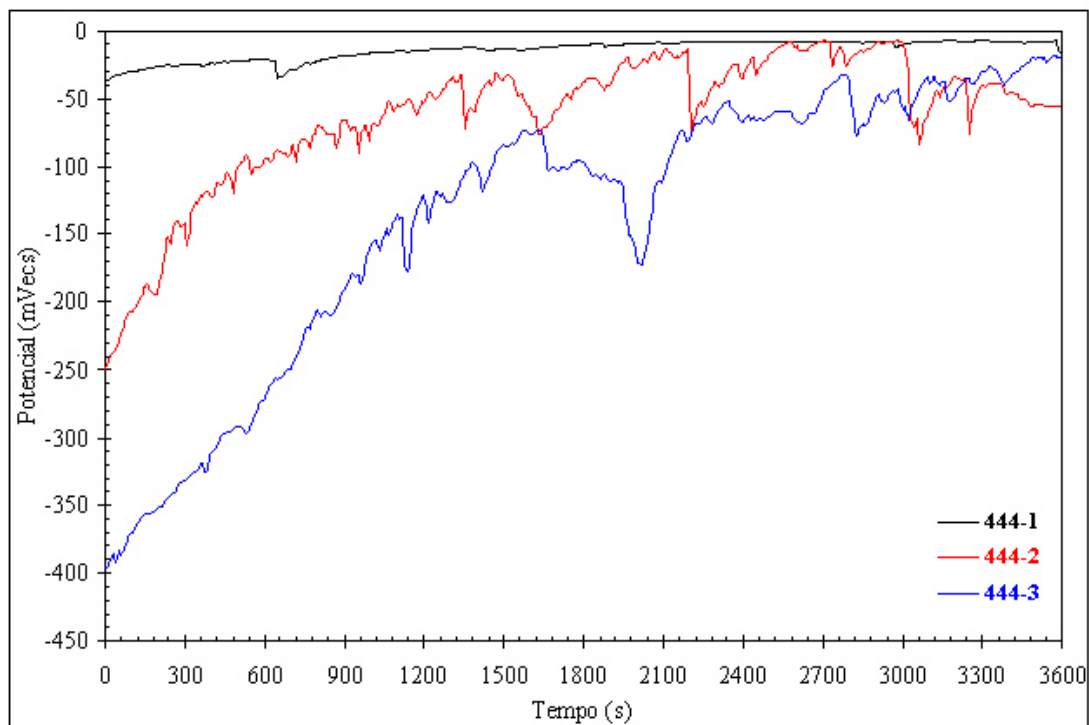


FIGURA 4.16 - Potencial de circuito aberto do aço AISI 444 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

As respectivas curvas de polarização do aço AISI 444 com acabamento industrial são apresentadas na Figura 4.17.

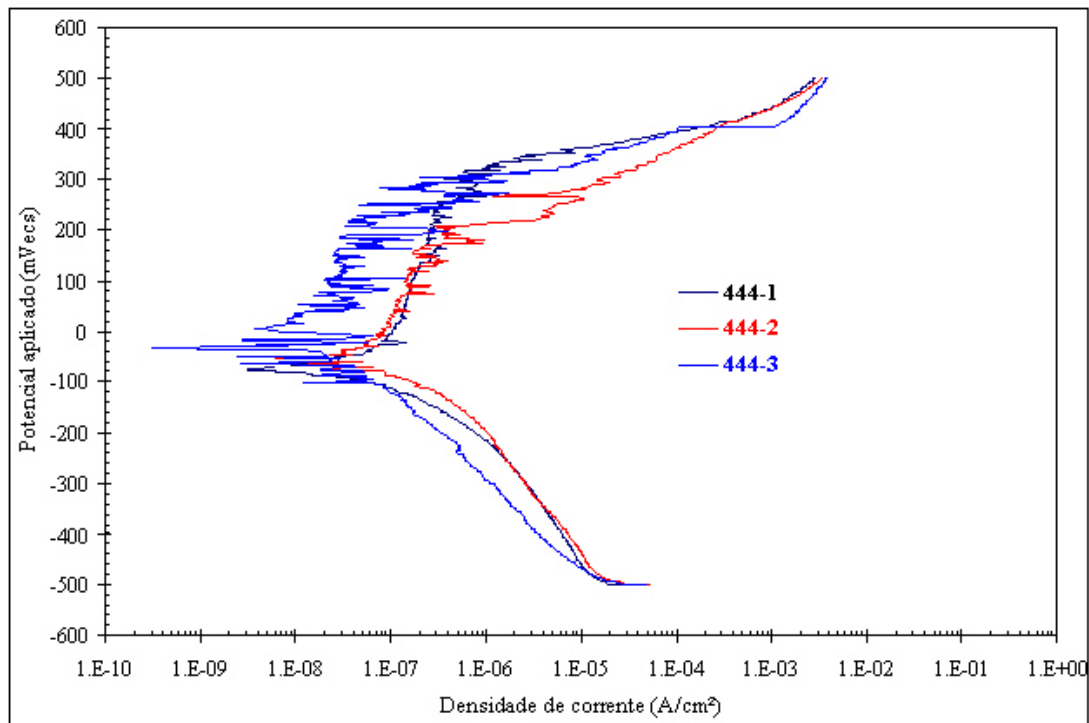


FIGURA 4.17 - Curvas de polarização do aço AISI 444 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

A Tabela 4.5 mostra os valores de potencial de corrosão obtidos para as 3 amostras do aço AISI 444 com acabamento industrial.

TABELA 4.5 – Potencial de corrosão do aço AISI 444 sem lixamento

Amostra	E_{corr} (mV_{ess})
444-1	-76
444-2	-55
444-3	-15

As curvas, tanto de potencial de circuito aberto versus tempo quanto as de polarização, para ambos os aços, apresentaram muitas oscilações dos dados se comparadas às das amostras que foram submetidas a lixamento mecânico. Estas oscilações provavelmente são

devidas às imperfeições superficiais das amostras. As amostras que foram utilizadas continham diversos riscos, arranhões, próprias do processo de corte em guilhotinas a que as chapas são submetidas no processo industrial. Os testes foram realizados desta maneira na tentativa de reproduzir, o mais fielmente possível, as reais condições de fabricação dos reservatórios térmicos.

Estas imperfeições levaram a uma maior discrepância de resultados nos dados de potencial de corrosão do que os encontrados para as amostras lixadas. No caso da amostra 304-2, como mostram as Figuras 4.14 e 4.15, os resultados chegaram a estar completamente fora da tendência demonstrada pelas demais.

Utilizando-se o mesmo processo de análise adotada para as amostras lixadas, tem-se na Figura 4.18 a superposição das curvas de polarização dos aços AISI 304 e AISI 444.

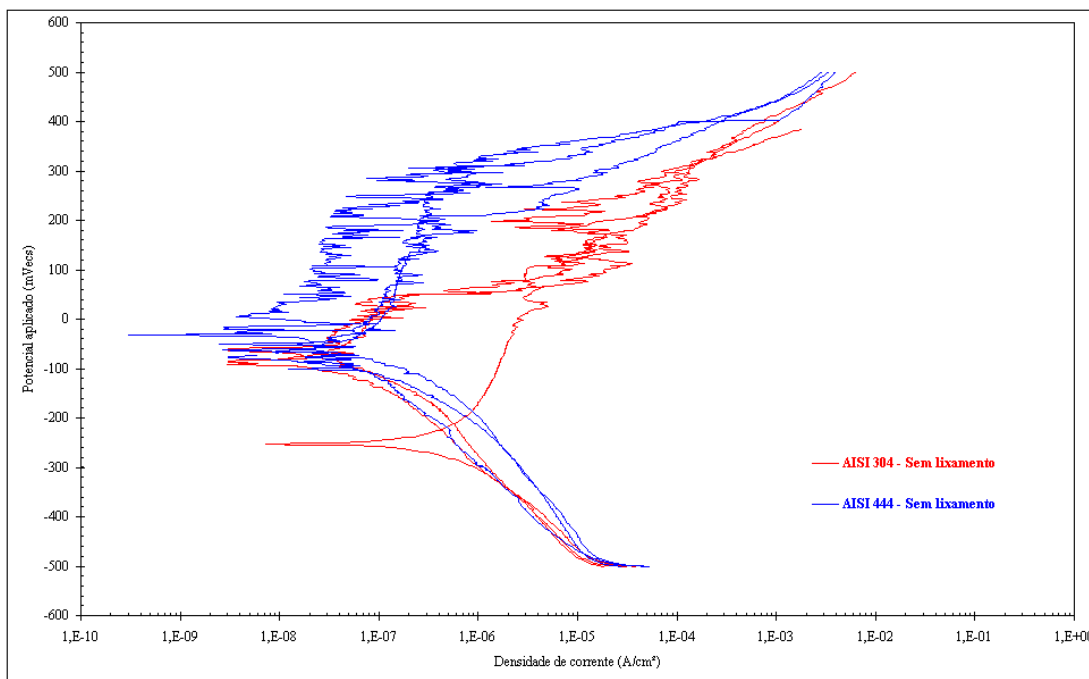


FIGURA 4.18 - Curvas de polarização do aço AISI 444 e AISI 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

Ampliando a escala na região do potencial de corrosão, tem-se a Figura 4.19, facilitando a visualização dos resultados.

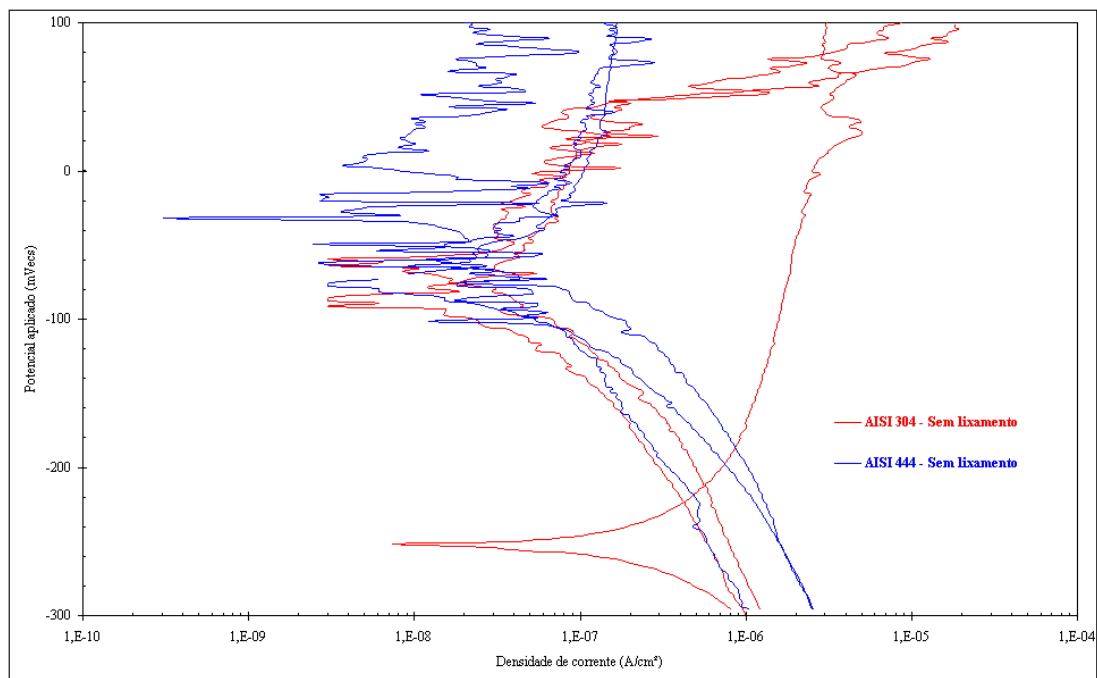


FIGURA 4.19 - Curvas de polarização dos aços AISI 444 e AISI 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

Se nas amostras lixadas não havia como se determinar claramente as tendências dos aços inoxidáveis ferrítico e austenítico em ser anódicos ou catódicos um em relação ao outro, nestas o processo se torna ainda mais difícil devido às oscilações de dados discutidas anteriormente.

Tomando-se a curva média de cada conjunto de 3 curvas relativas a cada aço, como também feito para as amostras lixadas, temos o seguinte gráfico de superposição mostrado na Figura 4.20.

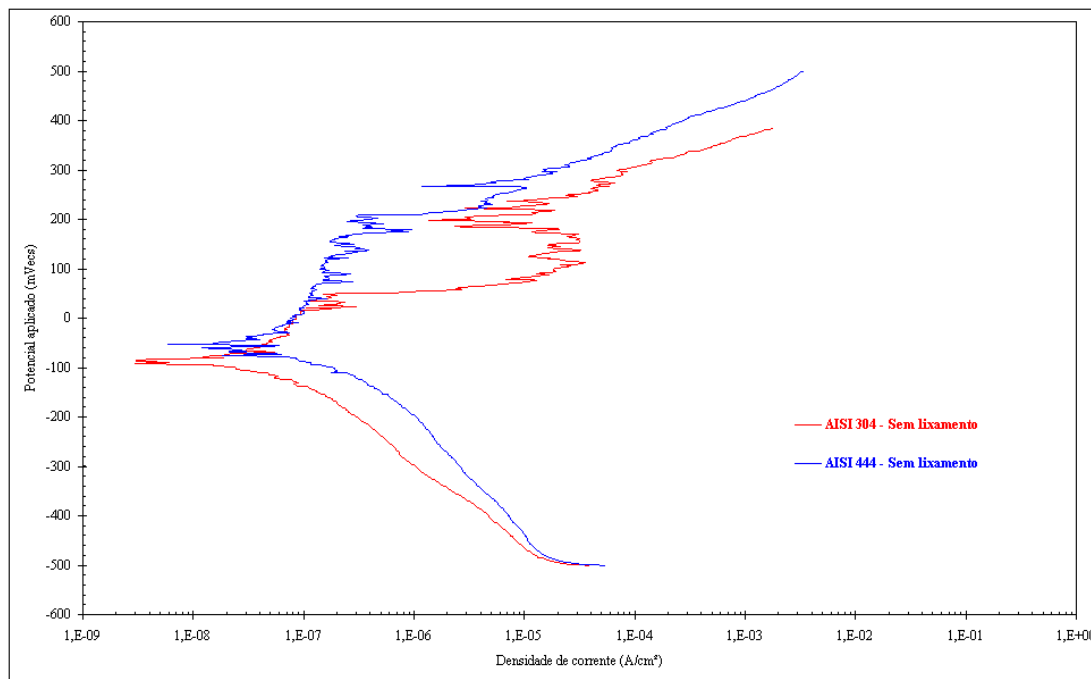


FIGURA 4.20 - Curvas de polarização médias dos aços AISI 444 e AISI 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

Na Figura 4.21, destaca-se a região onde a curva anódica do aço AISI 304 corta a curva catódica do aço AISI 444 determinando-se, assim, o potencial de corrosão galvânico (E_g) e a densidade de corrente de corrosão galvânica (i_g). Estes valores são da ordem de -70 mV para E_g e de 55 nA/cm² para a corrente.

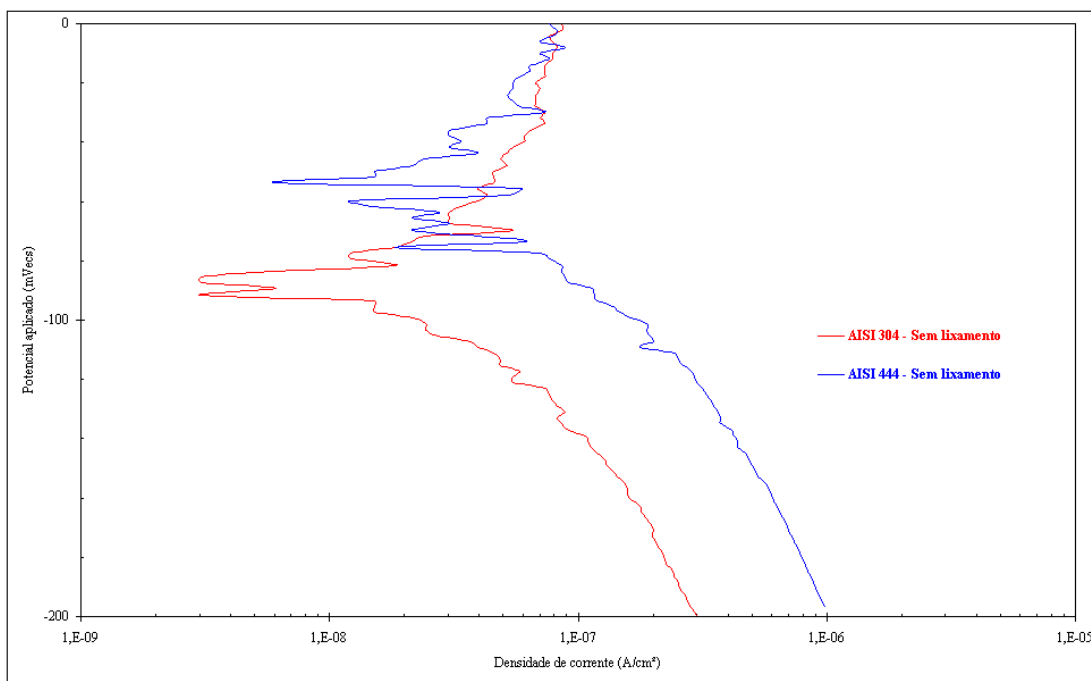


FIGURA 4.21 – Curvas de Polarização Médias dos aços AISI 304 e 444 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

Um dado importante deve ser observado ao se comparar as Figuras 4.13 e 4.21. Na Figura 4.13, quando são trabalhadas as amostras lixadas, o aço AISI 304 é catódico em relação ao AISI 444. Na Figura 4.21, o valor da densidade de corrente galvânica obtido foi igual à obtida para os aços lixados e o valor do potencial galvânico foi próximo do obtido anteriormente. Entretanto, a tendência dos dois aços se inverteu: o aço AISI 444 passou a ser catódico em relação ao aço AISI 304. Analisando-se os dados, de acordo com Wolyneec [Wolyneec, 2003], não se tem precisão nestes resultados devido à proximidade dos valores do potencial de corrosão dos dois aços.

De acordo com a série galvânica mostrada na Tabela 2.2, os aços inoxidáveis da linha 400, comparando-se em iguais condições de passivação com os da linha 300, tendem a ser anódicos. Dentro da linha 300, os 304 tendem a ser anódicos em relação aos 316 sendo que, nestes últimos, o principal diferencial na composição química é a adição de molibdênio. Os aços AISI 444 têm em sua composição o molibdênio, o que não ocorre com os demais aços da linha 400. Este diferencial na composição sugere que a tendência anódica do aço 444 em relação ao 304 tenha se reduzido devido ao molibdênio se tornando, em termos de potencial de corrosão, bem próximo ao 304. Mas, é importante observar que o acabamento superficial é um fator que afeta de forma significativa os resultados eletroquímicos, principalmente neste caso onde os potenciais de corrosão dos dois materiais são bastante próximos.

Foram realizados ainda ensaios de polarização potenciodinâmica com uma amostra composta dos dois aços soldados por resistência. A Figura 4.22 mostra as amostras após o ensaio. Nota-se, na região das “escamas” da solda, o ataque ocorrido na parte da amostra que ficou imersa no eletrólito (parte superior da amostra de cima na fotografia e parte inferior da de baixo).

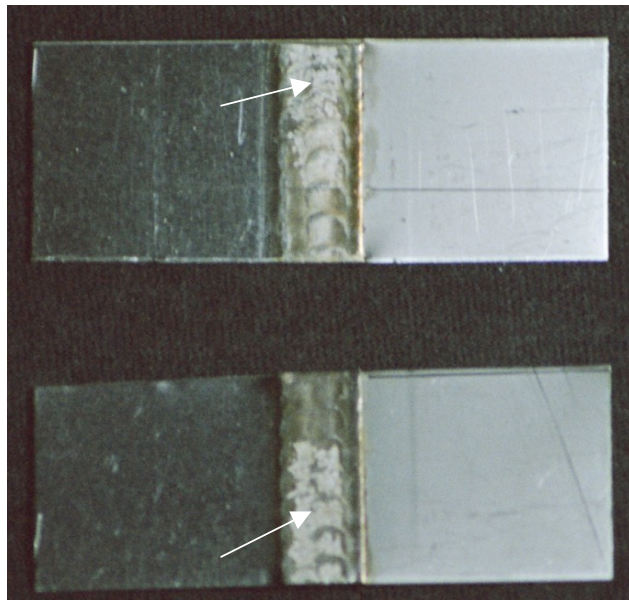


FIGURA 4.22 – Amostras após ensaio de polarização potenciodinâmica - Par 444/304 1:1
Sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

A Figura 4.23 apresenta o potencial de circuito aberto obtido para o par de aços soldados
AISI 304 e AISI 444, sem lixamento.

