

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANGÉLICA POLACCHINE LEITE

**ANÁLISE DA TAXA DE CORROSÃO DOS AÇOS HARDOX[®] 450 E
HARDOX[®] 500 EM DIFERENTES MEIOS COM TEMPERATURAS
VARIADAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2018

ANGÉLICA POLACCHINE LEITE

**ANÁLISE DA TAXA DE CORROSÃO DOS AÇOS HARDOX® 450 E
HARDOX® 500 EM DIFERENTES MEIOS COM TEMPERATURAS
VARIADAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Régis Júnior
Co-orientador: Prof. Dr. Alfredo José Zara

PONTA GROSSA

2018



TERMO DE APROVAÇÃO

ANÁLISE DA TAXA DE CORROSÃO DOS AÇOS HARDOX® 450 E HARDOX® 500 EM DIFERENTES MEIOS COM TEMPERATURAS VARIADAS

por

ANGÉLICA POLACCHINE LEITE

Monografia apresentada no dia 14 de junho de 2018 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. M.^a Heliety Rodrigues Borges Barreto
(UTFPR)

Prof. Dr. Marcos Eduardo Soares
(UTFPR)

Prof. Dr. Oscar Régis Júnior
(UTFPR)
Orientador

Prof. Dr. Alfredo José Zara
(UEPG)
Co-orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

-A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso-

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que, com sua infinita bondade, sempre esteve ao meu lado, me proporcionando saúde, força e coragem para enfrentar os desafios que surgiram ao longo dessa jornada.

Agradeço também aos meus amados pais por toda motivação, pelos ensinamentos, pelo apoio, por terem me ensinado a caminhar com meus próprios pés e, principalmente, por todo amor e carinho que sempre me deram.

Às minhas queridas irmãs pelas palavras de incentivo e consolo, sempre me apoiando direta ou indiretamente.

À minha querida avó, responsável por sempre me ensinar o valor das amizades e da bondade de coração.

Aos meus queridos orientadores Oscar Régis Júnior e Alfredo José Zara, pelas orientações, conselhos, atenção e pelos momentos de dedicação.

Aos meus queridos amigos, de infância, de faculdade e também os que fiz durante essa jornada, por todos os ensinamentos, pela paciência e por todo o carinho.

Ao meu companheiro Dannilo, por sempre me apoiar, me ajudar e por me ensinar tantas coisas.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná por todos esses anos de ensino, pela infraestrutura disponibilizada e por todo apoio dado à pesquisa.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa pelos equipamentos e infraestrutura que possibilitaram a realização deste trabalho.

E por último, mas não menos importante, a todos aqueles que de alguma forma fizeram parte dessa caminhada. A vocês, o meu muito obrigada.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar as taxas de corrosão dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 em soluções aeradas de 0,1 mol/L de HNO₃, NaOH, Na₂SO₄, e em NaCl 3,5% (em peso) nas temperaturas de 16,24,35 e 45°C. Foram determinados os parâmetros de corrosão através de método eletroquímico segundo a norma ASTM G 59-97. Para as determinações foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT30. Observou-se que os aços Hardox[®] 450 e 500 encontram-se ativos nas soluções de sulfato de sódio, ácido nítrico e cloreto de sódio. Em solução de NaOH esses aços encontram-se passivados em todas as temperaturas ensaiadas. O filme de passivação sobre os aços em hidróxido de sódio é responsável pelas baixas taxas de corrosão, em torno de 0,023 mm/ano, para o Hardox[®] 450 e 0,032 mm/ano para o Hardox[®] 500, a 24°C. As taxas de corrosão dos aços em sulfato de sódio foram consideradas severas com valores de 0,706 mm/ano e 0,590 mm/ano para os aços Hardox[®] 450 e 500, respectivamente. O comportamento corrosivo dos aços Hardox[®] 450 e 500 em 0,1 mol/L de ácido nítrico, a 24°C, faz com que esses materiais não sejam recomendáveis neste meio sem um tratamento de proteção superficial, pois apresentaram taxas de corrosão de 41,30 mm/ano para o Hardox[®] 450 e uma taxa de corrosão mais baixa, de 28,00 mm/ano, para o Hardox[®] 500. Em meio de cloreto de sódio 3,5% os aços Hardox[®] 450 e 500 apresentaram taxas de corrosão de 0,46 mm/ano e 0,52 mm/ano, a 24°C, respectivamente. Para uma melhor análise das taxas de corrosão dos aços Hardox[®] estudados, foram realizados os mesmos ensaios eletroquímicos com amostras de aço SAE 1020 e aço AISI 316L. O aço SAE 1020 apresentou as maiores taxas de corrosão, enquanto que o aço inoxidável AISI 316L foi o que exibiu o melhor comportamento frente aos processos corrosivos nos meios e nas condições estudados.

Palavras-chave: corrosão, taxa de corrosão, corrosão eletroquímica, aços Hardox[®].

ABSTRACT

The objective of this work was to determine the corrosion rates of Hardox[®] 450 and Hardox[®] 500 steels in 0.1 mol/L HNO₃, NaOH, Na₂SO₄, and 3.5% NaCl (by weight) aerated solutions at temperatures of 16, 24, 35 and 45°C. Corrosion parameters were determined by electrochemical method according to ASTM G 59-97. For the determinations, a potentiostat / galvanostat AUTOLAB, model PGSTAT30 was used. It was observed that the Hardox[®] 450 and 500 steels are active in the solutions of sodium sulfate, nitric acid and sodium chloride. In NaOH solution, these steels are passivated at all temperatures tested. The passivation film on steels in the sodium hydroxide is responsible for the low corrosion rates, around 0.023 mm/year for Hardox[®] 450 and 0.032 mm/year for Hardox[®] 500 at 24°C. The corrosion rates of the steels in the sodium sulphate were considered severe with values of 0.706 mm/year and 0.590 mm/year for Hardox[®] 450 and 500 steels, respectively. The corrosive behavior of Hardox[®] 450 and 500 steels in 0.1 mol/L nitric acid at 24°C means that these materials are not recommended in this medium without a surface protection treatment, since they presented rates of corrosion of 41.30 mm/year for Hardox[®] 450 and a lower corrosion rate of 28.00 mm/year for Hardox[®] 500. In 3.5% sodium chloride medium Hardox[®] 450 and 500 steels presented corrosion rates of 0.46 mm/year and 0.52 mm/year, at 24°C, respectively. For a better analysis of the corrosion rates of the Hardox[®] steels studied, the same electrochemical tests were carried out with SAE 1020 and AISI 316L steel samples. SAE 1020 steel presented the highest corrosion rates, while AISI 316L stainless steel exhibited the best performance against corrosive processes in the media and conditions studied.

Keywords: corrosion, corrosion rate, electrochemical corrosion, Hardox[®] steels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Exemplos de aplicações dos aços Hardox®: (a) carroceria de caminhões de lixo e (b) peça para máquinas de mineração e pedreira	28
Figura 2- Comparação entre a vida útil dos aços Hardox® em relação aos aços comuns	28
Figura 3 - Microestruturas dos aços (a) Hardox® 400 e (b) Hardox® 450	32
Figura 4 - Microestutura do aço Hardox® 500.....	33
Figura 5 - Microestrutura do aço Hardox® 500.....	33
Figura 6- Corrosão atmosférica uniforme em componentes de uma torre de destilação de uma refinaria de petróleo.....	36
Figura 7 - Ilustração esquemática de partículas de carbeto de cromo precipitadas ao longo dos contornos de grãos no aço inoxidável e as respectivas zonas exauridas de cromo.	37
Figura 8 - Exemplos de corrosão localizada. a) corrosão localizada alveolar em espelho de trocador de calor após falha no revestimento epóxi; b) corrosão localizada puntiforme em bandeja de torre de destilação	38
Figura 9 - Corrosão puntiforme em uma superfície metálica	39
Figura 10 - Representação ilustrativa de alguns tipos de corrosão em metais	40
Figura 11 - Esquema de pilha eletroquímica	41
Figura 12 - Curvas de polarização anódica e catódica	50
Figura 13 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico E_e = potencial de equilíbrio, i_0 = densidade de corrente de troca.	51
Figura 14 - Representação esquemática de um diagrama Evans	52
Figura 15 - Esquema de um potenciostato ligado à uma célula eletroquímica de três eletrodos.....	56
Figura 16- Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro.....	57
Figura 17 - Representação do Diagrama de Pourbaix	58
Figura 18 - Eletrodos de trabalho das amostras de Hardox® 450 e Hardox® 500.....	64
Figura 19 - Célula eletroquímica conectada ao potenciostato/galvanostato utilizados nos estudos de corrosão	65
Figura 20 – Microestrutura martensítica: (a) martensita temperada; (b) martensita revenida.....	67
Figura 21 - Microestrutura dos aços: (a) Hardox® 450 e (b) Hardox® 500 (Aumento de 1000x)	68

Figura 22 - Micrografia do aço AISI 1020 após ataque com solução ácida de $K_2S_2O_5$ e $(NH_4)HF_2$.	69
Figura 23 - Micrografia do aço AISI 316L após ataque com solução ácida de $K_2S_2O_5$ e $(NH_4)HF_2$.	69
Figura 24 - Microestrutura dos aços (a) Hardox [®] 450 e (b) Hardox [®] 500 obtidas a partir da microscopia de varredura de efeito de campo (MEV-FEG) utilizando 5kV.	70
Figura 25 - Análise qualitativa dos elementos presentes no aço Hardox [®] 450 (MEV-FEG-EDS).	71
Figura 26 - Análise qualitativa dos elementos presentes no aço Hardox [®] 500 (MEV-FEG-EDS).	72
Figura 27 - Comportamento do potencial (E_{corr}) em função do tempo das amostras de Hardox [®] 450 e 500, aço AISI 316L e aço SAE 1020 em solução de 0,1 mol/L de HNO_3 , aerada a 24°C.	74
Figura 28 - Resultados das polarizações lineares de +/- 20 mV para os aços (a) Hardox [®] 450 e Hardox [®] 500, SAE 1020 e (b) AISI 316L, em HNO_3 , 0,1 mol/L, aerada, a 24°C.	76
Figura 29 - Curvas de polarização para os aços Hardox [®] 450 e Hardox [®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em 0,1 mol/L de HNO_3 , aerada, a 24°C.	77
Figura 30 - Comportamento do potencial (E_{corr}) em função do tempo das amostras de Hardox [®] 450 e 500, aço AISI 316L e aço SAE 1020 em solução de 0,1 mol/L de NaOH, aerada a 24°C.	82
Figura 31 - Resultados das polarizações lineares de +/- 20 mV para os aços (a) Hardox [®] 450 e Hardox [®] 500, SAE 1020 e (b) AISI 316L, em NaOH, 0,1 mol/L, aerada, a 24°C.	83
Figura 32 - Curvas de polarização para os aços Hardox [®] 450 e Hardox [®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em 0,1 mol/L de NaOH, aerada, a 24°C.	84
Figura 33 - Comportamento do potencial (E_{corr}) em função do tempo das amostras de Hardox [®] 450 e 500, aço AISI 316L e aço SAE 1020 em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 , aerada, a 24°C.	90
Figura 34 - Resultados das polarizações lineares de +/- 20 mV para os aços (a) Hardox [®] 450 e Hardox [®] 500, SAE 1020 e (b) AISI 316L, em Na_2SO_4 , 0,1 mol/L, aerada, a 24°C.	91
Figura 35 - Curvas de polarização para os aços Hardox [®] 450 e Hardox [®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em 0,1 mol/L de Na_2SO_4 , aerada, a 24°C.	92

Figura 36 - Comportamento do potencial (E_{corr}) em função do tempo das amostras de Hardox [®] 450 e 500, aço AISI 316L e aço SAE 1020 em solução de NaCl, 3,5%, aerada a 24°C	96
Figura 37 - Resultados das polarizações lineares de +/- 20 mV para os aços (a) Hardox [®] 450 e Hardox [®] 500, SAE 1020 e (b) AISI 316L, em NaCl, 3,5%, aerado, a 24°C	97
Figura 38 - Curvas de polarização para os aços Hardox [®] 450 e Hardox [®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em NaCl, 3,5%, aerado, a 24°C.....	98
Figura 39 - Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro – água mostrando as regiões de corrosão, imunidade e possível passivação	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cronologia das tendências e desenvolvimentos na tecnologia ARBL	25
Tabela 2 - Propriedades mecânicas e classificação dos aços Hardox®	29
Tabela 3 - Composição química, em porcentagem de massa, das diversas classificações dos aços Hardox®	29
Tabela 4 - Quantificação dos elementos químicos presentes na amostra de Hardox® 450 e Hardox® 500 por EDS.....	72
Tabela 5 - Composição química, em porcentagem de massa, das diversas classificações dos aços Hardox®	73
Tabela 6 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de HNO ₃ , 0,1 mol/L, aerado, a 16°C.....	78
Tabela 7 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de HNO ₃ , 0,1 mol/L, aerado, a 24°C.....	79
Tabela 8 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de HNO ₃ , 0,1 mol/L, aerado, a 35°C.....	79
Tabela 9 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de HNO ₃ , 0,1 mol/L, aerado, a 45°C.....	79
Tabela 10 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaOH, 0,1 mol/L, aerado, a 16°C.....	85
Tabela 11 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaOH, 0,1 mol/L, aerado, a 24°C.....	86
Tabela 12 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaOH, 0,1 mol/L, aerado, a 35°C.....	86
Tabela 13 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaOH, 0,1 mol/L, aerado, a 45°C.....	86
Tabela 14 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de Na ₂ SO ₄ , 0,1 mol/L, aerado, a 16°C.....	93
Tabela 15 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de Na ₂ SO ₄ , 0,1 mol/L, aerado, a 24°C.....	93
Tabela 16 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de Na ₂ SO ₄ , 0,1 mol/L, aerado, a 35°C.....	93
Tabela 17 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de Na ₂ SO ₄ , 0,1 mol/L, aerado, a 45°C.....	94

Tabela 18 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaCl, 3,5%, aerado, a 16°C	99
Tabela 19 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaCl, 3,5%, aerado, a 24°C	100
Tabela 20 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaCl, 3,5%, aerado, a 35°C	100
Tabela 21 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaCl, 3,5%, aerado, a 45°C	100
Tabela 22 - Potenciais de corrosão dos aços Hardox® 450 e 500 versus ECS e E_{2H^+/H_2} ou V_H , a diferentes soluções e pH a 24°C	103

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Comparativo entre as taxas de corrosão para: (a) os aços Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e AISI 316L em 0,1 mol/L de HNO ₃ , aerada, nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C; (b) ampliação do gráfico das taxas de corrosão do aço AISI 316L.	80
Gráfico 2 - Comparativo entre as taxas de corrosão para: (a) os aços Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e AISI 316L em 0,1 mol/L de NaOH, aerada, nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C; (b) ampliação do gráfico das taxas de corrosão do aço AISI 316L	88
Gráfico 3 - Comparativo entre as taxas de corrosão para: (a) os aços Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e AISI 316L em Na ₂ SO ₄ , 0,1 mol/L, aerada, nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C; (b) ampliação do gráfico das taxas de corrosão do aço AISI 316L	94
Gráfico 4 - Comparativo entre as taxas de corrosão para: (a) os aços Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e AISI 316L em NaCl, 3,5%, aerada, nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C; (b) ampliação do gráfico das taxas de corrosão do aço AISI 316L.....	101

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferros e Aços)
a	Peso atômico do elemento
A	Área
A/cm ²	Ampére por centímetro quadrado (unidade de densidade de corrente)
ARBL	Alta Resistência e Baixa Liga
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Ensaios e Materiais)
B	Boro
C	Carbono
CE	Contra eletrodo
Cr	Cromo
Cu	Cobre
D	Densidade do material
E	Potencial
e ⁻	Elétron
E _{corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
E _e	Potencial de equilíbrio
E _{pite}	Potencial de pite
E _{rev}	Potencial reversível
ET	Eletrodo de Trabalho
EW	Média ponderada dos pesos atômicos
F	Constante de Faraday
H ⁺	Íon hidrogênio com carga positiva
H ₂	Molécula de hidrogênio
H ₂ O	Fórmula molecular da água
HBW	<i>Hardness Brinell Wolfram</i>
HSLA	<i>High-Strength, Low Alloy</i>
HNO ₃	Ácido nítrico
I	Intensidade de corrente [A]
i ₀	Densidade de corrente de troca [A/cm ²]
i _a	Densidade de corrente anódica [A/cm ²]
i _A	Densidade de corrente aplicada
i _c	Densidade de corrente catódica [A/cm ²]
i _{corr}	Corrente de corrosão [A]
i _L	Densidade de corrente limite
i _{ox}	Densidade de corrente de oxidação
i _{red}	Densidade de corrente de redução

K Ω	quiloohms ou 1.000 ohms (unidade de resistividade elétrica)
M	Metal
M	Massa
Máx	Máximo
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscópio eletrônico de varredura de efeito de campo
Min	Mínimo
mm	Milímetro – corresponde a 10^{-3} metros
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
mol/L	Mol por litro
N	Número de oxidação da espécie eletroativa
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
O ₂	Fórmula molecular para o oxigênio
°C	Graus Celsius (unidade de temperatura)
OH ⁻	Íon hidróxido com uma carga negativa
P	Fósforo
P.A.	Para análise (grau de pureza de reagentes químicos)
pH	Potencial hidrogeniônico
R	Constante universal dos gases
<i>R</i>	Resistência do eletrólito
<i>r_a</i>	Taxa de reação anódica
<i>r_c</i>	Taxa de reação catódica
<i>R_p</i>	Resistência à polarização
S	Enxofre
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
Si	Silício
T	Temperatura
T	Tempo
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado
T _{Xcorr}	Taxa de corrosão
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
V	Volt – unidade de medida de potencial elétrico
Zr	Zircônio
A	Coeficiente de transferência de carga
β_a	Inclinação anódica de Tafel, [V/década de corrente]
β_c	Inclinação catódica de Tafel, [V/década de corrente]
η	Sobretensão ou sobrepotencial

η_R
 μm

Polarização por resistência
Micrômetro – corresponde a 10^{-6} metro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1 AÇOS	21
3.1.1 Aços-Carbono	21
3.1.1.1 Aços com baixo teor de carbono	21
3.1.1.2 Aços com médio teor de carbono	22
3.1.1.3 Aços com alto teor de carbono	22
3.1.2 Aços - Liga	22
3.1.2.1 Aços com baixo teor de liga	23
3.1.2.1.1 Aços de alta resistência e baixa liga	23
3.1.2.2 Aços com alto teor de liga	27
3.2 AÇOS HARDOX®	27
3.2.1 Propriedades Mecânicas e Composição Química dos Aços Hardox®	28
3.2.2 Hardox® 450	30
3.2.3 Hardox® 500	31
3.3 MICROESTRUTURA	32
3.3.1 Martensita	34
3.3.2 Martensita Revenida	34
3.4 CORROSÃO	35
3.4.1 Classificação da Corrosão	35
3.5 ASPECTOS ELETROQUÍMICOS DA CORROSÃO	40
3.5.1 Técnicas Eletroquímicas	42
3.5.2 Eletrodo	43
3.5.3 Potencial do Eletrodo	44
3.5.4 Potencial de Equilíbrio	44
3.5.5 Lei de Faraday	45
3.5.6 Densidade de Corrente de Troca	45
3.5.7 Polarização e Sobretensão	46
3.5.8 Polarização de Ativação	47
3.5.9 Outros Tipos de Polarização	49

3.5.10	Curvas de Polarização.....	50
3.5.11	Extrapolação de Tafel.....	51
3.5.12	Técnica de Polarização Linear.....	52
3.5.13	Potencial de Corrosão	53
3.5.13.1	Eletrodo de referência	54
3.5.14	Passivação ou Formação de um Filme de Óxido	55
3.5.15	Métodos de Polarização Eletroquímica para a Medição da Taxa de Corrosão ..	55
3.5.16	Taxa de corrosão	56
3.5.17	Velocidade de Corrosão	57
3.5.18	Diagrama de Pourbaix.....	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
4.1	MATERIAIS	60
4.2	MÉTODOS.....	60
4.2.1	Microscopia Óptica.....	60
4.2.1.1	Preparação das amostras.....	60
4.2.1.2	Caracterização microestrutural	61
4.2.2	Microscopia Eletrônica	62
4.2.2.1	Preparação das amostras.....	62
4.2.3	Ensaio Eletroquímico e Cálculo da Taxa de Corrosão	63
4.2.3.1	Preparação das amostras.....	63
4.2.3.2	Ensaio eletroquímico.....	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	67
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA	70
5.2.1	Análise Microestrutural.....	70
5.2.2	Análise Qualitativa	71
5.2.3	Análise Quantitativa	72
5.3	DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS HARDOX® 450 E 500, AISI 316L E SAE1020	73
5.3.1	Determinação Das Taxas de Corrosão Eletroquímica para os Aços Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e AISI 316L em Ácido Nítrico a 24°C	74
5.3.2	Determinação das Taxas de Corrosão Eletroquímica para os Aços Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e AISI 316L em Hidróxido de Sódio a 24°C	82
5.3.3	Determinação das Taxas de Corrosão Eletroquímica para os Aços Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e AISI 316L em Sulfato de Sódio a 24°C	89

5.3.4 Determinação das Taxas de Corrosão Eletroquímica para os Aços Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e AISI 316L em Cloreto de Sódio a 24°C	96
5.4 CONSIDERAÇÕES ELETROQUÍMICAS PARA OS AÇOS HARDOX® 450 E HARDOX® 500 NOS DIFERENTES PH	103
6 CONCLUSÃO	107
REFERÊNCIAS	109

1 INTRODUÇÃO

No atual cenário industrial, as empresas especializadas na área de fabricação de componentes e equipamentos expostos a intenso desgaste por abrasão, buscam constantemente o aperfeiçoamento dos produtos desenvolvidos. Objetivando essas melhorias, uma nova geração de aços modernos, caracterizados como aços de alta resistência e baixa liga, está sendo amplamente utilizada para atender as exigências do mercado (COSTA, 2014).

Os aços Hardox[®], pertencentes a essa geração de aços modernos, começaram a ser produzidos na década de 1970, e vêm sendo aprimorados desde então. Essencialmente, esses materiais apresentam uma combinação consistente entre elevada resistência mecânica, alta dureza e boa resistência ao desgaste em relação aos aço ferro-carbono convencional, características que impactam diretamente na vida útil dos equipamentos e estruturas em que os aços são utilizados (SSAB, 2014).

Apesar de toda tecnologia relacionada ao constante desenvolvimento dos aços e a ampla utilização desses materiais ao longo dos anos, a natureza desse metal sempre levou a sociedade a enfrentar os problemas da corrosão. Estima-se que cerca de um quinto da produção mundial de aço é utilizado para repor os danos causados pela corrosão (GOGOLA, 2014; MARAGON, 2008).

A corrosão é um fenômeno que afeta os mais diversos setores e atividades, sendo responsável por inúmeras perdas econômicas que estão diretamente ligadas a custos com manutenções e inspeções de equipamentos, perdas de eficiência, contaminação de produtos, paralisações nos processos produtivos, entre vários outros problemas (GENTIL, 2011).

Levando-se em consideração os efeitos prejudiciais que a corrosão pode acarretar, é essencial entender as características e propriedades desse fenômeno em diferentes materiais metálicos, a fim de adequar o uso de um material em determinada aplicação, minimizando os efeitos degradantes e, conseqüentemente, aumentando a vida útil dos equipamentos e reduzindo os gastos decorrentes dos processos corrosivos (GENTIL, 2011).

Tendo em vista a ampla utilização dos aços Hardox® nas indústrias de diversos setores devido às suas características mecânicas e levando em consideração que a aplicação desses materiais geralmente envolve a exposição dos mesmos em ambientes e condições severas, o presente estudo tem por objetivo avaliar como os aços Hardox® se comportam frente aos processos corrosivos quando expostos em diferentes meios com condições de temperatura variadas.

De acordo com Jambo e Fófano (2007), existem diversos métodos eletroquímicos que auxiliam na determinação das taxas de corrosão de metais. Neste trabalho serão utilizadas as técnicas de medições de potencial de circuito aberto, seguida de polarizações lineares em torno dos potenciais de equilíbrio e polarizações anódicas e catódicas para determinar as resistências de polarização e as constantes de Tafel para reações de oxidação e redução associadas aos processos de corrosão. Com o auxílio desses métodos, é possível verificar o comportamento dos metais em relação à exposição dos mesmos a meios corrosivos em temperaturas distintas.

O estudo sobre corrosão de aços como o Hardox® é de fundamental importância, levando em consideração a ampla empregabilidade desse aço pelo mercado atual. O conhecimento do comportamento dos materiais quando expostos a ambientes potencialmente corrosivos pode minimizar os problemas causados pela corrosão.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar e comparar a resistência à corrosão dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 por meio da aplicação de técnicas eletroquímicas, em meios com diferentes características químicas a temperaturas variadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar as microestruturas dos aços Hardox[®] estudados no presente trabalho;
- Estudar o comportamento das taxas de corrosão dos aços em estudo em diferentes eletrólitos aerados e com diferentes valores de pH;
- Investigar o efeito da temperatura no processo corrosivo dos aços em estudo em todos os meios eletrolíticos propostos neste trabalho;
- Comparar as taxas de corrosão dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 em relação a um aço inoxidável e a um aço carbono comum nos mesmos meios e temperaturas avaliados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 AÇOS

De acordo com Chiaverini (2002, p. 24), a definição de aço é algo complexo em decorrência da natureza desse material. Além de possuir essencialmente ferro e carbono, os aços geralmente contêm outros elementos em sua composição, advindos principalmente dos processos produtivos desses materiais. Em sua obra, o autor define esse metal da seguinte maneira: “Aço é a liga ferro-carbono contendo geralmente 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação”.

Os aços mais usuais possuem classificação decorrente da concentração de carbono presente, sendo eles aços com baixo, médio e alto teor de carbono. Além dos aços-carbono comuns, que possuem somente carbono, concentrações residuais de impurezas e uma quantidade mínima de manganês, existem também os aços-liga, em cuja composição são adicionados, de forma intencional, mais elementos de liga (CALLISTER JÚNIOR, 2011).

3.1.1 Aços-Carbono

3.1.1.1 Aços com baixo teor de carbono

Os aços produzidos em maior quantidade se enquadram nessa classificação. São metais que possuem aproximadamente 0,25% de carbono em sua composição e não atendem a tratamentos térmicos voltados à formação de martensita. O trabalho a frio é o que garante o aumento na resistência desses aços. Geralmente são utilizados na fabricação de carcaças de automóveis, formas estruturais e chapas usadas em tubulações, edificações, pontes, etc (CALLISTER JÚNIOR, 2011).

3.1.1.2 Aços com médio teor de carbono

Possuem concentrações de carbono variando entre 0,25 e 0,6%. Podem ser tratados termicamente por austenitização, têmpera e revenido para aprimorar suas propriedades mecânicas. Os aços dessa categoria tratados a partir desses processos são mais resistentes em relação aos aços com baixo teor de carbono. Porém, suas ductilidades e tenacidade são comprometidas. Costumam ser utilizados em engrenagens, vira-brequins e peças de máquinas (CALLISTER JÚNIOR, 2011).

3.1.1.3 Aços com alto teor de carbono

Entre os aços carbonos, estes materiais se apresentam-se como os mais duros e resistentes e os menos dúcteis contendo teores de carbono entre 0,60 e 1,4%. A utilização desses aços geralmente é realizada na condição endurecida e revenida. Dispõem da característica de serem resistentes ao desgaste e de manter um corte afiado. Costumam ser utilizados na fabricação de facas, lâminas de corte e arames de alta resistência (CALLISTER JÚNIOR, 2011).

3.1.2 Aços - Liga

As limitações dos aços-carbono, sobretudo quando propriedades especiais são desejadas, gerou a necessidade do aprimoramento desses aços, recorrendo-se aos elementos de liga (CHIAVERINI, 2002).

As pesquisas a respeito dos efeitos de micro adições de alguns elementos químicos (elementos de liga) nas propriedades mecânicas de aços de baixo carbono começaram no final da década de 1950. Os resultados provenientes da aplicação desses estudos viabilizaram o desenvolvimento de tratamentos termomecânicos que levam à obtenção de aços cuja microestrutura apresenta alto grau de refino, ou seja, intensa redução no tamanho de grão, o que possibilita o aumento da resistência mecânica e da tenacidade da chapa. Esse efeito é particularmente interessante para esse tipo de

produto, uma vez que aprimora sobremaneira sua soldabilidade, minimizando os custos de fabricação das estruturas (GORNI, 2008).

A adição de elementos de liga nos aços-carbono é feita principalmente quando alguns efeitos são desejados, sendo eles (CHIAVERINI, 2002):

- Aumentar a dureza e a resistência mecânica;
- Conceder resistência uniforme em toda a secção da peça;
- Diminuir o peso do material;
- Melhorar a resistência à corrosão;
- Aumentar a resistência ao calor;
- Aumentar a resistência ao desgaste;
- Aprimorar a capacidade de corte;
- Melhorar as propriedades elétricas e magnéticas.

De maneira geral, apenas pequenas quantidades de elementos de liga são necessárias para melhorar a dureza, resistência e desoxidação dos aços. Para melhorias mais significativas na abrasão, resistência à corrosão ou propriedades ligadas ao uso do material sob circunstâncias de temperatura elevada, quantidades maiores de elementos de liga são utilizados (ASM HANDBOOK, 1993).

3.1.2.1 Aços com baixo teor de liga

São aços com teores de liga até 5,0% (CHIAVERINI, 2002; SHACKELFORD, 2008). De acordo com Shackelford (2008), a maior parte das ligas ferrosas é de aço carbono e de aços de baixa liga. Isso ocorre porque as ligas possuem preço considerável, em virtude da ausência de grandes quantidades dos elementos químicos utilizados nas reservas naturais.

3.1.2.1.1 Aços de alta resistência e baixa liga

Segundo Callister Júnior (2011), uma categoria de aços com baixo teor de carbono são os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL ou HSLA – *High-Strength*,

Low Alloy). Eles possuem elementos de liga como o cobre, cromo, níquel e molibdênio, em concentrações específicas. Também apresentam maiores resistências em comparação com os aços-carbono comuns com baixo teor de carbono. A elevação nos valores de resistência, na maior parte dos casos, é alcançada por meio de um tratamento térmico do aço.

Os elementos de liga mais utilizados nos aços ARBL, a quantidade adicionada e o efeito gerado por cada um desses metais são apresentados a seguir (CHIAVERINI, 2002):

- Silício (Si), até 0,90% - aumenta a resistência mecânica e a resistência à oxidação em altas temperaturas;
- Manganês (Mn), até 1,60% - fortalece a ferrita, aumentando a resistência mecânica;
- Cobre (Cu), até 1,25% - a principal finalidade desse elemento é gerar um aumento na resistência à corrosão atmosférica do aço;
- Cromo (Cr), até 1,80% - se adicionado em pequenas quantidades proporciona o aumento da resistência, do limite elástico, da tenacidade e da resistência ao choque do aço. Em quantidades elevadas, melhora a resistência ao desgaste, em decorrência da formação de carbeto duros. Associado ao níquel e ao cobre contribui para uma maior da resistência à corrosão atmosférica;
- Níquel (Ni), até 5,25% - gera uma melhora nas propriedades mecânicas do aço, da resistência à corrosão e refina a granulação;
- Molibdênio (Mo), até 0,65% - a adição desse elemento tem como principal propósito reduzir a suscetibilidade à “fragilidade de revenido”, além de aperfeiçoar as propriedades do material a temperaturas mais altas;
- Zircônio (Zr), até 0,12% - eventualmente é incorporado para desoxidar, intervindo igualmente no sentido de garantir granulação fina;

Os aços de alta resistência e baixa liga começaram a ser utilizados como formas e placas estruturais no início a década de 1960 devido a sua capacidade de ser soldado com facilidade. A partir dos anos 70, esses materiais também foram usados em tubulações tanto em elevadas temperaturas quanto em condições árticas. Ainda na década de 1970, paralelamente à crise energética, outra aplicação que envolveu os aços ARBL foi em peças para automóveis e caminhões (ASM HANDBOOK, 1993).