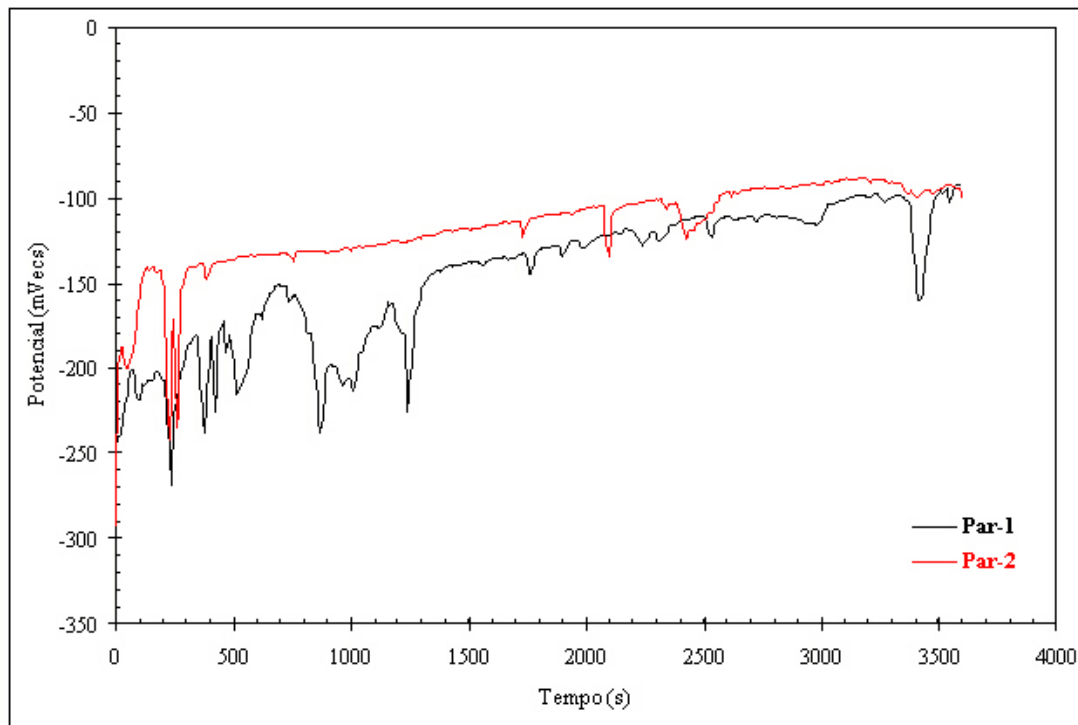


FIGURA 4.23 - Potencial de circuito aberto do par de aços AISI 444 e 304 sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

A Figura 4.24 mostra as curvas de polarização obtidas para o par de aços inoxidáveis.

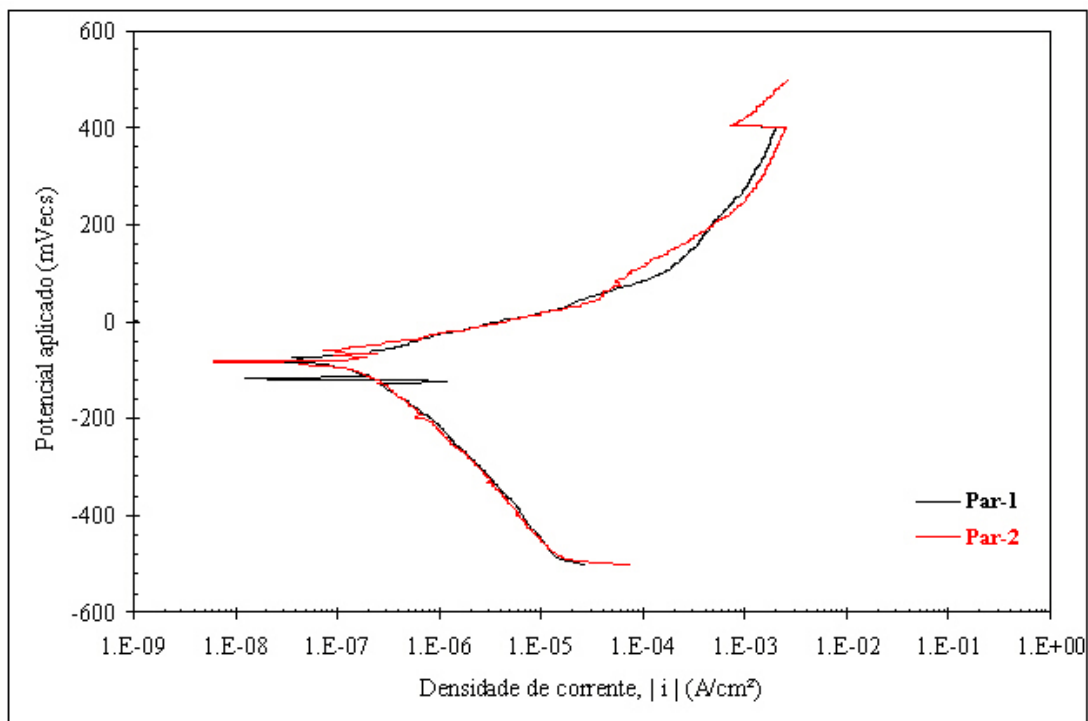


FIGURA 4.24 - Curvas de Polarização – Par soldado AISI 444 x AISI 304 – Sem lixamento, em solução aquosa a 3% de NaCl, temperatura ambiente

A Tabela 4.6 apresenta os valores de potencial de corrosão obtidos para as 2 amostras.

TABELA 4.6 – Potencial de corrosão do par de aços inoxidáveis

Amostra	E_{corr} (mV _{ecs})
Par-1	-81
Par-2	-94

É importante observar que, apesar de haver 2 materiais diferentes acoplados, eles se comportaram como um único material e com valores de potencial de corrosão próximos aos encontrados nos ensaios das amostras em separado.

4.3 – Análises usando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Em algumas das amostras submetidas tanto aos ensaios de imersão quanto aos de polarização potenciodinâmica, foram realizadas análises por MEV e de composição química semiquantitativa por EDS. A seguir, são apresentados os resultados de amostras selecionadas.

4.3.1 – Ensaios de Imersão

As micrografias mostradas nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 são referentes à uma amostra de aço AISI 304 submetida ao ensaio de imersão em água de torneira, à temperatura ambiente. As perdas de massa foram desprezíveis e, a olho nu, nenhuma deterioração do material foi verificada. Nas micrografias, parece ter havido uma acentuada corrosão intergranular.

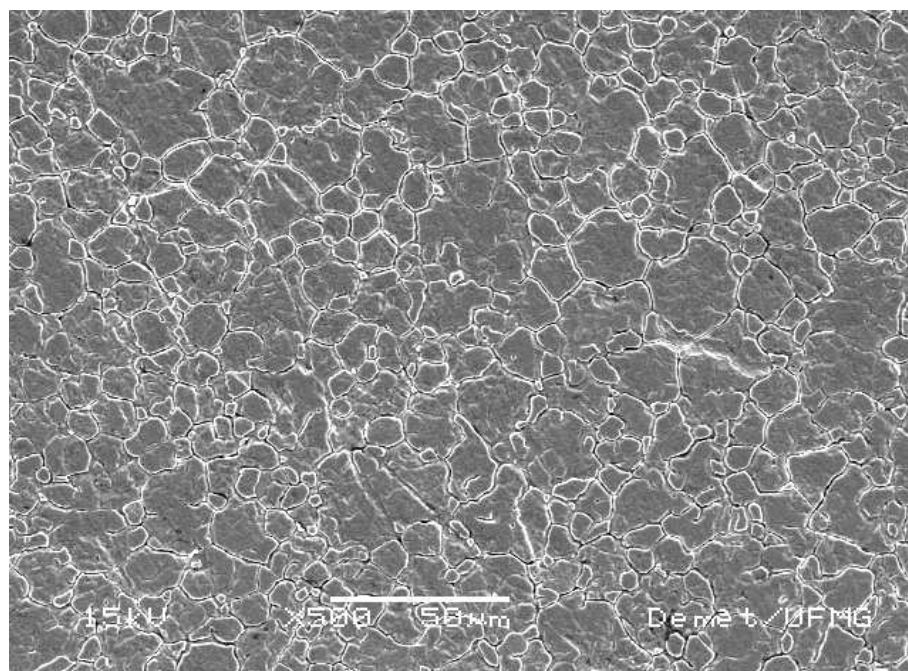


FIGURA 4.25 – Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura ambiente. 500 X, MEV

A análise semiquantitativa de composição usando-se a EDS apontou a presença dos seguintes elementos químicos apresentados na Tabela 4.7.

TABELA 4.7 - Análise semiquantitativa do aço AISI 304 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura ambiente

Elementos	% Peso	% Atômico
Si	0,31	0,31
Cr	17,46	17,46
Mn	0,79	0,79
Fe	73,12	73,12
Ni	8,32	8,32

As concentrações de Cr e Ni estão de acordo com a composição nominal do aço AISI 304.

Os teores de silício e manganês estão abaixo dos apresentados na Tabela 3.1.

Ampliando-se a micrografia da Figura 4.25, tem-se as Figuras 4.26 e 4.27.

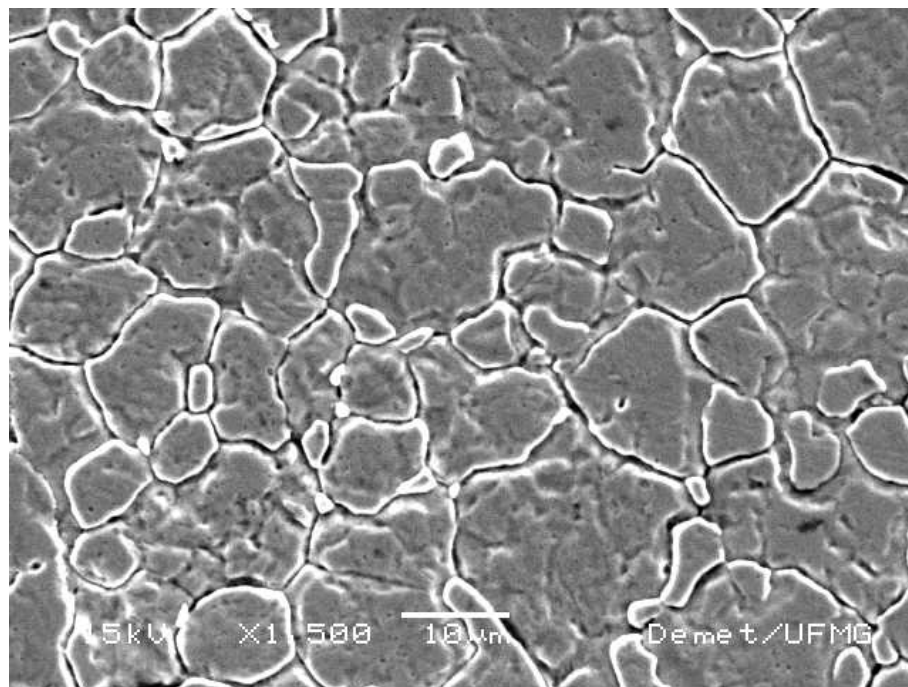


FIGURA 4.26 – Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura: ambiente. Ampliação: 1500 X, MEV

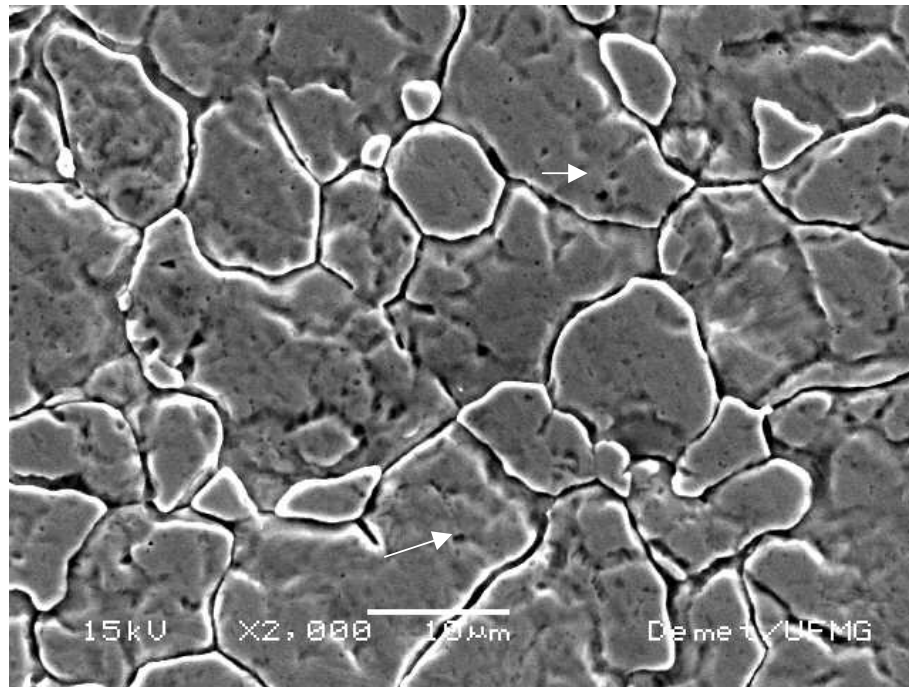


FIGURA 4.27 – Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura: ambiente. Ampliação: 2000 X, MEV

Os contornos de grão, que aparecem de forma mais clara nas micrografias (Figuras 4.25 a 4.27), podem ter esta aparência devido a alguma mudança de relevo na região ou devido ao empobrecimento de algum elemento na região, o que pode vir a caracterizar corrosão intergranular. Em relação à composição nominal do aço AISI 304, foi observado, através da análise por EDS, um empobrecimento de silício e manganês na superfície do aço após o teste de imersão. Nota-se também a presença de pequenos pontos escuros, apontados na figura 4.27 por setas, que podem ser pites, apesar do ensaio ter sido realizado em água de torneira. A análise semiquantitativa no contorno de grão mostrou a seguinte composição (Tabela 4.8).

TABELA 4.8 - Análise semiquantitativa da região do contorno de grão do aço AISI 304 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura ambiente

Elementos	% Peso	% Atômico
Si	0,09	0,18
Cr	17,84	18,96
Mn	1,41	1,42
Fe	73,21	72,43
Ni	7,45	7,01

Os teores de Cr e Ni não apresentaram, no contorno de grão, variações consideráveis em relação à análise geral da superfície da amostra (Tabela 4.8). Entretanto, houve um empobrecimento de silício na região do contorno e um aumento da concentração de Mn na mesma região, em relação à análise geral da superfície do aço.

As próximas 3 micrografias são referentes a uma amostra de aço AISI 304 submetidas ao ensaio de imersão numa solução de NaCl 3%, à temperatura ambiente. Como no caso anterior, na avaliação de perda de massa nada significativo foi detectado e também nenhum tipo de corrosão foi verificada a olho nu.

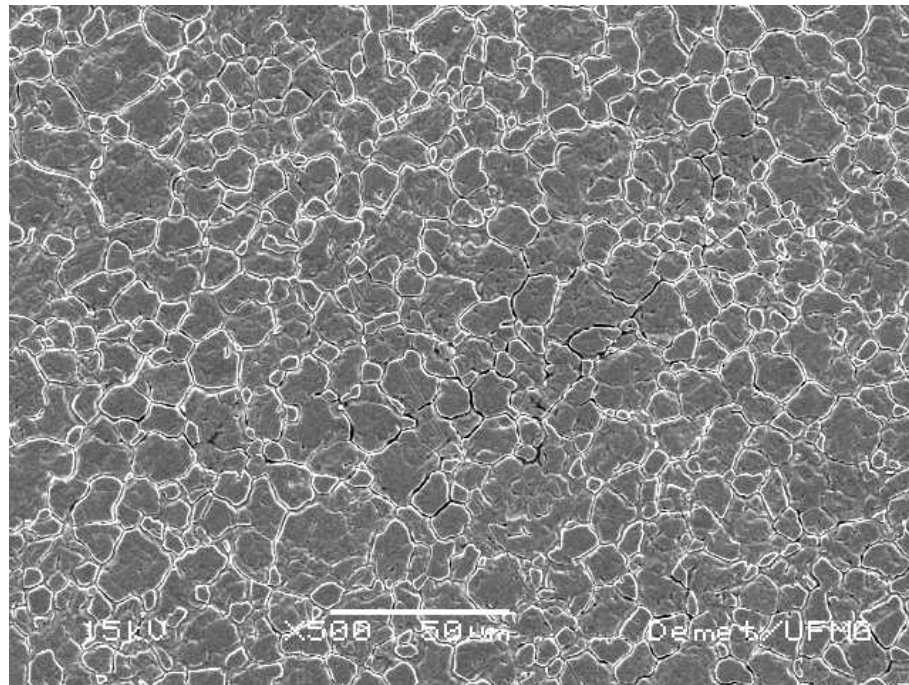


FIGURA 4.28 – Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura: ambiente. Ampliação: 500 X, MEV

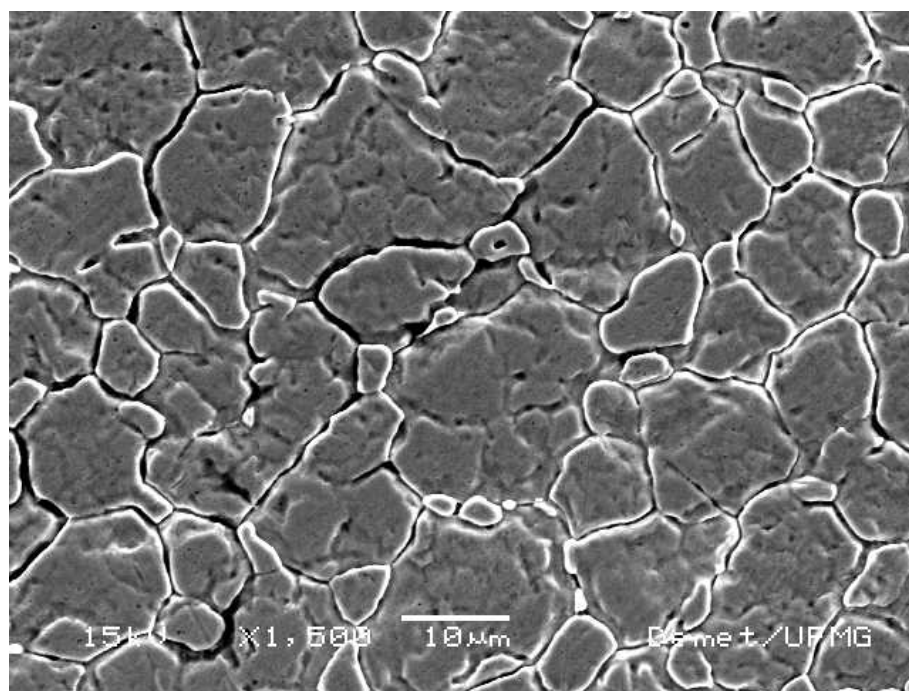


FIGURA 4.29 – Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura: ambiente. Ampliação: 1500 X, MEV

A semelhança entre as Figuras 4.25 e 4.28 e 4.26 e 4.29 é grande. A Figura 4.29 apresenta a mesma região clara nos contornos de grão e pequenos pontos escuros que podem vir a ser pites. Pode ter havido também corrosão intergranular na amostra. A análise semiquantitativa forneceu o resultado apresentado na Tabela 4.9 para a superfície da amostra.

TABELA 4.9 - Análise semiquantitativa da superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura ambiente

Elementos	% Peso	% Atômico
Si	0,33	0,65
Cr	17,58	18,65
Mn	0,78	0,78
Fe	73,18	72,29
Ni	8,13	7,63

Realizando-se uma maior ampliação, foi destacado um grão (Figura 4.30) com uma mancha escurecida (indicada pela seta) aproximadamente circular, que poderia vir a ser um pite. A dimensão da mancha é bastante reduzida, cerca de 0,5 μm .

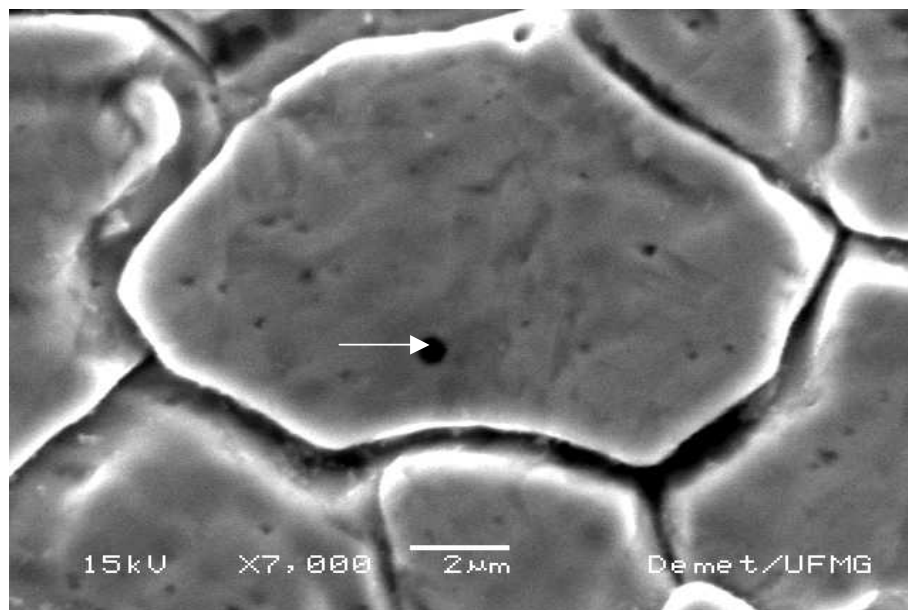


FIGURA 4.30 – Superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura ambiente. Ampliação: 7000 X, MEV

Realizando uma análise semiquantitativa de composição por EDS na região da mancha escura, obteve-se o seguinte resultado (Tabela 4.10).

TABELA 4.10 - Análise semiquantitativa da mancha escura na superfície do aço AISI 304 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura ambiente

Elementos	% Peso	% Atômico
O	0,55	1,81
Mg	0,28	0,60
Al	0,13	0,25
Si	3,26	6,06
Ca	2,10	2,74
Cr	18,09	18,16
Mn	2,48	2,36
Fe	66,62	62,26
Ni	6,49	5,77

O teor de Cr, comparando-se os dados das Tabelas 4.9 e 4.10, são bastantes próximos e compatível com o teor esperado deste elemento num aço inoxidável. O teor de Ni está reduzido em relação à análise da superfície apresentada na Tabela 4.9.

As concentrações de Si e Mn aumentaram de forma acentuada nesta região se comparada à análise geral da superfície da amostra (Tabela 4.9). Houve ainda o aparecimento de um teor significativo de Ca junto com o surgimento de traços de Al, O e Mg. É importante observar que não foram detectados nem Na e nem Cl nesta região, que poderiam surgir oriundos da solução eletrolítica. Este ponto em questão pode vir a ser um pite oriundo da solubilização de uma inclusão de sulfeto de manganês no material, ou representar um óxido de Si, Mn, Al ou Mg.

As micrografias a seguir são referentes a uma amostra de aço AISI 444, após teste de imersão à temperatura ambiente, em solução aquosa de NaCl 3%.

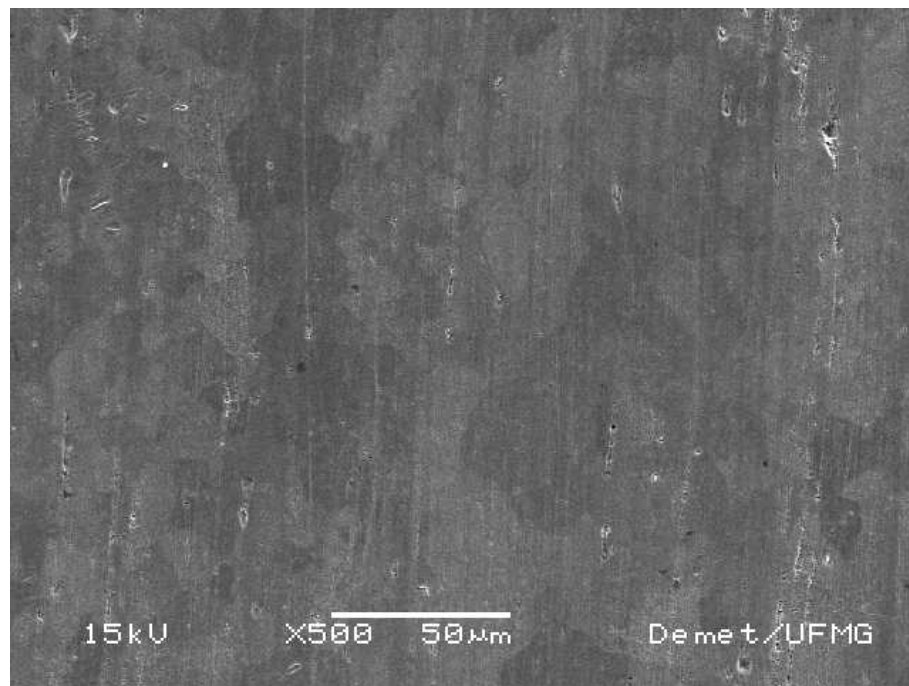


FIGURA 4.31 – Superfície do aço AISI 444 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura: ambiente. Ampliação: 500 X, MEV

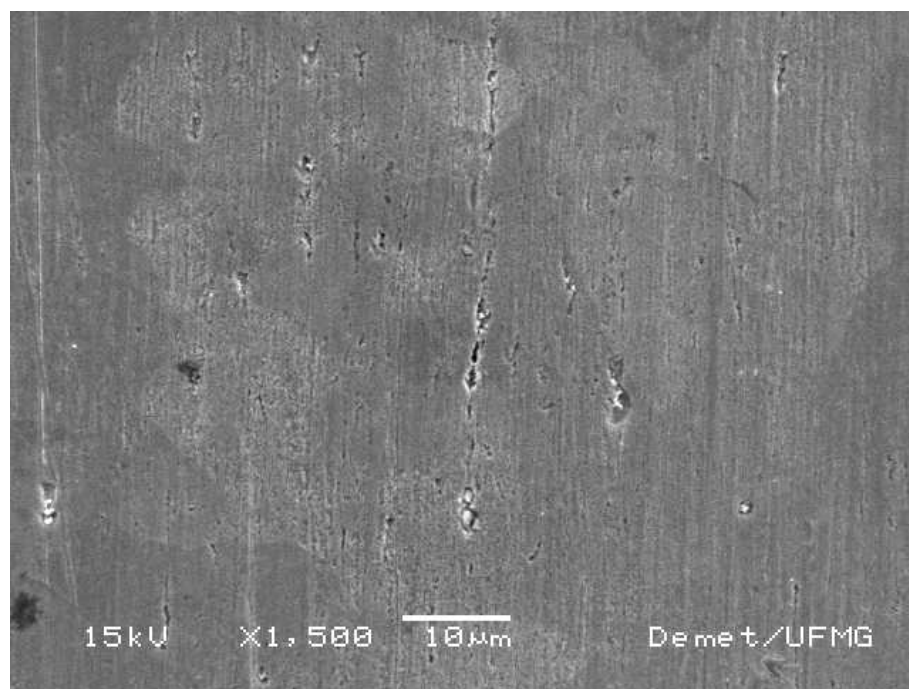


FIGURA 4.32 – Superfície do aço AISI 444 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura ambiente. Ampliação: 1500 X, MEV

Notam-se pequenas imperfeições, talvez de algum processo de oxidação. São observados pontos na superfície do aço que podem ser pites. As manchas denotando regiões um pouco mais claras que outras, são decorrentes do processo de secagem da amostra após a limpeza.

Os resultados da análise semiquantitativa de composição por EDS da amostra são mostrados na Tabela 4.11.

TABELA 4.11 - Análise semiquantitativa da superfície do aço AISI 444 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% à temperatura ambiente

Elementos	% Peso	% Atômico
O	8,84	24,12
Al	0,39	0,63
Si	4,31	6,70
Cr	26,68	22,41
Fe	55,39	43,31
Ni	2,80	2,14
Mo	1,52	0,69

A tabela 4.12 apresenta os resultados da análise semiquantitativa de composição da superfície do aço AISI 444 após ensaio de imersão em água de torneira. As amostras não apresentaram nenhuma alteração visível a olho nu nem da superfície do aço nem da solução, durante o teste de imersão.

TABELA 4.12 - Análise semiquantitativa da superfície do aço AISI 444 após ensaio de imersão em água de torneira à temperatura ambiente

Elementos	% Peso	% Atômico
Si	0,28	0,55
Cr	16,89	18,05
Fe	80,45	80,02
Mo	2,38	1,38

A presença de Mo era esperada nesta análise do aço AISI 444. Conforme a Tabela 3.1, a concentração de Mo no aço AISI 444 está na faixa de 1,75 a 2,50. O teor de Mo foi menor na amostra submetida ao teste em NaCl, ficando um pouco abaixo da faixa prevista. O Ni, em quantidades bem menores do que as existentes nas amostras de aço AISI 304, também era esperado. Este elemento não foi detectado na amostra ensaiada em água de torneira. A concentração nominal de Si no aço AISI 444 é de 1,00%, mas na amostra ensaiada em NaCl, a sua concentração foi significativamente maior, cerca de 4%, sugerindo a provável formação de um óxido de silício hidratado. Os níveis de Cr esperados para os aços AISI 444 estão na faixa de 17,5 a 19,5%, aproximadamente. A análise da amostra ensaiada em NaCl apresentou um teor de cromo bem acima destes valores, da ordem de 26%, sugerindo, também, a formação de um produto de corrosão à base de cromo, como o óxido de cromo hidratado. A presença de oxigênio em quantidade considerável na amostra ensaiada em NaCl sugere, juntamente com o enriquecimento de elementos como Si e Cr, a formação de óxidos hidratados, ou hidróxidos. O alumínio detectado pode ser oriundo da água.

A análise usando-se a MEV de pares soldados submetidos a ensaios de imersão forneceram as micrografias apresentadas a seguir.

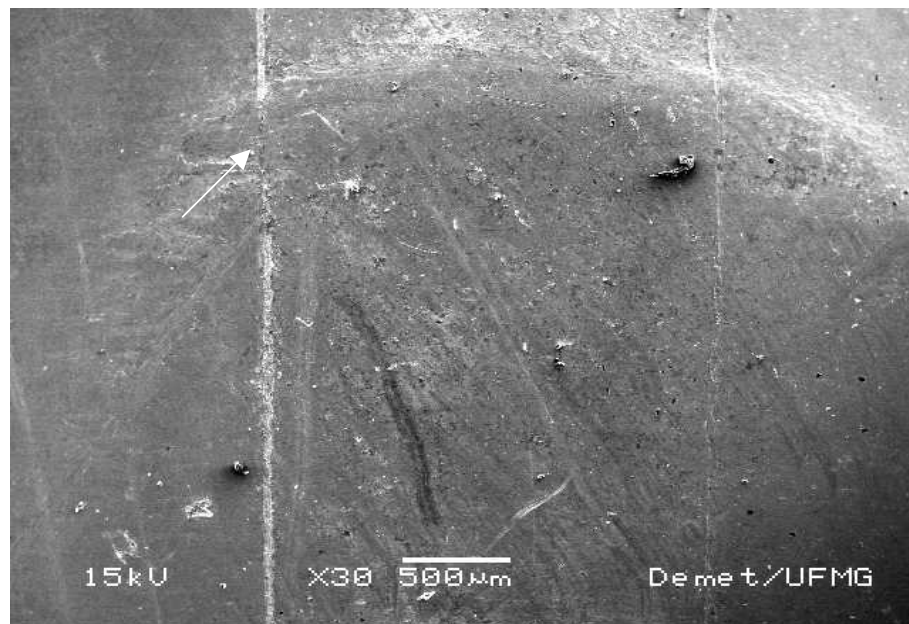


FIGURA 4.33 – Superfície do par dos aços AISI 444/304 1:1- (área soldada) - após ensaio de imersão em sol. aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura. Ampliação: 30 X, MEV

A Figura 4.33 mostra a região da solda dos aços onde se pode ver a “escama” formada pela máquina de soldagem e indicada pela seta na figura.

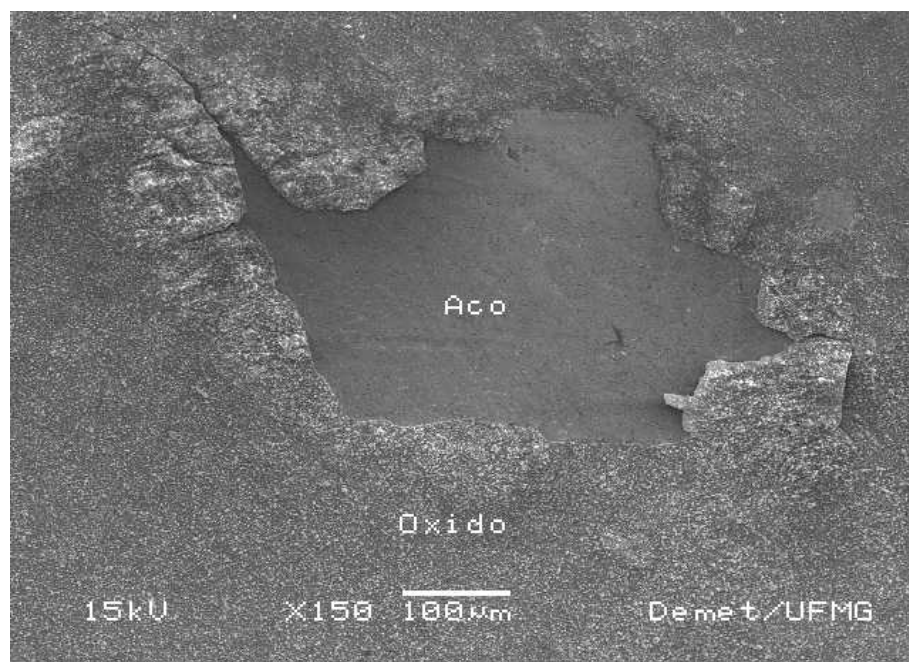


FIGURA 4.34 - Par 444/304 1:1, (área soldada), mostrando a região do aço AISI 304 após ensaio de imersão sol. aq. de NaCl 3% com ciclos de temperatura. Ampliação: 150X, MEV

A Figura 4.34 mostra uma região do aço AISI 304 no par soldado e sobre a área soldada, onde se destaca uma camada de óxido e o substrato ao centro da fotografia. O resultado da análise semiquantitativa da região é mostrado na Tabela 4.13.

TABELA 4.13 - Análise semiquantitativa da região do par de aços 444/304 com relação de área 1:1 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura

Elementos	% Peso	% Atômico
C	13,88	36,19
O	9,20	18,02
Al	0,29	0,33
Si	3,42	3,82
Cr	22,67	13,66
Fe	46,89	26,30
Ni	2,43	1,30
Mo	1,21	0,40

A concentração de oxigênio obtida pode ser atribuída à camada de óxido formada na superfície do aço. Destaca-se, também, o enriquecimento de Cr e C, que podem indicar a formação de carboneto de cromo, comum na sensitização que ocorre próxima às juntas soldadas em aços inoxidáveis. Mesmo com um processo de solda que trabalhe com temperaturas relativamente baixas como é o caso da solda empregada, esta sensitização pode vir a ocorrer. A temperatura de serviço da solda é inferior às das soldas elétricas com eletrodo revestido e em atmosfera inerte (TIG e MIG), normalmente aplicadas na soldagem de aços inoxidáveis, sendo continuamente resfriada com água. O enriquecimento em silício também pode indicar a formação de produtos de corrosão como o óxido de silício hidratado. A presença de Mo não era esperada, já que está sendo analisada uma região de aço AISI 304, mas deve ter surgido em função da fusão dos materiais na junta soldada.

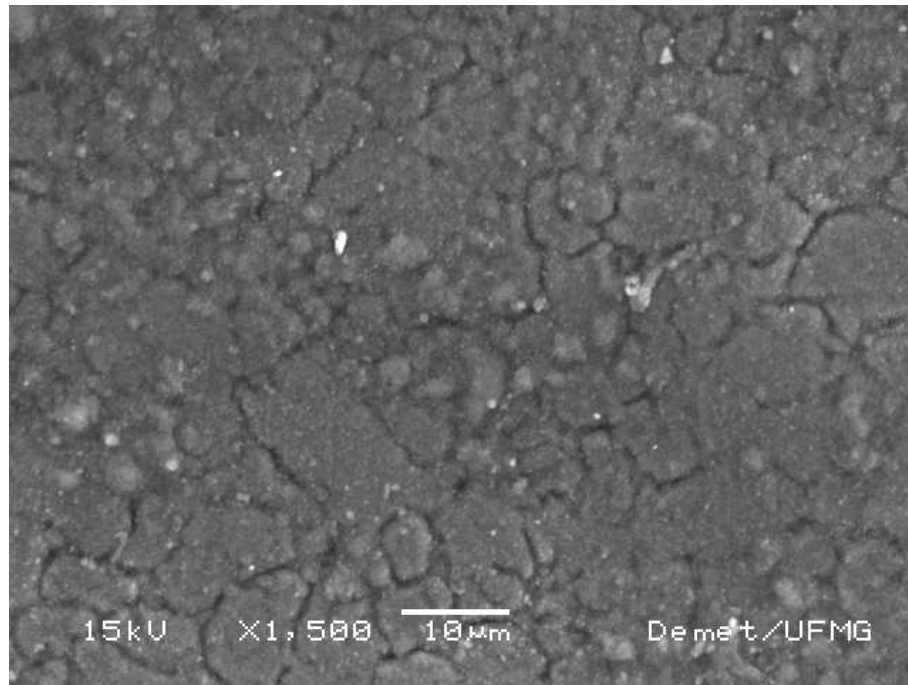


FIGURA 4.35 - Par 444/304 com relação de área 1:1- Área soldada - Região do aço AISI 304 - Amostra após teste de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura. Ampliação: 1500 X, MEV

A Figura 4.35 mostra a região soldada vista do lado do aço AISI 304. Percebem-se claras diferenças em relação às micrografias deste aço já apresentadas. Os diversos grãos ainda podem ser distinguidos, mas não tão nitidamente quanto na Figura 4.29, por exemplo.

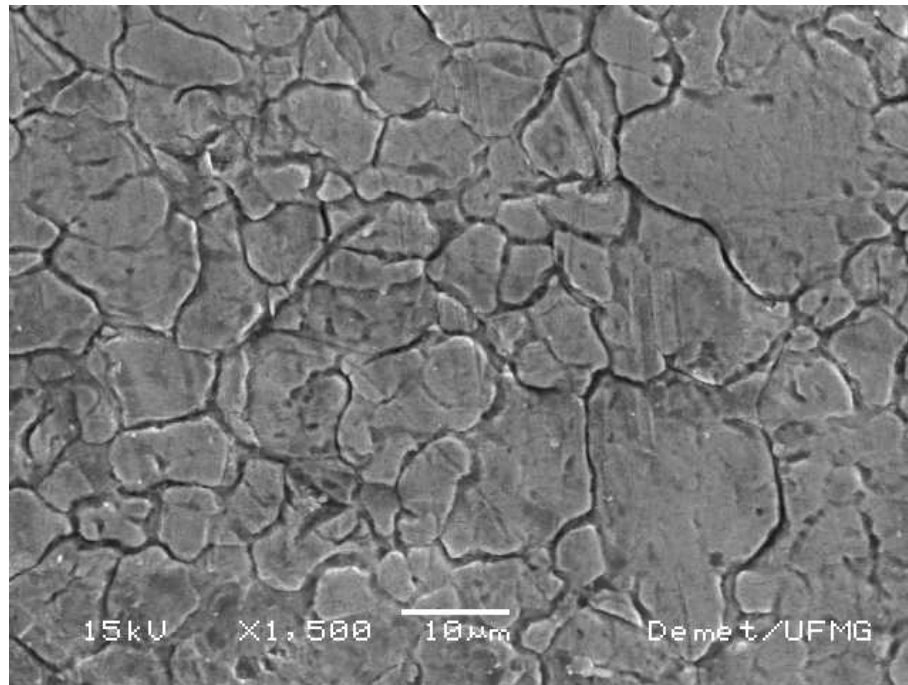


FIGURA 4.36 - Par 444/304 1:1- Área soldada - Região do aço AISI 304 da figura 4.34 após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura. Ampliação: 1500 X, MEV

A micrografia da Figura 4.36 mostra a região de aço indicada na Figura 4.34. O resultado da análise semiquantitativa de composição por EDS nesta região é apresentado na Tabela 4.14.

TABELA 4.14 - Análise semiquantitativa de composição da região da figura 4.36 - Par 444/304 1:1 - Após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura

Elementos	% Peso	% Atômico
O	0,91	3,05
Si	0,54	1,03
Cr	20,05	20,72
Mn	0,65	0,63
Fe	70,64	67,96
Ni	7,22	6,61

O resultado apresentado é similar à composição nominal do aço AISI 304 dada na Tabela 3.1. Apenas registra-se a presença de oxigênio.

A próxima micrografia (Figura 4.37) já destaca a região de óxido da Figura 4.34.