Algumas das importantes tendências e desenvolvimentos na tecnologia ARBL são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Cronologia das tendências e desenvolvimentos na tecnologia ARBL

Período	Foco	Avanços na tecnologia
1939-1960	Descoberta	Os elementos de micro-liga foram utilizados em menores quantidades em chapas e formas estruturais para garantir a obtenção de um limite de elasticidade mínimo.
1960-1965	Pesquisa e experimentação sobre mecanismos de fortalecimento	Desenvolvimento de uma base metalúrgica física. Aços laminados a quente semi-acalmados ou totalmente acalmados. Ênfase na substituição do aço tratado termicamente.
1965-1972	Endurecimento; experimentos sobre refinamento de grãos e dessulfurização	Aços laminados a quente, chapas, aços tubulares e formas estruturais. Desenvolvimento de rolamento controlado.
1970-1976	Soldabilidade; Formabilidade	Ênfase na diminuição de carbono e carbono equivalente, redução do teor de enxofre e controle da forma de inclusão. Flexibilidade e estiramento melhorados.
1972 até o momento	Propriedades secundárias e fabricação de aço	Ênfase no controle de fratura por fragilização e da ductilidade em dutos e estrutura de <i>offshore</i> , fadiga, resistência à corrosão de H ₂ S, comportamento elástico, formabilidade das chapas de aço e desenvolvimento de tecnologia de fundição contínua.
1979 até o momento	Reformulação e reconstituição	Alterações na disponibilidade de elementos de liga. Foco na degradação ambiental.
1980 até o momento	Difusão da tecnologia	Intercâmbio de informações utilizando o desenvolvimento de outras áreas de produtos.
Futuro	Maturidade; tendência para maiores resistências	Ênfase na redução dos custos de liga e etapas de processamento.

Fonte: ASM Handbook (1993)

Em virtude do desenvolvimento dos aços ARBL, os mesmos passaram a ser divididos em categorias. Entretanto, é válido destacar que essas classes não são necessariamente grupos distintos, uma vez que um aço microligado pode possuir características de mais de uma categoria. As divisões atuais dos aços ARBL são sete e são apresentadas a seguir (ASM HANDBOOK, 1993).

- Aços resistentes à corrosão atmosférica: contêm pequenas quantidades de elementos de liga tais como cobre e fósforo para aumentar a resistência à corrosão atmosférica;
- Aços de ferríticos-perlíticos microligados: possuem adições muito pequenas (geralmente, menos de 0,10%) de carboneto ou elementos formadores de carbonitreto

tais como nióbio, vanádio e / ou titânio para reforço de precipitação, refinamento de grãos e possivelmente controle de temperatura de transformação;

- Aços perlíticos laminados: podem incluir aços carbono-manganês, mas que também podem ter adições de outros elementos de liga para aumentar a resistência, tenacidade, formabilidade e soldabilidade;

- Aços de ferrita acicular: são aços de baixo teor de carbono (<0,08% C), detentores de uma excelente combinação entre altas resistências de escoamento, soldabilidade, formabilidade e boa tenacidade;

- Aços de fase dupla: possuem uma microestrutura martensítica dispersa em matriz ferrítica e boa combinação de ductilidade e alta resistência à tração;

- Aços com forma de inclusões controladas: proporcionam melhores ductilidade e resistência devido à pequenas adições de cálcio, zircônio ou titânio, de modo que as formas das inclusões de sulfeto são alteradas para formas semelhantes à glóbulos;

- Aços resistentes à fissuração induzida por hidrogênio: possuem baixo carbono, controle de forma de inclusão, baixo teor de enxofre e segregação limitada de manganês.

A escolha de um aço de alta resistência específico depende de uma gama de requisitos de aplicação, incluindo espessura, resistência à corrosão, formabilidade e soldabilidade (IOANNOU,2009).

De acordo com Budinski e Budinski (1999), os aços ARBL costumavam ser amplamente utilizados em aplicações estruturais sem nenhum tipo de proteção, tal como a pintura. Isso porque, acreditava-se que a oxidação aderente limitaria a corrosão apenas a camada superficial. Com o passar dos anos, o uso desses metais sem proteção passou a perder popularidade uma vez que em locais onde há o acúmulo de água e em atmosferas salinas, a oxidação não fica estagnada na camada superficial, podendo se tornar mais substancial. Apesar disso, em atmosferas normais, os aços ARBL são mais resistentes à corrosão em relação aos aços-carbono comuns (CALLISTER JÚNIOR, 2011; CHIAVERINI, 2002).

Atualmente, é comum a prática de proteger esses metais da corrosão ao menos em áreas propícias a elementos ambientais corrosivos (BUDINSKI; BUDINSK, 1999).

3.1.2.2 Aços com alto teor de liga

Esse tipo de material possui, no mínimo, de 10 a 12% de elementos de liga. Com essas quantidades, não apenas as estruturas dos aços podem ser modificadas, mas também, os tratamentos térmicos convencionais podem ter alterações, necessitando de técnicas e cuidados especiais para o tratamento desse tipo de aço (CHIAVERINI, 2002).

3.2 AÇOS HARDOX®

Os aços Hardox® foram introduzidos no mercado em 1974 pela Empresa sueca Swedish Steel SA (SSAB) como uma opção de aço com uma combinação única de dureza e resistência a abrasão. Inicialmente desenvolvido para ser uma placa de desgaste, o material mostrou-se maleável o suficiente para ser utilizado em diversas aplicações, fato que permitiu o *design* de estruturas resistentes ao desgaste, com elevada capacidade para suportar cargas pesadas e leves ao mesmo tempo (SSAB, 2014).

Segundo o fabricante, os aços Hardox® são aços de alta qualidade resistentes à abrasão. São caracterizados por uma elevada resistência ao desgaste abrasivo, boa soldabilidade, excelentes propriedades mecânicas e excepcional desempenho com relação às cargas de impacto em comparação aos demais aços de alta resistência e baixa liga (SSAB, 2017).

De acordo com a SSAB (2017), os aços Hardox® melhoram o desempenho e maximizam o tempo de atividade em aplicações como escavadoras, caminhões de mineração, transportadores, calhas de transferência, trituradores, misturadores, e ferramentas de demolição em relação aos demais aços da mesma categoria. A Figura 1 apresenta algumas das aplicações destes aços.

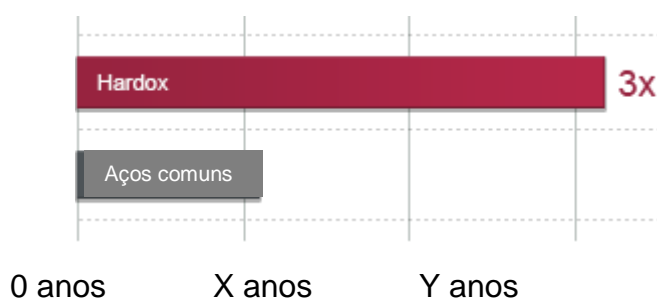
Figura 1- Exemplos de aplicações dos aços Hardox®: (a) carroceria de caminhões de lixo e (b) peça para máquinas de mineração e pedreira



Fonte: SSAB (2017)

A resistência ao desgaste extremo é um fator vantajoso no ponto de vista econômico. O aumento da vida útil dos equipamentos em duas, cinco ou até dez vezes mais, pode ocasionar aumento na produtividade e na economia dos clientes, como pode ser visto da Figura 2 (SSAB,2017).

Figura 2- Comparação entre a vida útil dos aços Hardox® em relação aos aços comuns



Fonte: Adaptado de SSAB (2017)

3.2.1 Propriedades Mecânicas e Composição Química dos Aços Hardox®

Os aços Hardox® são classificados e nomeados com base nas suas propriedades mecânicas, principalmente na sua dureza média especificada, como mostra a Tabela 2 (SSAB, 2018).

Tabela 2 - Propriedades mecânicas e classificação dos aços Hardox®

Classe Hardox®	Espessuras (mm)	Dureza (HBW) Min-Máx	Resistência ao impacto (Amostra de teste Charpy V 10x10 mm)
Hardox® 400	4 - 130	370 - 430	45J / -40°C
Hardox® 450	3,2 - 130	425 - 475	50J / -40°C
Hardox® 500	4 - 103	470 - 540	37J / -40°C
Hardox® 550	8 - 65	525 - 575	30J / -40°C
Hardox® 600	6 - 65	550 - 640	-

Fonte: adaptado de SSAB (2018)

Os aços Hardox® são processados por tratamento térmico de têmpera e revenido. Esses materiais possuem microestrutura martensítica de elevada dureza ao longo de toda espessura da chapa, em decorrência da combinação entre o carbono e os elementos de liga adicionados a esses aços, como cromo (Cr), níquel (Ni) e molibdênio (Mo) (RIME, 2018; GUIMARÃES, SILVA, SILVA, 2011). As composições químicas dos aços Hardox® são apresentadas em termos da composição máxima de cada elemento de liga e é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química, em porcentagem de massa, das diversas classificações dos aços Hardox®

Classe Hardox®	C (máx%)	Si (máx%)	Mn (máx%)	P (máx%)	S (máx%)	Cr (máx%)	Ni (máx%)	Mo (máx%)	B (máx%)
Hardox® 400	0,32	0,70	1,60	0,025	0,010	1,40	1,50	0,60	0,004
Hardox® 450	0,26	0,70	1,60	0,025	0,010	1,40	1,50	0,60	0,005
Hardox® 500	0,30	0,70	1,60	0,020	0,010	1,50	1,50	0,60	0,005
Hardox® 550	0,37	0,50	1,30	0,020	0,010	1,40	1,40	0,60	0,004
Hardox® 600	0,47	0,70	1,40	0,015	0,010	1,20	2,50	0,70	0,005

Fonte: SSAB (2018)

Os objetos de estudo do presente trabalho serão os aços Hardox® 450 e Hardox® 500. A escolha desses aços em específico se deu pelo fato de que as chapas com dureza de cerca de 400-450 Brinell são amplamente utilizadas, para os mais diversos fins, no mercado atual. Para condições de desgaste mais severas, as chapas que possuem um melhor desempenho são as de níveis de 500-600 Brinell de dureza. Além disso, observa-

se que existem poucos estudos na literatura a respeito do comportamento corrosivo dos aços Hardox[®], sendo esse um parâmetro de extrema importância para a aplicação desse material em certos tipos de ambientes. A apresentação de cada um desses aços é feita a seguir.

3.2.2 Hardox[®] 450

Guimarães, Silva e Silva (2011) abordam em sua pesquisa que os aços resistentes à abrasão da classe de 450 HB de dureza são metais processados por tratamento térmico de têmpera e exibem microestrutura martensítica de dureza elevada ao longo de toda espessura da chapa, em decorrência da combinação entre o carbono e os elementos de liga que compõem esses materiais.

De acordo com o fabricante, o aço Hardox[®] 450 é o aço mais popular de alta resistência à abrasão, com uma dureza nominal de 450 HBW. Esse material possui propriedades que lhe proporcionam boa capacidade de dobramento e de soldabilidade. Pode ser utilizado em diversos componentes e estruturas sujeitos ao desgaste. O aço Hardox[®] 450, com uma dureza extra de 50 Brinell em relação à classe Hardox[®] 400, oferece melhor resistência à abrasão e à danos como amassos e arranhões, bem como uma resistência ao desgaste por abrasão (SSAB, 2018).

Um projeto realizado pela SSAB mostrou que balões de betoneiras, que operam em ambientes agressivos, expostos continuamente ao desgaste, quando fabricados com o aço Hardox[®] 450 apresentaram um desempenho positivo, com quatro vezes maior resistência ao desgaste que o aço comum A36. Os estudos revelaram que é possível fabricar um balão de betoneira extremamente leve e robusto a partir do aço Hardox[®] 450, sem que haja redução da vida útil do equipamento. Os resultados apresentaram uma redução de peso de até 50% em comparação aos balões de betoneiras convencionais disponíveis no mercado (INDÚSTRIA HOJE, 2016).

O estudo publicado por Kapcińska-Popowska et al. (2014) investigou a influência da difusão boronizante e da boração a laser na microestrutura, microdureza e resistência a corrosão do aço Hardox[®] 450. De acordo com os autores, na época, o fabricante informava que a desvantagem dos aços Hardox[®] era a baixa resistência à corrosão, o que limitaria a utilização desse material em certos ambientes.

A comparação a respeito do comportamento com relação à corrosão entre o aço Hardox[®] 450 recozido, com difusão boronizante e com o aço tratado com boração a laser a 22°C, em soluções de H₂SO₄ (pH = 3,5), água destilada (pH = 7,0) e NaOH (pH = 11) revelou que na solução de pH = 3,5 uma menor resistência à corrosão foi observada na amostra recozida enquanto o melhor desempenho em relação ao processo corrosivo foi obtido na amostra tratada com difusão boronizante. O mesmo resultado foi notado para a solução de pH = 7,0. Com relação à solução de NaOH a melhor resistência à corrosão foi caracterizada pela amostra com tratamento a laser (KAPCIŃSKA-POPOWSKA et al., 2014).

3.2.3 Hardox[®] 500

O aço Hardox[®] 500 apresenta características que lhe atribuem boa soldabilidade, excelentes propriedades relacionadas à resistência ao desgaste por abrasão em comparação aos demais aços da categoria e ainda facilidade de trabalho mecânico, permitindo sua empregabilidade em situações onde se buscam aumentos na resistência mecânica e redução de peso (SSAB, 2018).

Um estudo sobre durabilidade das lâminas em Hardox[®] 500 indicou um aumento de vida útil, redução de custo e diminuição do tempo de parada das pás carregadeiras CAT 938. As pesquisas revelaram que as lâminas fabricadas em Hardox[®] 500 ocasionaram um aumento de mais de 230% de horas trabalhadas além de diminuição de custo por hora, redução na mão de obra e redução de tempo de parada na máquina parada troca de lâminas. O material utilizado antes à substituição pelo aço Hardox[®] 500 era o aço fundido e a mudança não acarretou nenhuma alteração no projeto das pás (ALMEIDA, 2017).

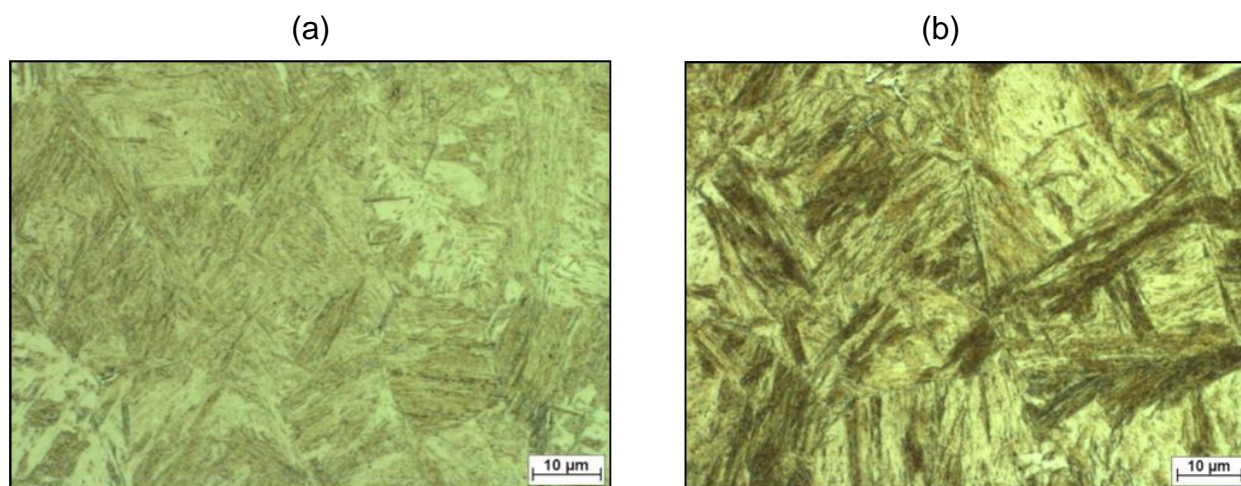
Citando os estudos sobre corrosão dos aços Hardox[®] 500 de Pękalski et al. (2008), sem detalhar as condições experimentais, Kapcińska-Popowska et al. (2014), relataram que a taxa de corrosão desse metal em uma câmara de pulverização salina foi de 1,62 mm/ano e em uma câmara especial de teste a taxa foi de 2,20 mm/ano (KAPCIŃSKA-POPOWSKA et al., 2014).

3.3 MICROESTRUTURA

As análises de micrografias realizadas por alguns autores nas chapas Hardox[®] revelaram que esses aços possuem microestrutura majoritariamente martensítica (DUDZIŃSKI, KONAT e PEKALSKI, 2008; GUIMARÃES, SILVA e SILVA, 2011; ULEWICZ, MAZUR e BOKUVKA, 2013; KONOVALOV et al., 2016; PONTEL, 2016).

Utilizando o microscópio óptico NEOPHOT 32, Ulewicz, Mazur e Bokuvka (2013) realizaram análises para averiguar a microestrutura dos aços Hardox[®] 400 e Hardox[®] 450. Como resultado os autores obtiveram microestrutura martensítica temperada grosseiramente acicular em ambos os metais. A Figura 3 apresenta as micrografias analisadas pelos autores dos aços Hardox[®] 400 e 450, respectivamente.

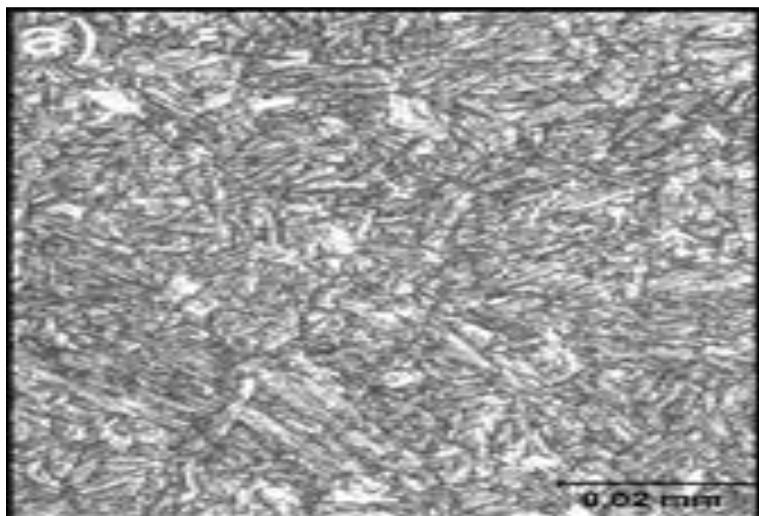
Figura 3 - Microestruturas dos aços (a) Hardox[®] 400 e (b) Hardox[®] 450



Fonte: Ulewicz, Mazur e Bokuvka (2013)

Os testes de microscopia do aço Hardox[®] 500 realizadas por Dudziński, Konat e Pękalski (2008) revelaram que o material possui microestrutura uniforme martensítica temperada como mostrado na Figura 4.

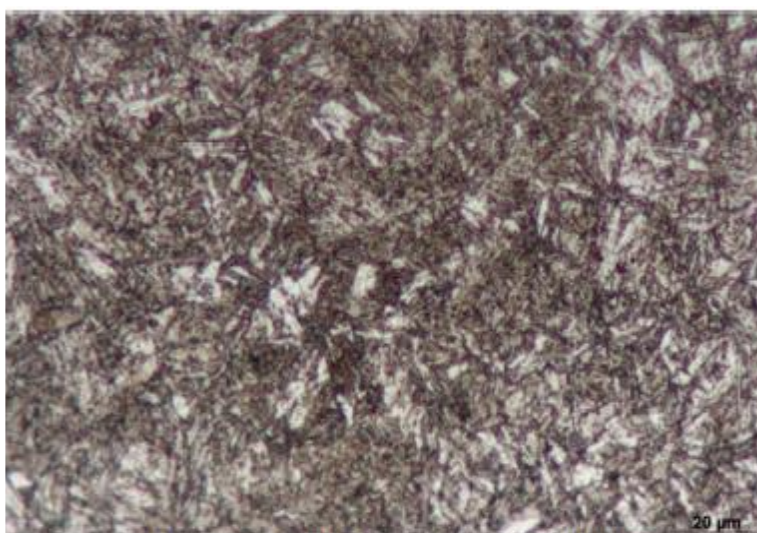
Figura 4 - Microestrutura do aço Hardox® 500



Fonte: Dudziński, Konat e Pękalski (2008)

Já o estudo realizado por Pontel (2016) mostrou, a partir da análise de microscopia óptica, que o aço Hardox® 500 revelou uma microestrutura martensítica revenida, como mostrado na Figura 5, o que sugere dois tratamentos térmicos diferenciados para o mesmo material.

Figura 5 - Microestrutura do aço Hardox® 500.



Fonte: Pontel (2016)

3.3.1 Martensita

A martensita constitui-se de uma solução sólida, de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), metaestável, supersaturada de carbono em ferro alfa, formada quando as ligas ferro-carbono austenitizadas passam pelo processo de resfriamento rápido (têmpera) até uma temperatura relativamente baixa. Nessa solução sólida os átomos de ferro estão localizados nos vértices. Os átomos de carbono se localizam nas faces e nas arestas, e em decorrência disso, as estruturas martensíticas apresentam uma rede distorcida. Esta distorção da rede é a responsável pela dureza da martensita. A instabilidade da martensita está relacionada com a energia de deformação associada à sua estrutura repleta de discordâncias e maclas (EBONI, 2010; CALLISTER JÚNIOR, 2011).

Entre as diversas microestruturas que podem ser produzidas em um aço-liga, a martensita é a mais dura e mais resistente, porém, é a mais frágil. Supõe-se que a resistência e a dureza da martensita não estejam relacionadas à sua microestrutura e sim à eficiência dos átomos intersticiais de carbono em limitar o movimento das discordâncias, assim como as pequenas quantidades de sistemas de escorregamento existentes na estrutura TCC (CALLISTER JÚNIOR, 2011).

3.3.2 Martensita Revenida

A fragilidade e dureza extrema da martensita temperada impossibilita a sua aplicação na maioria dos casos. Para aprimorar as propriedades como ductilidade e tenacidade, um tratamento térmico conhecido como revenido pode ser aplicado. Esse processo é caracterizado pelo aquecimento de um aço martensítico até uma temperatura abaixo da eutetóide por um determinado período de tempo. O tratamento térmico de revenimento, através do processo de difusão, possibilita a geração da martensita revenida a partir da martensita monofásica TCC. A martensita revenida é composta pelas fases estáveis ferrita e cementita, e é capaz de ser quase tão dura e resistente quanto a martensita, porém com ductilidade e tenacidade aprimoradas (CALLISTER JÚNIOR, 2011; ASKELAND e PHULÉ, 2011).

3.4 CORROSÃO

De maneira geral pode-se definir a corrosão como a deterioração de um material, frequentemente metálico, gerada pela ação química ou eletroquímica do meio no qual está contido, associada ou não a esforços mecânicos. A degradação causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional caracteriza alterações prejudiciais e indesejáveis no material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, inviabilizando sua utilização (FONTANA, 1986; RAMANATHAN, 1988; CALLISTER JÚNIOR, 2011; GENTIL, 2011).

Os metais puros e as ligas metálicas, como o aço-carbono, possuem uma tendência natural à corrosão. A interação entre o metal e o meio em que se insere gera um sistema termodinamicamente instável, fazendo com que os metais possuam a tendência de liberar energia pela sua transformação em compostos químicos oriundos do metal, como um óxido hidratado. A “ferrugem”, produto da corrosão atmosférica do aço-carbono, caracteriza-se assim por ser basicamente uma mistura de óxidos de ferro hidratados (PANNONI, 2015).

3.4.1 Classificação da Corrosão

Segundo Jambo e Fófano (2007) e Gentil (2011), a corrosão pode ocorrer de diversas formas e o entendimento de cada uma é muito importante no estudo dos processos corrosivos. Convenientemente, classifica-se a corrosão de acordo como ela se manifesta. As formas ou tipos de corrosão podem ser apresentados levando em conta a aparência ou forma de ataque e também as diferentes causas e mecanismos (GENTIL,2003):

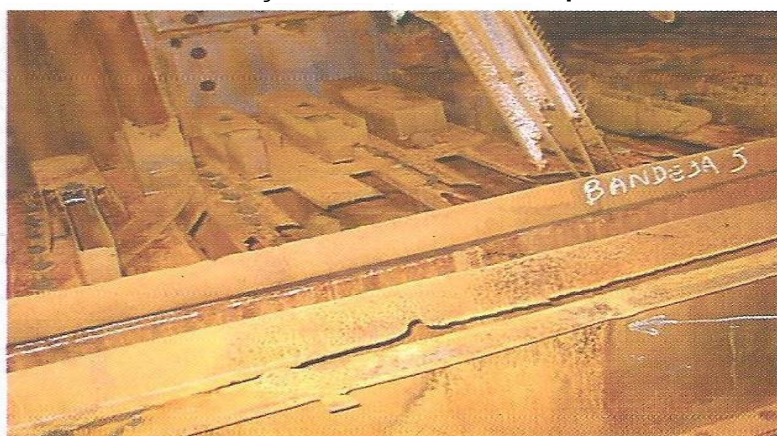
- Morfologia – uniforme, por placas, aleolar, puntiforme ou por pite, intergranular, transgranular, filiforme, por esfoliação, seletiva, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Causas ou mecanismos – por aeração, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associadas a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva fragilização pelo hidrogênio;
- Fatores mecânicos – sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;

- Meio corrosivo – atmosférico, solo, induzida por microorganismos, água do mar e sais fundidos;
- Localização do ataque – pite uniforme, intergranular, transgranular.

Alguns desses tipos de corrosão são apresentados mais detalhadamente a seguir:

- Corrosão uniforme: ocorre em toda a extensão do material que é exposta ao meio corrosivo, verificando-se assim uma perda uniforme em toda a espessura do material sujeito ao ambiente degradante (JAMBO; FÓFANO, 2007; GENTIL, 2011). A Figura 6 apresenta um exemplo de corrosão uniforme.

Figura 6- Corrosão atmosférica uniforme em componentes de uma torre de destilação de uma refinaria de petróleo



Fonte: Jambo e Fófano (2007)

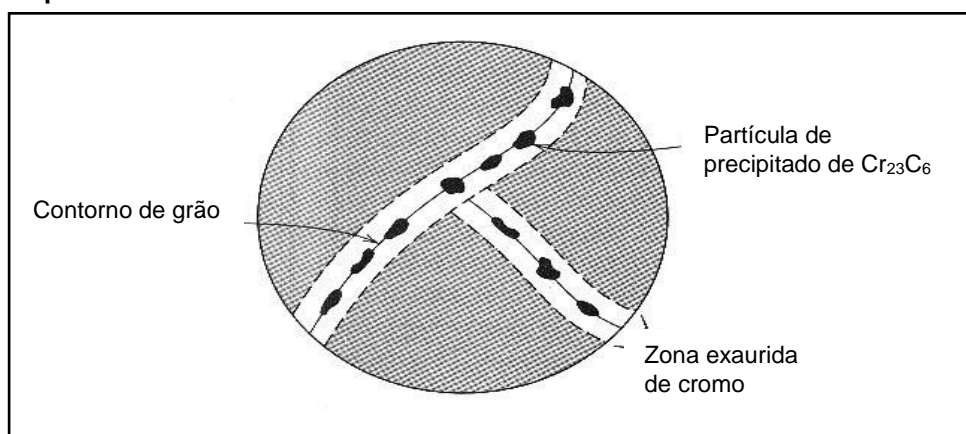
- Corrosão intergranular: esse tipo de corrosão se localiza preferencialmente ao longo dos contornos de grãos (JAMBO; FÓFANO, 2007; CALLISTER JÚNIOR, 2011; GENTIL, 2011).

De acordo com Ramanathan (1988) a maioria da corrosão intergranular é resultante de pequenas variações na composição dos contornos de grãos. O autor enfatiza que tratamentos térmicos e processos a frio de aços-liga afetam não somente o tamanho e a forma dos grãos, mas também a composição, localização, quantidade e tamanho dos constituintes intermetálicos. Em ligas metálicas, processos como a solubilização seguida por têmpera, ocasionam a supersaturação dos elementos de liga em solução sólida, que tendem a se precipitar como constituintes intermetálicos.

Conforme a localização e composição desses precipitados, eles podem se tornar a causa da corrosão intergranular.

Essa forma de corrosão é mais comum em alguns aços inoxidáveis. Acredita-se que um tratamento térmico desses aços baseado no aquecimento a temperaturas entre 500 e 800°C, por períodos de tempos suficientemente longos, permita a formação posterior de pequenas partículas de precipitado de carbeto de cromo Cr_{23}C_6 , ao longo dos contornos de grãos. Isso faz com que a matriz adjacente ao contorno de grão fique empobrecida de cromo e, por consequência, essa região torna-se altamente suscetível à corrosão, como pode ser visto na ilustração da Figura 7 (RAMANATHAN, 1988; CALLISTER JÚNIOR, 2011).

Figura 7 - Ilustração esquemática de partículas de carbeto de cromo precipitadas ao longo dos contornos de grãos no aço inoxidável e as respectivas zonas exauridas de cromo.



Fonte: Callister Júnior (2011)

- Corrosão seletiva: é uma variante da corrosão galvânica. A corrosão ocorre quando as próprias fases constituintes das ligas metálicas formam pares galvânicos. O elemento removido ou desligado é sempre o eletroquimicamente mais anódico em relação à matriz. De maneira geral, o aspecto externo do metal corroído apresenta-se intacto, entretanto o mesmo tem sua coloração alterada, torna-se frágil e com baixo limite de resistência à tração (JAMBO; FÓFANO, 2007; RAMANATHAN, 1988).

- Corrosão localizada: verifica-se essa forma de corrosão quando apenas uma região ou regiões isoladas são corroídas ou apresentam processo corrosivo diferenciado em comparação a uma área maior exposta ao meio corrosivo. Quando a região corroída

apresenta diâmetro médio maior ou comparável com sua profundidade, diz-se que a corrosão localizada é do tipo alveolar. Em contra partida, se a profundidade da região que passou pelo processo corrosivo for maior que seu diâmetro médio, é dito que a corrosão apresenta um aspecto puntiforme (JAMBO; FÓFANO, 2007). A Figura 8 mostra alguns exemplos deste tipo de corrosão.