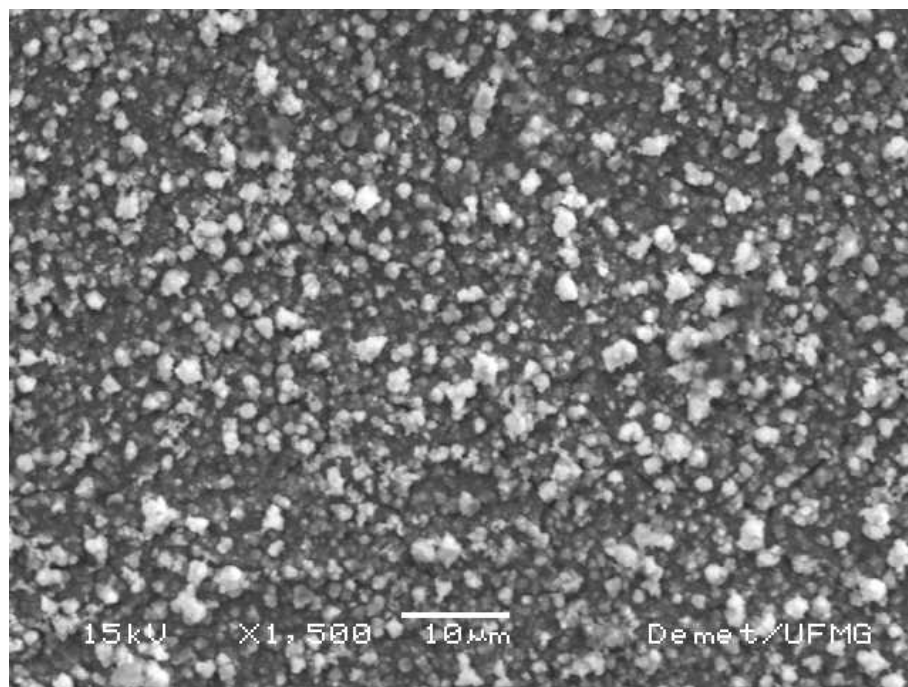


FIGURA 4.37 - Par 444/304 1:1- Área soldada do aço AISI 304 – Óxido - Amostra após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura. Ampliação: 1500X, MEV

A análise semiquantitativa de composição usando-se EDS da região apresentada na Figura 4.37 é mostrada na Tabela 4.15.

TABELA 4.15 - Análise semiquantitativa de composição por EDS do par 444/304 (óxido) após ensaio de imersão em solução aquosa de NaCl 3% com ciclos de temperatura

Elementos	% Peso	% Atômico
O	11,54	29,32
Al	0,20	0,30
Si	7,05	10,20
Cl	0,57	0,66
Cr	16,79	13,12
Fe	62,30	45,33
Ni	1,55	1,08

A alta concentração de oxigênio era esperada por se tratar de uma região oxidada, sendo que os átomos de oxigênio são quase 1/3 dos átomos na região. O aumento de Si também é significativo, sendo um provável componente de óxidos hidratados ou hidróxidos. A pequena presença de Cl é, certamente, oriunda da solução.

4.3.2 – Ensaios de Polarização Potenciodinâmica

A análise de uma amostra de aço AISI 304, lixado, submetido ao teste de polarização gerou as seguintes micrografias apresentadas nas Figuras 4.38 e 4.39. A Figura 4.38 apresenta a superfície do aço AISI 304 lixado após ensaio.

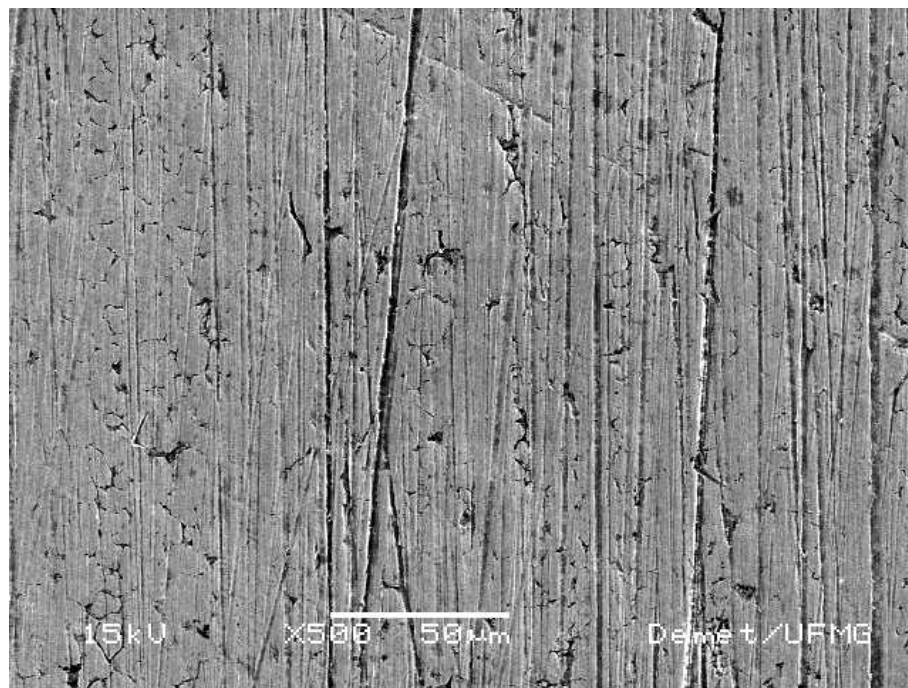


FIGURA 4.38 – Superfície do aço AISI 304 lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação: 500 X, MEV

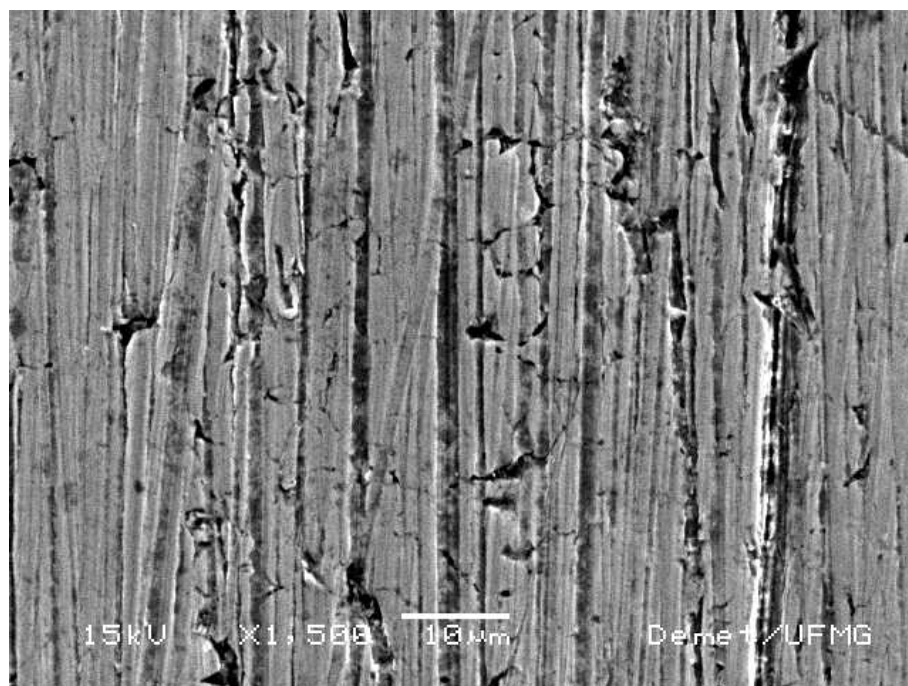


FIGURA 4.39 – Superfície do aço AISI 304 lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação: 1500 X, MEV

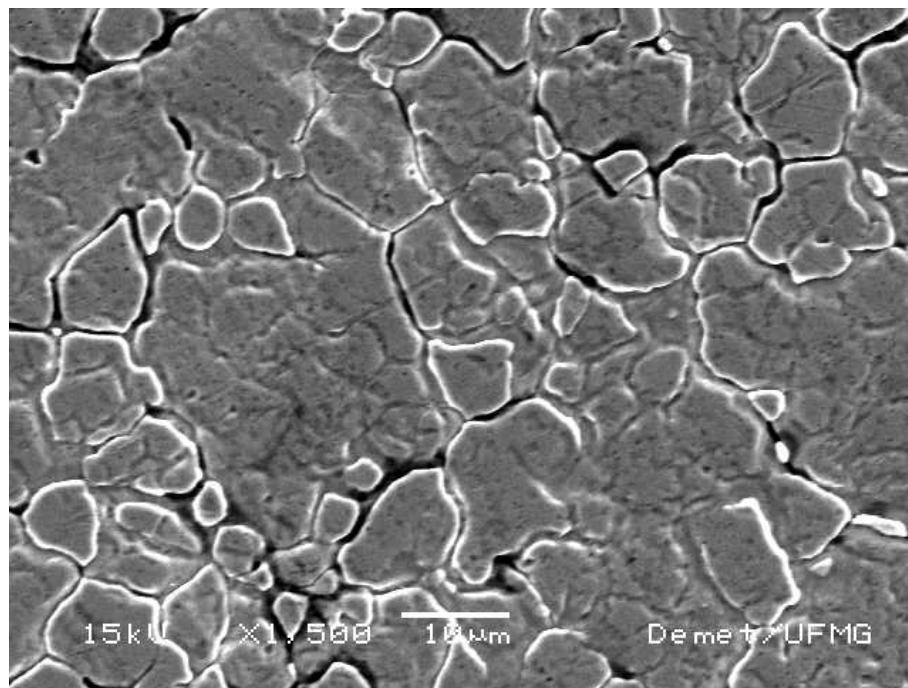


FIGURA 4.40 – Superfície do aço AISI 304 não lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação: 1500 X, MEV

O lixamento produziu, como visto nas Figuras 4.38 e 4.39, ranhuras na superfície do aço. A superfície do aço AISI 304, cuja amostra foi submetida ao mesmo ensaio, porém sem prévio lixamento mecânico, apresenta evidências de corrosão intergranular (Figura 4.40).

O lixamento do aço AISI 444 produziu micrografias semelhantes às do aço AISI 304, apresentadas nas Figuras 4.41 e 4.42:

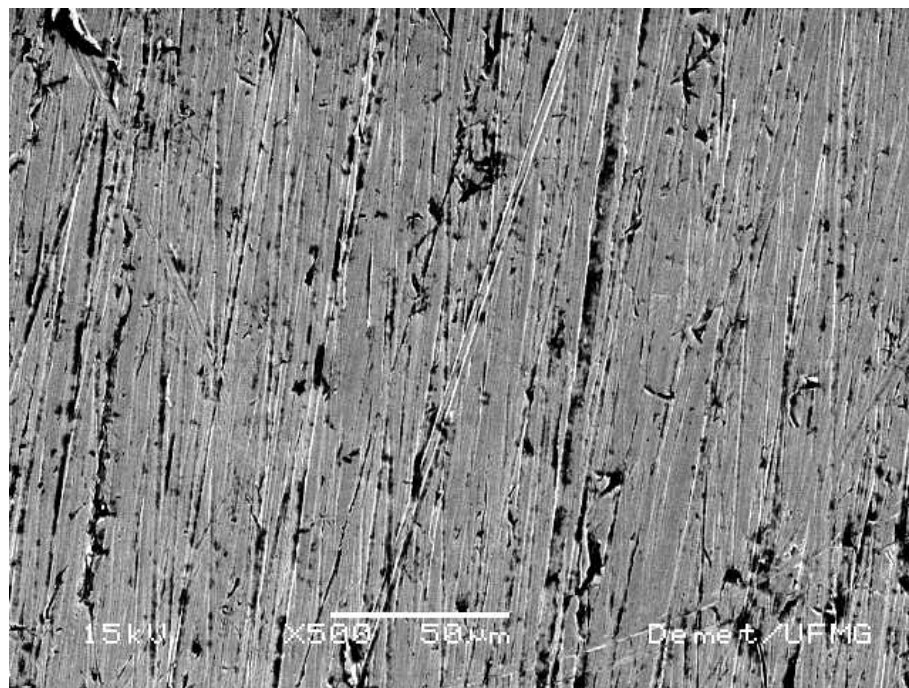


FIGURA 4.41 – Superfície do aço AISI 444 lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação: 500 X, MEV

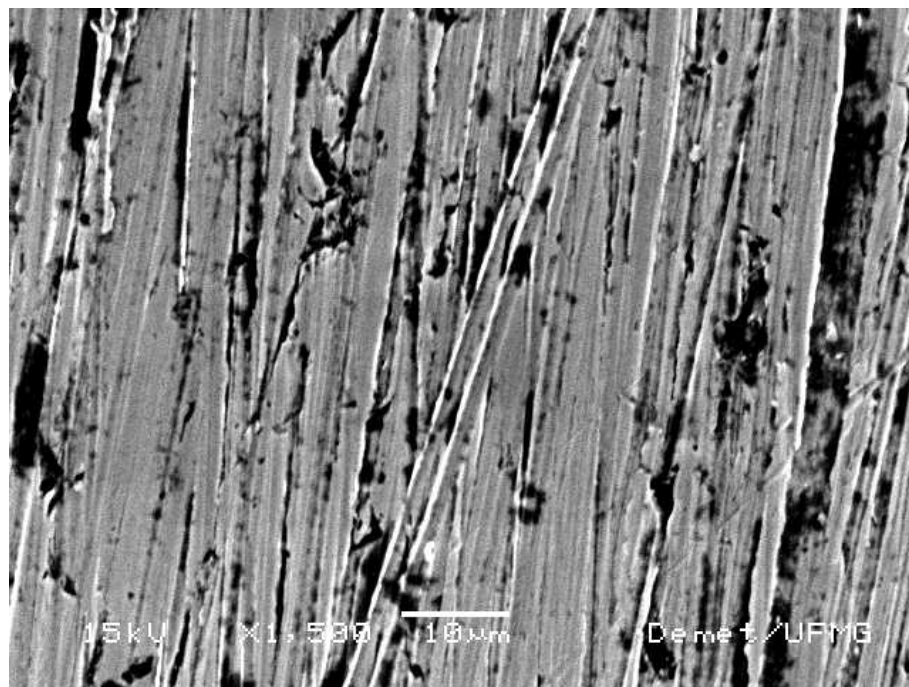


FIGURA 4.42 – Superfície do aço AISI 444 lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação: 1500 X, MEV

Para o aço AISI 304 lixado, os resultados da análise semiquantitativa de composição por EDS são dados na Tabela 4.16.

TABELA 4.16 - Análise semiquantitativa de composição por EDS da superfície do aço AISI 304 lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica

Elementos	% Peso	% Atômico
Al	4,12	7,76
Si	4,39	7,96
Cr	18,75	18,35
Mn	2,59	2,40
Fe	61,58	56,10
Ni	8,58	7,43

O aço AISI 304, não lixado, analisado na região de contorno de grão, forneceu os seguintes valores de composição:

TABELA 4.17 - Análise semiquantitativa de composição do aço AISI 304 não lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica

Elementos	% Peso	% Atômico
Na	0,44	1,03
Al	0,12	0,25
Si	0,22	0,43
Cl	0,94	1,44
Cr	18,53	19,41
Mn	1,88	1,86
Fe	70,18	68,44
Ni	7,69	7,14

É importante destacar a presença de Na e Cl, ainda que em pequena proporção, já que são elementos da solução eletrolítica. Os demais parâmetros são similares aos da Tabela 4.8, que apresentou os resultados da análise de um contorno de grão do aço AISI 304 submetido ao ensaio de imersão em água de torneira à temperatura ambiente. Ressalta-se novamente aqui o empobrecimento de silício na região do contorno de grão.

O aço AISI 444 lixado apresentou a seguinte análise semiquantitativa de composição por EDS, cujo resultado é praticamente idêntico ao da Tabela 4.12, que apresentou os resultados da análise do aço AISI 444 ensaiado por imersão em água de torneira à temperatura ambiente.

TABELA 4.18 - Análise semiquantitativa de composição da superfície do aço AISI 444 lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica

Elementos	% Peso	% Atômico
Si	0,27	0,54
Cr	16,55	17,70
Fe	80,63	80,28
Mo	2,54	1,47

TABELA 4.19 - Análise semiquantitativa de composição do aço AISI 444 não lixado após ensaio de polarização potenciodinâmica

Elementos	% Peso	% Atômico
Si	3,65	7,22
Cr	18,08	19,32
Fe	67,65	67,31
Mo	10,62	6,15

Pode-se notar na Tabela 4.19 que houve um acentuado enriquecimento em Si e Mo após o ensaio de polarização potenciodinâmica. Neste ensaio, a amostra é forçada a se comportar como anodo, ocorrendo o processo corrosivo da amostra. Há evidências, então, de que houve a formação de produtos de corrosão de silício e molibdênio, provavelmente óxidos hidratados ou hidróxidos.

O par de aços inoxidáveis soldados foram analisados na região próxima à solda, antes pelo lado do AISI 304 e depois pelo lado do AISI 444, usando-se microscopia eletrônica de varredura e análise por EDS. A Figura 4.43 apresenta a superfície do par de aços AISI 444/304 após ensaio de polarização potenciodinâmica, sendo mostrada a região do aço AISI 304.

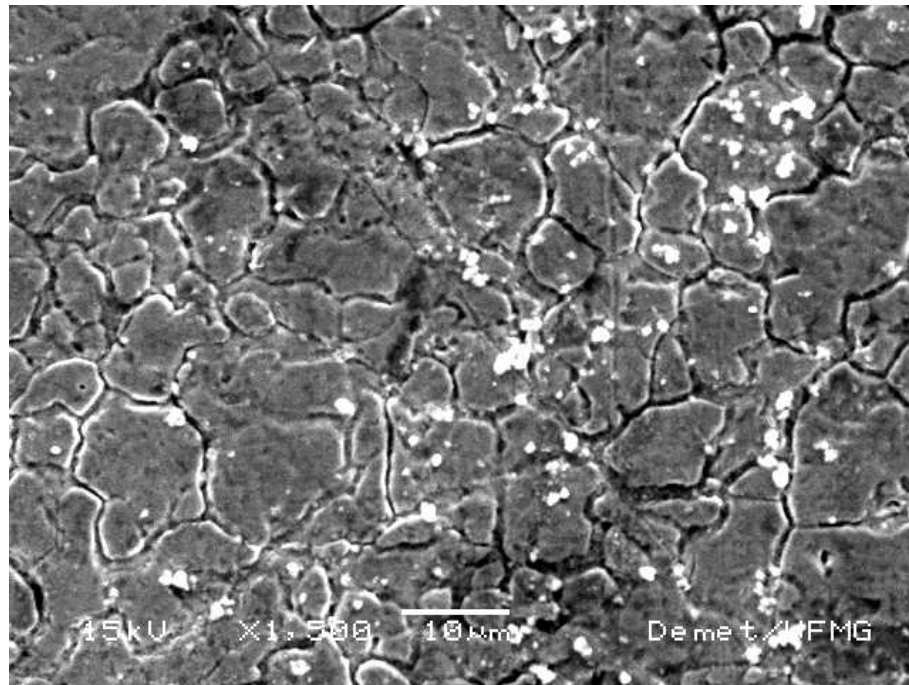


FIGURA 4.43 – Superfície do par de aços AISI 444/304 1:1 – Face AISI 304 – Após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação 1500 X, MEV

TABELA 4.20 - Análise semiquantitativa de composição do par de aços AISI 444/304 após teste de polarização potenciodinâmica – Face AISI 304

Elementos	% Peso	% Atômico
O	7,52	21,04
Si	5,03	8,02
Cr	18,04	15,54
Mn	2,49	2,03
Fe	58,82	47,18
Ni	8,11	6,19

O alto percentual de O na análise mostra a ocorrência de oxidação do material, com a formação de produtos de corrosão provavelmente de óxidos hidratados de silício, ou hidróxidos.

A Figura 4.44 mostra a superfície do par de aços AISI 444/304, mostrando a região do aço AISI 444, após ensaio de polarização potenciodinâmica.