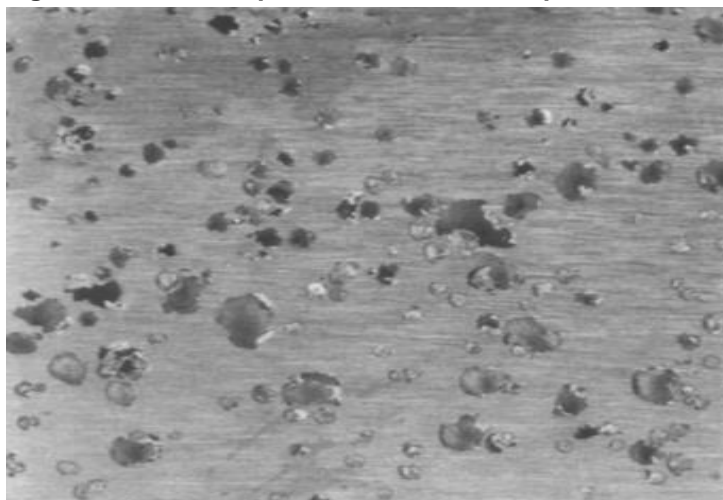
Figura 8 - Exemplos de corrosão localizada. a) corrosão localizada alveolar em espelho de trocador de calor após falha no revestimento epóxi; b) corrosão localizada puntiforme em bandeja de torre de destilação



Fonte: Jambo e Fófano (2007)

- Corrosão puntiforme: o processo corrosivo é observado em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzido pites que podem ser caracterizados como cavidades de fundo anguloso e profundidade geralmente maior que seu diâmetro. Esse tipo de corrosão é uma das mais destrutivas e difíceis de ser detectar em virtude do pequeno tamanho das cavidades e porque os pites geralmente são cobertos pelo produto gerado a partir do processo corrosivo (GENTIL, 2011; FONTANA, 1986). A Figura 9 mostra um material que sofreu corrosão puntiforme.

Figura 9 - Corrosão puntiforme em uma superfície metálica



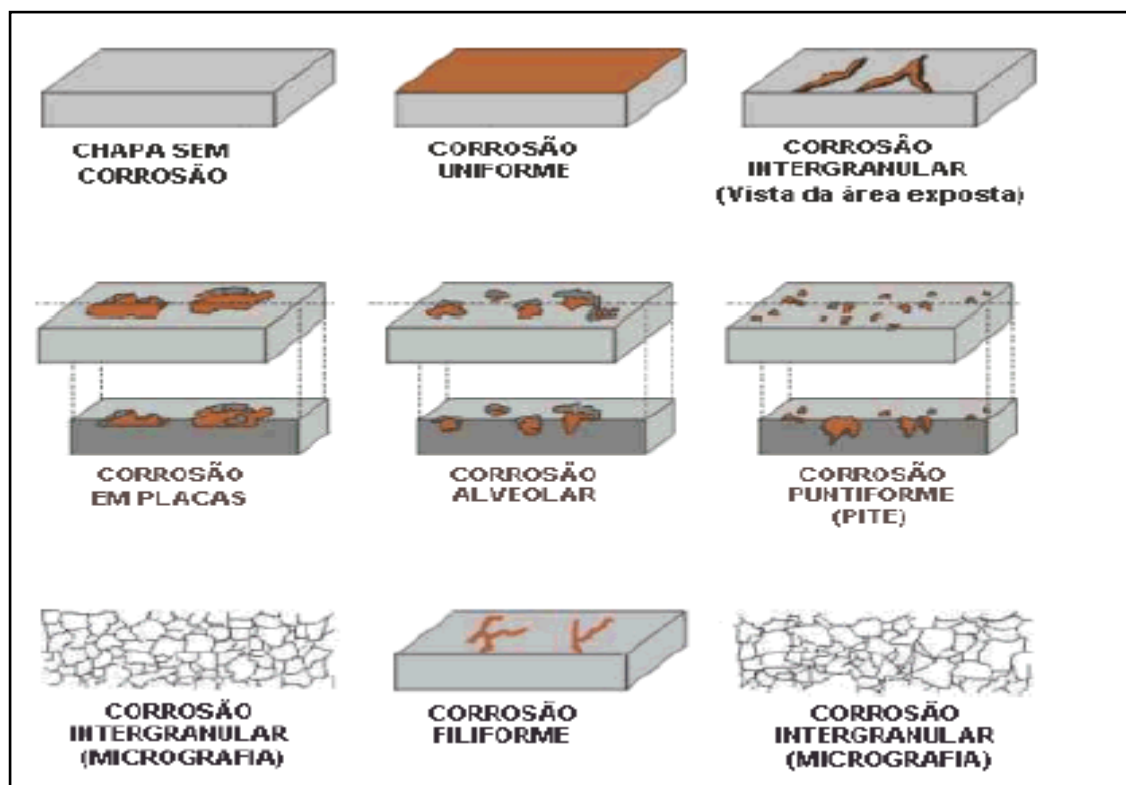
Fonte: ASM Handbook (1997)

- Corrosão galvânica: procede-se quando dois metais ou ligas que possuem composições distintas são ligados eletricamente em um eletrólito. A diferença de potencial entre os dois metais dissimilares produz um fluxo de elétrons entre eles, sendo que o metal menos nobre (anódico) é oxidado, ou seja, corroído, enquanto o metal mais inerte (catódico) será protegido do processo corrosivo (FONTANA, 1986; CALLISTER JÚNIOR; 2011; JAMBO; FÓFANO, 2007).

A maior parte dos metais está sujeita à corrosão em maior ou menor grau, em diversos ambientes; entretanto, duas exceções em destaque são o ouro e a platina. Esses metais nobres, na maioria dos ambientes, não sofrem a oxidação, sendo assim, os mesmos podem existir na natureza no estado metálico (CALLISTER JÚNIOR, 2011).

A Figura 10 ilustra as características de certos tipos de corrosões percebidas em chapas metálicas.

Figura 10 - Representação ilustrativa de alguns tipos de corrosão em metais



Fonte: Adaptado de Gentil (2003)

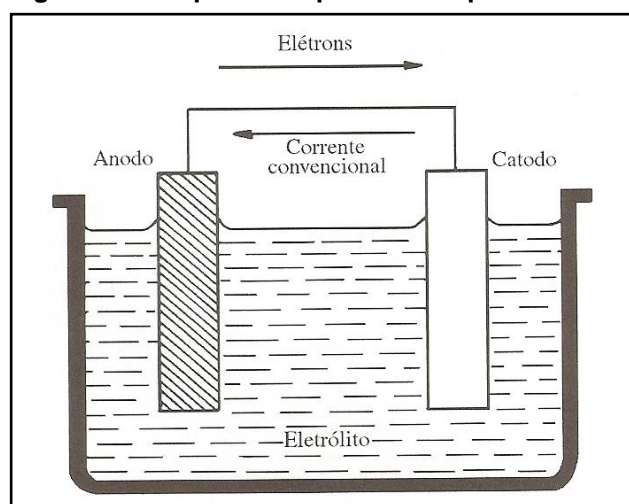
Além dos tipos de corrosão verificados pelos processos corrosivos citados, existem diversos outros que não foram abordadas com mais detalhes tais como: corrosão por célula oclusa, sob tensão, corrosão-erosão, corrosão-fadiga, corrosão atmosférica, corrosão microbiológica, cavitação, entre outras (JAMBO; FÓFANO, 2007).

3.5 ASPECTOS ELETROQUÍMICOS DA CORROSÃO

Segundo Ramanathan (1988), é possível dizer que, na maioria das ocorrências de corrosão aquosa, a reação envolvida é basicamente de origem eletroquímica. Isso significa que há um fluxo de eletricidade que algumas regiões do material, denominadas de anódicas, para outras regiões definidas como catódicas, através da solução aquosa, que é um meio capaz de conduzir eletricidade devido à presença de íons, formando assim uma pilha eletroquímica.

A Figura 11 apresenta, de forma esquemática, o funcionamento de uma pilha eletroquímica, que é formada por um sistema de dois eletrodos em contato com um fio condutor e imersos em um eletrólito (GENTIL, 2011).

Figura 11 - Esquema de pilha eletroquímica



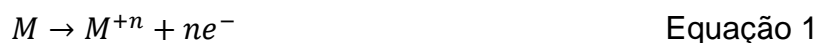
Fonte: Gentil (2011)

Em uma pilha eletroquímica, cada componente apresenta uma função específica (GEMELLI, 2001):

- **Ânodo:** eletrodo onde ocorre oxidação. A corrente elétrica no formato de íons metálicos sai do ânodo e entra na solução;
- **Cátodo:** eletrodo onde ocorre a redução. A corrente elétrica deixa o eletrólito ou é consumida na superfície do eletrodo através da reação de redução;
- **Eletrólito:** condutor iônico em contato simultâneo com as mesmas áreas por onde os íons se deslocam;
- **Condutor ou circuito metálico:** ligação metálica de baixa resistividade por onde os elétrons circulam, no sentido do ânodo para o cátodo.

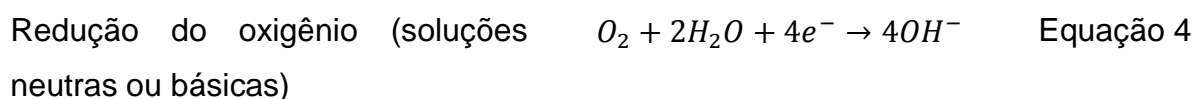
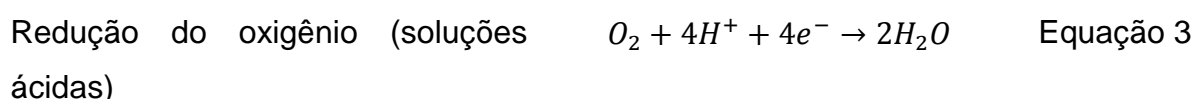
Diversos são os fatores que determinam a origem e a distribuição de regiões anódicas e catódicas na superfície do metal. A existência de diferenças de composição química, de microestrutura, de concentração de reagentes, como o oxigênio molecular dissolvido no eletrólito, da velocidade do eletrólito superficial, de tensões residuais, além de outras, determinam a formação de regiões catódicas ou anódicas (PANNONI, 2011).

De maneira geral, quando visualizada sob a ótica de processos parciais de oxidação e redução, os casos de corrosão eletroquímica podem ser classificados a partir de algumas equações gerais. A reação anódica para corrosão de um metal possui a forma geral (FONTANA, 1986):



Em que M representa o metal que passa pelo processo de oxidação e ne^{-} é o número de elétrons produzidos a partir da valência do íon.

Segundo Fontana (1986), existem várias reações catódicas que representam a corrosão metálica. As mais comuns são:



A reação catódica da Equação 2 ocorre, preferencialmente, em meio fortemente ácidos, enquanto que a reação da Equação 4 ocorre em meio neutro contendo oxigênio dissolvido no eletrólito. A reação catódica da Equação 4 é uma das principais reações responsáveis pela corrosão metálica em meio aquoso (FONTANA, 1986).

3.5.1 Técnicas Eletroquímicas

De acordo com Jambo e Fófano (2007), essas técnicas constituem-se em métodos que utilizam medidas eletroquímicas tomadas diretamente no fluido de processo e podem ser:

- Medições de potencial: realizadas por eletrodos e voltímetros com o propósito de se verificar o potencial de eletrodo do metal no meio. Este método pode ser muito simples e proporcionar muitas informações a respeito do processo corrosivo;

- Extrapolação das retas de Tafel: a partir da utilização das técnicas de polarização anódica e catódica, é possível desenvolver um método gráfico que possibilite o cálculo da taxa de corrosão com pequena margem de erro;
- Resistência de polarização linear: é oriunda da extrapolação de Tafel e pode ser empregada diretamente em plantas de processo;
- Amperometria de resistência nula: baseia-se na utilização de amperímetros de alta impedância de entrada, o que permite avaliar em tempo real as correntes envolvidas no processo corrosivo;
- Impedância eletroquímica: constitui-se na perturbação com uma pequena variação de corrente ou potencial de sinal alternado AC em torno de um determinado valor;
- Análise harmônica: consiste na variação cíclica de potencial. Atualmente não é muito utilizada;
- Ruído eletroquímico: fundamenta-se na interpretação das variações espontâneas, de pequena amplitude, de corrente ou potencial ao longo do tempo;
- Medidas de permeação de hidrogênio: são empregadas em meios cujo ataque se dá basicamente por reações de redução de hidrogênio. Podem ser volumétricas, com o uso de colunas manométricas ou manômetros, ou eletrônicas.

As várias técnicas de monitoração são capazes de apresentar características bem distintas, tais como: sobre as informações fornecidas, resposta às mudanças, frequência, meio, análise dos resultados, correlação sonda/planta (FERREIRA, 2012).

3.5.2 Eletrodo

A partir do momento em que um metal é imerso em uma solução aquosa, imediatamente se inicia a reação com formação de íons dentro da solução e com a permanência de elétrons dentro do metal. Estes elétrons são responsáveis por carregar eletricamente o metal e criar um campo elétrico dentro da solução, que faz com que os íons tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal/solução. Muito rapidamente estabelece-se uma situação de equilíbrio, caracterizada pela formação da dupla camada elétrica. Um metal que forma dupla camada elétrica é chamado de eletrodo (WOLYNEC, 2003).

3.5.3 Potencial do Eletrodo

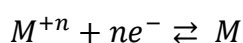
De acordo com Gemelli (2001), a imersão de um metal em uma solução (eletrólito) gera uma diferença de potencial químico entre o metal e a solução. Esse fenômeno faz com que os íons metálicos se dissolvam ou íons da solução penetrem no metal. Conseqüentemente, uma diferença de potencial elétrico entre a fase sólida (eletrodo) e a fase líquida (eletrólito) é gerada. Uma diferença de potencial de natureza química e elétrica é conhecida como diferença de potencial eletroquímico. Um metal em uma solução estabelece um determinado potencial elétrico com relação a ela. Esse potencial é habitualmente conhecido como potencial de eletrodo.

3.5.4 Potencial de Equilíbrio

O potencial de equilíbrio de um eletrodo é dado pelo potencial do eletrodo devido a um único processo, nas condições de equilíbrio entre os átomos do metal no retículo cristalino e os átomos do metal em solução (RAMANATHAN, 1988).

Se a dupla camada elétrica formada sobre um eletrodo depender de uma única reação eletroquímica e se esse eletrodo não estiver conectado eletricamente a nenhum outro eletrodo ou fonte elétrica, então, essa reação atingirá, muito rapidamente o equilíbrio, ou seja, a velocidade dessa reação nos dois sentidos, isto é, no sentido da oxidação e no sentido da redução será a mesma, estabelecendo um equilíbrio termodinâmico na interface metal/solução. Um eletrodo nessas condições possui um potencial de eletrodo designado como potencial de equilíbrio, E_e (WOLYNEC, 2003).

De acordo com Wolyneec (2003), são poucos os eletrodos que atingem o equilíbrio na prática. Entretanto, o conceito de potencial de equilíbrio é aplicável a qualquer reação eletroquímica como sendo o potencial de eletrodo que o eletrodo apresentaria se apenas a reação de equilíbrio fosse responsável pela formação da dupla camada elétrica. O equilíbrio da reação é representado pela Equação 7.



Equação 7

3.5.5 Lei de Faraday

De acordo com Jones (1992), essencialmente, as reações eletroquímicas produzem ou consomem elétrons. Dessa forma, a taxa do fluxo de elétrons que deixam a interface reativa do metal ou que a ela chega é a medida da taxa de reação. O fluxo de elétrons de 1 A (ampère) de corrente é equivalente a 1 Coulomb de carga ($6,2 \times 10^{18}$ elétrons) por segundo. A proporcionalidade entre a corrente, I , e a massa reagida, m , em uma reação eletroquímica é obtida pela Lei de Faraday:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot a}{n \cdot F} \quad \text{Equação 8}$$

Na Equação 8, t é o tempo em segundos, a é o peso atômico do elemento metálico, n é o número de elétrons envolvidos no processo de transferência de carga e F é a constante de Faraday (96.485 Coulomb/mol).

Submetendo a Equação 8 a uma divisão matemática por tempo t , e pela área superficial do metal, A , tem-se a taxa de corrosão, r (JONES,1922):

$$r = \frac{m}{t \cdot A} = \frac{i \cdot a}{n \cdot F} \quad \text{Equação 9}$$

Em que i é a densidade de corrente, igual a I/A . A equação (8) demonstra uma proporcionalidade entre a perda de massa por unidade de área por unidade de tempo e a densidade de corrente.

3.5.6 Densidade de Corrente de Troca

A partir da formação da dupla camada elétrica, um campo elétrico normal à interface metal/solução será produzido, reduzindo rapidamente a corrente líquida entre as regiões em dissolução e as regiões onde há a deposição dos íons metálicos. Assim, a velocidade de dissolução iguala-se a velocidade de descarregamento. Essas velocidades são geralmente expressas como corrente I , e dadas em ampères ou miliampères (RAMANATHAN, 1988).

No equilíbrio, as correntes de dissolução e deposição se igualam e geram uma corrente igual a I . A divisão de I pela área do eletrodo gera a densidade de corrente, dada por i (RAMANATHAN, 1988).

De acordo com Jones (1992), para uma reação em equilíbrio, à taxa de reação anódica ou a catódica se igualam. Assim:

$$r_a = r_c = \frac{i_0 \cdot a}{n \cdot F} \quad \text{Equação 10}$$

Na Equação 10, i_0 é a densidade de corrente de troca equivalente para a taxa reversível no equilíbrio; r_a é igual a taxa para reação anódica e r_c é a taxa para a reação catódica. É possível dizer que energia livre ou potencial de eletrodo de meia célula constitui-se um parâmetro termodinâmico fundamental característico de uma reação eletroquímica e i_0 é o parâmetro cinético fundamental análogo. A energia livre (potencial do eletrodo) e a densidade de corrente devem ser determinadas experimentalmente (JONES, 1992).

3.5.7 Polarização e Sobretenção

De acordo com Wolyneec (2003), a partir do momento em que um eletrodo metálico entra em equilíbrio com o eletrólito, a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica ocorre no sentido de oxidação e no sentido de redução simultaneamente, com a mesma velocidade i (densidade de corrente) e, através dessa camada, é estabelecido um potencial de equilíbrio E_e . Se, por exemplo, um potencial externo altera esse potencial, é dito que o eletrodo sofreu polarização.

A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio, é denominada sobretenção ou sobrepotencial, e é geralmente designada por η . Logo, se o potencial resultante da polarização for E , então (WOLYNEEC, 2003):

$$\eta = E - E_e \quad \text{Equação 11}$$

Se η for positivo a polarização é anódica, em que elétrons são removidos do metal. Se η for negativo, a polarização é catódica, evidenciando que elétrons são fornecidos para a superfície do metal, gerando assim um acúmulo de elétrons no mesmo (WOLYNEC, 2003; GOGOLA, 2014).

3.5.8 Polarização de Ativação

A partir do instante em que um eletrodo metálico é polarizado, as condições de equilíbrio se alteram. Se a polarização for anódica, ou seja, se o potencial do metal for tornado mais nobre, condições para a remoção dos elétrons produzidos na Equação 7 são criadas, e a reação ocorrerá no sentido de dissolução anódica. A densidade de corrente para esse caso será (WOLYNEC, 2003):

$$i_a = i_{ox} - |i_{red}| > 0 \quad \text{Equação 12}$$

Assim, se a polarização for catódica (o potencial do eletrodo se torna menos nobre), há um suprimento de elétrons e a reação representada na Equação 7 procederá no sentido da deposição catódica, com uma densidade de corrente igual a (WOLYNEC, 2003):

$$i_c = i_{ox} - |i_{red}| < 0 \quad \text{Equação 13}$$

A polarização por ativação ocorre quando a reação é controlada pela taxa de fluxo de carga (elétrons). Para entender como a densidade de corrente i (i_a ou i_c) varia com a sobretensão η (η_a , ou η_c), Butler-Volmer deduziu uma equação para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer (MAREK, 1992) verificada empiricamente por Tafel de acordo com a Equação 14 (Lei de Tafel) (BARD, FAULKNER, 1944):

$$\eta = a + b \log i \quad \text{Equação 14}$$

Sejam (i_a) e (i_c) as intensidades de correntes anódica e catódica correspondente respectivamente ao potencial (E) e β_a e β_c as constantes de Tafel correspondentes, então (RÉGIS JÚNIOR, 2011):

$$\eta_a = a_a + \beta_a \log i_a \quad \text{Equação 15}$$

$$\eta_c = a_c + \beta_c \log i_c \quad \text{Equação 16}$$

sendo as constantes de Tafel:

$$a_a = -\beta_a \log i_{corr} \quad \text{Equação 17}$$

$$a_c = -\beta_c \log i_{corr} \quad \text{Equação 18}$$

As constantes de Tafel são β_a e β_c são obtidas por (BARD, FAULKNER, 1944; WOLYNEC, 2003):

$$\beta_a = \frac{2,303RT}{\alpha nF} \quad \text{Equação 19}$$

$$\beta_c = -\frac{2,303RT}{(\alpha - 1)nF} \quad \text{Equação 20}$$

Em que R , T e α são, respectivamente, a constante dos gases ideais, a temperatura de trabalho e o coeficiente de transferência de carga. F é a constante de Faraday e n é o número de oxidação da espécie eletroativa.

3.5.9 Outros Tipos de Polarização

Em sua obra, Ramanathan (1998) relata que, além da polarização por ativação, existe ainda a polarização por concentração ou por resistência. Segundo o autor, na dissolução de um metal puro, o íon deixa o retículo cristalino e se afasta do eletrodo. Esse deslocamento do íon do eletrodo para o eletrólito ocorre pelo mecanismo da difusão. É possível perceber que, com o aumento na densidade de corrente, a remoção dos íons metálicos no eletrólito muito próximos ao ânodo aumenta. Essa intensificação na concentração de cátions exerce certa influência sobre o potencial do eletrodo. Como resultado, um aumento posterior na velocidade de dissolução do metal torna-se mais difícil e requer uma elevação desproporcional na sobretensão anódica. Ocasionalmente, a densidade de corrente para a difusão do cátion é atingida o que indica que qualquer aumento subsequente na sobretensão anódica não implicará numa elevação do valor da densidade de corrente. O aumento na variação do potencial devido à polarização por concentração, η_{conc} , dada em função da densidade de corrente por:

$$\eta_{conc} = 2,3 \frac{R.T}{n.F} \log \left[\frac{i_L - i_A}{i_L} \right] \quad \text{Equação 21}$$

Na Equação 21, i_L representa a densidade de corrente limite; i_A é a corrente aplicada; R é a constante dos gases ideais; T é a temperatura absoluta da solução e n é o número de elétrons envolvidos na reação.

A polarização por resistência, η_R , ocorre quando a resistência de um eletrólito, através do qual a corrente passa, contribui para a sobretensão. Esse tipo de polarização é dado pela seguinte equação (RAMANATHAN, 1998):

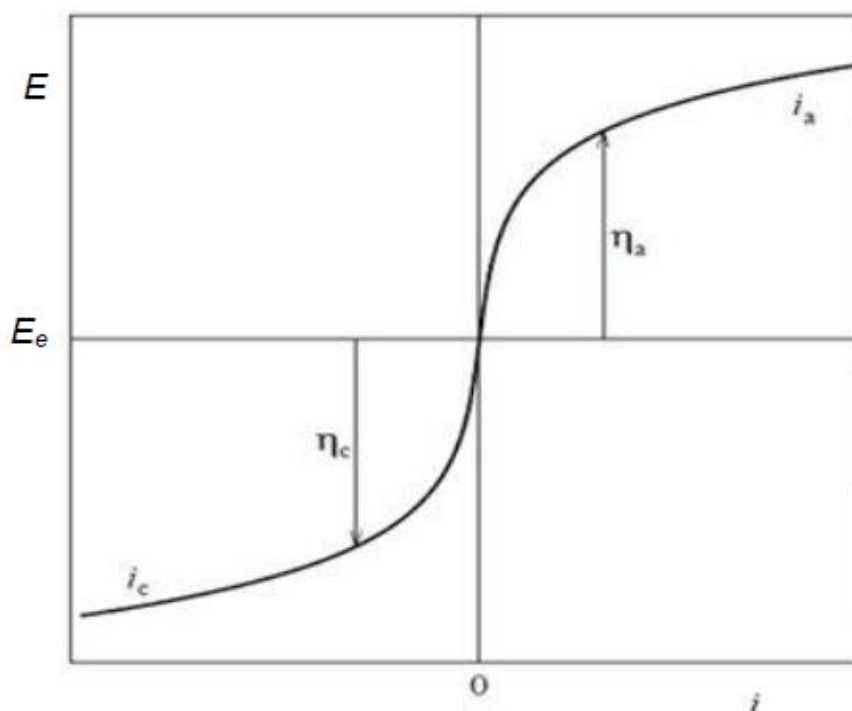
$$\eta_R = i.R \quad \text{Equação 22}$$

Em que i é a densidade de corrente e R é a resistência do eletrólito através do qual a corrente passa.

3.5.10 Curvas de Polarização

A interface de um metal imerso em uma solução pode ser caracterizada por uma relação corrente-potencial. Por esse motivo, a análise eletroquímica desta interface pode ser analisada pelas curvas de polarização (curvas E versus i) do sistema, em condição estacionária. Essas curvas representam o registro da corrente resultante de variações do potencial (ou vice-versa) aplicado em um dado material. A Figura 12 apresenta as curvas de polarização anódica e catódica em um diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, ou seja, i_a possui valores positivos enquanto i_c apresenta valores negativos. O potencial de equilíbrio e a densidade de corrente assumem valores nulos (WOLYNEC, 2003).

Figura 12 - Curvas de polarização anódica e catódica



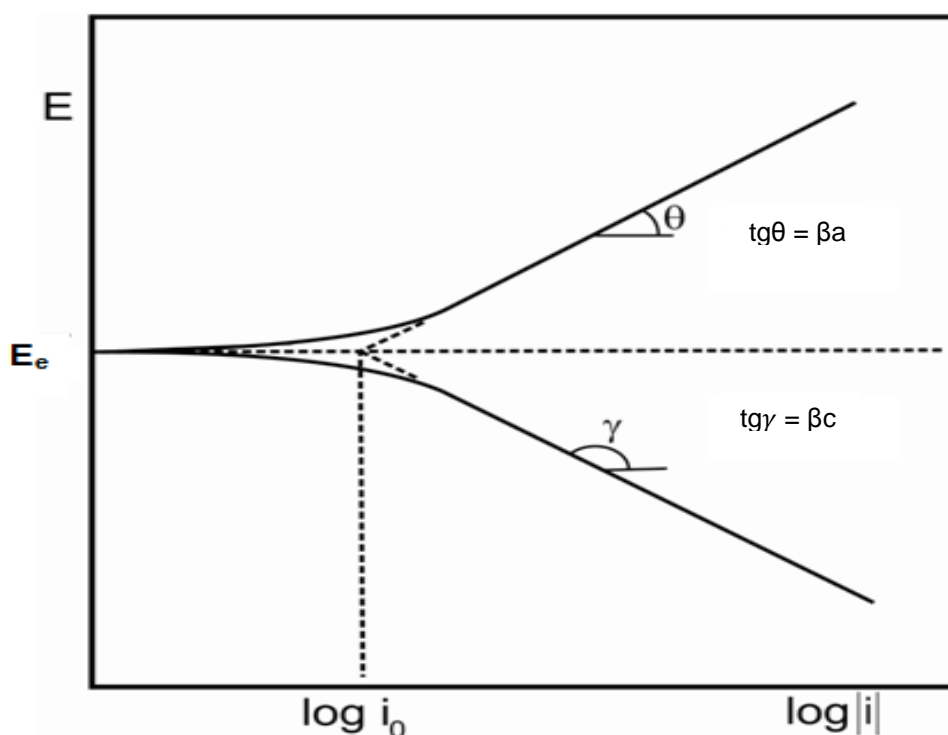
Fonte: Adaptado de Woly nec (2003)

Entretanto, uma vez que a equação de Tafel é de natureza logarítmica, uma das formas mais convenientes de apresentar as curvas de polarização é através de um diagrama. A vantagem desse tipo de representação está em que parte das curvas em que a equação de Tafel é válida, é reta. Adicionalmente, aparecem no diagrama os

coeficientes de Tafel e a densidade de corrente de troca, que origina-se a partir da interseção das retas do eixo $\log|i|$ passando pelo potencial de equilíbrio (WOLYNEC, 2003).

Na Figura 13, é possível visualizar uma representação típica do método de polarização, onde são apresentadas as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama monologarítmico, além do potencial de equilíbrio e da densidade de corrente de troca.

Figura 13 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico E_e = potencial de equilíbrio, i_0 = densidade de corrente de troca.

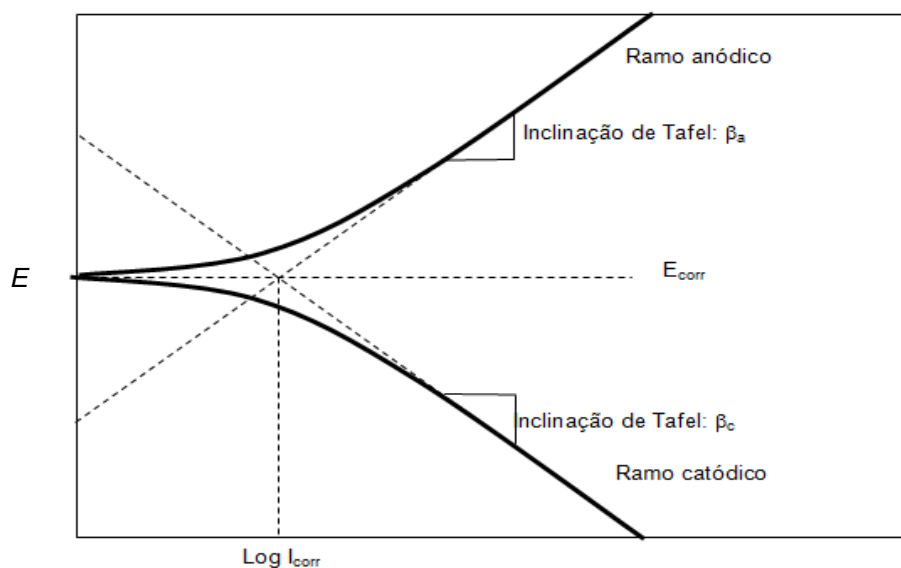


Fonte: Adaptado de Wolyneec (2003)

3.5.11 Extrapolação de Tafel

Para avaliar os parâmetros cinéticos da corrosão, um diagrama conhecido como diagrama de Evans, foi criado a partir das equações de Tafel e pode ser visualizado na Figura 14.

Figura 14 - Representação esquemática de um diagrama Evans



Fonte: Régis Júnior (2011)

A partir do potencial de corrosão, são realizadas duas varreduras distintas. Uma para o sentido catódico e outra para o sentido anódico, de maneira que seja possível medir para cada sobretensão, a corrente característica. Dessa maneira dois ramos independentes são construídos e que, à medida que a polarização avança, tendem a ser aproximar das retas de Tafel. A extrapolação destas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão i_{corr} (RÉGIS JÚNIOR, 2011).

As relações de Tafel são dependentes de processos ativados puramente por controle de energias de ativação ou controle de transferência de cargas (RÉGIS JÚNIOR, 2011).

3.5.12 Técnica de Polarização Linear

De acordo com Ramanathan (1998), em 1957, Skold e Larsen verificaram a existência de uma relação linear entre o potencial e as densidades de corrente anódicas e catódicas aplicadas, desde que essas se possuísem valores baixos. Ainda segundo o autor, Stern (1955) utilizou o termo “polarização linear” para descrever a linearidade da curva η - i (sobrepotencial versus corrente). A inclinação desta curva linear é chamada “resistência à polarização”.

Em 1957, Stern e Geary, publicaram um artigo em que derivaram a expressão:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{\Delta I}{\Delta E} E_{corr} = 2,3 \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} i_{corr} \quad \text{Equação 23}$$

ou:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot R_p \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Equação 24}$$

Em que:

- R_p é a resistência à polarização (Ω);
- E_{corr} é o potencial de corrosão (V);
- ΔE e Δi são os desvios no potencial e o desvio correspondente na densidade de corrente;
- i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão;
- β_a e β_b são as inclinações de Tafel anódicas e catódicas (V/dec) (RAMANATHAN, 1998 apud BUCK, 1975).