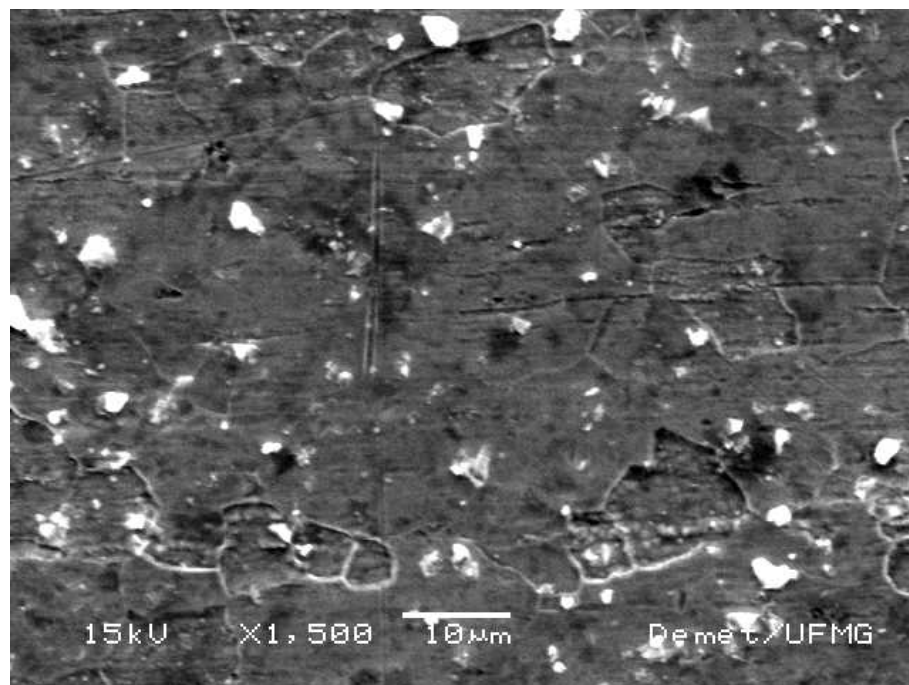


FIGURA 4.44 – Superfície do par de aços AISI 444/304 1:1 - Face AISI 444 - após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ampliação 1500 X, MEV

TABELA 4.21 - Análise semiquantitativa de composição do par de aços AISI 444/304, após ensaio de polarização potenciodinâmica – Face AISI 444

Elementos	% Peso	% Atômico
O	0,81	2,57
Al	5,60	10,59
Si	4,35	7,90
Cr	17,44	17,10
Fe	62,06	56,66
Mo	9,75	5,18

Assim como na amostra de aço AISI 444 não lixado, como mostra a Tabela 4.19, os teores de Mo e o Si são consideravelmente maiores que os apresentados na composição do aço AISI 444 (Tabela 3.1). Além disso, foi observado o oxigênio e uma quantidade também considerável de Al.

Realizando-se análises semiquantitativas de composição nesta amostra, na mesma face do aço AISI 444; na parte “escura” da Figura 4.44, os seguintes resultados foram obtidos (Tabela 4.22).

TABELA 4.22 - Análise semiquantitativa de composição do par de aços AISI 444/304 após teste de polarização potenciodinâmica – Face AISI 444 – Parte “Escura”

Elementos	% Peso	% Atômico
O	26,26	51,61
Al	3,12	3,64
Si	3,16	3,54
S	2,95	2,89
Cl	4,76	4,22
Cr	13,71	8,29
Mn	1,91	1,09
Fe	39,30	22,13
Ni	4,83	2,58

O baixo teor de ferro era esperado, já que foi observado que este elemento passou para a solução, que adquiriu uma cor alaranjada após o teste. A quantidade proporcionalmente grande de oxigênio sugere, nesta região “escura”, a existência de produtos de corrosão, provavelmente óxidos hidratados ou hidróxidos de Si e Al. Deve ser ressaltada a presença de quase 3% de S, que é constituinte do aço, mas em proporção bastante reduzida (Tabela 3.1). A presença de cloretos, provenientes da solução, a presença de Al e a não identificação de Mo, que era esperada, são observadas.

Analisando uma parte “clara” da Figura 4.44, tem-se uma composição semelhante à encontrada acima, exceto pela ausência de S e pelo menor teor de oxigênio e maior de ferro. A região mais clara observada no microscópio eletrônico pode ser devido a diferenças de condutividade, relevo ou à massa atômica dos elementos presentes. Assim, a porção clara na Figura 4.44 pode ser devido à maior concentração de ferro nesta região específica da superfície da amostra.

TABELA 4.23 - Análise semiquantitativa de composição do par de aços AISI 444/304 após teste de polarização potenciodinâmica – Face AISI 444 – Parte “Clara”

Elementos	% Peso	% Atômico
O	17,92	40,70
Al	3,93	5,29
Si	4,22	5,46
Cr	12,27	8,58
Mn	2,21	1,46
Fe	54,02	35,15
Ni	5,43	3,36
O	17,92	40,70

4.4 – Análises Químicas das Soluções

Foram realizadas análises químicas das soluções, antes e depois do ensaios, tanto dos testes de imersão quanto dos de polarização potenciodinâmica.

O resultado da análise da água de torneira após os ensaios de imersão é mostrado na Tabela 4.24.

TABELA 4.24 – Análise química da água após ensaio de imersão

Amostra	Cr (µg)	Mo (µg)
Pura	0,26	0,18
Par 444/304 1:1 – Amostra 1	0,37	0,68
Par 444/304 1:2 – Amostra 1	0,30	0,29
AISI 444 – Amostra 1	0,33	0,91
AISI 304 – Amostra 1	0,43	1,16

A presença de Mo na água pura pode vir a ser por interferência do Ca existente na água tratada. Mas foi identificada a presença de molibdênio na solução das amostras de aços AISI 444 e AISI 304, e do par com relação de área 1:1. Não há indício de produtos de corrosão das amostras nas soluções. Esta análise é uma evidência da corrosão do cromo e do molibdênio durante o teste. Também foram analisadas as presenças de Fe, Ni e Mn. Entretanto não foram detectados na análise.

5- CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com o método do potencial misto indicaram não haver corrosão galvânica significativa quando do acoplamento dos aços AISI 304 e AISI 444 em meio aquoso de NaCl 3%.

O acabamento superficial exerceu influência no comportamento da resistência à corrosão dos aços.

Os resultados dos testes eletroquímicos das amostras com acabamento industrial mostraram que o aço AISI 304 tende a ser anódico em relação ao AISI 444. Quando lixados, os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica mostraram que o aço AISI 304 tende a ser catódico em relação ao aço 444.

O par soldado, quando submetido aos ensaios de polarização potenciodinâmica se portou como um único material e com características bastante próximas às dos materiais em separado.

Após o ensaio de polarização potenciodinâmica, o aço AISI 304, lixado, apresentou, através de análise por EDS, um enriquecimento em silício e alumínio na sua superfície, em relação à composição nominal deste aço. Na região do contorno de grão foi observado um empobrecimento em silício.

Houve um acentuado enriquecimento em Si e Mo após o ensaio de polarização potenciodinâmica do aço AISI 444 não lixado, que foi identificado através da análise por EDS da superfície do aço.

Assim como na amostra de aço AISI 444 não lixado, o aço AISI 444 lixado apresentou teores de Mo e de Si consideravelmente maiores que os apresentados na composição nominal do aço, quando analisado por EDS. Além disso, foi observado o oxigênio e uma quantidade também considerável de Al.

A perda de massa obtida após os ensaios de imersão total foi praticamente insignificante.

Os pares soldados imersos em solução aquosa de NaCl apresentaram maiores valores de perda de massa em relação às demais amostras, de até 3,4 mg.

Apenas os pares soldados apresentaram sinais visíveis de corrosão após os testes de imersão.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- AKID, R. e MILLS, D. J., “A comparison between conventional macroscopic and novel microscopic scanning electrochemical methods to evaluate galvanic corrosion”, Corrosion Science, vol. 43, pp: 1203-1216, (2001).
- 2- ASTM G 1-81, American Society for Testing and Materials , “Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”
- 3- ASTM G 5-94, American Society for Testing and Materials , “Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarizations Measurements”
- 4- ASTM G 31-72, American Society for Testing and Materials , “Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”, (1979).
- 5- BABOIAN, R. e POHLMAN, S. L., “Galvanic Corrosion”, apud Corrosion Handbook, pp:83-87, (1987).
- 6- CHEN, Y.Y., DUVAL, T., HUNG, U.D., YEH, J.W. e SHIH, H.C., “Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments – a comparison with type 304 stainless steel”, Corrosion Science, (2004).
- 7- FONTANA, M. G. e GREENE, N. D., Corrosion Engineering, Ed.McGraw-Hill, 1ª edição (1967).
- 8- GENTIL, V., Corrosão, Ed. LTC, 3ª edição (1996).
- 9- GREEN – Grupo de Estudos em Energia. “Energia Solar – Cenário Energético Brasileiro”. Disponível em <http://www.green.pucminas.br/modules.php?name=Energia_Solar> Acesso em 23/05/2005.

- 10- HARA, M., SHINATA, Y. e HASHIMOTO, S., “The galvanic corrosion behavior of coupled nickel-platinum in molten Na_2CO_3 ”, Corrosion Science, vol. 39, nº 4, pp: 627-638, (1997).
- 11- HENTORNE, M., Chemical Engineering Magazine, CE Refresher, Parte 1-3, pp: 99-132, (1971).
- 12- HODGKIESS, T. e LIM, C. W., “Aspects of galvanic corrosion behavior of a range of materials in seawater”, Corrosion Science, vol. 35, nº 1-4, pp: 569-283, (1993).
- 13- SOBRAL, A.V.C., RISTOW Jr., W., AZAMBUJA, D.S., COSTA, I. e FRANCO, C.V., “Potentiodynamic tests and electrochemical impedance spectroscopy of injection molded 316L steel in NaCl solution”, Corrosion Science, vol. 43, pp: 1019-1030, (2001).
- 14- TAHER, N. M. e AL JABAD, A. S., “Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys”, Dental Materials, vol. 19, pp: 54-59, (2003).
- 15- VARELA, F. E., KURATA, Y. e SANADA, N., “The influence of temperature on the galvanic corrosion of a cast iron-stainless steel couple (predicted by boundary element method)”, Corrosion Science, vol. 39, nº 4, pp: 775-788, (1997).
- 16- WALLINDER, D., PAN, J., LEYGRAF, C. E DELBLANC-BAUER, A., “Electrochemical investigation of pickled and polished 304L stainless steel tubes”, Corrosion Science, vol. 42, pp: 1457-1469, (2000).
- 17- WOLYNEC, S., Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, Edusp, 1ª ed., (2003).

7- BENEFÍCIOS

Para a indústria, as conclusões deste trabalho permitirão projetos mais adequados dos reservatórios térmicos de água quente do ponto de vista da corrosão galvânica. A utilização do par de aços inoxidáveis na construção destes reservatórios ficará possibilitada dentro de parâmetros de controle melhor estabelecidos. Isto proporcionará a desejada redução de custos no processo produtivo junto com uma ampliação das condições de uso do equipamento que, até então, não era possível devido à pouca confiabilidade que a possibilidade de ocorrência de corrosão galvânica implicava.

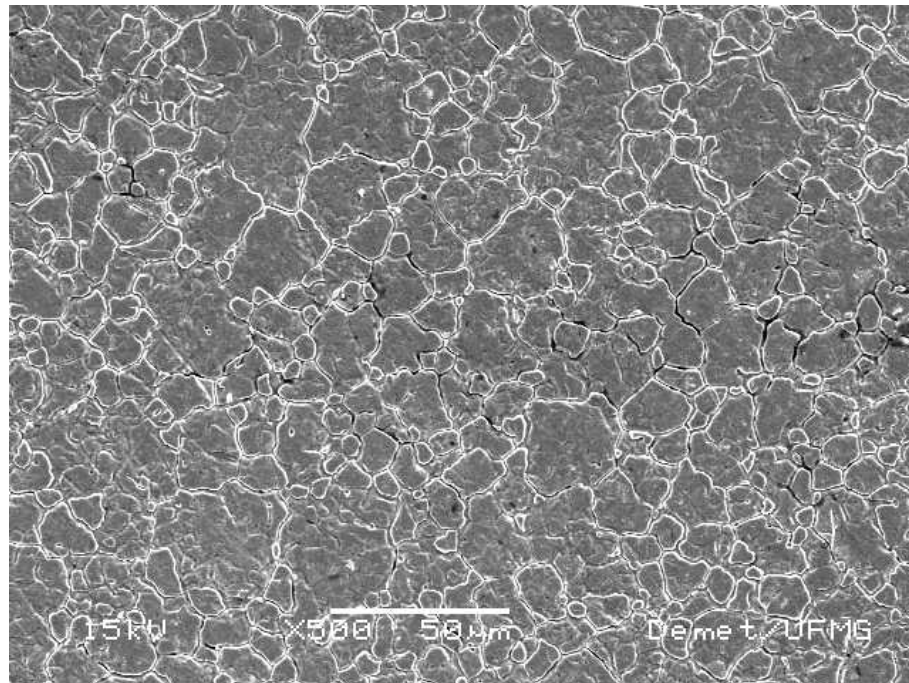
Tal confiabilidade ainda não se faz plena, já que o mecanismo da corrosão localizada no caso do acoplamento galvânico não está ainda bem elucidado. Mas, certamente, constitui-se num importante passo rumo ao conhecimento de tal mecanismo.

8- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

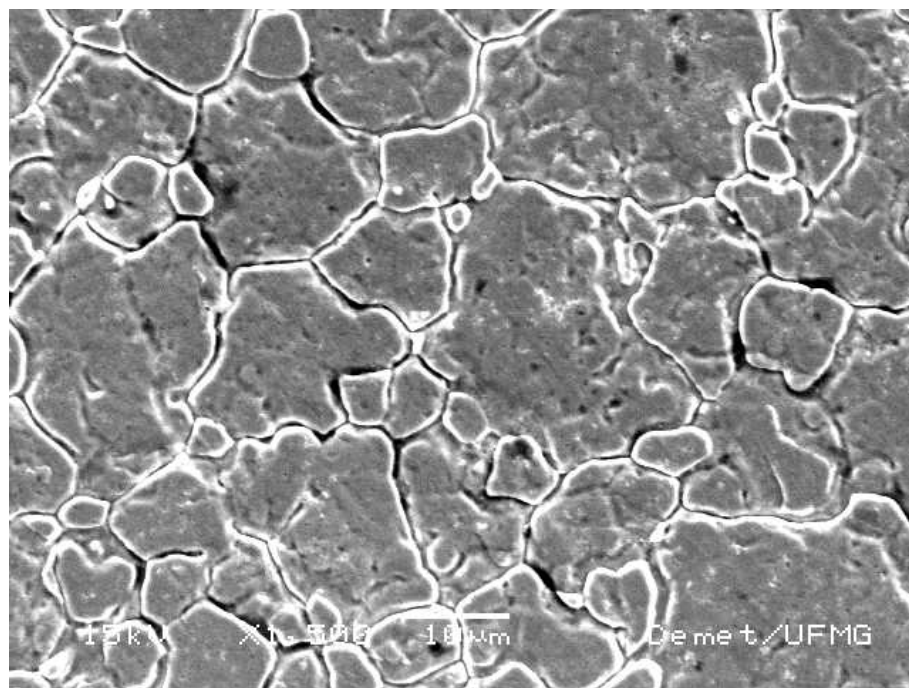
A teoria da corrosão galvânica já está bem fundamentada para o caso da corrosão generalizada. Entretanto, seria importante fundamentar a teoria para o caso da corrosão localizada (por pites ou frestas), que é a que provavelmente ocorrerá na situação em questão. Uma continuidade deste trabalho estudando a nucleação e desenvolvimento dos pites levando-se em conta os aços em separado e acoplados, poderia fornecer importantes resultados na direção da fundamentação desta teoria.

ANEXO I
MICROGRAFIAS

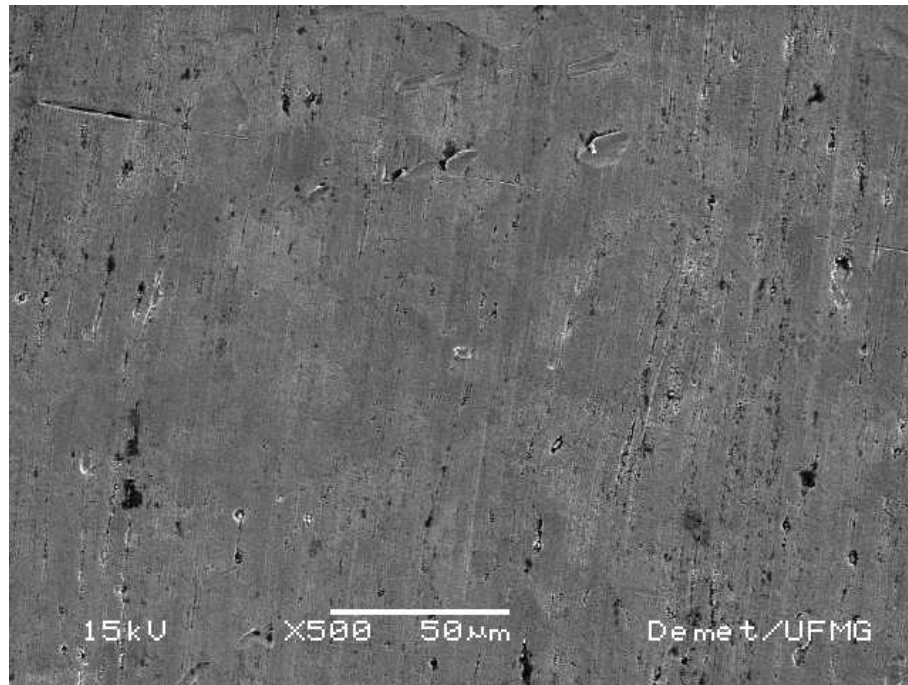
I.1 – Ensaio de Imersão



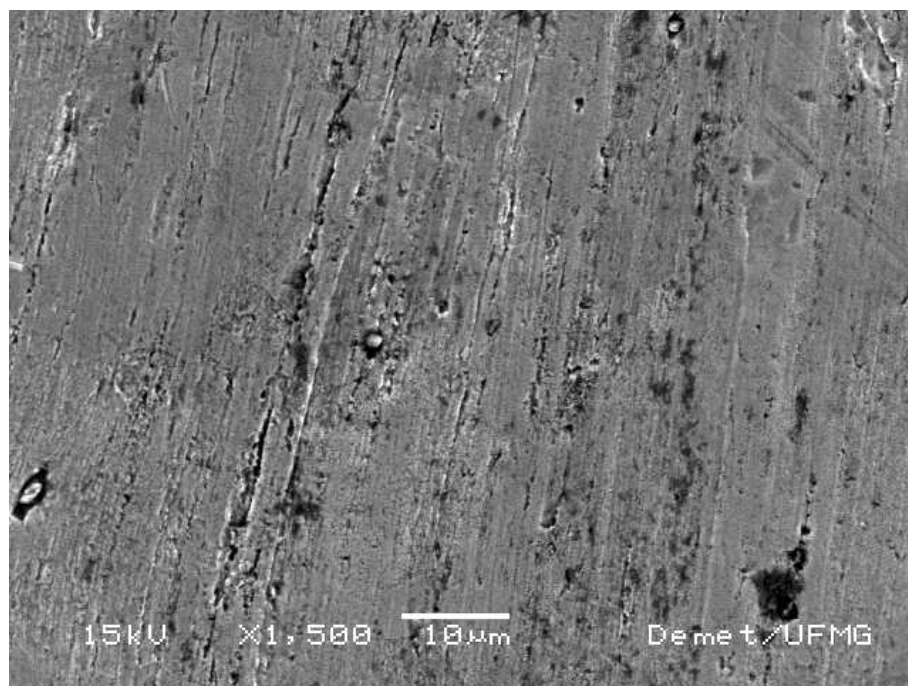
Micrografia 1
AISI 304 – 500 X
Ensaio de imersão em NaCl 3%- Temperatura: 60°C



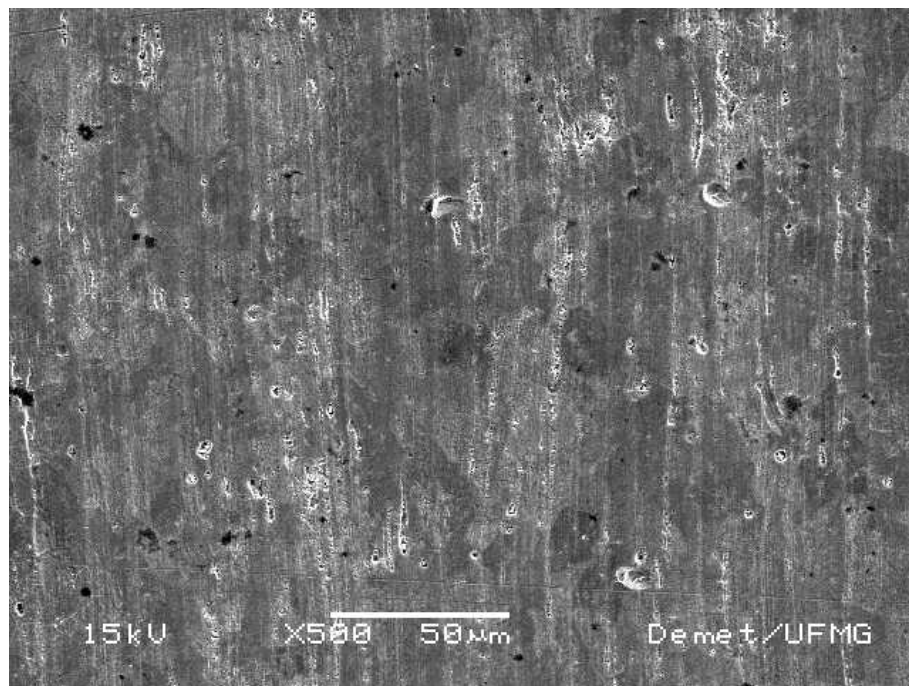
Micrografia 2
AISI 304 – 1500 X
Ensaio de imersão em NaCl 3%- Temperatura: 60°C



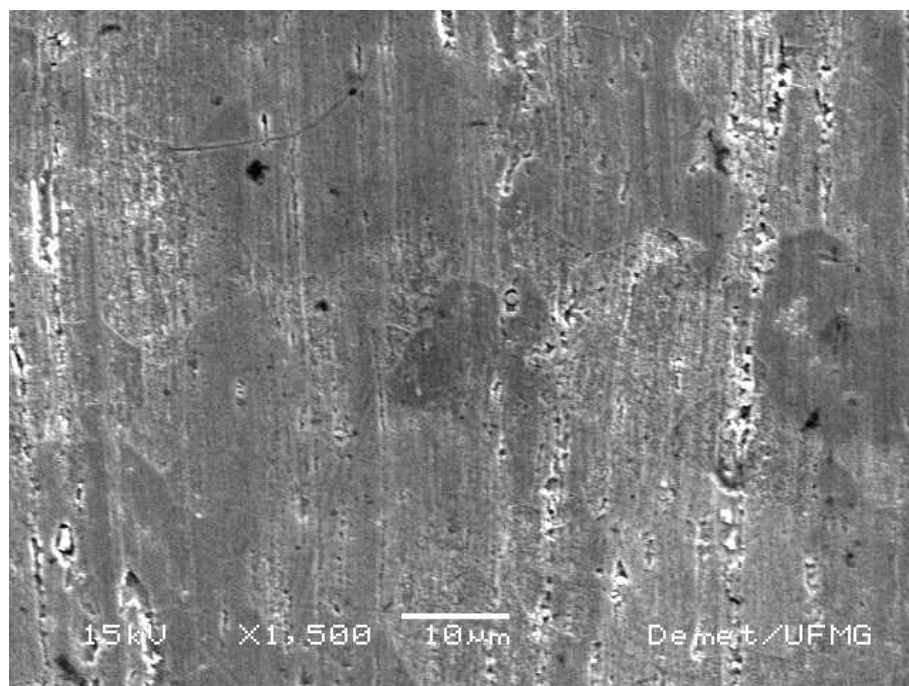
Micrografia 3
AISI 444 – 500 X
Ensaio de imersão em água de torneira - Temperatura: ambiente



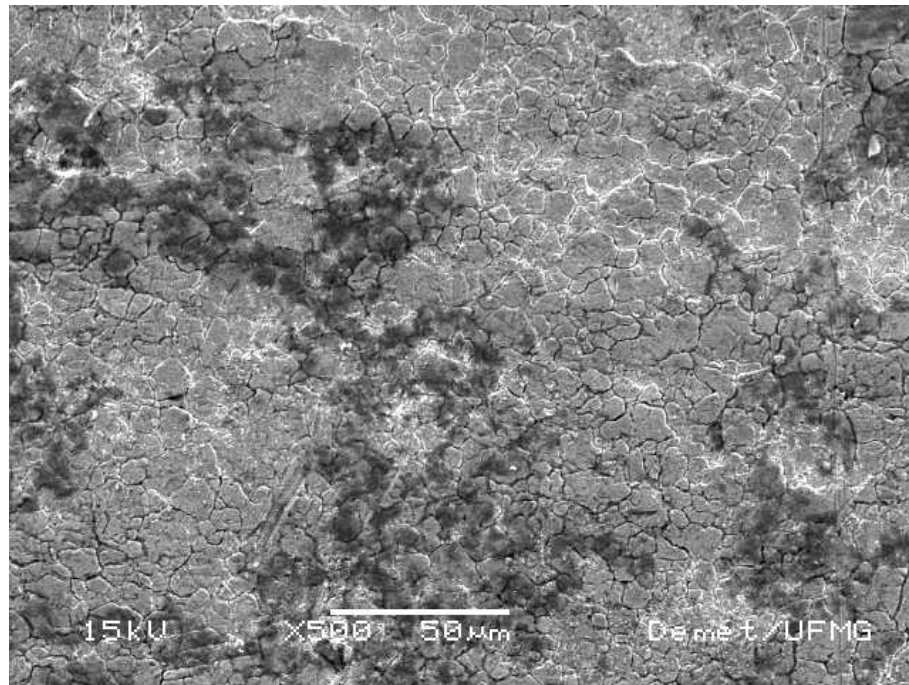
Micrografia 4
AISI 444 – 1500 X
Ensaio de imersão em água de torneira - Temperatura: ambiente



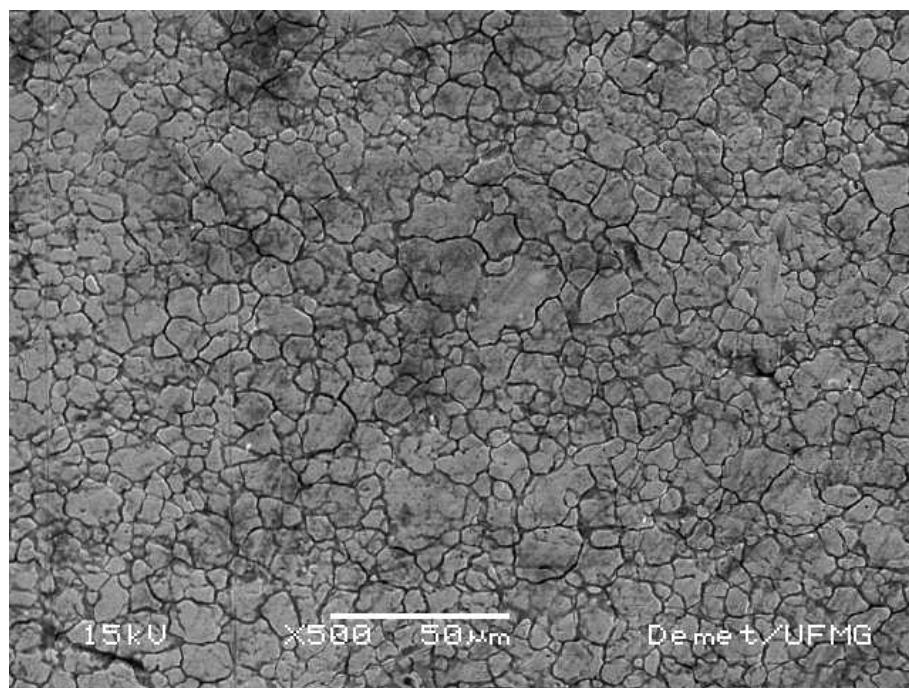
Micrografia 5
AISI 444 – 500 X
Ensaio de imersão em NaCl 3% - Temperatura: 60°C



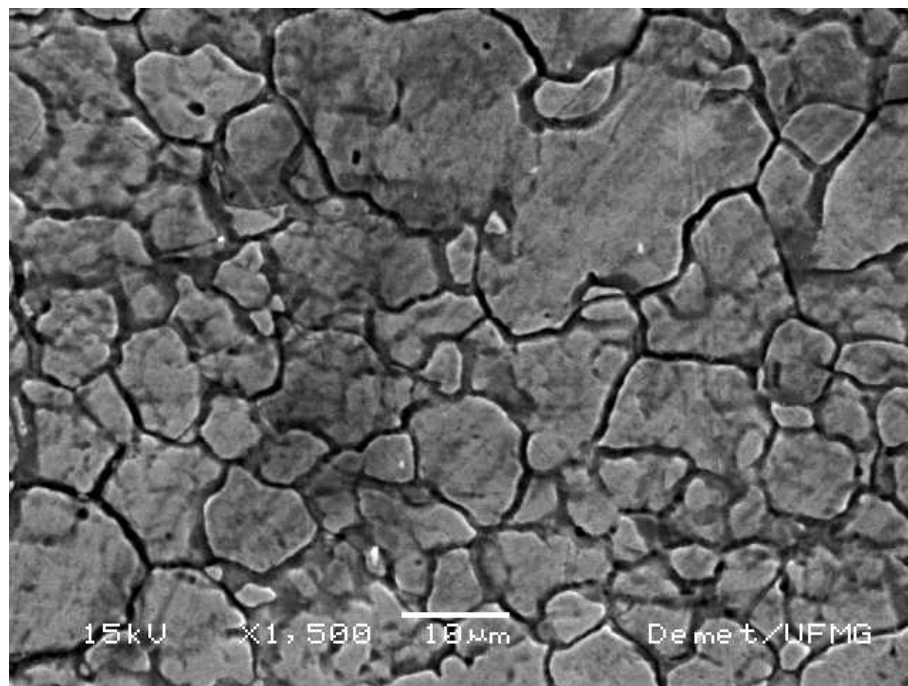
Micrografia 6
AISI 444 – 1500 X
Ensaio de imersão em NaCl 3% - Temperatura: 60°C



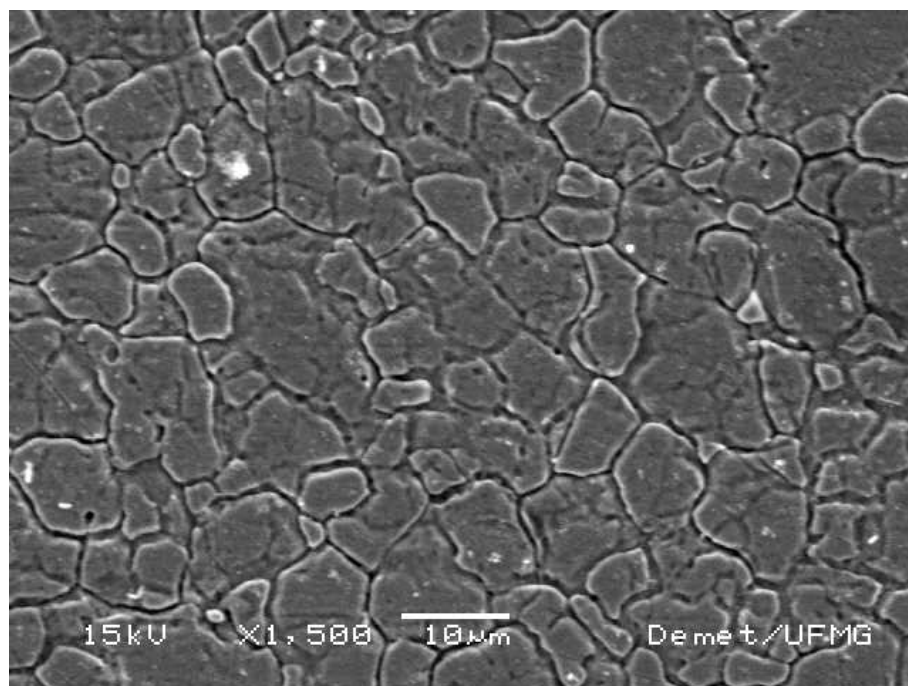
Micrografia 7
Par 444/304 1:1 – Solda – 500 X
Ensaio de imersão em água de torneira - Temperatura: ambiente



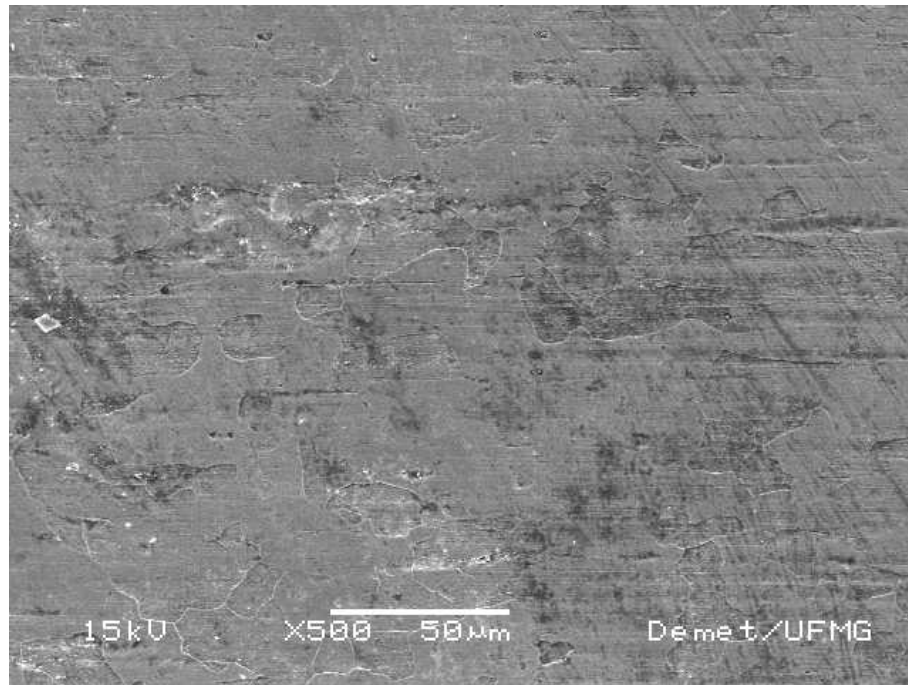
Micrografia 8
Par 444/304 1:1 – Próximo à solda – Face AISI 304 – 1500 X
Ensaio de imersão em água de torneira - Temperatura: ambiente



Micrografia 9
Par 444/304 1:1 – Próximo à solda – Face AISI 304 - 1500 X
Ensaio de imersão em água de torneira - Temperatura: ambiente

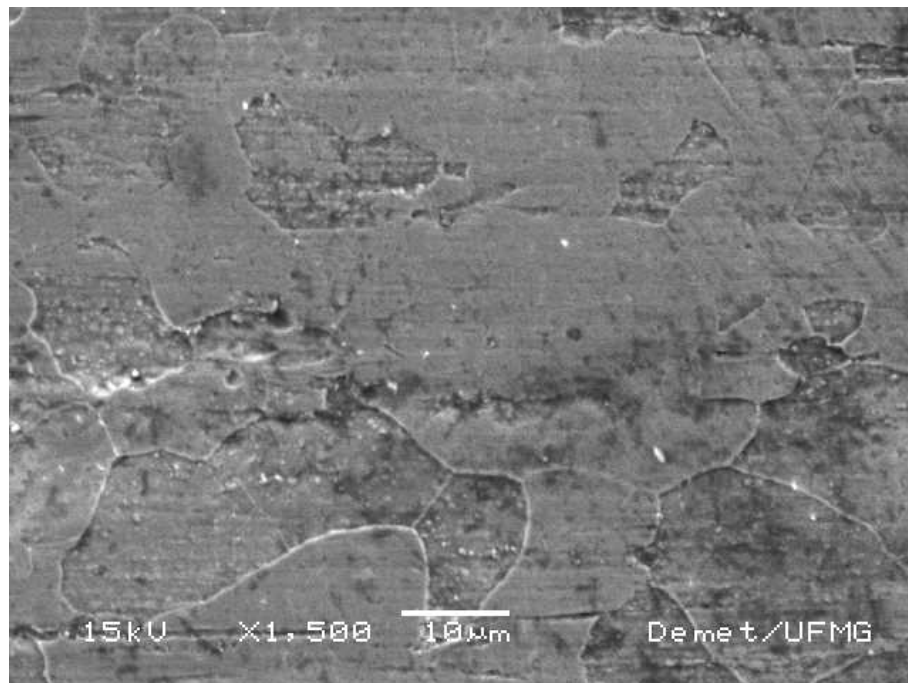


Micrografia 10
Par 444/304 1:1 – Face AISI 304 - 1500 X
Ensaio de imersão em NaCl 3% - Temperatura: ambiente



Micrografia 11

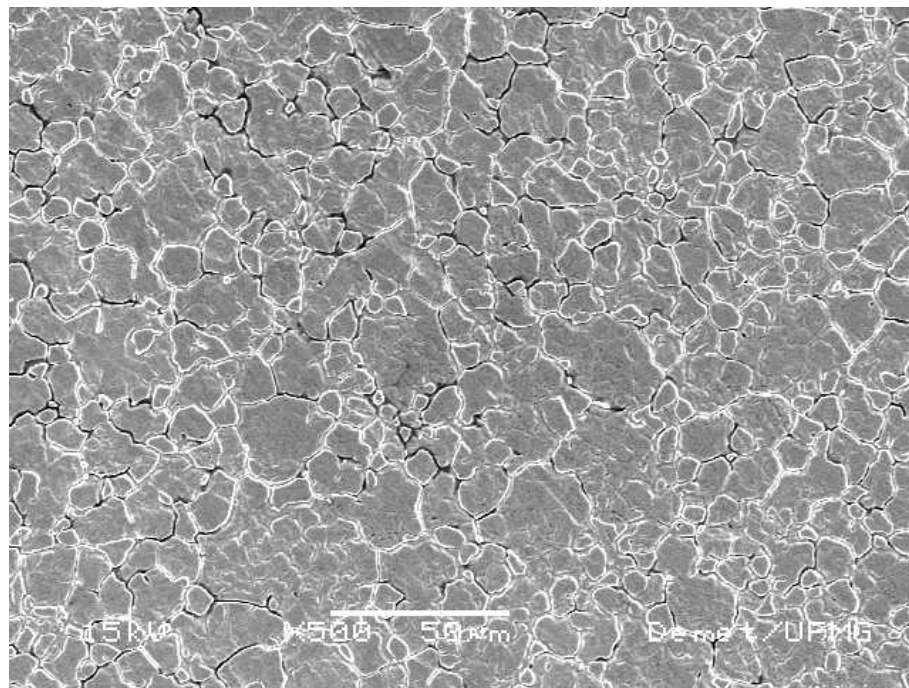
Par 444/304 1:1 – Próximo à solda – Face AISI 444 - 500 X
Ensaio de imersão em água de torneira - Temperatura: ambiente



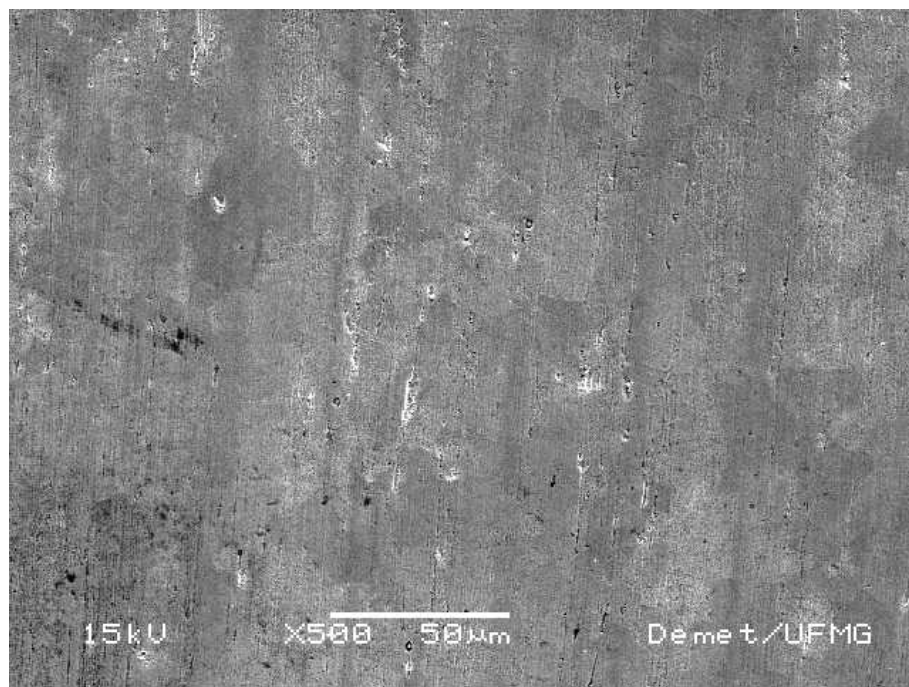
Micrografia 12

Par 444/304 1:1 – Próximo à solda – Face AISI 444 - 1500 X
Ensaio de imersão em água de torneira - Temperatura: ambiente