3.5.13 Potencial de Corrosão

A partir do momento em que um metal é corroído, as reações anódicas e catódicas ocorrem concomitantemente na superfície, e cada uma possui seu próprio potencial de eletrodo e densidade de corrente trocada. Entretanto, os dois potenciais $e_{M/M^{+2}}$ e e_{H^+/H_2} não podem coexistir separadamente, mas devem polarizar ou mudar o potencial para um valor intermediário comum aos dois. Esse valor é chamado de potencial de corrosão, E_{corr} , e é um potencial “misto” (JONES, 1992).

Assim, o potencial de corrosão é o potencial assumido por um metal quando o mesmo passa pelo processo de corrosão em um meio de baixa resistência elétrica que pode ser determinado pela intersecção das curvas de polarização anódica e catódica. Quando o potencial de corrosão é analisado com relação a um eletrodo de referência,

tem-se o chamado potencial de circuito aberto. O metal em que será verificado o potencial de corrosão é designado como eletrodo de trabalho (ET). É realizada uma conexão entre as extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) a um voltímetro de alta impedância para medir o potencial de corrosão. Os eletrodos de referência mais utilizados nas medições eletroquímicas são os eletrodos de calomelano, de prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre (FERREIRA, 2012).

3.5.13.1 Eletrodo de referência

O potencial de um eletrodo com relação a um eletrólito não pode ser medido diretamente, uma vez que essa medida implica na utilização de uma sonda metálica que também possui a formação de uma dupla camada e, conseqüentemente, uma diferença de potencial com relação à solução. Para minimizar esse efeito, utiliza-se o chamado eletrodo de referência (GEMELLI, 2001).

De acordo com Kelly et al. (2003), há tempos atrás, a reação de formação do gás hidrogênio foi aceita como a reação a que se atribuiu um potencial arbitrário cujo valor foi de zero volts. Assim, o padrão para todos os eletrodos de referência é o eletrodo de hidrogênio.

Uma vez que o eletrodo de hidrogênio é de difícil manipulação experimental, outro eletrodo de referência muito utilizado em laboratório é o eletrodo de calomelano. Trata-se de um eletrodo que apresenta um potencial em relação ao eletrodo de hidrogênio, porém bem mais prático. O potencial reversível do eletrodo de calomelano depende exclusivamente da atividade dos íons de cloreto no eletrólito. Esse comportamento é decorrente da presença, na superfície do eletrodo de mercúrio, de um composto iônico pouco solúvel. Para o eletrodo de calomelano, trata-se do sal Hg_2Cl_2 (calomelano). O potencial reversível desse eletrodo (E_{rev}), denominado de eletrodo de calomelano saturado (ECS), vale $E_{rev} = +0,242 \text{ V}$ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (WOLYNEC, 2003).

Existem outros tipos de eletrodos de referência como o eletrodo de prata- cloreto de prata e o eletrodo de cobre - sulfato de cobre (WOLYNEC, 2003).

3.5.14 Passivação ou Formação de um Filme de Óxido

O mecanismo de passivação é um fenômeno específico da semi célula anódica no processo de corrosão. A passivação de um metal é definida pela formação de um filme de óxido fino e rigidamente aderente sobre a superfície do metal, o qual tende a proteger o metal contra o avanço da corrosão. A composição exata do filme delgado, geralmente invisível, tem sido difícil de determinar. Entretanto, parece claro, que ele é constituído de combinações químicas de oxigênio e é chamado simplesmente de óxido (RÉGIS JÚNIOR, 2011).

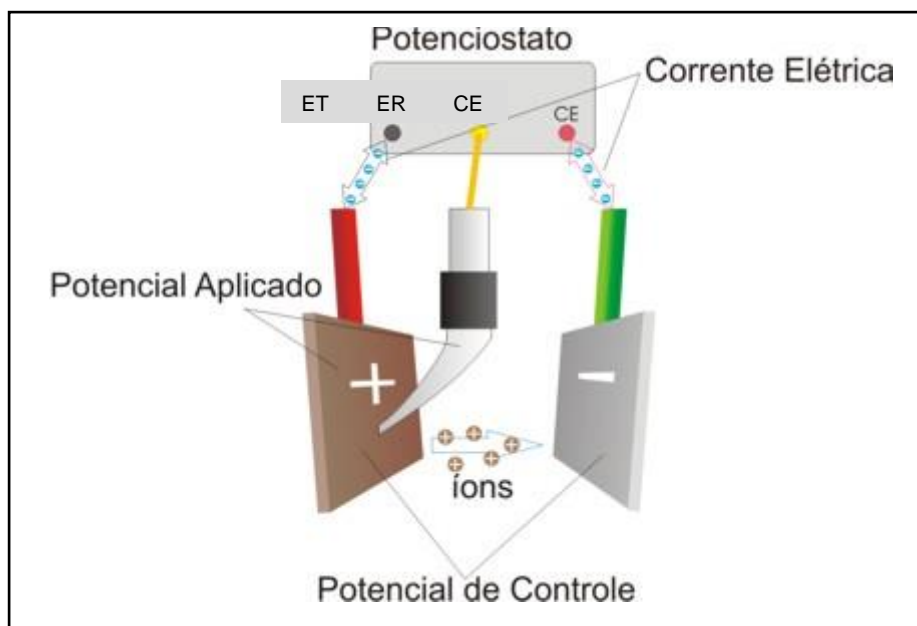
3.5.15 Métodos de Polarização Eletroquímica para a Medição da Taxa de Corrosão

De acordo com Ramanathan (1998) os métodos de polarização eletroquímica podem ser classificados em galvanostático, que são controlados pela corrente, e potencioestático, que são controlados pelo potencial.

Nos procedimentos galvanostáticos a corrente entre o eletrodo de trabalho (ET) e o contra eletrodo (CE), cujo papel no sistema de três eletrodos é apresentar uma baixa resistividade para permitir que a corrente elétrica circule entre eles, evitando processos eletrolíticos (reações redox) no eletrodo de referência, mantendo o potencial de referência constante, o que permite monitorar o potencial do eletrodo de trabalho (ET) em relação ao eletrodo de referência. Em medidas galvanodinâmicas a corrente passa por variações predeterminadas e a variação correspondente no potencial é medida (RAMANATHAN, 1998; XAVIER, 2017).

Segundo Gogola (2014), para as técnicas potencioestáticas, um potencioestato regula automaticamente a corrente de polarização aplicada para controlar o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência em qualquer valor determinado. A Figura 15 apresenta o diagrama de uma célula eletroquímica ligada a um potencioestato.

Figura 15 - Esquema de um potenciostato ligado à uma célula eletroquímica de três eletrodos



Fonte: Adaptado de Wikipédia (2017)

A corrente i polariza o eletrodo de trabalho (ET) para o potencial determinado com relação ao eletrodo de referência (ER), o qual permanece em potencial constante com pequena ou nenhuma corrente passando através do circuito de medição do potencial (GOGOLA, 2014).

3.5.16 Taxa de corrosão

A partir dos parâmetros eletroquímicos abordados e com o auxílio da Equação 9 e da Equação 23 pode-se determinar a taxa de corrosão do material em perda dimensional por tempo (mm/ano), empregando-se a Equação 25, derivada das leis de Faraday (ASTM G102, 1999):

$$Tx_{corr} = \frac{K \times i_{corr} \times EW}{D} \quad \text{Equação 25}$$

Em que : a i_{corr} é dada em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; EW corresponde à média ponderada dos pesos atômicos dos principais elementos da liga dividido pelo número de elétrons envolvidos no processo de oxidação do ferro, que neste caso é igual a 2; K é uma

constante igual a $3,27 \times 10^{-3}$ mmg/ μ A. cm.ano e D é a densidade do material utilizado em (g/cm³).

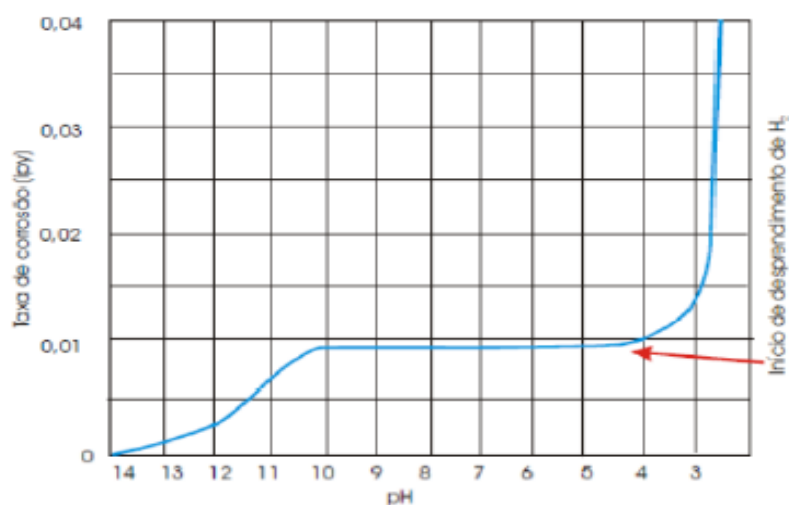
3.5.17 Velocidade de Corrosão

Alguns fatores que podem influenciar na velocidade de um processo de corrosão, sendo eles (ABRACO, 2017; GENTIL,2003):

- Aeração do meio corrosivo: quanto maior o acréscimo da taxa de oxigênio dissolvido, maior será a velocidade de corrosão. Isso ocorre porque o oxigênio, no início da reação, consome os elétrons gerados na reação anódica, conforme mostrado na Equação 4;

- pH da solução: a maioria dos metais passivam-se em meios básicos. Assim, as taxas de corrosão aumentam com a diminuição do pH. Entre o pH 4 e pH 10 a taxa de corrosão depende da rapidez com que o oxigênio difunde para a superfície metálica; a reação é de controle catódico. Para pH inferiores à 4, a difusão do O₂ não é fator de controle; a facilidade de despreendimento de H⁺ é a responsável por determinar a velocidade da reação de corrosão. Para pH superior à 10, a taxa de corrosão diminui, pois, o ferro fica passivo em presença de álcalis e oxigênio dissolvido. A Figura 16 apresenta o efeito do pH do meio na taxa de corrosão;

Figura 16- Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro



Fonte: Adaptado de Gentil (2003)

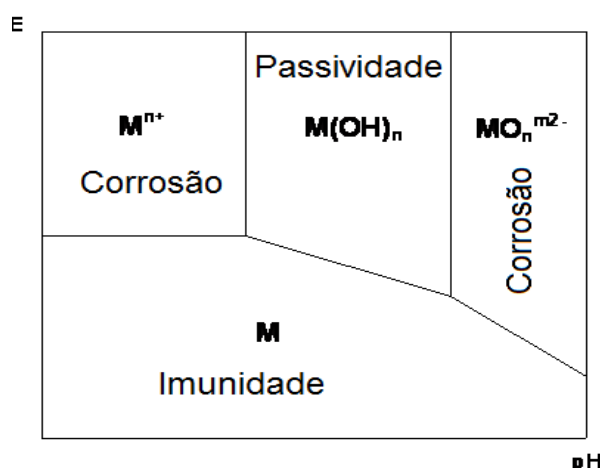
- Temperatura: a elevação da temperatura, normalmente, acelera as reações químicas. De maneira semelhante, as taxas corrosivas também costumam aumentar com o aumento da temperatura, pois há uma diminuição da polarização e da sobretensão, bem como o aumento de condutividade do eletrólito e da difusão dos íons. Apesar desses fatores, o aumento da temperatura reduz a solubilidade de oxigênio na água, o que pode retardar a corrosão;

- Efeito da velocidade: a velocidade relativa, superfície metálica/eletrólito, atua na taxa de corrosão de três maneiras: para valores baixos de velocidade do meio há uma ação despolarizante intensa que se reduz à medida que a velocidade se aproxima de 8 m/s (para o aço em contato com água do mar). A partir desta velocidade as taxas corrosivas praticamente se mantêm constantes, voltando a crescer para altas velocidades.

3.5.18 Diagrama de Pourbaix

Pourbaix desenvolveu um método gráfico, relacionando potencial elétrico e o pH, proporcionando a possibilidade para se prever as condições sob quais é possível ter corrosão, imunidade ou passividade. Os diagramas de Pourbaix apresentam regiões em que coexistem vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito líquido, conforme a Figura 17 (GENTIL, 2011).

Figura 17 - Representação do Diagrama de Pourbaix



Fonte: Modificado de Galvele (1979)

O diagrama potencial elétrico versus pH pode ser pensado como um mapa mostrando as condições da oxidação do metal na solução e a acidez ou alcalinidade (pH)

para as várias fases possíveis que são estáveis num sistema eletroquímico aquoso. As linhas de fronteira no diagrama dividindo áreas de estabilidade para diferentes fases são derivadas da equação de Nernst. Os diagramas dessa natureza têm muitas aplicações, incluindo células de combustível, baterias de galvanoplastia e metalurgia extrativa (JONES, 1992).

Os diagramas de Pourbaix mostram as reações e produtos de reação que estarão presentes quando o equilíbrio for atingido. Para as condições usuais em áreas no diagrama de Pourbaix onde a corrosão é possível, não podem ser feitas previsões quanto às taxas de corrosão, que podem ser rápidas ou lentas nas temperaturas relativamente baixas presentes em soluções aquosas. Isto porque as medidas efetuadas para construir o diagrama são termodinâmicas e não cinéticas (JONES, 1992).

O gráfico esquemático do diagrama Pourbaix apresentado na Figura 17 contém detalhes suficientes para a maioria dos propósitos relacionados à corrosão, isto é, no diagrama de Pourbaix são rotulados frequentemente as áreas passivas, corrosão e imunidade, como indicadas. As taxas reais não podem ser derivadas dos diagramas como afirmado acima. A corrosão é possível em áreas do diagrama de Pourbaix onde os íons solúveis do metal são estáveis. O metal é possivelmente resistente à corrosão ou passivo em áreas onde um óxido é estável. Em áreas onde apenas a forma reduzida do metal é estável, o metal é termodinamicamente imune à corrosão (JONES, 1992).

Os diagramas de equilíbrios eletroquímicos de potencial e pH são extremamente úteis no estudo da corrosão e da proteção contra a corrosão dos metais em meio aquoso. Entretanto, por si só não são suficientes para explicar todos os fenômenos químicos e eletroquímicos ocorrendo na interface metal/meio. É necessário realizar estudo cinético sobre as reações ocorrendo na superfície do eletrodo assim como análises dos produtos de corrosão e observações da superfície corroída (GENTIL,2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

4.1 MATERIAIS

Para a elaboração deste trabalho foram utilizadas amostras dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 fornecidas pela empresa Ferro Extra, localizada em Ponta Grossa - Paraná. Os aços foram utilizados da forma que foram entregues pela empresa e não passaram por nenhum tratamento posterior. As taxas de corrosão dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 foram comparadas entre si e também com relação a dois outros aços ensaiados nos mesmos eletrólitos e nas mesmas temperaturas. Para tanto, foi escolhido o aço SAE1020 por não conter elementos de ligas, como o cromo, em sua composição; e o aço inoxidável AISI 316L que apresenta quantidades significativas de cromo (entre 16 a 18%) (AK STELL, 2018), quando comparado aos aços Hardox[®] 450 (máx.1,4%) e Hardox[®] 500 (máx.1,5%) (SSAB, 2018).

Todos os reagentes químicos utilizados neste trabalho apresentaram grau de pureza P.A. e procedência BIOTEC.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Microscopia Óptica

4.2.1.1 Preparação das amostras

Para a elaboração das amostras para a análise de microscopia óptica, os corpos de prova das amostras de Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 foram feitos no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Ponta Grossa. Primeiramente os mesmos foram seccionados, obtendo-se amostras com dimensões com aproximadamente 10 x 5 x 10 mm (largura x comprimento x espessura). O equipamento utilizado para o corte foi o “cut-off”, ou policorte refrigerada, marca Maxicut, modelo B5100 com discos abrasivos marca Fortel, modelo FIII.

Na sequência as amostras foram embutidas em resina epóxi, e foi realizado a preparação e acabamento das amostras, com a máquina lixadeira e politriz Fortel, utilizando lixas de carbeto de silício com granulometria de 220, 320, 400, 600, e 1200 mesh, respectivamente, e posteriormente, polimento com suspensão de diamante 1 μ m, com rotação de 400 rpm para o lixamento e 150 rpm para o polimento, diminuindo assim ao máximo a rugosidade superficial dos corpos de prova.

Os eletrodos dos aços 1020 e 316L utilizados neste trabalho foram os mesmos utilizados por E. Gogola (GOGOLA, 2014) em sua dissertação de mestrado. O aço 1020 e o aço 316L foram fornecidos pela empresa Klabin S/A, produtora de papel e celulose de Telêmaco Borba – Paraná. O aço 316L foi retirado dos tubos da planta de ultrafiltração do tratamento terciário da água de descarte, em pedaços de cerca de 4 x 10 x 3 mm (largura x comprimento x espessura correspondente à espessura da parede do tubo). Os corpos de prova foram embutidos em resina epóxi e polidos com lixa de carbeto de silício com granulometria de 220, 400 e 600 mesh. As áreas geométricas do aço 1020 e do aço 316L apresentaram valores de 0,089 cm² e 0,131cm² respectivamente.

4.2.1.2 Caracterização microestrutural

Após o corte, embutimento, lixamento e polimento das amostras, como citado no item 4.2.1.1, as mesmas foram atacadas quimicamente por meio de imersão em uma solução de Nital 2% por um período entre 5 e 10 segundos cada, lavadas em água para retirada do excesso de solução e secados com álcool etílico 99,9% e sopro de ar quente.

Para a obtenção das microestruturas dos aços 1020 e 316L obtidas por E. Gogola (GOGOLA, 2014), segundo a autora, foi preparada uma solução contendo 2,4 g de bifluoreto de amônio - (NH₄)HF₂ e 0,6 g de metabissulfito de potássio - K₂S₂O₅ dissolvidos em 20 mL de ácido clorídrico e completados até 100 mL com água destilada. A metalografia utilizada baseou-se, de acordo com Gogola (2014), na deposição de um filme de sulfetos nas áreas anódicas com espessuras de 40 a 500nm, que são formados pela reação química entre a superfície da amostra e o reagente. Conforme a espessura aumenta, a interferência produz diferentes cores na seguinte sequência: amarela, vermelha, violeta, azul e verde (VUROBI JÚNIOR, 2007). Após o polimento, os corpos de prova foram atacados na solução ácida preparada, inicialmente durante cinco segundos cada, e então lavados em água para retirada do excesso de solução e secados

com álcool e sopro de ar quente. Para cada corpo de prova foi observada a efetividade do ataque e, caso necessário, atacado novamente, repetindo o processo de lavagem, secagem e observação até a boa revelação da microestrutura.

Desta forma, como mencionado anteriormente, estes aços foram utilizados neste trabalho com o objetivo de servirem como referências para comparação dos resultados do comportamento das taxas de corrosão dos mesmos em relação aos resultados dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, visto que há poucas informações do comportamento eletroquímico desses últimos em diferentes meios.

As imagens de todas as amostras dos diferentes aços, foram obtidas no Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa, com o auxílio do microscópio *Olympus BX-51* com câmera digital *QColor 3* acoplada e processadas com o programa *ImagePro-Plus*, com a ferramenta *Extended Field*. As micrografias tiveram aumento 1000x.

A partir das imagens foram realizadas as comparações sobre as microestruturas encontradas com as microestruturas apresentadas pela literatura para os mesmos aços.

4.2.2 Microscopia Eletrônica

Utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura de campo (MEV-FEG), juntamente com a técnica de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) da marca Tescan modelo Mira3 do Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa, para determinar a composição dos aços, quantificando os elementos de liga presentes nos mesmos e a microestrutura dos materiais e, assim, comparar os resultados dessa técnica com as especificações do fabricante. Apenas as amostras de aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 foram avaliadas nesse ensaio, uma vez que esses aços não possuem tantas informações na literatura como os demais aços utilizados no presente trabalho.

4.2.2.1 Preparação das amostras

Para a elaboração das amostras para a análise de microscopia eletrônica os aços foram seccionados, obtendo-se amostras com dimensões com aproximadamente 10 x 10 x 5mm (largura x comprimento x espessura). Os aços foram lixados e polidos

seguindo a mesma sequência de trabalho utilizada para as amostras preparadas para a análise de microestutural e também foram atacados com Nital 2%.

4.2.3 Ensaios Eletroquímicos e Cálculo da Taxa de Corrosão

4.2.3.1 Preparação das amostras

Para a elaboração das amostras para o ensaio eletroquímico, os corpos de prova de Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 foram cortados em formatos cilíndricos por meio da técnica de eletroerosão com um diâmetro de aproximadamente 5 mm (0,196 cm² de área) e 10 mm de comprimento. Este método minimiza o encruamento nas amostras, o que poderia influenciar nos resultados dos testes, caso tivesse sido utilizado processos de corte convencionais. As amostras não foram submetidas a um tratamento térmico para alívio de tensão. Na área oposta à das faces expostas aos eletrólitos foi soldado um fio de cobre, com solda à base de chumbo-estanho para o contato elétrico destes eletrodos. Logo após, estes corpos cilíndricos foram embutidos em resina acrílica para envolver a amostra, a solda e o cabo elétrico, evitando o contato destes componentes com as soluções de trabalho. Estas amostras constituíram os eletrodos de trabalho (ET) que foram submetidos ao polimento da superfície em lixas de carvão de silício a partir de uma granulação de 320 mesh, passando por granulações de 400 mesh e finalmente atingindo granulação final de 600 mesh.

Na confecção dos eletrodos de trabalho dos aços 1020 e 316L foram realizados os mesmos procedimentos empregados na preparação dos eletrodos dos aços Hardox[®] de acordo com Gogola (2014). A Figura 18 - ***Eletrodos de trabalho das amostras de Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500***exibe os eletrodos das amostras de Hardox[®] 450 e 500 utilizados nos ensaios eletroquímicos.

Figura 18 - Eletrodos de trabalho das amostras de Hardox® 450 e Hardox® 500



Fonte: Autoria própria

O diâmetro total dos eletrodos apresentaram aproximadamente 10mm para a correta introdução dos mesmos na célula eletroquímica.

4.2.3.2 Ensaio eletroquímicos

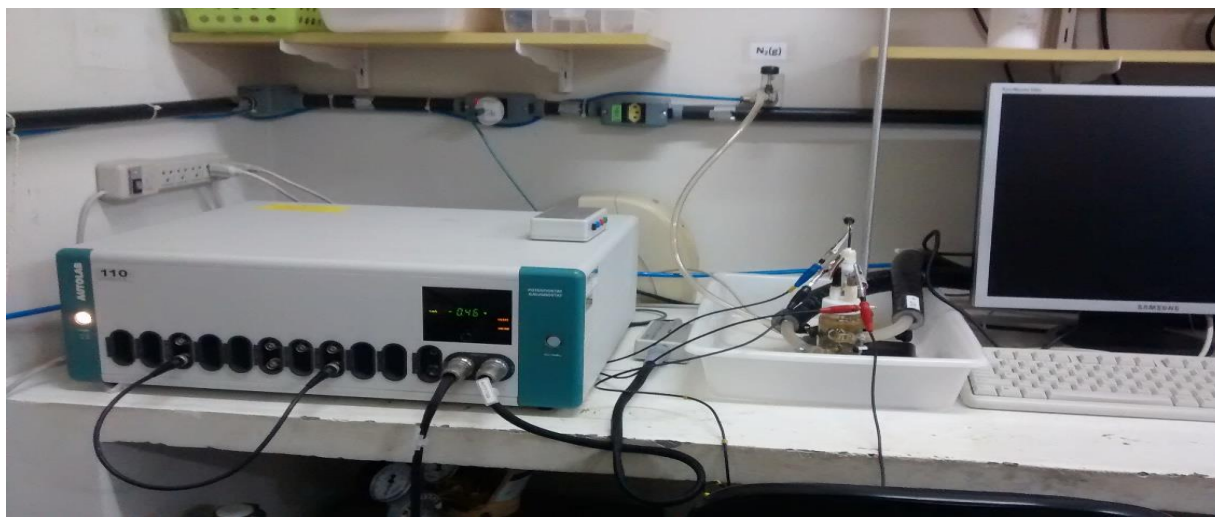
Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Caracterização Elétrica e Térmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), no campus Uvaranas. Os experimentos utilizaram como norma regente a ASTM G59-97.

As amostras foram ensaiadas em meio de ácido nítrico (HNO_3), pH próximo de 1,0 com o intuito de simular um meio fortemente ácido; em sulfato de sódio Na_2SO_4 , com pH entre 6,0 a 6,5 a fim de representar um meio neutro, em hidróxido de sódio NaOH com pH superior a 13,0 para reproduzir um meio básico e em solução de cloreto de sódio (NaCl) com pH entre 6,0 a 6,5 (meio neutro); essa última solução foi utilizada com o intuito de simular a água do mar, com concentração de 3,5% em peso de NaCl em água destilada. Todas as demais soluções utilizadas tiveram concentração de 0,1 mol/L, aeradas, e a procedência de todos os reagentes será da BIOTEC e de pureza P.A.

Esses meios foram escolhidos para averiguar o comportamento de cada aço em condições diferentes de pH.

Os ensaios de medição das taxas de corrosão utilizaram um potenciostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 30, sendo os dados coletados através do *software* GPES da AUTOLAB. Para este ensaio, foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos composta de um eletrodo de referência (E.R) de calomelano saturado (ECS) imerso no interior de um capilar de Luggin; um contra eletrodo (C.E) de platina com área geométrica de 6,28 cm² e um eletrodo de trabalho (E.T) constituído pelo material a ser analisado nos eletrólitos. A célula eletroquímica conectada a um potenciostato/galvanostato pode ser vista na Figura 19.

Figura 19 - Célula eletroquímica conectada ao potenciostato/galvanostato utilizados nos estudos de corrosão



Fonte: Autoria própria

As medidas elétricas foram determinadas para temperaturas de 16°C, 24°C, 35°C e 45°C, para todas as amostras, sendo utilizada uma célula eletroquímica com câmara para termostatização. As temperaturas foram medidas através de um termômetro convencional imerso na solução, e as mudanças nos valores das temperaturas foram obtidas pela passagem de um fluxo de água pela célula, através de um termostato da marca Brookfield, modelo TC-501. Os valores de temperaturas foram escolhidos de maneira a se aproximarem de temperaturas ambiente convencionais.

Após a imersão do eletrodo de referência e o contra eletrodo nos eletrólitos utilizados neste trabalho e com todas as ligações elétricas conectadas e temperatura equilibrada dos componentes da célula, o E.T polido foi introduzido nos meios estudados,

e a leitura e o acompanhamento do potencial de corrosão em relação ao tempo teve início. Este período de acompanhamento foi de 55 minutos, conforme a norma.

Após a determinação do potencial de corrosão (E_{corr}), realizou-se a polarização linear (ou micropolarização), sem retirar os eletrodos da solução e mantendo a solução no estado estacionário, partindo de 20 mV mais catódico do que o potencial de corrosão e varrendo o potencial no sentido anódico, até 20 mV (mais positivo) que o potencial de corrosão, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Esse ensaio possibilitou a determinação da resistência de polarização (R_p) para as amostras ensaiadas.

Em seguida, foram iniciadas as macropolarizações partindo do potencial de 150 mV mais catódico que o potencial de corrosão, em direção a 150 mV mais anódico que o E_{corr} , a uma velocidade de 1 mV/s. O resultado deste ensaio possibilitou determinar os valores das constantes de Tafel anódica (β_a) e a catódica (β_c). As correntes de corrosão (i_{corr}) foram calculadas a partir da Equação 23, e as taxas de corrosão (em mm/ano) foram calculadas segundo a Equação 25 apresentadas anteriormente.

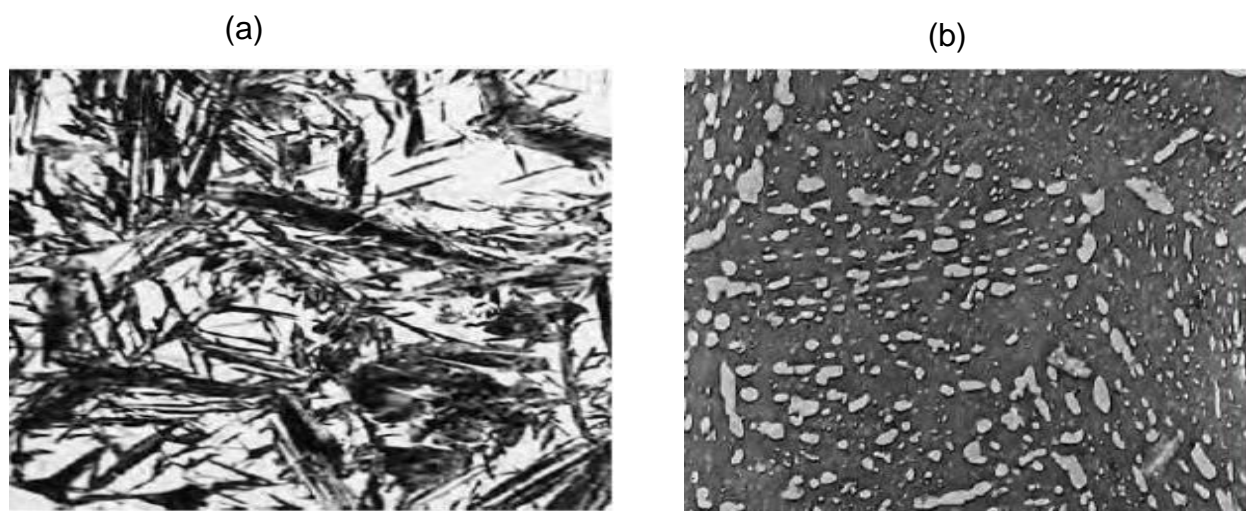
As medições foram realizadas em duplicata para cada aço em cada temperatura e para cada meio proposto e uma média referente a cada situação foi obtida. Posteriormente, foram realizadas comparações entre as taxas de corrosão obtidas para os aços nas condições propostas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Os grãos de martensita caracterizam-se por se assemelharem a placas ou agulhas, conforme a Figura 20 (a). A fase mais clara representada na micrografia é a austenita. Já a microestrutura da martensita revenida, ou seja, da martensita que passou pelo tratamento térmico de revenido, consiste em partículas de cementita muito pequenas e uniformemente dispersas em uma matriz contínua de ferrita. Esse tipo de microestrutura se assemelha à cementita globulizada, exceto pelo fato de que essa última apresenta partículas muito menores. Uma micrografia eletrônica da microestrutura de martensita revenida é apresentada na Figura 20 (b) (CALLISTER JÚNIOR, 2011).

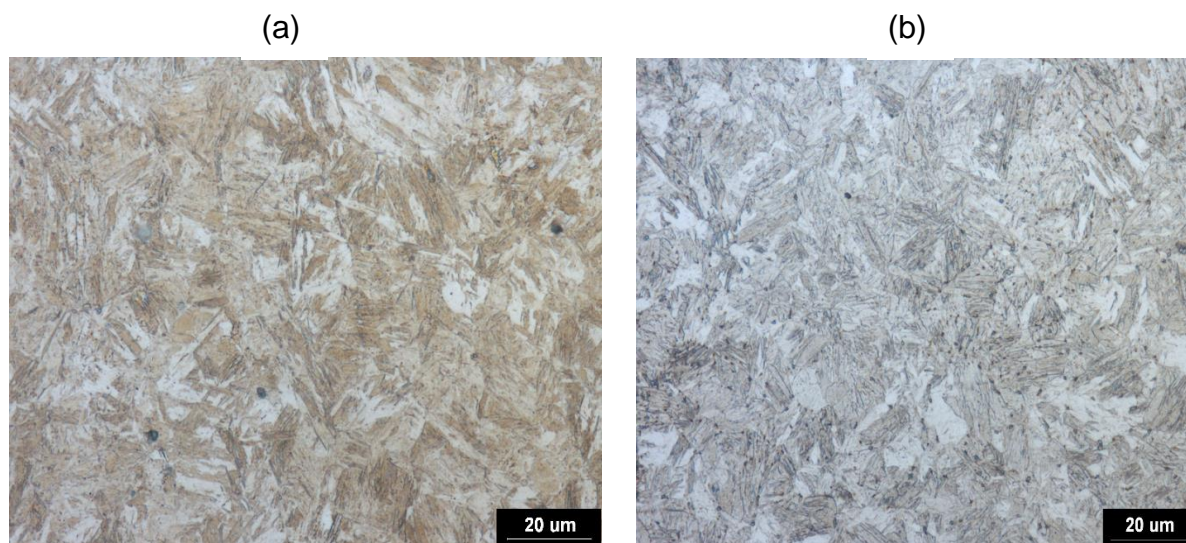
Figura 20 – Microestrutura martensítica: (a) martensita temperada; (b) martensita revenida



Fonte: Callister Júnior (2011)

A partir das micrografias realizadas através de microscópio óptico, é possível observar que amostras de Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 possuem microestrutura composta por martensita temperada, com prováveis carbonetos precipitados em contornos de grãos (pontos mais escuros) como pode ser visualizado na Figura 21 .

Figura 21 - Microestrutura dos aços: (a) Hardox® 450 e (b) Hardox® 500 (Aumento de 1000x)



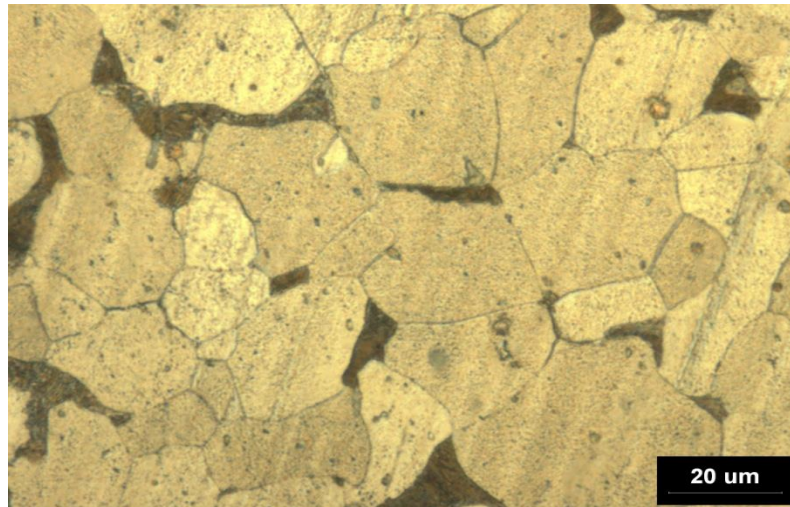
Fonte: Autoria própria

As imagens da microscopia óptica não indicam com total certeza se os aços analisados foram submetidos ao tratamento térmico de revenido para aprimoramento de propriedades como ductilidade e tenacidade.

Alguns estudos mostram que nos aços inoxidáveis martensíticos pode ocorrer a sensitização do aço, a qual consiste na precipitação de carbonetos ricos em cromo (Cr_{23}C_6) nos contornos de grão, tornando as regiões adjacentes aos contornos de grãos empobrecidas de cromo, o que aumenta a susceptibilidade do aço à corrosão localizada por pite e intergranular (FALLEIROS, MAGRI, FALLEIROS, 1999; CARBÓ, 2001). Apesar de não pertencerem à classe dos aços inoxidáveis, a presença de prováveis pontos de precipitação de carboneto de cromo na microestrutura dos aços Hardox® analisados é um fato que pode contribuir para a diminuição da resistência a corrosão desses metais.

A Figura 22 mostra a micrografia do aço AISI 1020 obtida por Gogola (2014) após o ataque pela solução ácida de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$. Observa-se que o ataque resultou em coloração de diferentes tons de marrom.

Figura 22 - Micrografia do aço AISI 1020 após ataque com solução ácida de $K_2S_2O_5$ e $(NH_4)HF_2$.

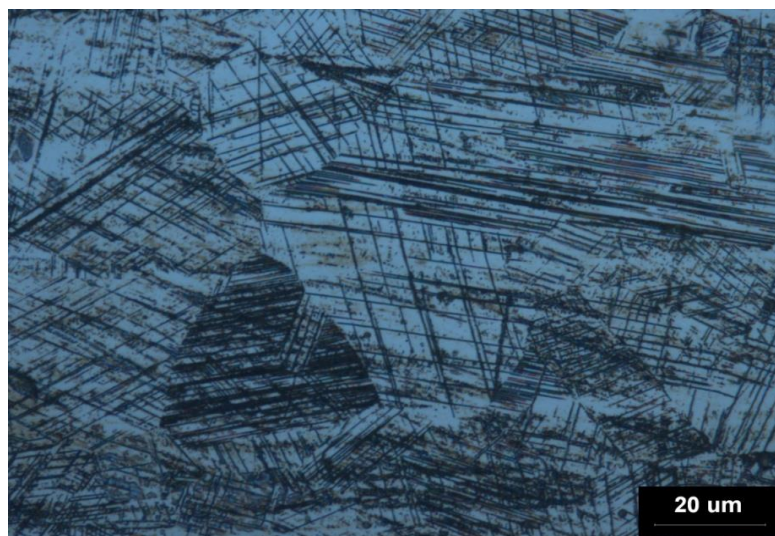


Fonte: Gogola (2014)

Os grãos em marrom mais claro, segundo Gogola (2014), representam a ferrita e a fase em tom mais escuro é a perlita precipitada na matriz ferrítica. Observa-se que os grãos são equiaxiais e com pequena variação de tamanhos.

A Figura 23 mostra imagem da micrografia do aço AISI 316L realizada em campo escuro após o ataque pela solução de $K_2S_2O_5$ e $(NH_4)HF_2$ (GOGOLA, 2014).

Figura 23 - Micrografia do aço AISI 316L após ataque com solução ácida de $K_2S_2O_5$ e $(NH_4)HF_2$



Fonte: Gogola (2014)

A micrografia do aço AISI 316L apresenta uma coloração azul típica da formação de um filme de sulfeto após o ataque da solução de metabissulfito de potássio com biflureto de amônio, revelando uma estrutura austenítica com grãos regulares, não sendo observada a fase ferrita (GOGOLA, 2014).

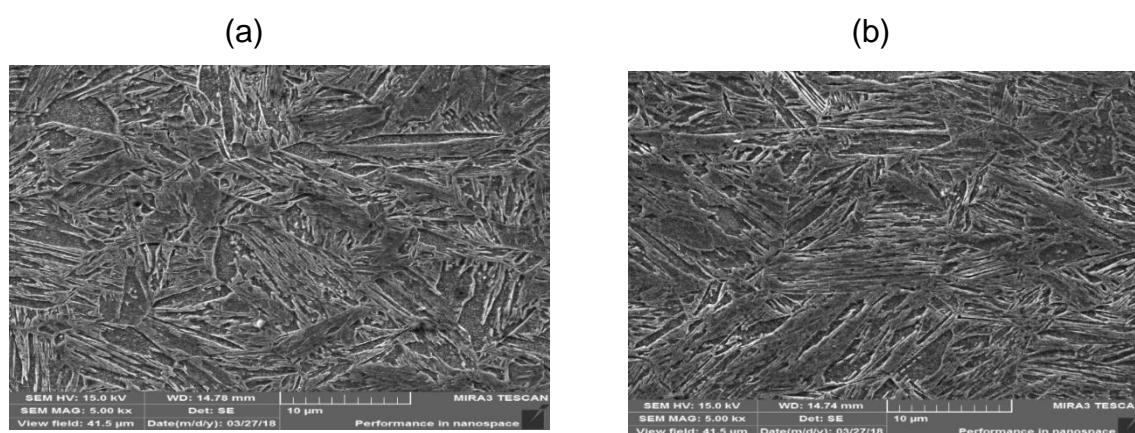
A Figura 23 mostra as bandas de deformação do material de forma bem visível, orientadas e retidas em cada grão. As linhas de escorregamento estão associadas com a deformação mecânica para o curvamento do aço para a confecção dos tubos utilizados na planta de ultrafiltração da Klabin S/A (GOGOLA, 2014). Esta deformação da microestrutura pode levar a maiores taxas de corrosão deste material nos diferentes meios eletrolíticos estudados neste trabalho.

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

5.2.1 Análise Microestrutural

Foram obtidas as imagens das microestruturas dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 através do microscópio eletrônico de varredura de efeito de campo (MEV-FEG) que permitiram uma análise microestrutural ainda melhor desses materiais em relação às imagens obtidas na microscopia óptica, como pode ser observado na Figura 24 (a) e (b).

Figura 24 - Microestrutura dos aços (a) Hardox[®] 450 e (b) Hardox[®] 500 obtidas a partir da microscopia de varredura de efeito de campo (MEV-FEG) utilizando 5kV



Fonte: Autoria própria

Pode-se observar uma microestrutura tipicamente martensítica em ambas as amostras analisadas.

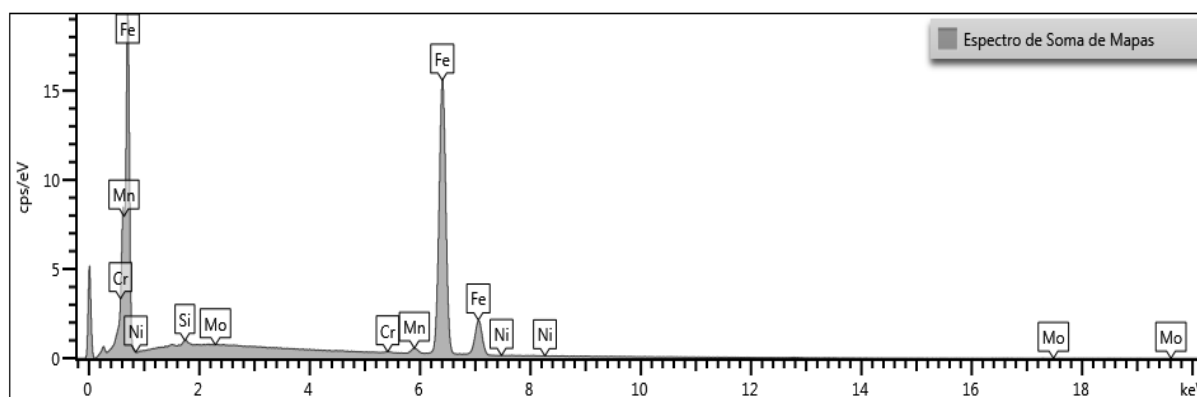
5.2.2 Análise Qualitativa

A microanálise utilizando espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) normalmente é realizada a partir do microscópio eletrônico de varredura. Essa técnica permite a análise qualitativa e semi-quantitativa da composição química do material (EXNER, WEINBRUCH, 2004).

A análise qualitativa de EDS tem como objetivo identificar os elementos presentes na amostra a partir da interpretação dos espectros, que são formados por picos e *background*. A altura aproximada dos picos fornece importantes informações na identificação de cada elemento (KLAUSS, 2003).

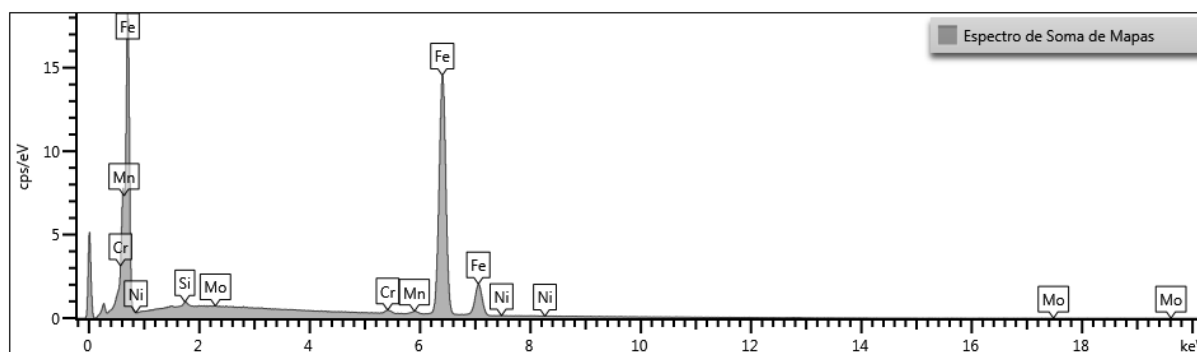
As imagens das análises qualitativas dos aços Hardox® 450 e Hardox® 500 são apresentadas na Figura 25 e Figura 26, respectivamente:

Figura 25 - Análise qualitativa dos elementos presentes no aço Hardox® 450 (MEV-FEG-EDS)



Fonte: Autoria própria

Figura 26 - Análise qualitativa dos elementos presentes no aço Hardox® 500 (MEV-FEG-EDS)



Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 25 e 26, o eixo das abcissas apresenta os valores de energia dos fótons para cada elemento e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). É possível notar que os aços analisados apresentam os mesmos elementos na composição e praticamente nenhuma diferença significativa em relação aos picos apresentados. Os elementos constituintes dos materiais condizem com os descritos pelo fabricante.

5.2.3 Análise Quantitativa

Os elementos químicos presentes no material podem ser quantificados a partir dos raios X emitidos da amostra, quando o feixe de elétrons incide sobre a mesma. A quantidade de cada elemento, em porcentagem de peso, contida nas amostras dos aços Hardox® 450 e Hardox® 500 obtidas pela técnica de EDS são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Quantificação dos elementos químicos presentes na amostra de Hardox® 450 e Hardox® 500 por EDS

Amostra	Si (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe(%)	Ni(%)	Mo(%)	Total (%)
Hardox® 450	0,20	0,18	1,58	97,93	0,07	0,04	100
Hardox® 500	0,21	0,65	0,85	98,07	0,22	0,00	100

Fonte: Autoria própria

A Tabela 5 é uma modificação da Tabela 3, para possibilitar uma melhor comparação entre as porcentagens dos elementos químicos disponibilizadas pelo fornecedor e os resultados obtidos pela técnica utilizada para avaliar a composição química dos materiais avaliados.

Tabela 5 - Composição química, em porcentagem de massa, das diversas classificações dos aços Hardox®

Classe Hardox®	C (máx%)	Si (máx%)	Mn (máx%)	P (máx%)	S (máx%)	Cr (máx%)	Ni (máx%)	Mo (máx%)	B (máx%)
Hardox® 400	0,32	0,70	1,60	0,025	0,010	1,40	1,50	0,60	0,004
Hardox® 450	0,26	0,70	1,60	0,025	0,010	1,40	1,50	0,60	0,005
Hardox® 500	0,30	0,70	1,60	0,020	0,010	1,50	1,50	0,60	0,005
Hardox® 550	0,37	0,50	1,30	0,020	0,010	1,40	1,40	0,60	0,004
Hardox® 600	0,47	0,70	1,40	0,015	0,010	1,20	2,50	0,70	0,005

Fonte: Adaptado de SSAB (2018)

Comparando as Tabelas 4 e 5 é possível observar que as quantidades apresentadas a partir da espectroscopia de raios X por dispersão de energia de praticamente todos os elementos metálicos e semi-metálicos presentes nos aços como elementos de liga diferem, em quantidades menores, das especificações do fornecedor. Isto porque a análise por EDS é semi-quantitativa e as quantidades dos elementos da Tabela 5 refere-se às quantidades máximas permitidas para estes aços.

A proximidade entre valores de porcentagem em massa entre a técnica utilizada neste trabalho e as especificações do fornecedor se deu apenas para o elemento manganês na amostra de Hardox® 450 e Hardox® 500.

5.3 DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS HARDOX® 450 E 500, AISI 316L E SAE 1020

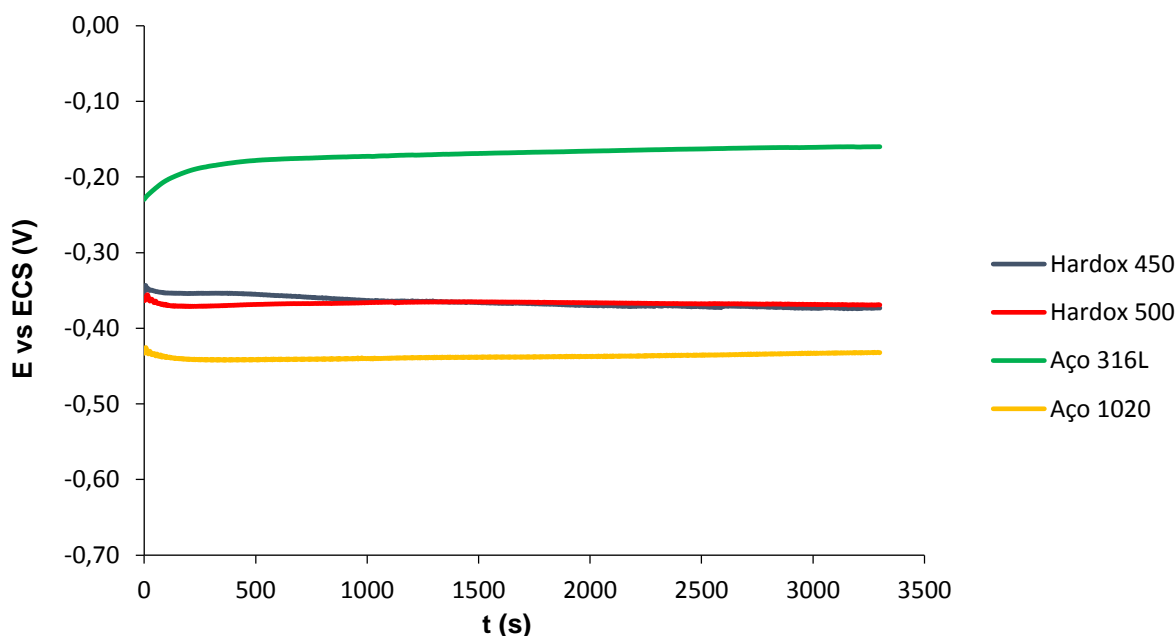
Para caracterização eletroquímica foram determinados os potenciais de corrosão (ou de equilíbrio), a resistência de polarização através da polarização linear e, por fim, os coeficientes de Tafel anódicos e catódicos através das curvas de polarização.

Uma vez que os ensaios foram realizados em duplicata, os gráficos apresentados nesta seção são aqueles característicos dos experimentos, enquanto que os valores dos parâmetros eletroquímicos nas tabelas apresentadas posteriormente se referem aos valores médios obtidos experimentalmente. Para a discussão dos ensaios eletroquímicos foram escolhidos os experimentos realizados na temperatura de 24°C para serem abordados graficamente.

5.3.1 Determinação das Taxas de Corrosão Eletroquímica para os Aços Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e AISI 316L em Ácido Nítrico a 24°C

A Figura 27 apresenta o comportamento do potencial dos eletrodos dos aços Hardox® 450 e 500, AISI 316L e SAE 1020 em função do tempo, em circuito aberto, para a solução de ácido nítrico (HNO_3), 0,1 mol/L, aerada, a 24°C.

Figura 27 - Comportamento do potencial (E_{corr}) em função do tempo das amostras de Hardox® 450 e 500, aço AISI 316L e aço SAE 1020 em solução de 0,1 mol/L de HNO_3 , aerada a 24°C



Fonte: Autoria própria

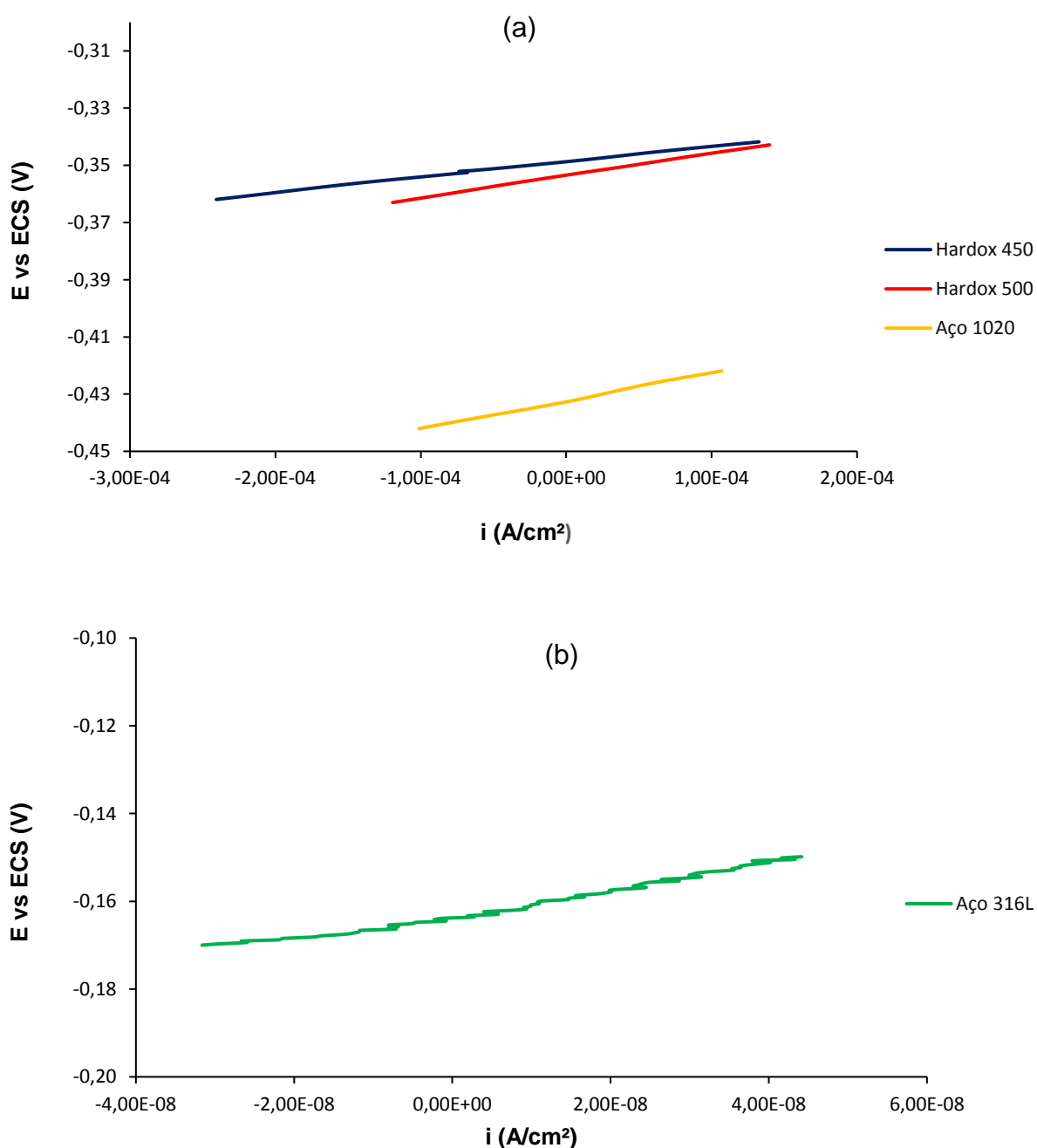
Observa-se na Figura 27 que os potenciais de circuito aberto das amostras do Hardox® 450 e 500 apresentam um comportamento semelhante. No início das medidas,

os potenciais deslocam-se para valores mais negativos e estabilizam-se a partir de 1000 segundos de contato com a solução. No final de 55 minutos, segundo a norma, o potencial de corrosão para o Hardox[®] 450 foi de -0,373 V e para o Hardox[®] 500 de -0,369 V, ou seja, o potencial de corrosão do Hardox[®] 500 é mais anódico que o Hardox[®] 450 em apenas 4 mV a 24°C. É possível notar que o aço SAE 1020 apresentou os valores mais catódicos em relação aos demais aços, indicando que a reação de oxidação do ferro no aço 1020 ocorre a potenciais mais negativos, deslocando o potencial de corrosão para valores mais catódicos. O aço AISI 316L exibiu um comportamento oposto aos demais aços adquirindo potenciais mais anódicos com o decorrer do tempo, e estabilizando seu potencial em aproximadamente 600 segundos de experimento.

Posteriormente à determinação dos potenciais de corrosão foram iniciadas as polarizações lineares de +/- 20 mV em torno dos potenciais de corrosão sem que os eletrodos fossem retirados das soluções. A partir do inverso das inclinações da reta entre a corrente que circula pelo circuito em função dos potenciais aplicados foram determinadas as resistências de polarização (R_p). Finalmente, após as polarizações lineares foram efetuadas as polarizações anódicas e catódicas de +/- 150 mV em torno dos potenciais de corrosão.

A Figura 28 e Figura 29 apresentam o comportamento dos materiais ensaiados quando submetidos a polarizações lineares em torno do potencial de corrosão e das polarizações anódicas e catódicas, respectivamente. Em virtude da ordem de grandeza das correntes nos resultados para o aço AISI 316L, os resultados das micropolarizações foram plotados em (a) para os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e (b) para o aço AISI 316L, como apresentado na Figura 28.

Figura 28 - Resultados das polarizações lineares de +/- 20 mV para os aços (a) Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e (b) AISI 316L, em HNO₃, 0,1 mol/L, aerada, a 24 °C

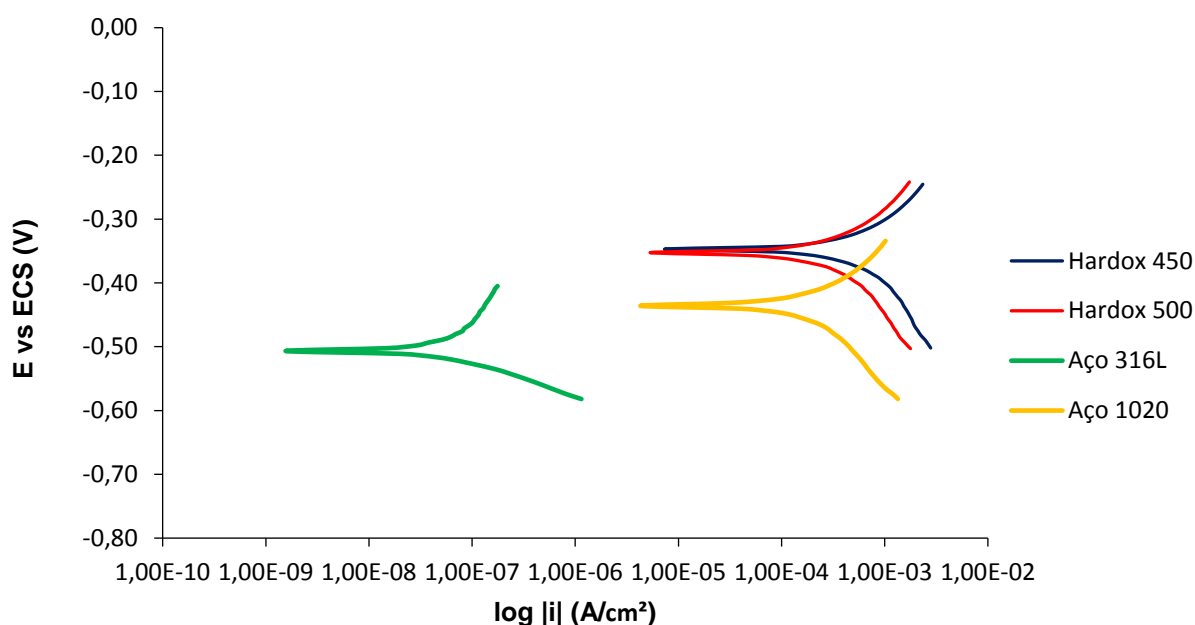


Fonte: Autoria própria

A resistência à polarização não possui uma variação significativa entre os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 e SAE 1020, entretanto, para o aço 316L a diferença de valores é significante. O valor de densidade de corrente (i_{corr}) para os primeiros eletrodos têm ordem de 10^{-4} A/cm² enquanto para o aço 316L o valor de i_{corr} é da ordem de 10^{-8} A/cm².

Quanto maior as resistências de polarização dos aços, menor será as correntes de corrosão, segundo a Equação 24, e conseqüentemente, a taxa de corrosão. Os valores das taxas de corrosão foram significativamente altos para os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 e SAE 1020, porém apresentaram valores bem baixos para o aço 316L, nas diferentes temperaturas ensaiadas, como pode ser observado nas Tabelas 6, 7, 8, 9 e no Gráfico 1.

Figura 29 - Curvas de polarização para os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em 0,1 mol/L de HNO₃, aerada, a 24°C.



Fonte: Autoria própria

O ramo das curvas com potenciais mais catódicos (mais negativos) permite calcular as inclinações das curvas nas regiões lineares. Estas inclinações são as constantes de Tafel catódica (β_c) e estão relacionadas com a cinética das reações eletroquímicas catódicas sobre os eletrodos. As regiões lineares do ramo anódico (menos negativos) possibilitam a obtenção das constantes de Tafel anódicas (β_a), associadas com as reações de oxidação dos aços nestes meios.

É possível notar que na Figura 29 que as inclinações (β_c e β_a) para as amostras de Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 e SAE 1020 são bastante parecidas, o que indica reações

eletroquímicas semelhantes, visto que a composição química destes aços serem próximas, mas com microestrutura e fases diferentes. Já o aço AISI 316L exibe uma inclinação no ramo anódico pequena ao contrário da apresentada pelo ramo catódico. Desta forma, o ramo anódico das curvas da Figura 29 indica que a reação de oxidação dos aços Hardox[®] 450 , Hardox[®] 500 e SAE 1020 em relação ao aço AISI 316L em ácido nítrico apresentam uma cinética diferenciada, pois sobre o aço 316L há uma superfície rica em cromo. Observa-se também que a reação catódica de evolução de hidrogênio desse aço deve apresentar um mecanismo diferente dos demais aços, pois as suas constantes de Tafel catódicas apresentam valores menores em relação as demais amostras, como pode ser visto na Tabela 7 para a temperatura de 24°C.

Curvas semelhantes foram obtidas para os quatro aços em HNO₃ nas temperaturas de 16, 35 e 45°C.

As tabelas a seguir apresentam os resultados dos ensaios eletroquímicos dos metais em meio de ácido nítrico nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C, respectivamente.

Tabela 6 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de HNO₃, 0,1 mol/L, aerado, a 16°C.

Amostras	E _{corr} (V)	R _p /A (KΩ/cm ²)	β _a (V/dec)	β _c (V/dec)	i _{corr} (A/cm ²)	Tx _{corr} (mm/ano)
Hardox [®] 450	-0,346	3,448E-01	0,143	0,237	2,923E-03	33,9512
Hardox [®] 500	-0,333	3,774E-01	0,163	0,220	2,804E-03	32,5662
Aço SAE 1020	-0,404	4,336E-01	0,141	0,138	8,802E-03	101,2587
Aço AISI 316L	-0,135	3,814E+03	0,144	0,071	3,130E-07	0,0036

Fonte: Autoria própria

Tabela 7 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de HNO₃, 0,1 mol/L, aerado, a 24°C.

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	T_{x corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,362	2,649E-01	0,145	0,196	3,556E-03	41,3021
Hardox® 500	-0,361	3,916E-01	0,143	0,201	2,412E-03	28,0099
Aço SAE 1020	-0,420	4,726E-01	0,115	0,156	7,679E-03	88,3382
Aço AISI 316L	-0,151	2,951E+03	0,192	0,059	3,893E-07	0,0045

Fonte: Autoria própria

Tabela 8 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de HNO₃, 0,1 mol/L, aerado, a 35°C.