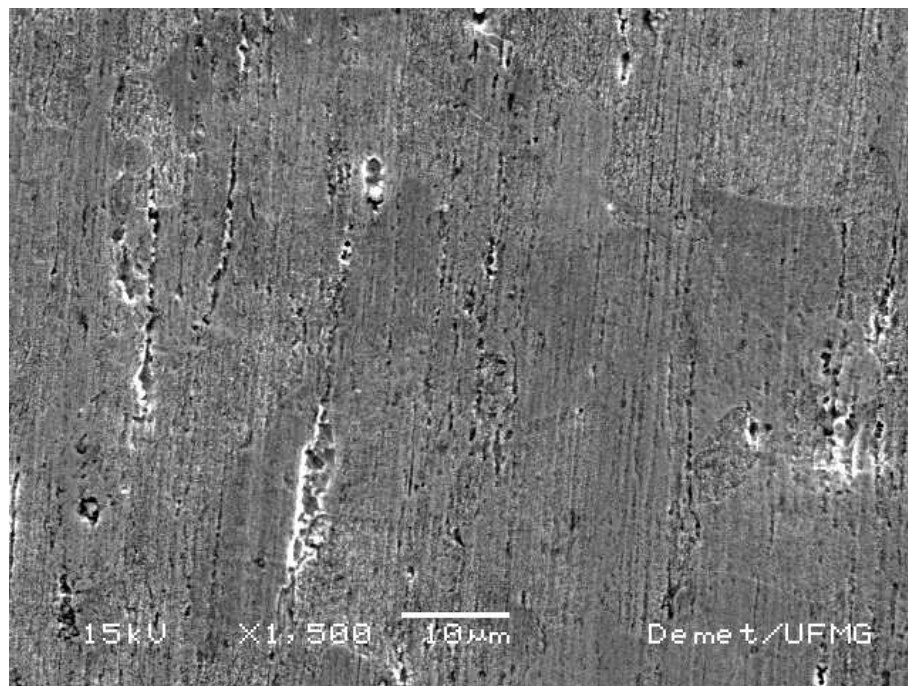
I.2 – Ensaio Potenciodinâmicos



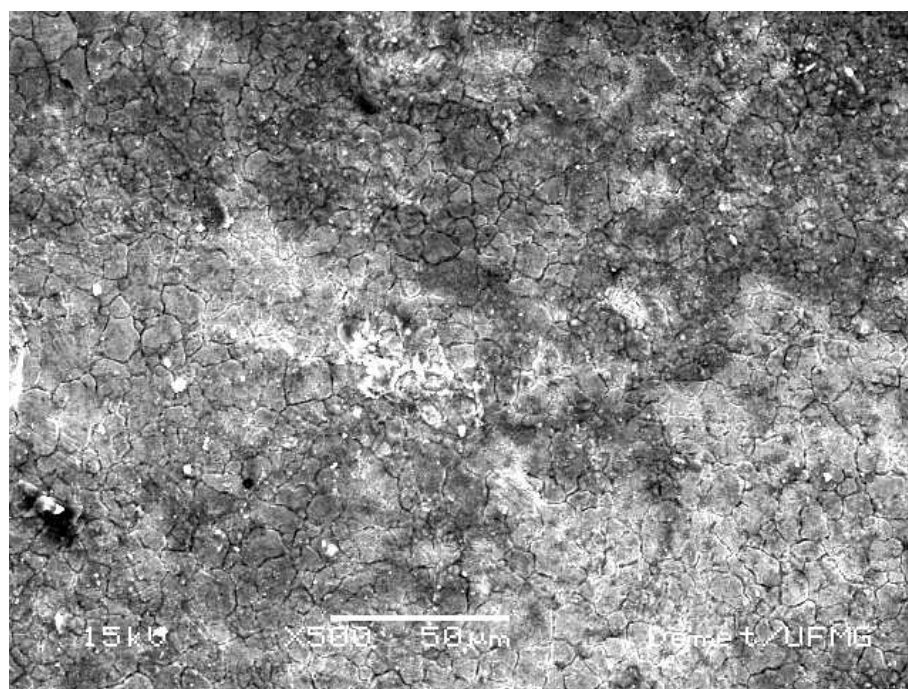
Micrografia 13
AISI 304 Não lixado - 500 X - Ensaio potenciodinâmico



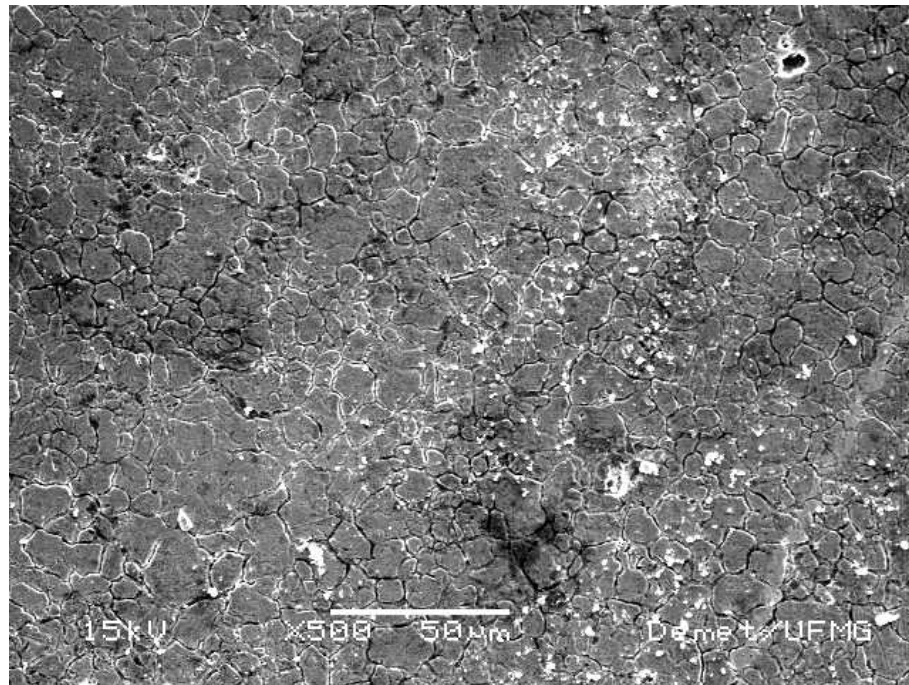
Micrografia 14
AISI 444 Não lixado - 500 X - Ensaio potenciodinâmico



Micrografia 15
AISI 444 Não lixado - 1500 X - Ensaio potenciodinâmico

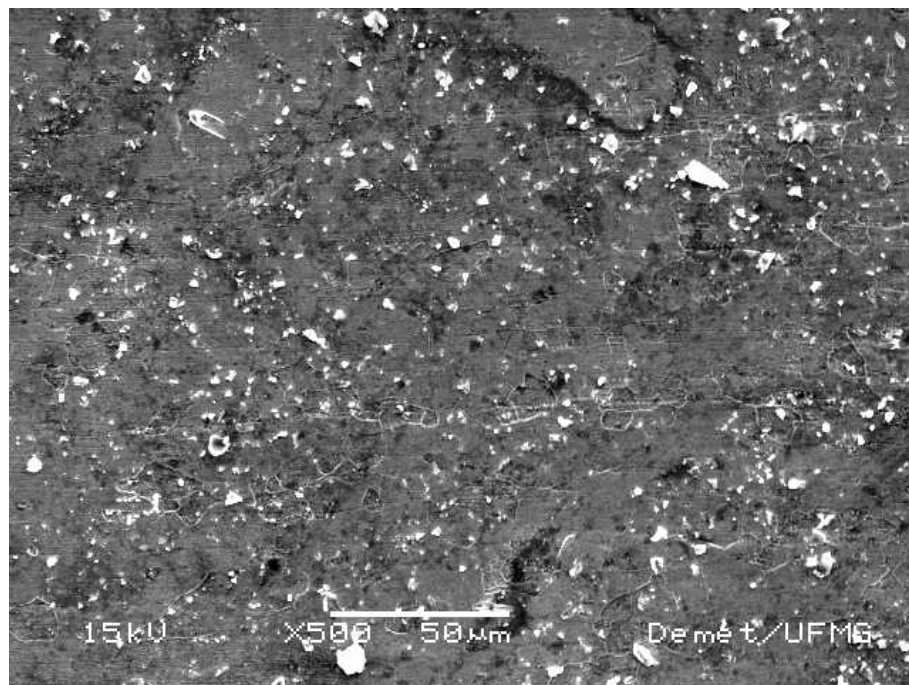


Micrografia 16
Par 444/304 1:1 – Face AISI 304 – Solda - 500 X - Ensaio potenciodinâmico



Micrografia 17

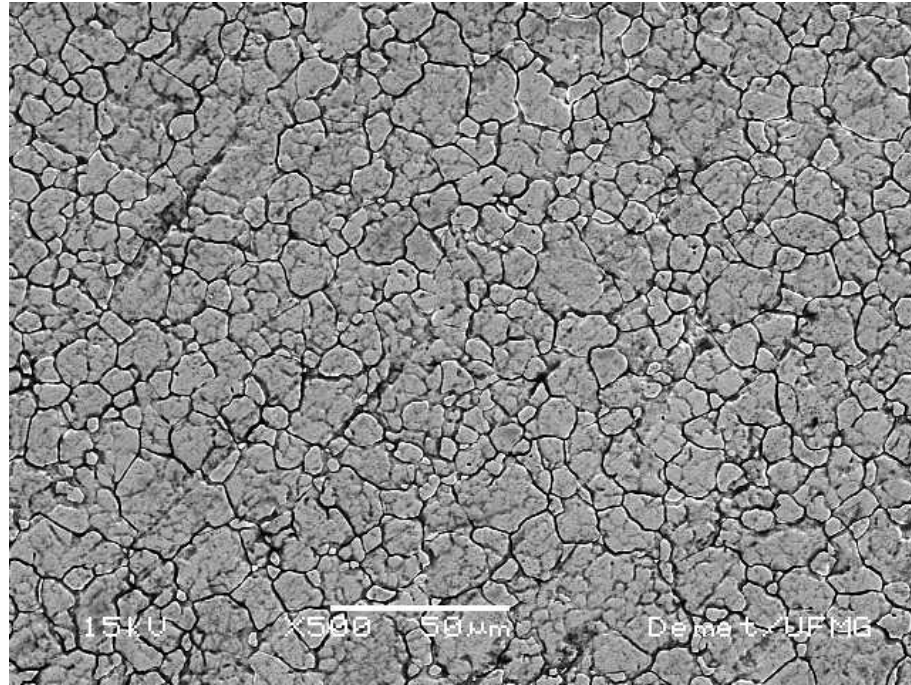
Par 444/304 1:1 – Face AISI 304 – Próximo à solda - 500 X - Ensaio potenciodinâmico



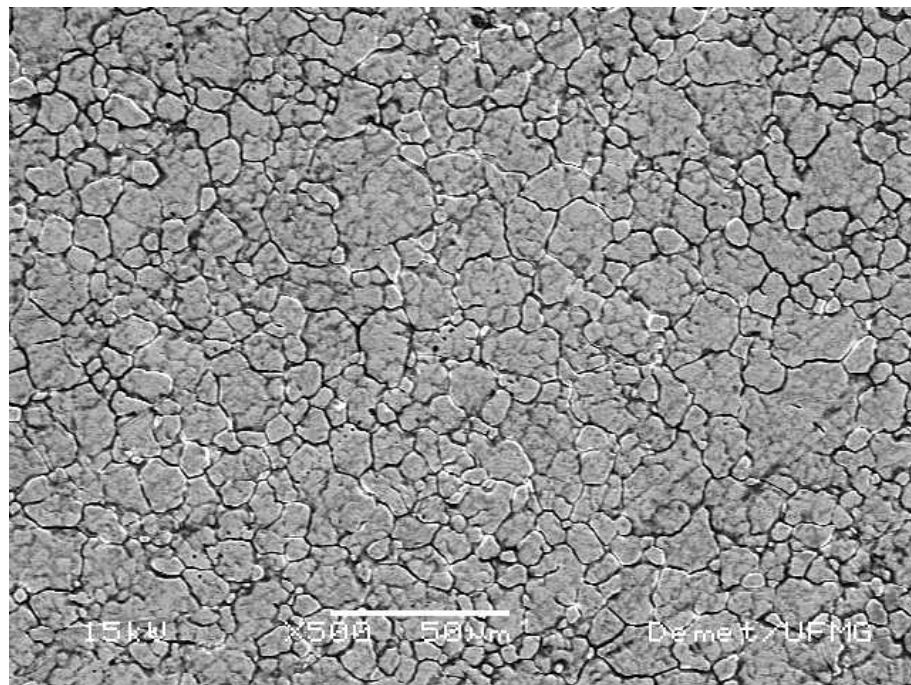
Micrografia 18

Par 444/304 1:1 – Face AISI 444 – Próximo à solda - 500 X - Ensaio potenciodinâmico

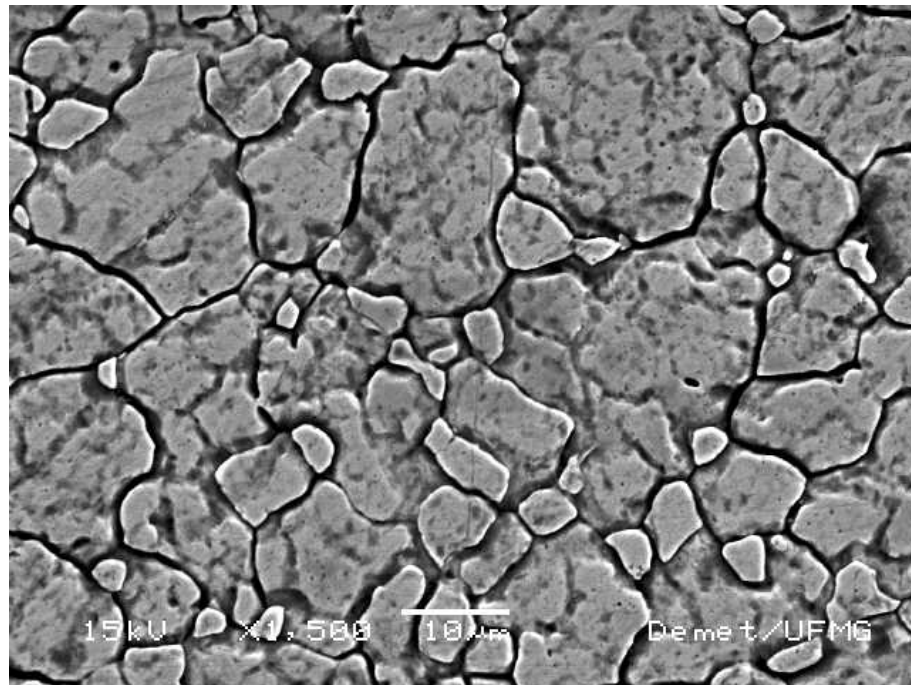
I.3 – Amostras não ensaiadas



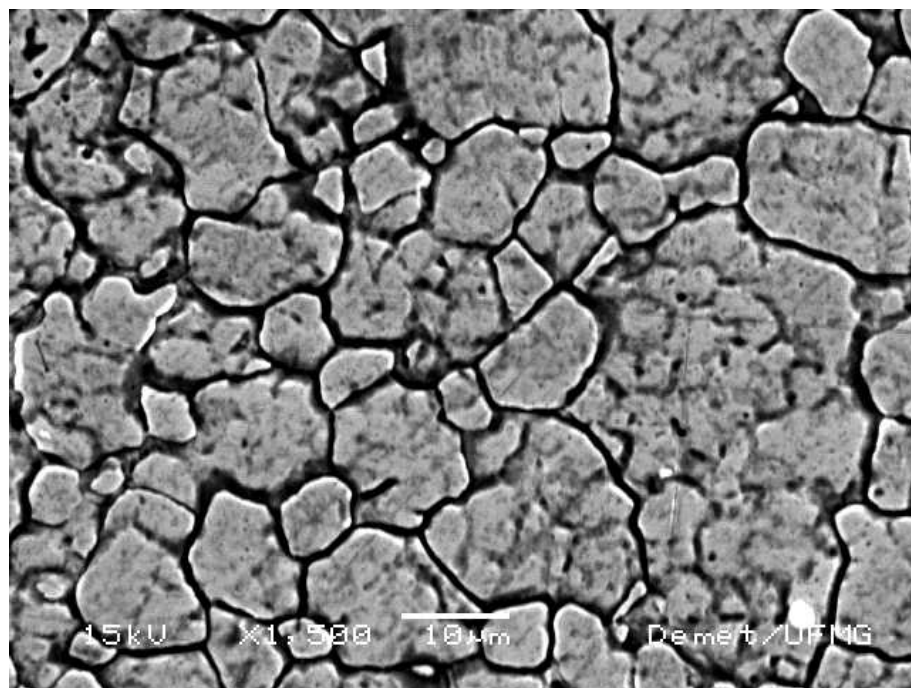
Micrografia 19
AISI 304 - 500 X - Amostra A



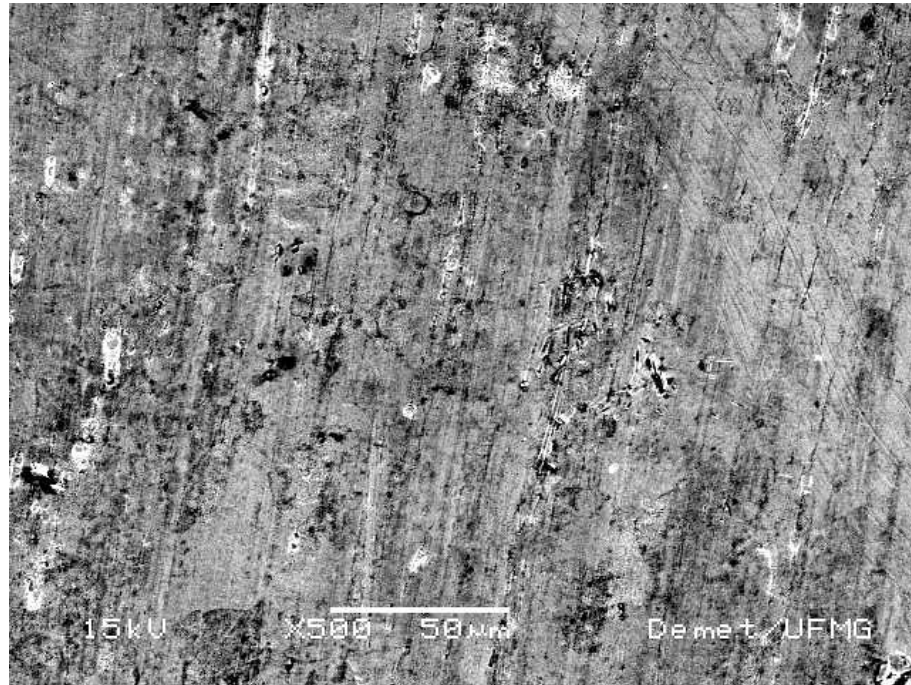
Micrografia 20
AISI 304 - 500 X - Amostra B



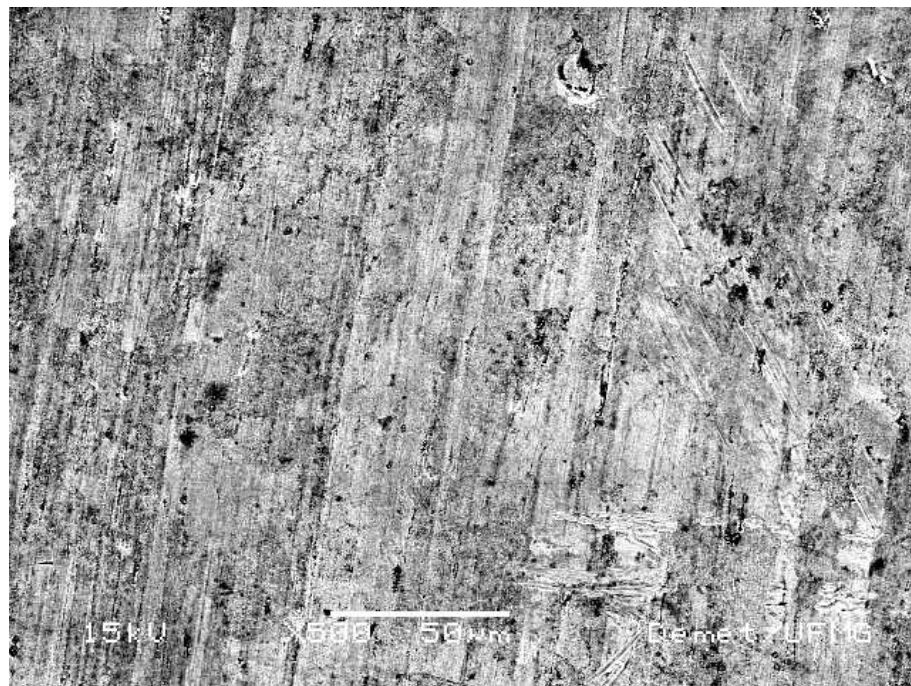
Micrografia 21
AISI 304 - 1500 X - Amostra A