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	T_{x corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,402	2,435E-01	0,150	0,202	3,995E-03	46,4029
Hardox® 500	-0,416	3,855E-01	0,163	0,228	2,787E-03	32,3708
Aço SAE 1020	-0,424	3,345E-01	0,185	0,205	1,591E-02	183,0443
Aço AISI 316L	-0,137	2,601E+03	0,206	0,049	3,86E-07	0,0045

Fonte: Autoria própria

Tabela 9 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de HNO₃, 0,1 mol/L, aerado, a 45°C.

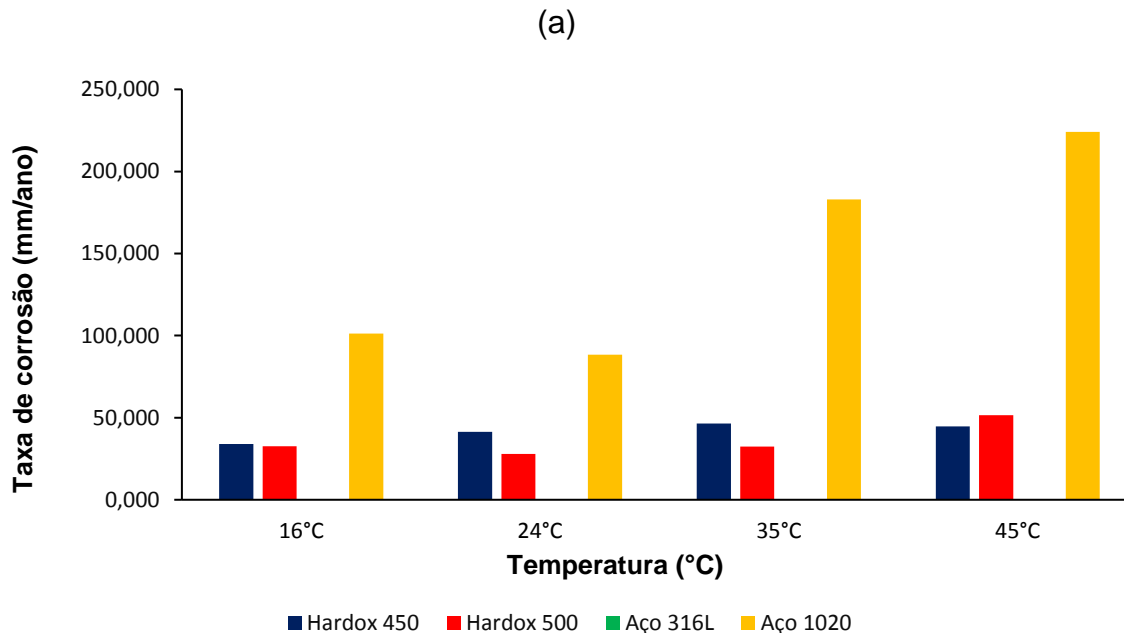
Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	T_{x corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,413	2,561E-01	0,155	0,199	3,846E-03	44,6685
Hardox® 500	-0,380	2,405E-01	0,162	0,227	4,444E-03	51,6105
Aço SAE 1020	-0,409	2,509E-01	0,159	0,204	1,949E-02	224,1522
Aço AISI 316L	-0,026	2,726E+03	0,127	0,135	6,000E-07	0,0070

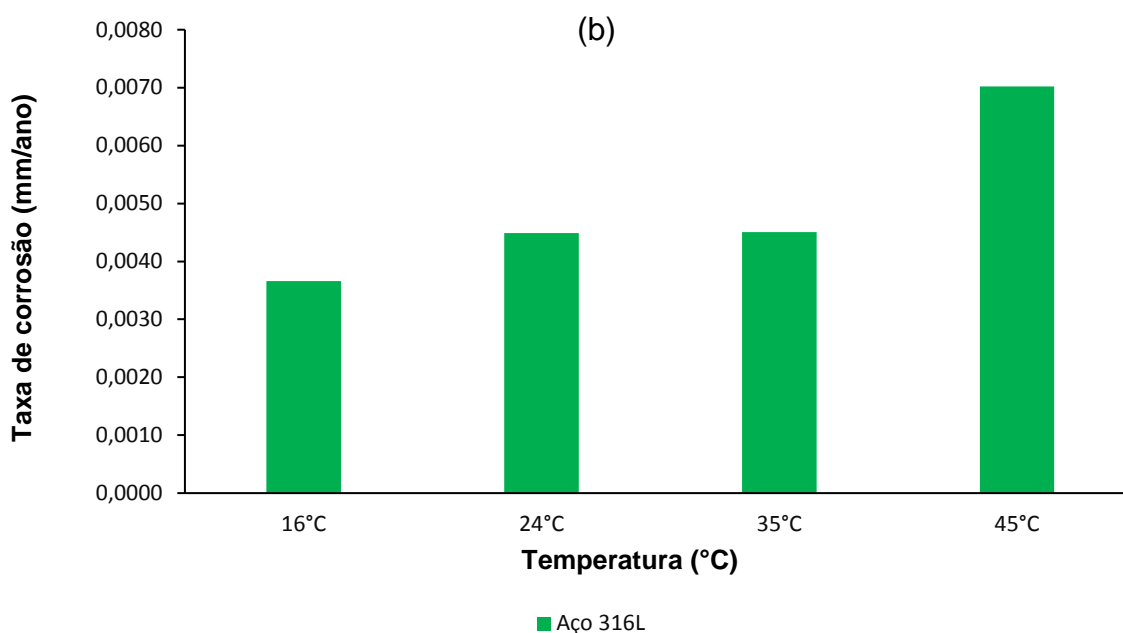
Fonte: Autoria própria

A partir das Tabelas 6,7,8 e 9 é possível observar que para os aços Hardox[®] 450, Hardox[®] 500 e SAE 1020 os potenciais de corrosão apresentam um deslocamento para valores mais catódicos com o acréscimo da temperatura, bem como, a diminuição das resistências de polarização, dentro de um contexto geral. A diminuição da R_p com o aumento da temperatura indica que o processo de transferência de carga na interface metal/solução é facilitado, e como consequência há um acréscimo nas taxas de corrosão.

O Gráfico 1(a) apresenta os resultados das taxas de corrosão das Tabelas 6,7,8 e 9 para os aços em representação por barras. Uma vez que as taxas de corrosão do aço AISI 316L foram menores em comparação com as demais amostras, foi realizada a ampliação da representação gráfica das taxas de corrosão desse material para melhor visualização (Gráfico 1(b)).

Gráfico 1- Comparativo entre as taxas de corrosão para: (a) os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em 0,1 mol/L de HNO₃, aerada, nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C; (b) ampliação do gráfico das taxas de corrosão do aço AISI 316L.





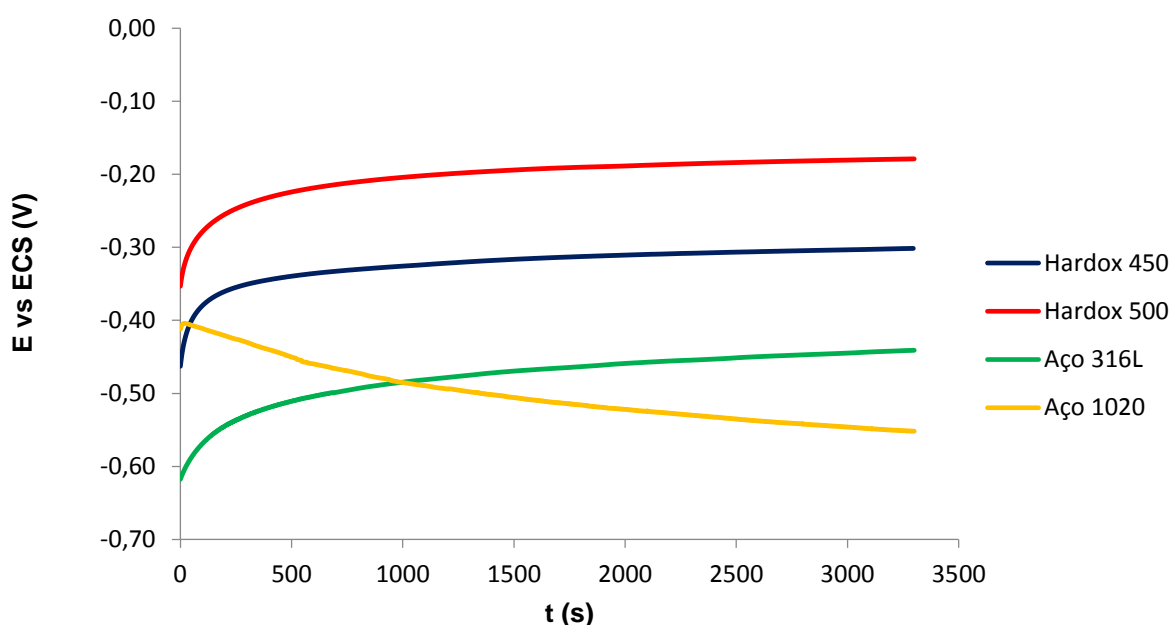
Fonte: Autoria própria

Observa-se a partir do Gráfico 1 que o aço Hardox[®] 450 apresentou maiores taxas de corrosão em relação ao Hardox[®] 500 em quase todas as temperaturas estudadas. Esse fato era esperado uma vez que o aço Hardox[®] 500 possui uma quantidade maior de cromo e níquel em sua composição, elementos de liga que ajudam a conferir aos metais um melhor desempenho frente aos processos corrosivos. Os valores de 41,3021 mm/ano para o Hardox[®] 450 e 28,0099 mm/ano para o aço Hardox[®] 500, a 24°C, indicam que a utilização desses aços em meio de ácido nítrico 0,1 mol/L não é recomendada. É possível notar um aumento significativo das taxas de corrosão para o aço SAE 1020 com o acréscimo de temperatura, o que representa a baixa resistência à corrosão desse aço no meio avaliado. O aço AISI 316L apresentou as menores taxas de corrosão no meio estudado, certamente em decorrência da quantidade elevada de cromo em sua composição que é responsável pela formação de um filme passivante de Cr₂O₃ na superfície do metal, protegendo-o dos processos corrosivos. Desta forma, a aplicação do aço AISI 316L em meio de ácido nítrico 0,1 mol/L até 45°C não terá nenhuma restrição quanto a sua aplicabilidade neste meio, pois o valor de 0,007 mm/ano a 45°C é inferior a 0,025 mm/ano, considerado baixo para uma corrosão tipo uniforme segundo a norma NACE RP-07-75 (*National Association of Corrosion Engineers*), (NACE, 2013).

5.3.2 Determinação das Taxas de Corrosão Eletroquímica para os Aços Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e AISI 316L em Hidróxido de Sódio a 24°C

A Figura 30 apresenta o comportamento do potencial dos eletrodos dos aços Hardox® 450 e 500, AISI 316L e SAE 1020 em função do tempo, em circuito aberto, para a solução de hidróxido de sódio (NaOH), 0,1 mol/L, aerada, a 24°C.

Figura 30 - Comportamento do potencial (E_{corr}) em função do tempo das amostras de Hardox® 450 e 500, aço AISI 316L e aço SAE 1020 em solução de 0,1 mol/L de NaOH, aerada a 24°C



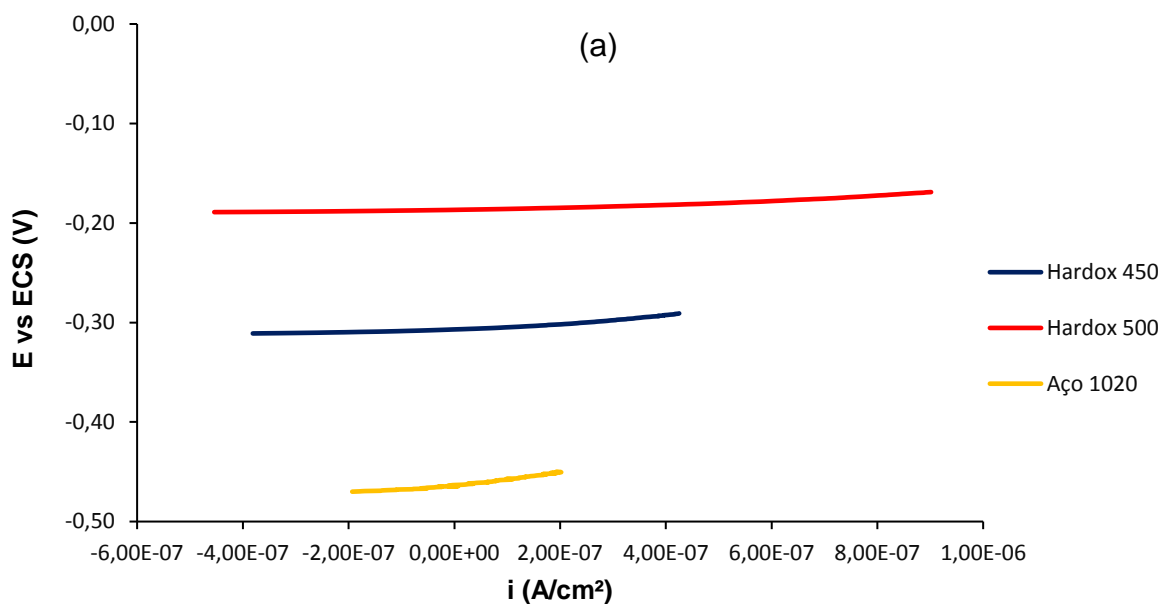
Fonte: Autoria própria

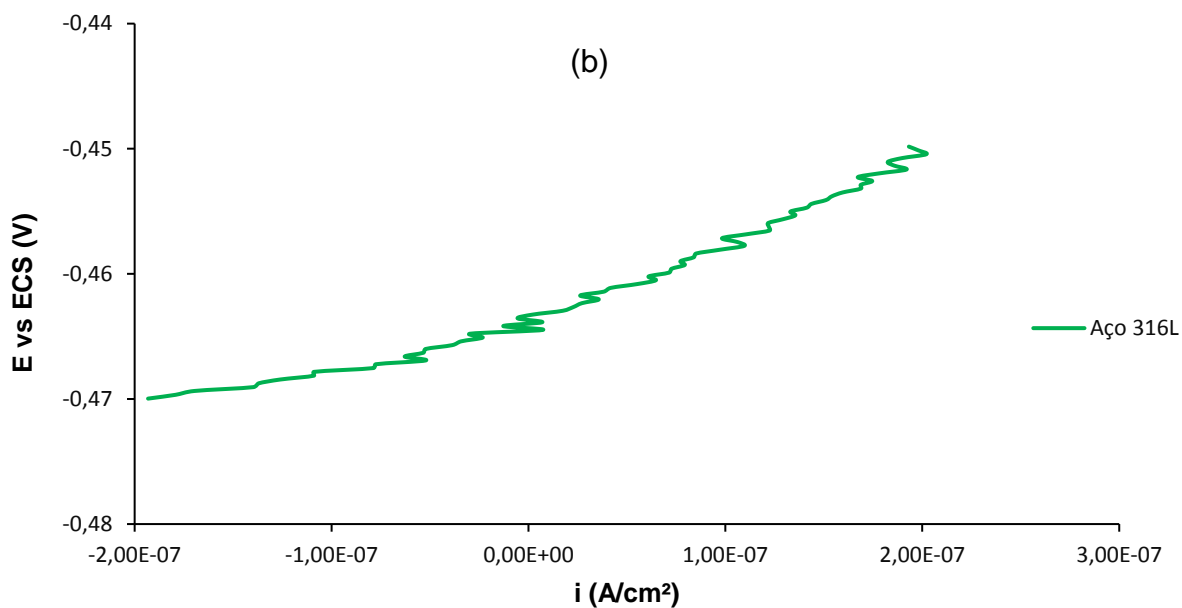
Os comportamentos dos aços Hardox® e do aço AISI 316L em solução de NaOH apresentam os potenciais de circuito aberto com valores catódicos, inicialmente, e deslocando-se para valores mais anódicos com o tempo. A partir de aproximadamente 1000 segundos de contato com a solução, observa-se a estabilização dos potenciais de corrosão para os aços Hardox®, cujos valores são de -0,325 V para o Hardox® 450 e -0,204 V para o Hardox® 500. Neste meio alcalino, o aço Hardox® 500 apresentou potencial de corrosão significativamente mais anódico que o Hardox® 450. O aço 316L apresentou constante aumento nos valores de seus potenciais e, ao final de 55 minutos, o valor do potencial era de -0,441 V.

O aço SAE 1020 demonstrou comportamento oposto aos demais aços, exibindo valores mais anódicos no início do experimento e deslocando seu potencial para valores mais catódicos com o passar do tempo, estabilizando-se ao final do ensaio com um potencial de $-0,552$ V.

A Figura 31 e a Figura 32 apresentam o comportamento elétrico da corrente quando submetido às micropolarizações e macropolarizações, respectivamente, em NaOH 0,1 mol/L, aerada, a 24°C .

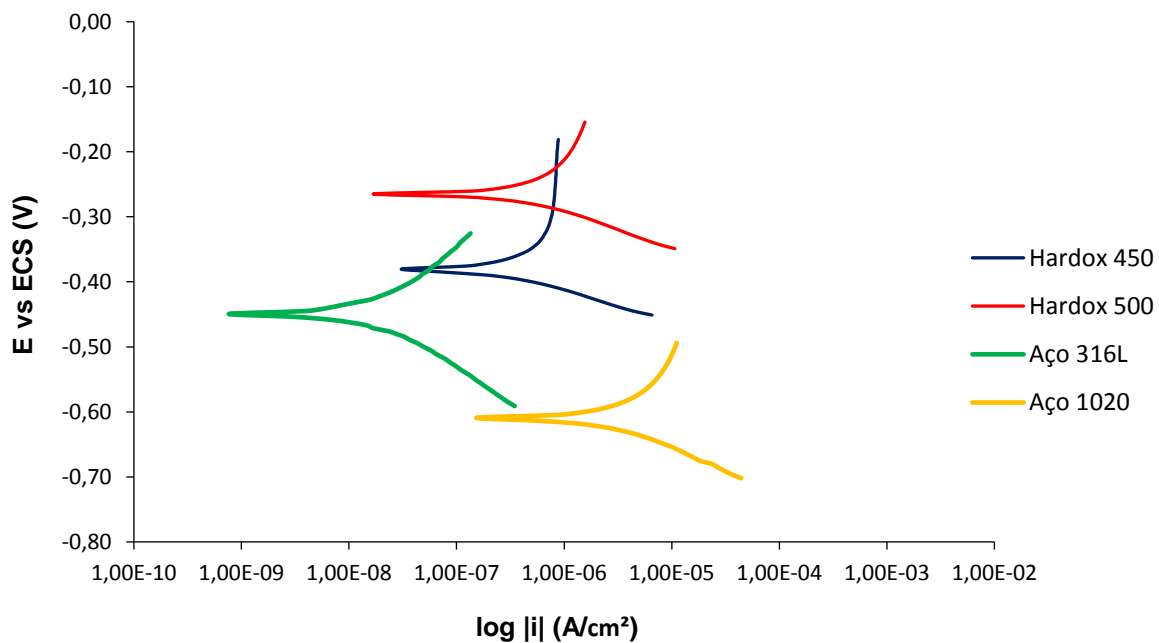
Figura 31 - Resultados das polarizações lineares de +/- 20 mV para os aços (a) Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e (b) AISI 316L, em NaOH, 0,1 mol/L, aerada, a 24°C





Fonte: Autoria própria

Figura 32 - Curvas de polarização para os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em 0,1 mol/L de NaOH, aerada, a 24°C



Fonte: Autoria própria

Observa-se a partir da Figura 31 que as densidades de corrente diminuíram da ordem de 10^{-3} A/cm² para os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 em ácido nítrico (Tabela 7), para a ordem de 10^{-6} A/cm², quando estes aços são submetidos a polarizações em meio alcalino de NaOH.

Para o aço AISI 316L é possível observar que houve também uma diminuição nos valores de densidade de corrente de corrosão, passando de $3,893 \times 10^{-7}$ A/cm² em HNO₃ para $1,923 \times 10^{-7}$ A/cm² em NaOH, ambas a 24°C; seguido pela diminuição da taxa de corrosão do aço 316L de 0,0045 mm/ano em HNO₃ para 0,0022 mm/ano em NaOH.

As Tabelas 10, 11, 12 e 13 exibem os resultados dos ensaios eletroquímicos dos metais em meio de hidróxido de sódio nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C, respectivamente.

Tabela 10 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaOH, 0,1 mol/L, aerado, a 16°C

Amostras	E _{corr} (V)	R _p /A (KΩ/cm ²)	β _a (V/dec)	β _c (V/dec)	i _{corr} (A/cm ²)	Tx _{corr} (mm/ano)
Hardox [®] 450	-0,314	2,456E+02	0,148	0,056	1,870E-06	0,0217
Hardox [®] 500	-0,180	1,254E+02	0,138	0,057	3,640E-06	0,0422
Aço SAE 1020	-0,503	3,086E+02	0,135	0,073	8,420E-06	0,0968
Aço AISI 316L	-0,455	7,781E+03	0,134	0,107	1,920E-07	0,0036

Fonte: Autoria própria

Tabela 11 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaOH, 0,1 mol/L, aerado, a 24°C

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	Tx_{corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,296	2,204E+02	0,128	0,056	1,983E-06	0,0230
Hardox® 500	-0,192	1,603E+02	0,115	0,059	2,740E-06	0,0318
Aço SAE 1020	-0,506	2,708E+02	0,121	0,075	9,360E-06	0,1077
Aço AISI 316L	-0,436	7,691E+03	0,132	0,106	1,923E-07	0,0022

Fonte: Autoria própria

Tabela 12 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaOH, 0,1 mol/L, aerado, a 35°C

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	Tx_{corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,303	2,192E+02	0,139	0,058	2,111E-06	0,0245
Hardox® 500	-0,297	1,122E+02	0,116	0,064	4,170E-06	0,0485
Aço SAE 1020	-0,506	2,781E+02	0,1415	0,075	9,660E-06	0,1112
Aço AISI 316L	-0,415	6,167E+03	0,144	0,105	2,470E-07	0,0029

Fonte: Autoria própria

Tabela 13 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaOH, 0,1 mol/L, aerado, a 45°C

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	Tx_{corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,305	1,735E+02	0,126	0,059	2,603E-06	0,0302
Hardox® 500	-0,323	5,661E+01	0,128	0,062	8,340E-06	0,0969
Aço SAE 1020	-0,524	2,142E+02	0,157	0,086	1,420E-05	0,1636
Aço AISI 316 L	-0,425	5,341E+03	0,158	0,113	3,100E-07	0,0036

Fonte: Autoria própria

Sabe-se que os aços de baixo carbono sofrem passivação em meios alcalinos (VOLPI, 2015; BETOVA, 2010). Nesta condição, ocorre a oxidação do ferro com a formação de um filme complexo de óxido-hidróxido sobre a superfície do material, produzindo uma barreira para a dissolução do ferro, o que explica a diminuição acentuada na corrente de corrosão, passando de $7,679 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ em HNO_3 , a 24°C , quando a superfície do aço SAE 1020 encontra-se em dissolução ativa, para $9,36 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ em NaOH quando recoberto por este filme passivante.

O valor da resistência de polarização do aço SAE 1020 em HNO_3 , a 24°C , foi de $0,472 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$, enquanto que em NaOH foi de $270,8 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$. Este aumento da resistência de polarização foi atribuído à presença de um filme que dificulta a transferência de carga na interface metal/solução. A sua natureza físico-química destes filmes são complexas podendo ser constituído por fases como Fe_2O_3 , FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e outras fases (VOLPI, 2015) e será discutido mais adiante neste trabalho para os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500.

Observa-se que sobre os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 ocorre o mesmo fenômeno, pois as correntes de corrosão também são bem mais baixas que aquelas determinadas em ácido nítrico. A taxa de corrosão de aço Hardox[®] 450, em NaOH a 45°C de $0,030 \text{ mm/ano}$ é menor que os $0,097 \text{ mm/ano}$ do Hardox[®] 500 nas mesmas condições, o que indica uma maior proteção do filme passivante sobre o aço Hardox[®] 450 em relação ao Hardox[®] 500. Este fato foi observado em todas as temperaturas ensaiadas. Posteriormente, será discutida a passivação dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 em outro item deste trabalho.

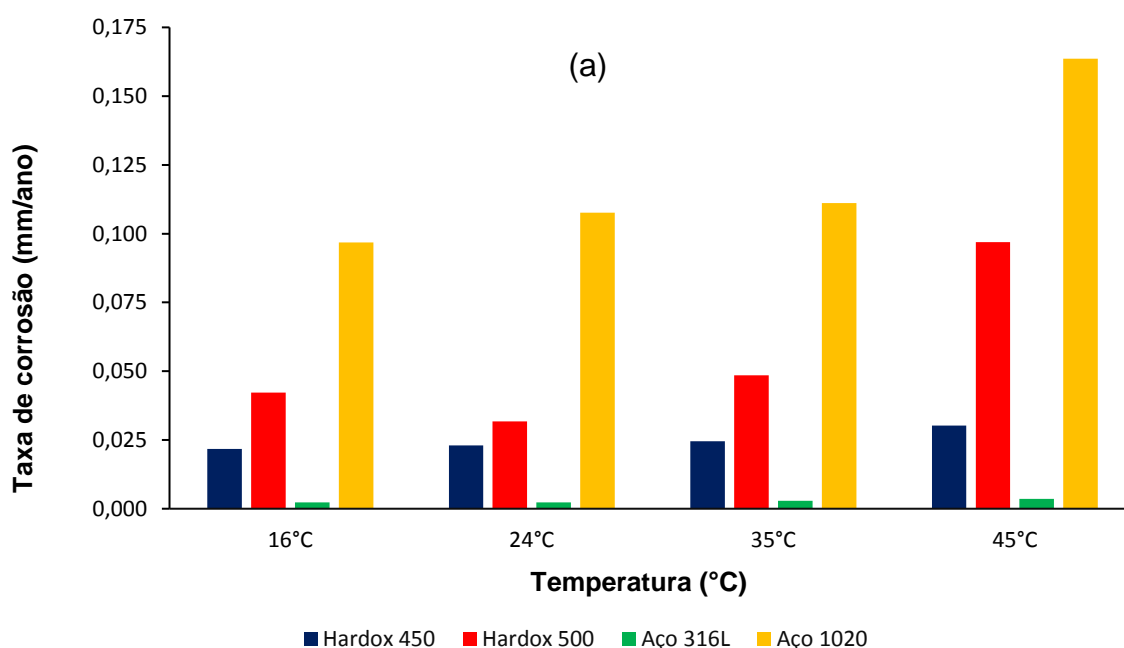
A norma da NACE, RP-07-75 (NACE,2013) atribui a uma corrosão moderada, quando os valores das taxas de corrosão estiverem entre $0,025$ a $0,120 \text{ mm/ano}$. Desta forma, o comportamento dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 apresentam corrosão moderada e podem ser utilizados em $0,1 \text{ mol/L}$ de NaOH, e no intervalo de temperatura de 16°C a 45°C com uma certa restrição.

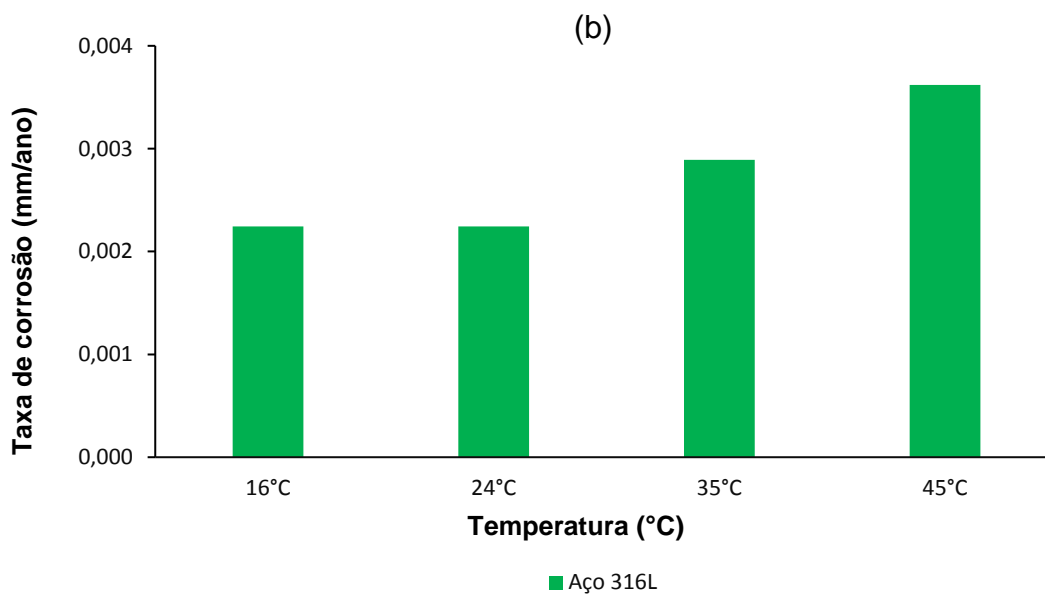
Para o aço SAE 1020, em NaOH a 45°C , apresenta taxa de corrosão de $0,1635 \text{ mm/ano}$ que é considerada alta pela norma da NACE (entre $0,130$ a $0,250 \text{ mm/ano}$), enquanto que taxas de corrosão superiores a $0,250 \text{ mm/ano}$ são consideradas severas.

Aço 316L em meio de NaOH em todas as temperaturas ensaiadas apresenta uma ótima resistência à corrosão neste meio.

O Gráfico 2 (a) e (b) apresenta os resultados das taxas de corrosão das Tabelas 10,11, 12 e 13 para os aços em representação por barras. Da mesma forma, como as taxas de corrosão do aço AISI 316L foram menores em comparação com as demais amostras, foi realizada a ampliação da representação gráfica das taxas de corrosão desse material para melhor visualização no Gráfico 2 (b).

Gráfico 2 - Comparativo entre as taxas de corrosão para: (a) os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em 0,1 mol/L de NaOH, aerado, nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C; (b) ampliação do gráfico das taxas de corrosão do aço AISI 316L





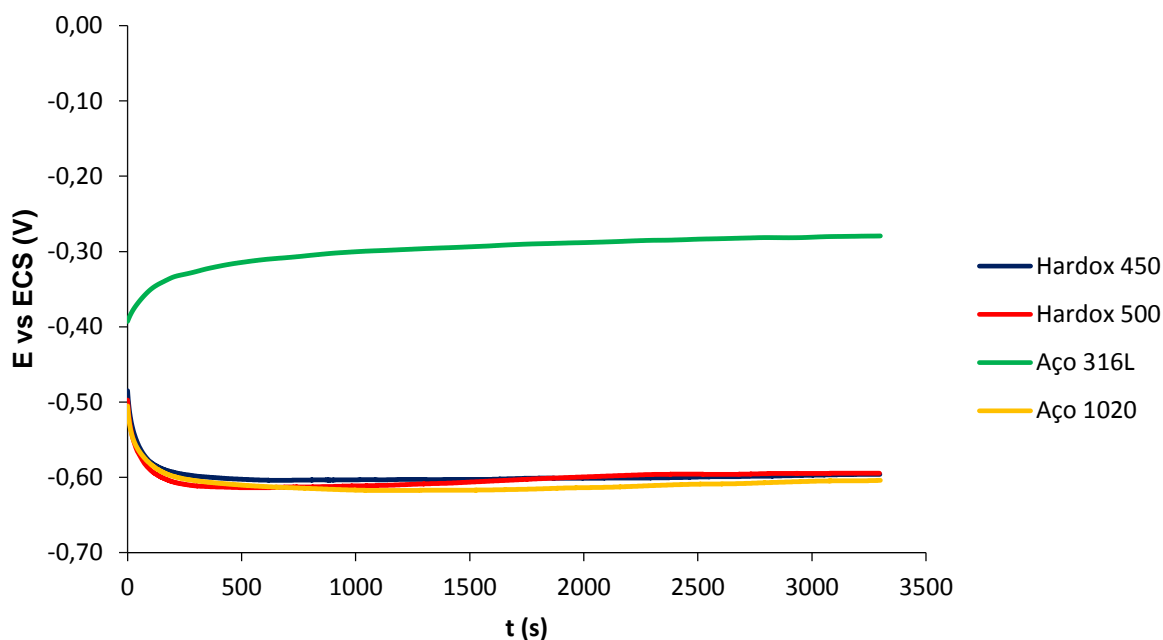
Fonte: Autoria própria

Observa-se de uma forma geral que as taxas de corrosão dos aços ensaiados em solução de 0,1 mol/L NaOH aerada apresentam um acréscimo nos seus valores a partir da temperatura de 24°C, ativada pelo efeito térmico na cinética das reações no potencial de corrosão.

5.3.3 Determinação das Taxas de Corrosão Eletroquímica para os Aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em Sulfato de Sódio a 24°C

A Figura 33 exibe o comportamento do potencial dos eletrodos dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, AISI 316L e SAE 1020 em função do tempo, em circuito aberto, para a solução de sulfato de sódio, 0,1 mol/L, aerada e a 24°C.

Figura 33 - Comportamento do potencial (E_{corr}) em função do tempo das amostras de Hardox[®] 450 e 500, aço AISI 316L e aço SAE 1020 em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 , aerada, a 24°C



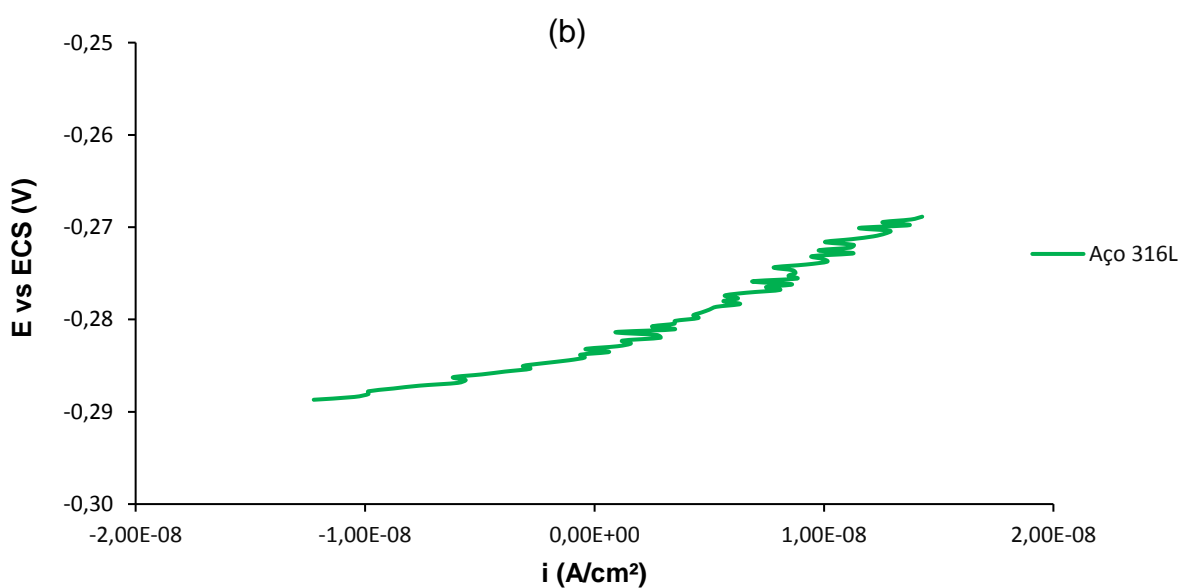
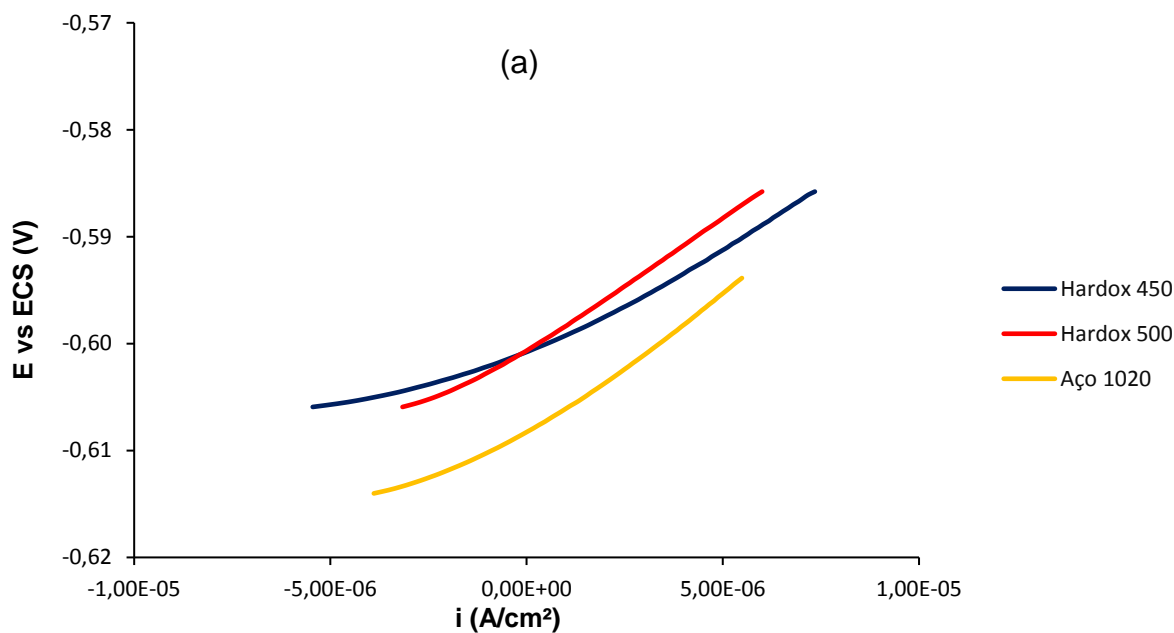
Fonte: Autoria própria

Pode-se observar pela Figura 33 que os potenciais de circuito aberto das amostras do Hardox[®] 450 e 500 e da amostra de aço SAE 1020 apresentam um comportamento análogo. No início das medidas, os potenciais desses eletrodos exibem pequenos valores anódicos, seguido pelo deslocamento para valores mais catódicos e estabilizam-se a partir de 500 segundos de contato com a solução. No final de 55 minutos, os potenciais de corrosão para o Hardox[®] 450 foi de -0,596 V e para o Hardox[®] 500 de -0,594 V. Da mesma forma que em solução de ácido nítrico, o potencial de corrosão do Hardox[®] 500 é ligeiramente mais anódico em relação ao Hardox[®] 450. O potencial do aço 1020 ao final do experimento foi de -0,604 V.

O aço AISI 316L apresenta um comportamento diferenciado dos demais aços, exibindo valores mais catódicos no início do ensaio elevando rapidamente o potencial para resultados mais anódicos. Após 55 minutos de experimento, o valor do potencial desse material foi de -0,279 V. Isto porque a corrente de dissolução do aço 316L neste meio é menor que os demais aços promovendo o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais anódicos em comparação com os demais aços.

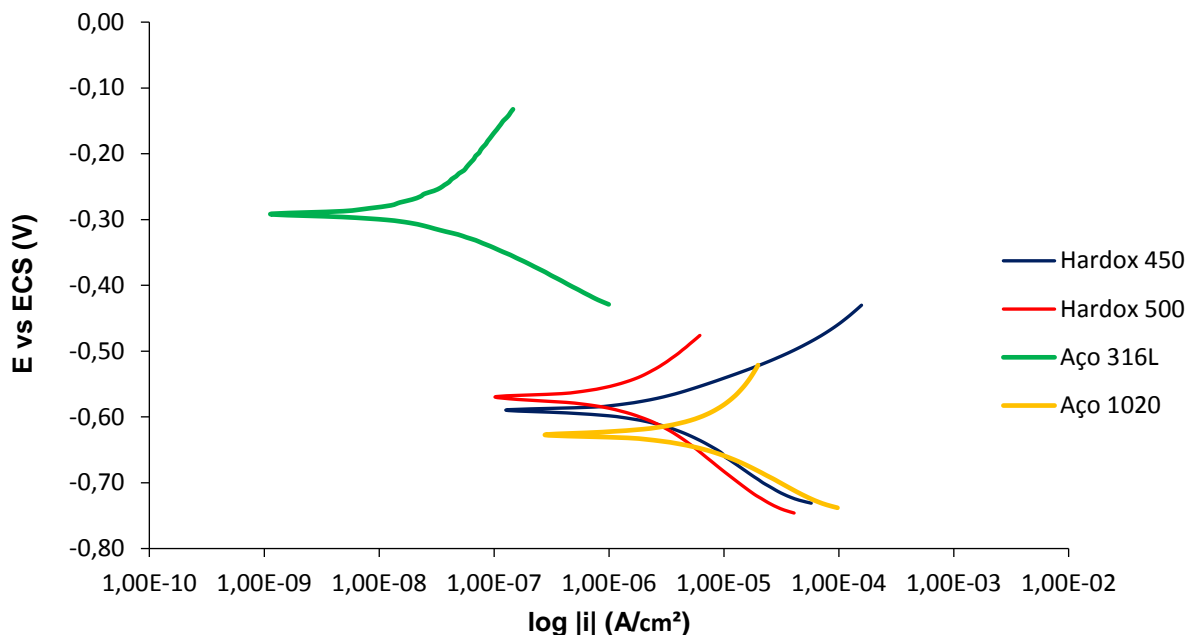
As Figuras 34 e 35 apresentam o comportamento da corrente após as polarizações lineares e para macropolarizações dos diferentes aços em solução de sulfato de sódio, 0,1 mol/L, aerada e a 24°C.

Figura 34 - Resultados das polarizações lineares de +/- 20 mV para os aços (a) Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e (b) AISI 316L, em Na₂SO₄, 0,1 mol/L, aerada, a 24°C



Fonte: Autoria própria

Figura 35 - Curvas de polarização para os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em 0,1 mol/L de Na₂SO₄, aerada, a 24°C



Fonte: Autoria própria

Observa-se na Figura 35, que os potenciais de corrosão dinâmicos seguem os potenciais de corrosão obtida pelo método cronopotenciométrico, isto é, os potenciais de corrosão do aço AISI 316L são os mais anódicos em relação aos dos aços Hardox[®] 450, Hardox[®] 500 e do aço SAE 1020. O ramo catódico das curvas de polarização da Figura 35 está associado às reações catódicas sobre as superfícies de cada eletrodo, sendo que para o meio de sulfato de sódio aerado, com pH entre 6,0 a 6,5, a reação catódica será a redução do oxigênio dissolvido na solução, dada pela reação da Equação (26):



E o aumento das correntes no ramo anódico está associado com o processo de dissolução eletroquímica dos aços SAE 1020, Hardox[®] 450, Hardox[®] 500 e AISI 316L.

Os parâmetros eletroquímicos dos diferentes aços ensaiados a diferentes temperaturas em meio de 0,1 mol/L de Na₂SO₄, aerado, estão apresentados nas Tabelas 14, 15, 16 e 17.

Tabela 14 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de Na₂SO₄, 0,1 mol/L, aerado, a 16°C

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	Tx_{corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,563	1,065E+01	0,168	0,096	6,484E-05	0,7530
Hardox® 500	-0,572	1,249E+01	0,170	0,101	5,710E-05	0,6631
Aço SAE 1020	-0,549	2,972E-01	0,141	0,099	8,498E-05	0,9776
Aço AISI 316L	-0,199	7,859E+03	0,166	0,095	1,933E-07	0,0023

Fonte: Autoria própria

Tabela 15 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de Na₂SO₄, 0,1 mol/L, aerado, a 24°C

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	Tx_{corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,589	9,830E+00	0,111	0,101	6,081E-05	0,7062
Hardox® 500	-0,595	1,122E+01	0,118	0,089	5,085E-05	0,5906
Aço SAE 1020	-0,596	2,598E-01	0,104	0,099	8,477E-05	0,9751
Aço AISI 316L	-0,214	6,970E+03	0,2055	0,099	2,407E-07	0,0028

Fonte: Autoria própria

Tabela 16 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de Na₂SO₄, 0,1 mol/L, aerado, a 35°C

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	Tx_{corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,606	7,140E+00	0,086	0,089	6,924E-05	0,8041
Hardox® 500	-0,626	7,435E+00	0,069	0,115	6,516E-05	0,7567
Aço SAE 1020	-0,594	2,069E-01	0,121	0,112	1,221E-04	1,4042
Aço AISI 316L	-0,212	5,146E+03	0,197	0,103	3,300E-07	0,0039

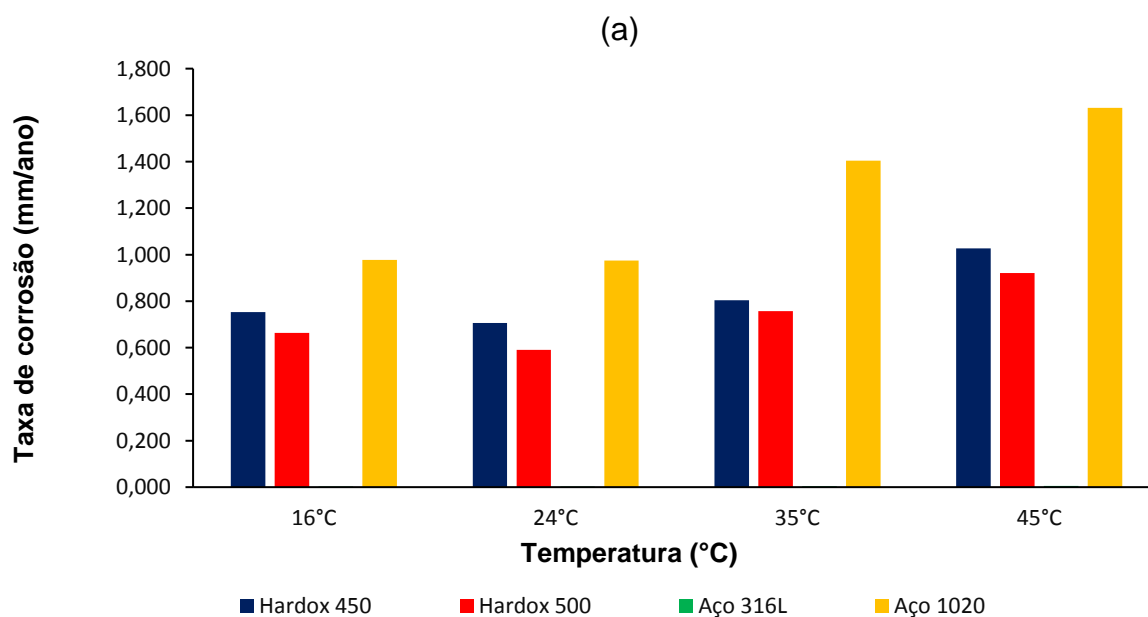
Fonte: Autoria própria

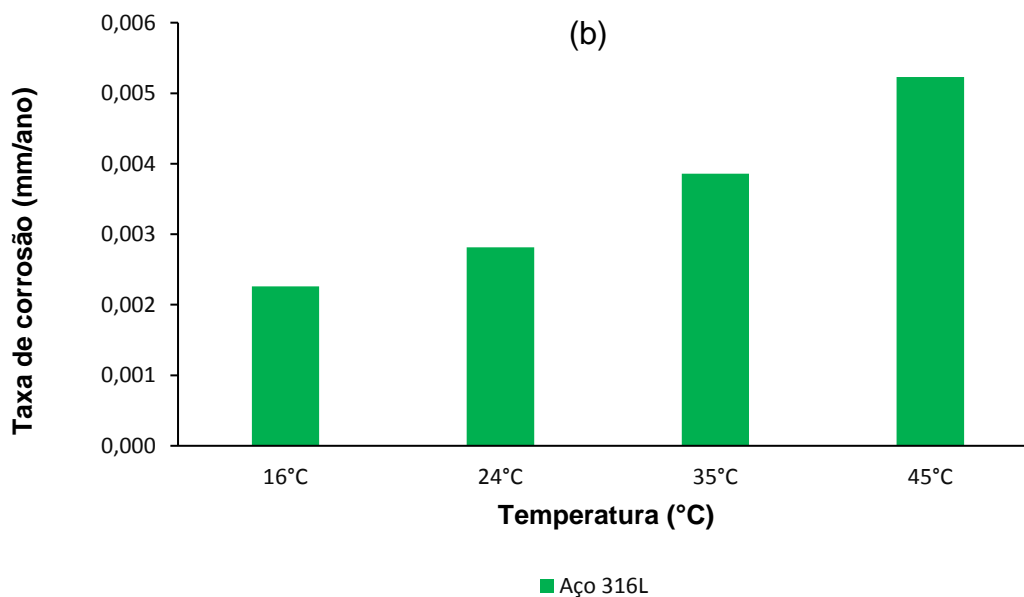
Tabela 17 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de Na₂SO₄, 0,1 mol/L, aerado, a 45°C

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (K Ω /cm ²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)	Tx_{corr} (mm/ano)
Hardox [®] 450	-0,623	4,925E+00	0,063	0,099	8,836E-05	1,0262
Hardox [®] 500	-0,634	5,205E+00	0,052	0,123	7,927E-05	0,9207
Aço SAE 1020	-0,606	1,789E-01	0,121	0,113	1,419E-04	1,6319
Aço AISI 316L	-0,242	3,998E+03	0,213	0,107	4,473E-07	0,0052

Fonte: Autoria própria

Gráfico 3 - Comparativo entre as taxas de corrosão para: (a) os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em Na₂SO₄, 0,1 mol/L, aerado, nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C; (b) ampliação do gráfico das taxas de corrosão do aço AISI 316L





Fonte: Autoria própria

Observa-se que os potenciais de corrosão do aço SAE 1020, Hardox[®] 450, Hardox[®] 500 em Na₂SO₄ deslocam-se para valores mais catódicos com o aumento da temperatura, isto porque, com o aumento da temperatura a solubilidade do oxigênio diminui na solução e os potenciais deslocam-se para catódicos (WOLYNEC, 2002). Isto pode ser observado para o aço 316L, porém de forma menos acentuada.

É conhecido (HUTCHINSON, 1957) que a concentração do oxigênio em água pura a 8°C é de 11,8 mg/L e de 10,0 mg/L a 15°C, sendo que a concentração de oxigênio diminui com o aumento da temperatura, visto que em 40°C a concentração de O₂ decai para 6,4 mg/L.

Desta forma, a 16°C a taxa de corrosão é maior pela oferta de O₂ para a reação catódica de redução de oxigênio (Equação 26), enquanto que para 24°C a concentração é menor e conseqüentemente a taxa de corrosão é menor nesta temperatura. Para temperaturas maiores, as concentrações de oxigênio diminuem, porém, as taxas de corrosão aumentam devido à ativação da cinética das reações anódicas e catódicas pelo efeito térmico. Este fato pode ser observado mais claramente no Gráfico 3 (a), entretanto não foi observado esse fenômeno sobre aço AISI 316L (Gráfico 3 (b)).

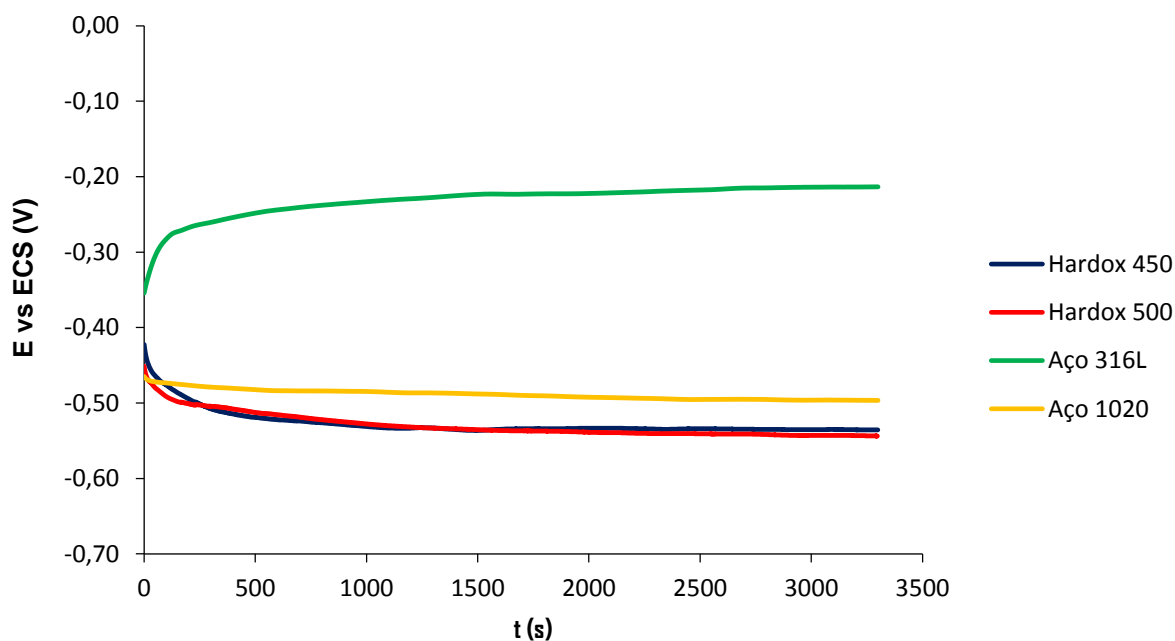
Observa-se pelo Gráfico 3 (a), que a taxa de corrosão do aço 1020 em sulfato de sódio a 16°C é ligeiramente maior que a 24°C, como discutido acima. A partir de 24°C

as taxas de corrosão aumentam, principalmente, acima de 35°C. Os valores das taxas de corrosão são superiores a 0,25 mm/ano, indicando que o meio de sulfato de sódio, aerado, é um meio severo para o aço 1020 e este não deve ser utilizado nestas condições (NACE, 2013).

5.3.4 Determinação das Taxas de Corrosão Eletroquímica para os Aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em Cloreto de Sódio a 24°C

A Figura 36 mostra como o potencial dos eletrodos dos aços Hardox[®] 450 e 500, AISI 316L e SAE 1020 se comportam em função do tempo, em circuito aberto, para a solução de cloreto de sódio (NaCl), 3,5% em peso, areada, a 24°C.

Figura 36 - Comportamento do potencial (E_{corr}) em função do tempo das amostras de Hardox[®] 450 e 500, aço AISI 316L e aço SAE 1020 em solução de NaCl, 3,5%, aerada a 24°C



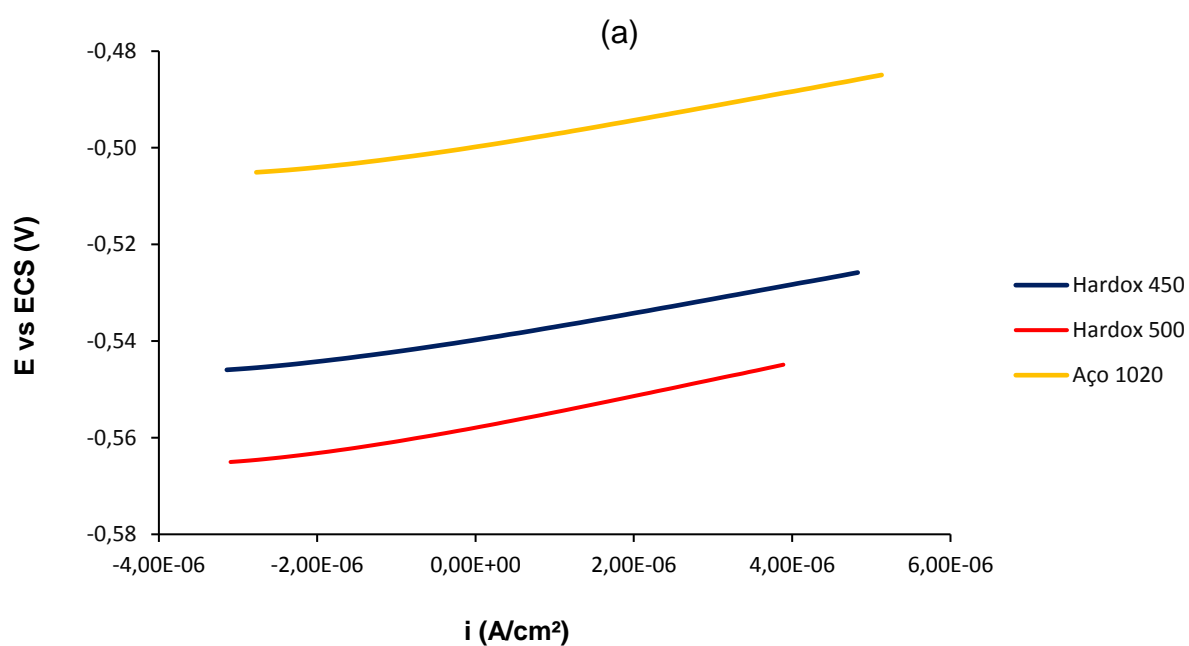
Fonte: Autoria própria

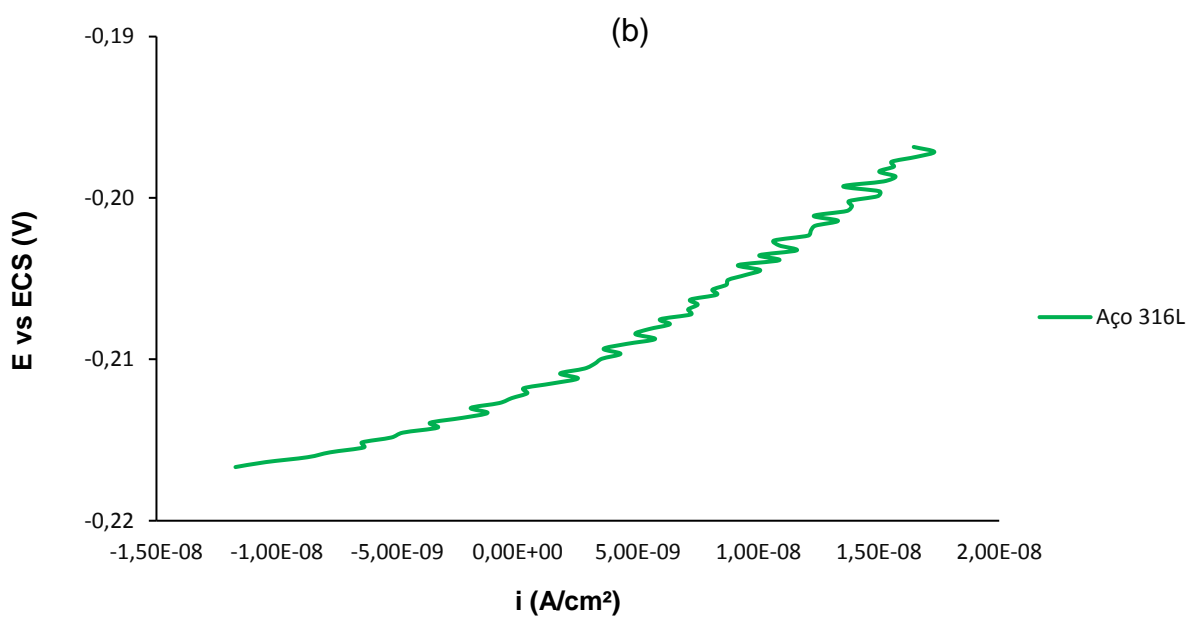
Nas curvas apresentadas na figura acima, é possível visualizar que os aços Hardox[®] 450 e 500 expressam valores de potenciais mais anódicos no início do experimento, deslocando os potenciais para valores mais catódicos. Observa-se também

que, a partir de aproximadamente 1500 segundos, o aço Hardox[®] 500 deixa de apresentar potenciais mais anódicos em relação ao Hardox[®] 450 e passa a exibir valores ligeiramente mais catódicos. Ao final do ensaio, o valor de potencial para a amostra de Hardox[®] 450 foi de -0,536 V enquanto que para a amostra de Hardox[®] 500 esse valor foi de -0,544 V. O aço SAE 1020 apresentou valores praticamente constantes de potencial, desde o início até o fim do experimento.

Na Figura 37 são apresentadas as curvas de polarização linear e na Figura 38 as curvas de polarização anódica e catódica.

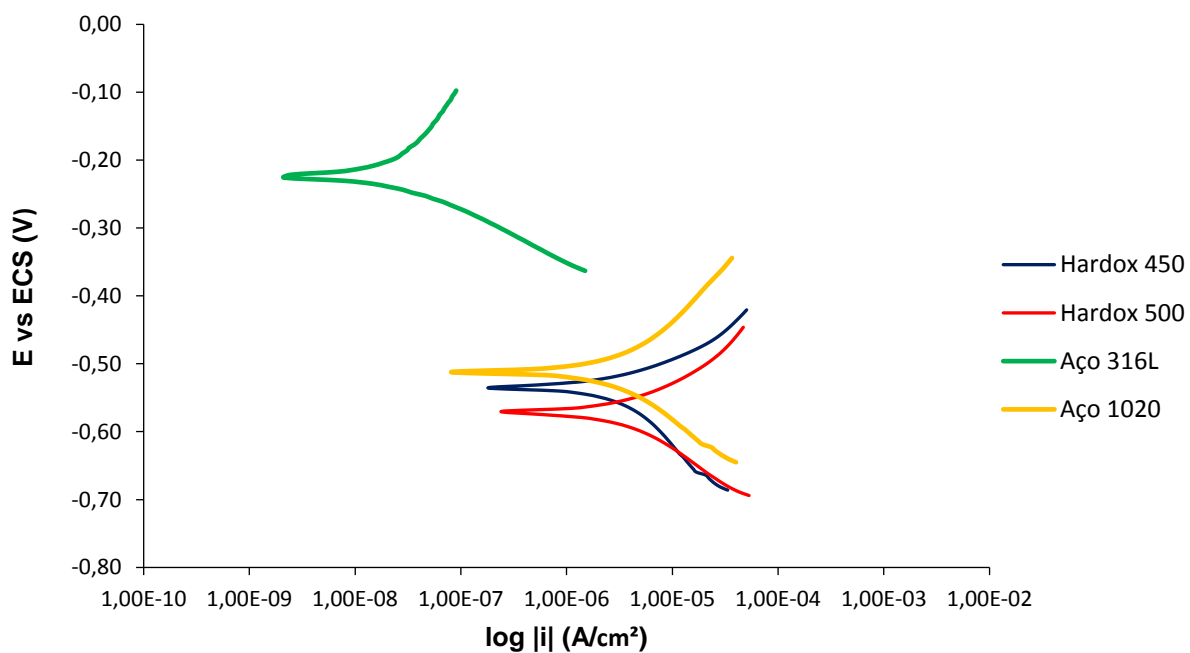
Figura 37 - Resultados das polarizações lineares de +/- 20 mV para os aços (a) Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e (b) AISI 316L, em NaCl, 3,5%, aerado, a 24°C





Fonte: Autoria própria

Figura 38 - Curvas de polarização para os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500, SAE 1020 e AISI 316L em NaCl, 3,5%, aerado, a 24°C



Fonte: Autoria própria

A partir da Figura 37 (a) e (b) é possível notar que as densidades de correntes dos metais estudados permaneceram na ordem 10^{-6} A/cm² assim como para o meio de sulfato de sódio Figura 34 (a). Observa-se pela Figura 38 que os valores de potencial do eletrodo de aço AISI 316L versus eletrodo de referência são mais anódicos em comparação aos demais aços analisados. Além disso, o comportamento das curvas dos aços se assemelha ao do meio de sulfato (Figura 35), isto é, os aços Hardox® 450 e 500 e o aço SAE 1020 apresentam curvas semelhantes si, enquanto o aço 316L exibiu uma pequena inclinação no ramo anódico.