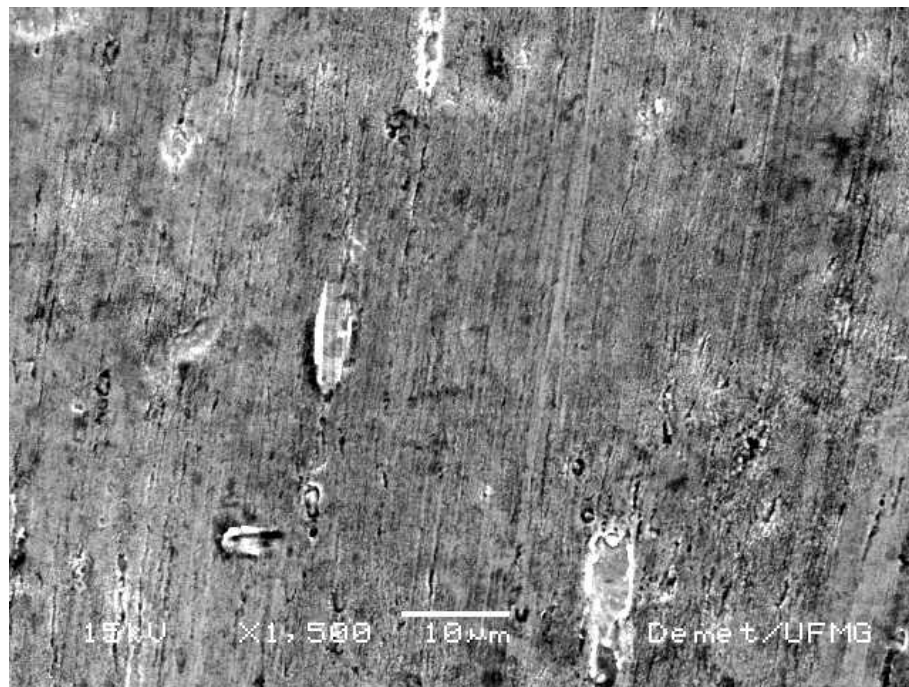
Micrografia 22
AISI 304 - 1500 X - Amostra B



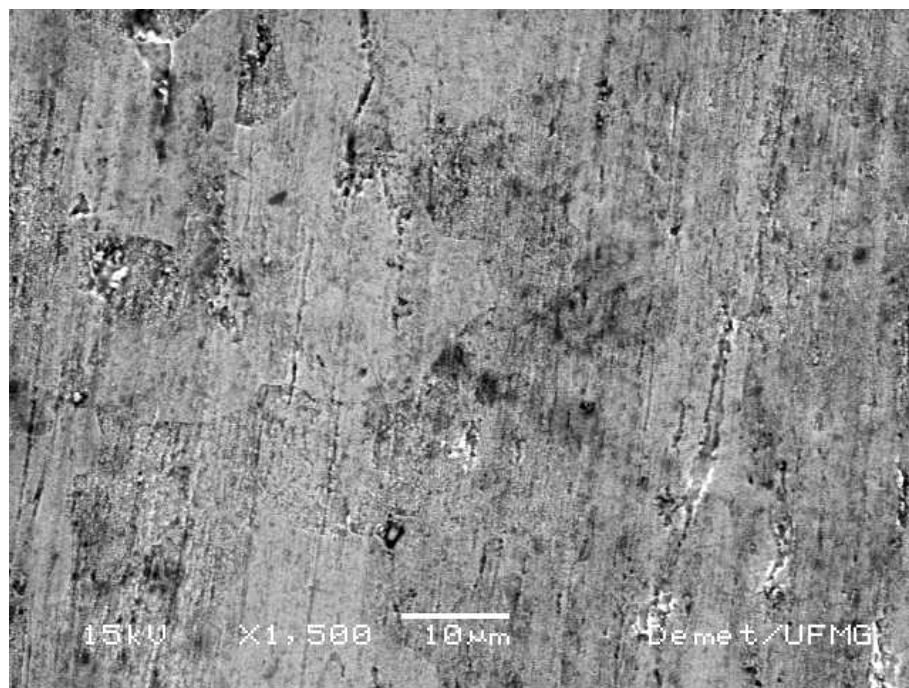
Micrografia 23
AISI 444 - 500 X - Amostra A



Micrografia 24
AISI 444 - 500 X - Amostra B



Micrografia 25
AISI 444 - 1500 X - Amostra A



Micrografia 26
AISI 444 - 1500 X - Amostra B

ANEXO II
FOTOGRAFIAS

II.1 – Amostras nos Ensaio de Imersão

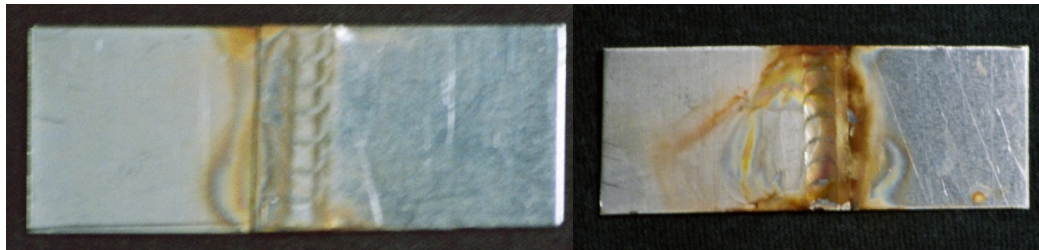


Foto 1
Amostra 1 – Par 444/304 1:1
Ensaio de imersão em NaCl 3% - Temperatura: 60°C

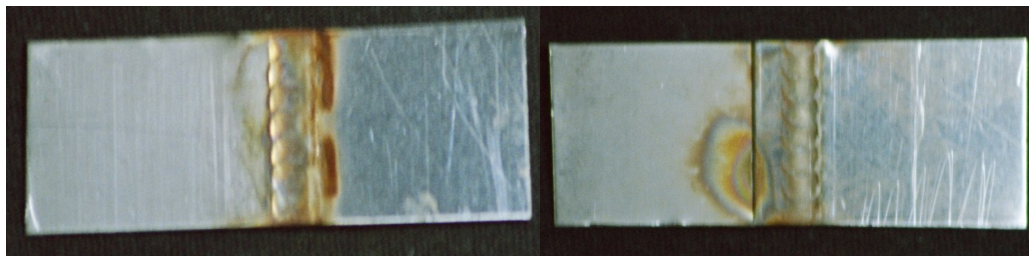


Foto 2
Amostra 2 – Par 444/304 1:1
Ensaio de imersão em NaCl 3% - Temperatura: 60°C



Foto 3
Amostra 1 – Par 444/304 1:2
Ensaio de imersão em NaCl 3% - Temperatura: 60°C

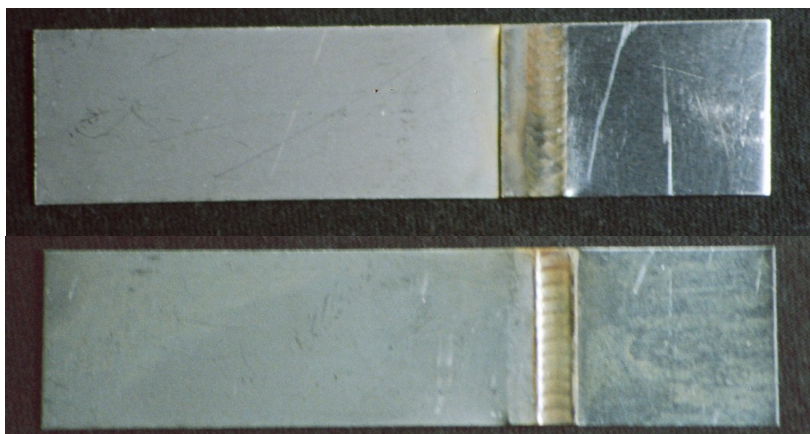


Foto 4
Amostra 2 – Par 444/304 1:2
Ensaio de imersão em NaCl 3% - Temperatura: 60°C

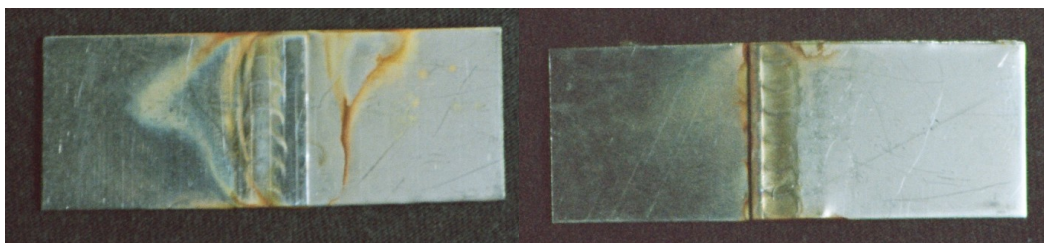


Foto 5
Amostra 1 – Par 444/304 1:1
Ensaio de imersão em NaCl 3% - Temperatura: ambiente

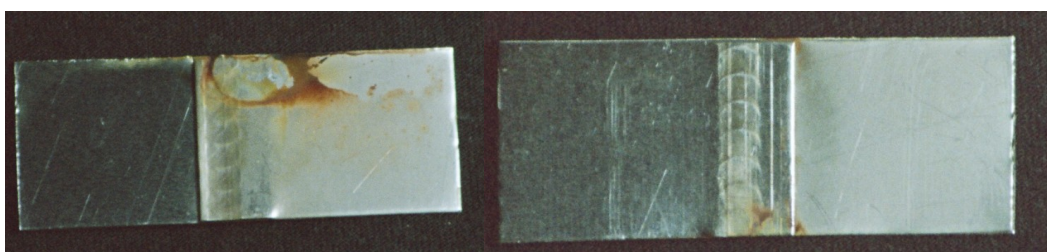


Foto 6
Amostra 2 – Par 444/304 1:1
Ensaio de imersão em NaCl 3% - Temperatura: ambiente

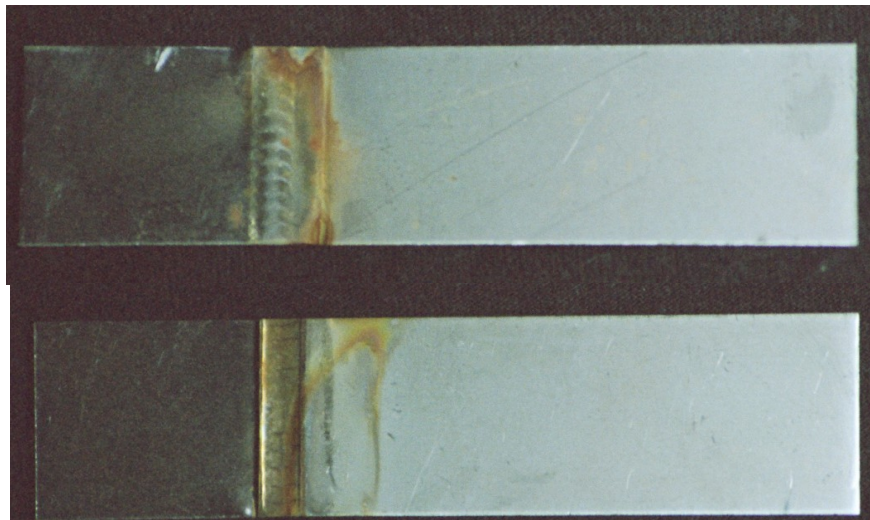


Foto 7
Amostra 1 – Par 444/304 1:2
Ensaio de imersão em NaCl 3% - Temperatura: ambiente

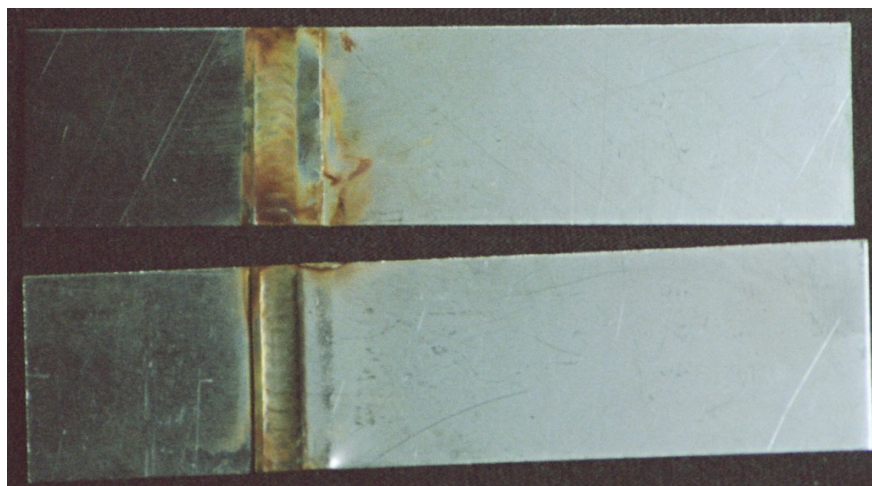


Foto 8
Amostra 2 – Par 444/304 1:2
Ensaio de imersão em NaCl 3% - Temperatura: ambiente

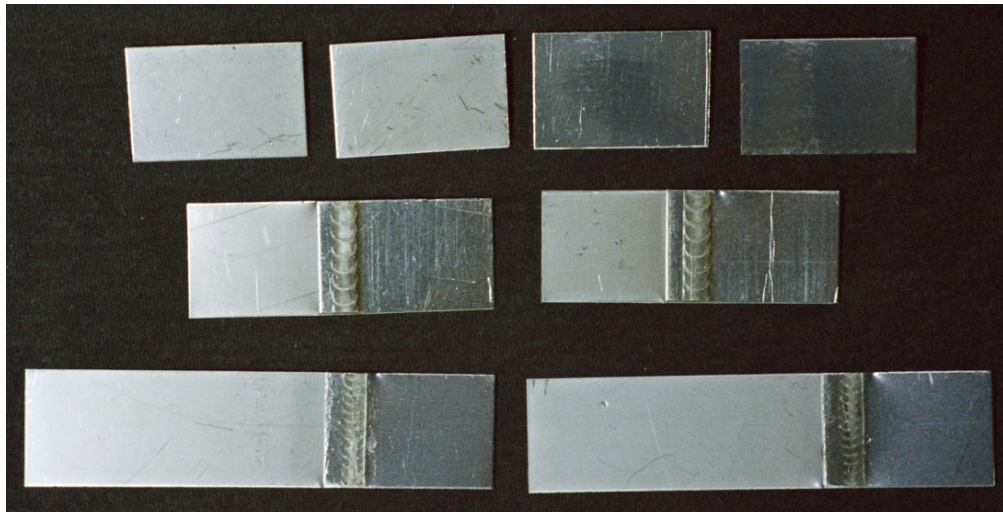


Foto 9
Amostras 1 e 2 – Simples e pares
Ensaio de imersão em água de torneira - Temperatura: ambiente

II.2 – Amostras nos Ensaios de Polarização Potenciodinâmica

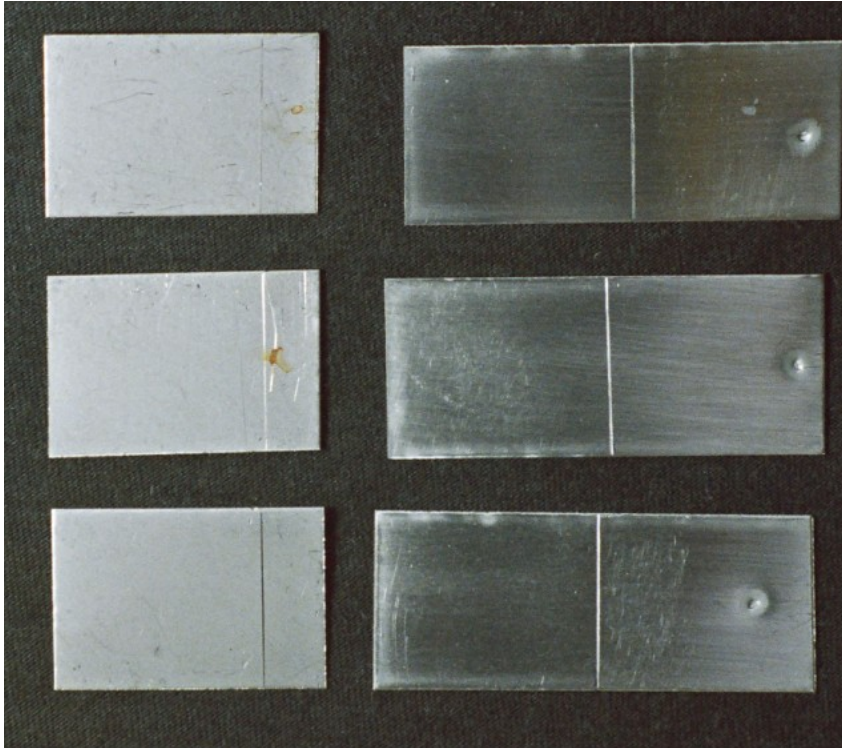


Foto 10
Amostras 1, 2 e 3 – AISI 304
Esquerda: não lixados – Direita: lixados
Ensaio potenciodinâmico

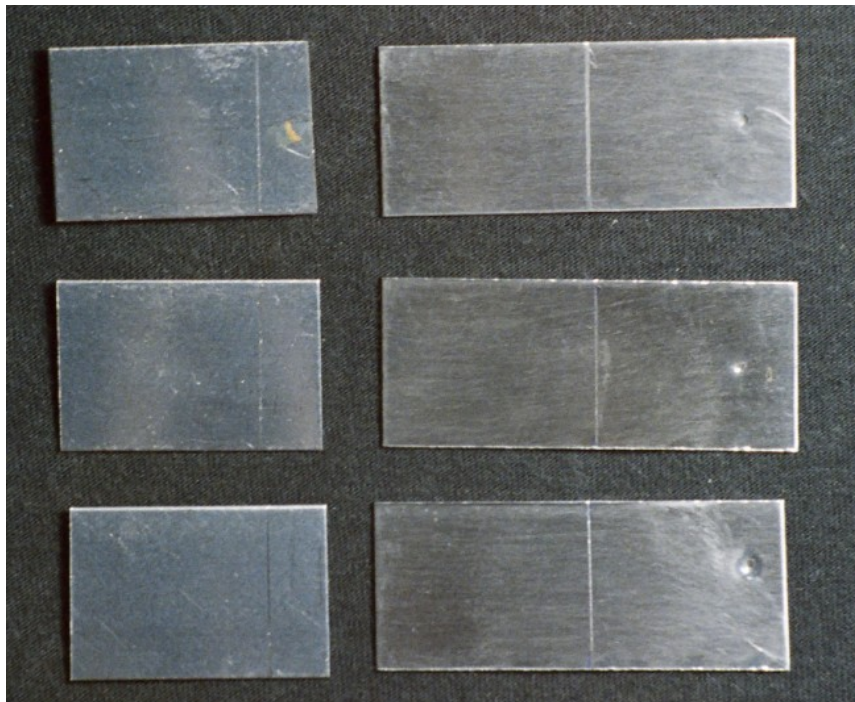


Foto 11
Amostras 1, 2 e 3 – AISI 444
Esquerda: não lixados – Direita: lixados
Ensaio potenciodinâmico

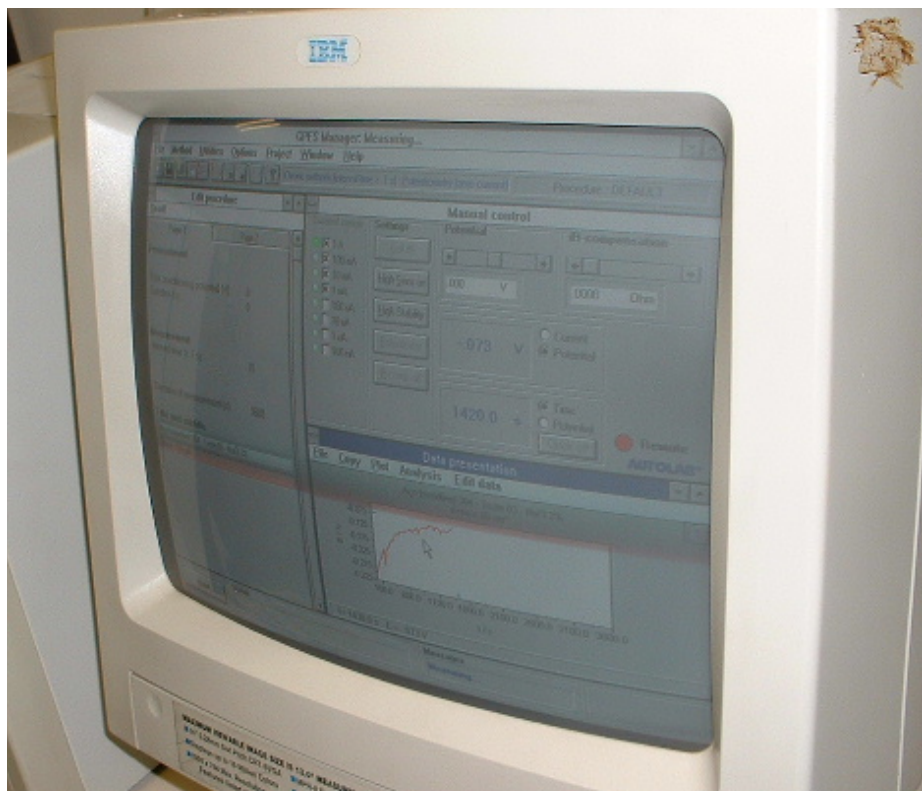


Foto 12

Tela do software GPES de aquisição de dados do potenciostato, durante ensaio.