As Tabelas 18,19,20 e 21 exibem os resultados dos ensaios eletroquímicos dos metais em meio de cloreto de sódio, 3,5% nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C, respectivamente.

Tabela 18 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaCl, 3,5%, aerado, a 16°C

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	T_{x corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,456	1,679E+01	0,092	0,139	3,727E-05	0,4328
Hardox® 500	-0,475	1,742E+01	0,093	0,122	3,425E-05	0,3978
Aço SAE 1020	-0,487	1,592E+01	0,112	0,109	1,903E-04	2,1888
Aço AISI 316L	-0,201	6,942E+03	0,223	0,089	2,301E-07	0,0027

Fonte: Autoria própria

Tabela 19 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaCl, 3,5%, aerado, a 24°C

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	Tx_{corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,503	1,529E+01	0,078	0,169	3,945E-05	0,4582
Hardox® 500	-0,508	1,404E+01	0,092	0,140	4,471E-05	0,5193
Aço SAE 1020	-0,496	1,512E+01	0,126	0,120	2,233E-04	2,5689
Aço AISI 316L	-0,210	6,786E+03	0,205	0,084	2,205E-07	0,0026

Fonte: Autoria própria

Tabela 20 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaCl, 3,5%, aerado, a 35°C

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	Tx_{corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,551	1,027E+01	0,081	0,162	5,977E-05	0,6941
Hardox® 500	-0,560	1,041E+01	0,087	0,155	6,050E-05	0,7030
Aço SAE 1020	-0,534	1,123E+01	0,101	0,143	2,903E-04	3,3399
Aço AISI 316L	-0,201	4,829E+03	0,263	0,088	3,429E-07	0,0040

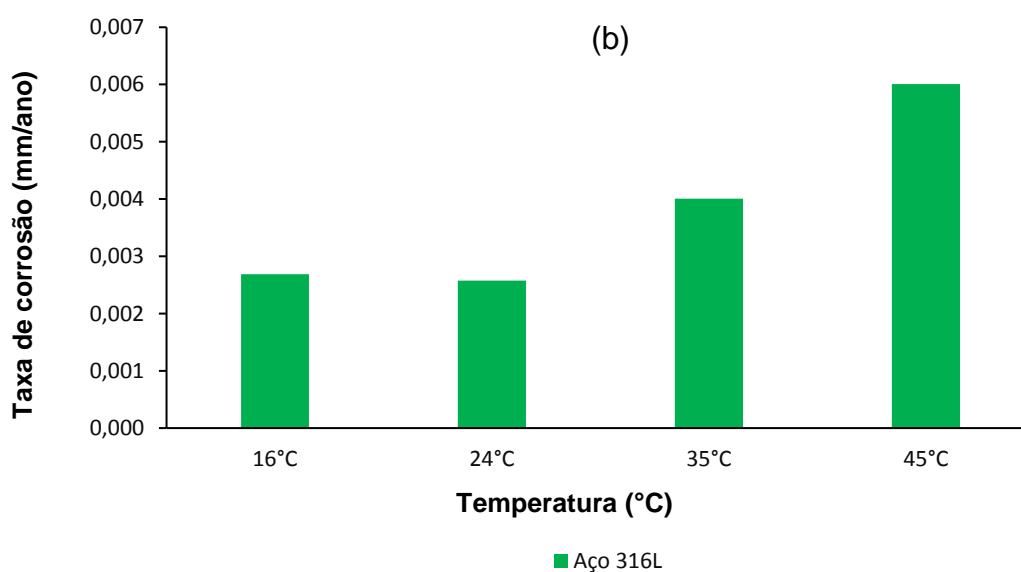
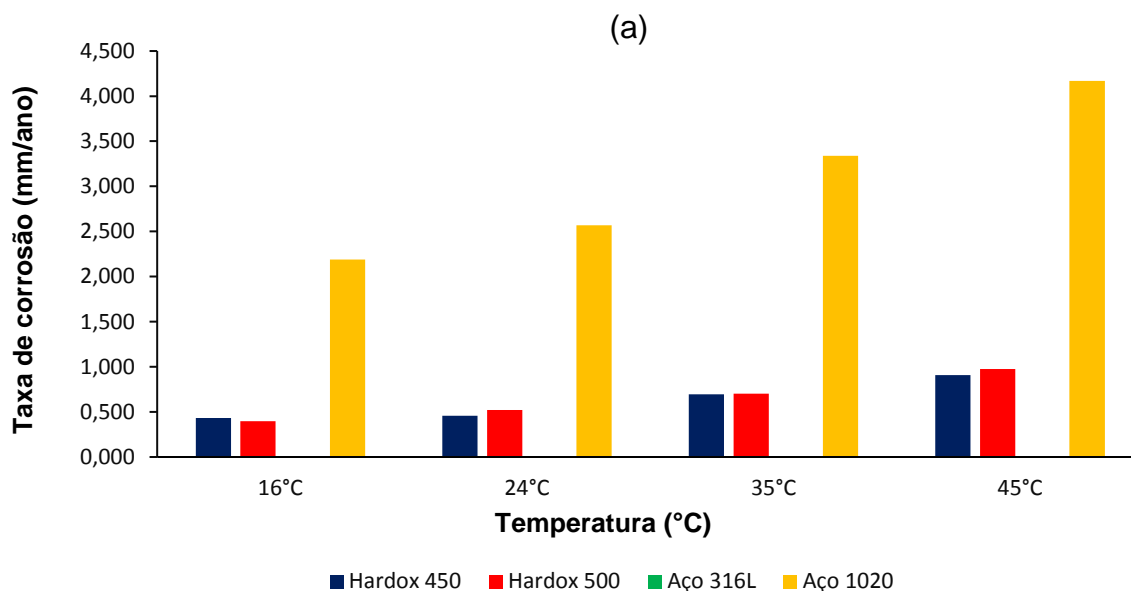
Fonte: Autoria própria

Tabela 21 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em meio de NaCl, 3,5%, aerado, a 45°C

Amostras	E_{corr} (V)	R_p/A (KΩ/cm²)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	Tx_{corr} (mm/ano)
Hardox® 450	-0,572	7,770E+00	0,073	0,204	7,826E-05	0,9089
Hardox® 500	-0,581	7,645E+00	0,083	0,179	8,380E-05	0,9737
Aço SAE 1020	-0,559	8,940E+00	0,098	0,149	3,625E-04	4,1700
Aço AISI 316L	-0,211	3,050E+03	0,298	0,079	5,141E-07	0,0060

Fonte: Autoria própria

Gráfico 4 - Comparativo entre as taxas de corrosão para: (a) os aços Hardox® 450 e Hardox® 500, SAE 1020 e AISI 316L em NaCl, 3,5%, aerado, nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C; (b) ampliação do gráfico das taxas de corrosão do aço AISI 316L



Fonte: Autoria própria

Observa-se que, majoritariamente, as taxas de corrosão do aço Hardox® 450 são maiores em relação às taxas de corrosão do aço Hardox® 500 nas soluções de 0,1 mol/L de HNO₃, Na₂SO₄ e em solução de 3,5% em peso de NaCl nas temperaturas ensaiadas, exceto para as temperaturas de 24°C, 35°C e 45°C na solução de cloreto de sódio.

Este fato mostra que o aço Hardox[®] 500 apresenta maior resistência à corrosão em comparação ao aço Hardox[®] 450 em diferentes meios em que as superfícies dos aços encontram-se em dissolução ativa no potencial de corrosão. Este comportamento não foi observado em solução de NaOH como será discutido posteriormente.

Os resultados da quantificação dos elementos químicos nas amostras de Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 por EDS, e apresentados na Tabela 4, mostram que os aços Hardox[®] encontram-se dentro dos limites máximos propostos pelos fabricantes (Tabela 5). Embora a análise por EDS seja semi-quantitativa, assumindo que o cromo e o níquel estejam próximos dos resultados da Tabela 4, para os lotes de fabricação das amostras dos aços Hardox[®] empregado neste trabalho, é possível uma explicação para esta relação nas taxas de corrosão entre os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500.

O aço Hardox[®] 500 apresenta maiores quantidades de cromo e níquel na sua composição química, isto é, 0,65% de Cr e 0,22% de Ni contra 0,18% de Cr e 0,07% de Ni para o Hardox[®] 450. A ferrita pode ser estabilizada por elementos de ligas alfacênicos como cromo, vanádio, nióbio e molibidênio (LIPPOLD, KOTECKI, 2005). Portanto, a estabilidade da estrutura ferrítica aumenta com o teor de cromo, enquanto que o níquel tende a estabilizar a fase austenita. Para os casos dos aços Hardox[®] não foi observado a fase austenita e, portanto, o níquel está dissolvido também na fase ferrita.

Para os aços Hardox[®], observou-se a presença das fases martensita e ferrita. A fase ferrita do Hardox[®] 500 é mais rica em cromo quando comparada a do aço Hardox[®] 450. A literatura apresenta que os elementos de liga como o cromo e o níquel aumentam a resistência à corrosão. Por outro lado, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos é menor do que a dos aços austeníticos, mas é maior em relação aos aços inoxidáveis martensíticos (GRUBB, BOLD, FRITZ, 2005). Esta sequência também é observada, de uma forma geral, para os aços não inoxidáveis. Isto é, a fase martensítica apresenta taxas de corrosão maiores que a da fase ferrítica.

Observa-se na Figura 21, que as quantidades da fase martensita dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 estão próximas e devem sofrer dissolução em conjunto com a fase ferrita nos diferentes meios. Entretanto, a fase ferrita estabilizada pelo cromo e contendo níquel em maior quantidade no aço Hardox[®] 500 deve apresentar menores

taxas de dissolução, o que permite ao aço Hardox® 500 apresentar menores taxas de corrosão em relação ao aço Hardox® 450 nos diferentes meios estudados neste trabalho.

O aço SAE 1020 apresenta taxas de corrosão maiores quando comparados aos aços Hardox® pois a sua microestrutura é composta, majoritariamente, por ferrita não estabilizada pelo cromo e pelo níquel dissolvido nessa fase devido à ausência destes elementos no aço 1020, tornando as taxas de corrosão deste material superior aos aços Hardox®.

5.4 CONSIDERAÇÕES ELETROQUÍMICAS PARA OS AÇOS HARDOX® 450 E HARDOX® 500 NOS DIFERENTES pH

Os potenciais de corrosão foram medidos versus o eletrodo de calomelano saturado (ECS) que apresenta um potencial de equilíbrio mais anódico em +0,242 V versus o potencial de referência de hidrogênio ($2H^+/H_2$), a 25°C (WOLYNEC, 2003). A conversão dos potenciais de corrosão do Hardox® 450 e 500 foi referenciada em relação ao eletrodo de hidrogênio nos quatro meios estudados.

A Tabela 22 apresenta os potenciais de corrosão das amostras nos quatro eletrólitos a 24°C.

Tabela 22 - Potenciais de corrosão dos aços Hardox® 450 e 500 versus ECS e E_{2H^+/H_2} ou V_H , a diferentes soluções e pH a 24°C

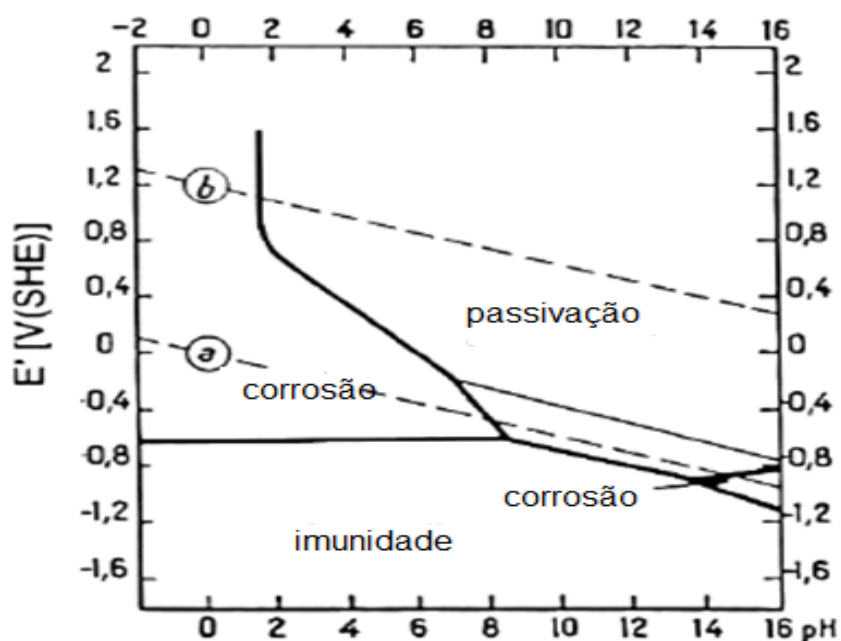
Soluções 0,1 (mol/L), a 24°C	Eletrodos Hardox	E_{corr} vs ECS (V)	E_{corr} vs $2H^+/H_2$ (V)	pH
HNO ₃	450	-0,362	-0,120	1
HNO ₃	500	-0,361	-0,110	1
NaOH	450	-0,296	-0,054	>13
NaOH	500	-0,192	+0,050	>13
Na ₂ SO ₄	450	-0,589	-0,347	6 - 6,5
Na ₂ SO ₄	500	-0,585	-0,343	6 - 6,5
NaCl	450	-0,503	-0,261	6,5-7
NaCl	500	-0,508	-0,266	6,5-7

Fonte: Autoria própria

A partir dos potenciais de corrosão dos aços nas quatro soluções e do pH das mesmas foi possível verificar, no diagrama de Pourbaix, quais as condições termodinâmicas destas ligas nestes meios.

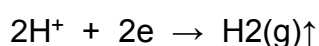
A Figura 39 apresenta o diagrama de Pourbaix para o ferro puro em água a 25°C.

Figura 39 - Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro – água mostrando as regiões de corrosão, imunidade e possível passivação



Fonte: Adaptado de Ahmad (2006)

Para os aços Hardox® 450 e Hardox® 500 em meio de ácido nítrico, pH próximo de 1,0, os potenciais de corrosão são de -0,120 V e -0,110 V respectivamente versus o eletrodo de hidrogênio (V_H). Para os potenciais apresentados acima e no pH 1,0, observa-se, no diagrama de Pourbaix, que os aços se encontram em uma região de corrosão ou de dissolução ativa. Esta verificação foi possível, porque as ligas Hardox® são constituídas predominantemente de ferro, em torno de 97%, o que permitiu esta análise. Nestas condições, a reação catódica mais provável é a reação de evolução de hidrogênio apresentada na Equação 27, e a anódica como sendo a oxidação do ferro.



Equação 27

Em presença de NaOH, pH superior a 13, os potenciais de corrosão dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 são de -0,054V e +0,050 V versus V_H respectivamente, e o equilíbrio termodinâmico observado no diagrama, indica que os aços Hardox[®] 450 e 500 encontram-se na região passivada, isto é, durante a determinação dos potenciais de corrosão as superfícies metálicas dos aços foram recobertas por um filme de passivação que produz uma proteção contra a corrosão destes materiais no meio alcalino. Estes filmes são de natureza complexa como foi discutido anteriormente.

A presença destes filmes passivantes pode ser verificada quando dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 foram expostos ao meio ácido e ao meio alcalino a 24°C. A R_p dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 em 0,1 mol/L em HNO₃ é de 0,2649 KΩ/cm² e 0,3916 KΩ/cm² respectivamente. Quando estes aços são exposto a uma solução de 0,1 mol/L de NaOH a 24°C, as R_p passam a apresentar os valores de 220,4 KΩ/cm² e 160,3 KΩ/cm² respectivamente. Para o aço Hardox[®] 450 houve um aumento de 832 vezes na R_p , enquanto que para o aço Hardox[®] 500 o aumento foi de 409 vezes. O aumento da resistência de polarização mostra que a transferência de carga na interface metal/solução é dificultada, seguida pela diminuição da corrente de corrosão e nas taxas de corrosão. Para o caso dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 as taxas de corrosão diminuíram de 41,3 mm/ano em HNO₃ para 0,023 mm/ano em NaOH a 24°C, isto é uma diminuição expressiva de 1.795,6 vezes menos, e de 28,10 mm/ano em HNO₃ para 0,032 mm/ano para o Hardox[®] 500, portanto uma diminuição de 716,8 vezes.

O filme de passivação formado sobre o aço Hardox[®] 450 é mais protetor que o formado sobre o Hardox[®] 500, visto que a taxa de corrosão sobre o aço Hardox[®] 450 é menor que sobre o Hardox[®] 500, isto é 0,023 mm/ano contra 0,032 mm/ano respectivamente no meio alcalino.

A diminuição acentuada nas taxas de corrosão dos aços Hardox[®] quando da passagem do meio ácido para o meio alcalino pode ser atribuída à formação de um filme sobre a superfície dos aços entre o metal e a solução. Este filme atua como uma barreira para a transferência de carga devido ao fenômeno de passivação dos mesmos e proporcionando uma proteção anódica aos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 em 0,1mol/L de NaOH a 24°C.

Este fato pode ser explicado, se consideramos os mesmos argumentos proposto anteriormente a respeito dos resultados das composições químicas dos aços Hardox[®],

apresentados na Tabela 4. Considerando que a percentagem de cromo e níquel no lote dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 sejam próximos de 0,18% de Cr e 0,07% de Ni para o Hardox[®] 450, e 0,65% de Cr e 0,22% de Ni para o Hardox[®] 500, então os filmes de passivação formados sobre a superfície dos aços deverão apresentar composições químicas diferentes, levando a propor que os óxidos formados sobre o Hardox[®] 500, com maiores percentagem em Cr e Ni, sejam menos protetor que os filmes formados sobre o Hardox[®] 450, por considerar que estes óxidos-hidróxidos formados entre o cromo, níquel e o ferro sejam mais complexos e menos protetores.

Este comportamento observado para o meio de NaOH difere do comportamento observado para as soluções de 0,1 mol/L de HNO₃, NaCl e Na₂SO₄, em que não houve a passivação dos aços Hardox[®], e as taxas de corrosão do aço Hardox[®] 450 quase sempre ficaram maiores em relação às taxas de corrosão do aço Hardox[®] 500, em todas as temperaturas, excetuando para a solução de cloreto de sódio nas temperaturas de 24°C, 35° e 45°C, como discutido anteriormente.

Em meio de sulfato de sódio, pH 6,0, os potenciais de corrosão são de -0,347 V para o aço Hardox[®] 450 e -0,343 V para o aço Hardox[®] 500 versus o eletrodo de hidrogênio. Para os potenciais apresentados acima e no pH 6,0, assim como para o meio de ácido nítrico, percebe-se que os aços estão em região de corrosão ou de dissolução ativa. Nestas condições a reação catódica mais provável no equilíbrio termodinâmico é dada pela Equação 26.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho buscou estudar as taxas de corrosão dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 em meios ácido, básico, neutro e em solução de cloreto de sódio 3,5% que simula a água do mar, variando a temperatura desses eletrólitos para verificar a influência do pH e do efeito térmico frente a dinâmica do processo de corrosão nesses materiais. Para uma melhor análise, os parâmetros eletroquímicos dos aços foram comparados ao aço SAE 1020 que não possui nenhum elemento de liga em sua composição e ao aço AISI 316L, cuja composição química apresenta uma porcentagem elevada de elementos de liga que lhe conferem resistência à corrosão.

A partir dos ensaios realizados pode-se concluir que os aços Hardox[®] 450 e 500 apresentam baixas taxas de corrosão em solução aerada 0,1 mol/L de NaOH no intervalo de temperatura entre 16°C a 45°C. Nesta condição, os aços encontram-se passivados por um filme protetor sobre as superfícies metálicas das ligas. O aço SAE 1020 exibiu as menores taxas de corrosão nesse meio em comparação com os demais meios enquanto que o aço AISI 316L apresentou as menores taxas em relação aos demais aços.

As taxas de corrosão dos aços Hardox[®] 450, Hardox[®] 500 e SAE 1020 apresentam valores de 0,7062; 0,5906 e 0,9751 mm/ano, respectivamente, em sulfato de sódio aerado, 0,1 mol/L a 24°C, o que indica que esses aços passam por corrosão severa nesse meio a temperatura citada. A utilização desses materiais não é então recomendada para o meio de sulfato de sódio para nenhuma das temperaturas estudadas neste trabalho uma vez que as taxas de corrosão obtidas são maiores que 0,250 mm/ano. Já o aço AISI 316L apresentou taxas de corrosão baixa a temperatura de 16°C e moderadas a 24, 35 e 45°C, o que indica que o aço pode ser utilizado com restrições no meio de sulfato de sódio, 0,1 mol/L em presença de oxigênio dissolvido.

Em meio de ácido nítrico com concentração de 0,1 mol/L, o aço Hardox[®] 450 apresentou uma taxa de corrosão na ordem de 41 mm/ano enquanto o Hardox[®] 500 exibiu taxas de corrosão na ordem de 28 mm/ano, ambos a 24°C. Portanto, é possível concluir que o aço Hardox[®] 500 se comporta um pouco melhor frente aos processos corrosivos desse meio em relação ao Hardox[®] 450, mas a utilização desses aços em pH baixos não é recomendável. O aço SAE 1020 apresentou taxas de corrosão altíssimas

nesse meio em todas as temperaturas e o aço AISI 316L exibiu taxas de corrosão moderadas.

Em solução de cloreto de sódio, 3,5% que simula a água, do mar foi possível observar que, com exceção do aço AISI 316L, os aços exibiram taxas de corrosão altas em todas as temperaturas. Também foi notado o potencial de pite nesse eletrólito para os aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 quando os mesmos foram submetidos a condições severas de polarização anódica, e pode-se observar que o aço Hardox[®] 500 apresentou maior resistência à formação de pite em relação ao aço Hardox[®] 450.

De maneira geral é possível concluir que antes da utilização dos aços Hardox[®] 450 e Hardox[®] 500 os mesmos devem passar por um tratamento superficial para conferir-lhes resistência à corrosão.

REFERÊNCIAS

ABRACO. **Corrosão – uma abordagem geral.** Disponível em: <http://paginapessoal.utfpr.edu.br/israel/teoria/Teoria_Corrosao_ABRACO.pdf/at_download/file>. Acesso em: 28 mar. 2017.

AHMAD, Zaki. **Principles of corrosion engineering and corrosion control.** Oxford: Elsevier, 2006.

AK STEEL, **316/316L Stainless Steel.** Disponível em: <http://www.aksteel.com/sites/default/files/2018-01/316316L201706_2.pdf>. Acesso em: 22 maio 2018.

ALMEIDA, T. **Lâminas feitas em Hardox 500 garantem mais vida útil às pás carregadeiras.** 26, jan. 2017 Disponível em: <<http://www.industria hoje.com.br/laminas-feitas-em-hardox-500-garantem-mais-vida-util-as-pas-carregadeiras>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G59:** standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. 1997.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais.** 1 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

ASM HANDBOOK. **Corrosion.** 10 ed. Asm International, 1997.

ASM HANDBOOK. **Properties and selection:** irons, steels, and high-performance alloys. 10. ed. Asm International. 1993.

BARD, A.J. & FAULKNER, L.R. – **Electrochemical methods – Fundamentals and Applications –** John Wiley & Sons Inc: (1944).

BETOVA, I., et. al., **Effect of sulphide on the corrosion behavior of AISI 316L stainless steel and its constituent elements in simulated Kraft digester conditions.** Corrosion Science, pg. 1499-1507, 2010.

BUDINSKI, K. G.; BUDINSKI, M. K. **Engineering materials:** properties and selection. 6. ed. Nova Jersey: Prentice-hall, 1999.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

CARBÓ, H. M. Aço inoxidável - aplicações e especificações. **Catálogo Acesita,** volume único, 2001.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2002.

COSTA, V. M. **Análise da tenacidade de uma junta soldada de um aço resistente à abrasão da série 450 HB**. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

DINIZ, Á.; MONNERAT, C. S.; GUEDES, F. N. de J. Estudo do efeito corrosivo dos aços inox AISI 304 e microligado Hardox 600 em meios salino e ácido. **Revista Eletrônica Engenharia de Interesse Social**, João Monlevade (MG), v. 1, n. 1, p.1-9, mar. 2016.

DUDZIŃSKI, W.; KONAT, Ł.; PEKALSKI, G. Structural and strength characteristics of wear-resistant martensitic steels. **Archives of Foundry Engineering**, v. 8, n. 2, p. 21-26, 2008.

EBONI, G. A. **Efeito do processamento criogênico na microestrutura e propriedades mecânicas do aço SAE M2 temperado e revenido**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.

FALLEIROS, N.A.; MAGRI, M; FALLEIROS, I.G.S. Intergranular Corrosion in a Martensitic Stainless Steel Detected by Electrochemical Tests. **Corrosion**, Houston, v. 55, n. 7, p.769-777, jul. 1999.

FERREIRA, Lilian Raquel Moretto. **Avaliação da corrosão por fluxo do aço AISI 1020 em solução de nahco3 saturada com CO₂**. 2012. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3. ed. Singapura: Mcgraw-Hill Book, 1986.

Galvele, J.R.. **Corrosion**. Secretaria General de La Organizacion de lós Estados Americanos - Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C., p.28, 1979.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. 1 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GOGOLA, E. E. **Estudo da corrosão dos aços AISI 1020, 304L, 316L e DUPLEX SAF 2205 em planta do tratamento de efluentes em indústria de celulose e papel**. 2014. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2014.

GORNI, A. Augusto. Aços avançados de alta resistência: microestrutura e propriedades mecânicas. **Corte & Conformação de Metais**, São Paulo (SP), v. 12, n. 44, p. 26-57, dez. 2008.

GRUBB, J. F; BOLD, T. D; FRITZ, J. D. Corrosion of Wrought Stainless Steels In: ASM Handbook – **Corrosion: Materials**. ASM International, v 13B, p. 54-77, 2005.

GUIMARÃES, G. C.; SILVA, R. F.; SILVA, L. C. Soldabilidade de Aços Resistentes à Abrasão da Classe de 450 HB de Dureza. **Soldagem e Inspeção**, São Paulo (SP), v. 16, n. 4, p. 360-368, 2011.

H.E. Exner, S. Weinbruch (2004), **Scanning electron microscopy**, ASM Handbook, Metallography and microstructures, Vol 9, pp 355-367.

HUTCHINSON, G.E. **A treatise on limnology, part1: geography and physics of lakes**. Vol. I. John Wiley-Interscience Publication, 1957.

INDÚSTRIA HOJE. **Hardox® 450 em balões de betoneiras pode economizar uma em cada seis viagens**. 8. jul. 2016. Disponível em: <http://www.industriahoje.com.br/hardox-450-em-baloes-de-betoneiras-pode-economizar-uma-em-cada-seis-viagens>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

IOANNOU, J. **Mechanical behaviour and corrosion of interstitial-free steel-aluminium alloy self-piercing riveted joints**. 2009. 128f. Tese (Doutorado). Faculty of Science, Technology and Creative Arts, University of Hertfordshire, Hertfordshire (EN), 2009.

JAMBO, Hermano Cezar Medaber; FÓFANO, Sócrates. **Corrosão: fundamentos, monitoração e controle**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2007. 372 p

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2. ed. Nova Iorque: Prentice-hall, 1992.

KAPCIŃSKA-POPOWSKA, D. et al. Influence of diffusion boriding and laser boriding on corrosion resistance HARDOX 450 steel. **Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering**, v. 59, n. 2, p. 40-45, 2014.

KELLY, R. G. et al. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2003.

KLAUSS, Priscila. **Estudo da obtenção de imagens no microscópio eletrônico de varredura e espectros na microanálise por energia dispersiva**. 2003. 27 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química, Univesidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

KONOVALOV, S. V. et al. Formation wear resistant coatings on martensite steel Hardox 450 by welding methods. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. Vol 2, n. 1 p. 12-79, 2016.

LIPPOLD, J. C; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy of stainless steel**. New Jersey: Wiley - Interscience, 2005.

MARAGON, D. Os danos da corrosão na economia. **Diário do comércio**. 7 jun. 2008. Disponível em: <http://www.diariodocomercio.com.br/noticia.php?tit=os_danos_da_corrosao_na_economia_%26id=101214>. Acesso em: 13 fev. 2017.

MAREK, M.I. – **Fundamentals of corrosion** – Introduction – ASM HANDBOOK – 4ª impressão: Corrosion, volume 13(1992).

NACE RP 07-75:2013, **Preparation, installation, analyses, and interpretation of corrosion in oilfield operation**, 2013, p.19.

PANNONI, F. D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. 5 ed. São Paulo: Gerdau Açominas, 2011.

PANNONI, F. D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. 6 ed. São Paulo: Gerdau Açominas, 2015.

PONTEL, H. F. **Estudo do desgaste abrasivo e propriedades mecânicas de um aço Hardox 500 soldado por MAG convencional**. 2016. 57 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (RS), 2016.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1988.

REGIS JUNIOR, O. **Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb₂O₅/ Cu, Nb₂O₅/ Ni e Nb₂O₅/ Al aplicados por aspersão térmica para estruturas enterradas de Linhas de Transmissão**. 2011. 243 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná. Curitiba (PR), 2011.

RIME. **Hardox**. Disponível em: <<https://www.rime.de/en/101/hardox/>>. Acesso em: 29 abr. 2018.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SSAB. **40 years of wear and still loving it**. 2014. Disponível em: <<http://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-450#!accordion=downloads>>. Acesso em: 15 fev. 2017.

SSAB. **Products- Hardox**. 2017a. Disponível em: <<http://www.ssab.com.br/products/brands/hardox>>. Acesso em: 08 fev. 2017.

SSAB. **Hardox 400 sheet**. 19, abr. 2017b. Disponível em: <<https://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-400>>. Acesso em: 21 abr. 2018.

SSAB. **Hardox 450 sheet**. 19, abr. 2017. Disponível em: <<http://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-450#!accordion=downloads>>. Acesso em: 21 abr. 2017.

SSAB. **Hardox 450 sheet.** 19, abr. 2017. Disponível em: <<https://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-450>>. Acesso em: 19 abr. 2018.

SSAB. **Hardox 500 sheet.** 4, ago.2015. Disponível em: <<http://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-500#!accordion=downloads>>. Acesso em: 12 fev. 2016.

SSAB. **Hardox 500 sheet.** 19, abr. 2017. Disponível em: <<http://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-450#!accordion=downloads>>. Acesso em: 21 abr. 2017.

SSAB. **Hardox 500 sheet.** 4, ago.2015. Disponível em: <<https://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-500>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

SSAB. **Hardox 550 sheet.** 4, ago.2015. Disponível em: <<https://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-550>>. Acesso em: 15 abr. 2018.

SSAB. **Hardox 600 sheet.** 4, ago.2015. Disponível em: <<https://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-600>>. Acesso em: 12 abr. 2018.

STERN, M., GEARY, A.L. Electrochemical polarization - theoretical analysis of the shape of polarization curves, **Journal Electrochemical Society**, vol. 104, n.1, p. 56-63, 1957.

ULEWICZ, R.; MAZUR, M.; BOKUVKA, O. Structure and mechanical properties of fine-grained steels. **Periodica Polytechnica Transportation Engineering**. Budapeste, v. 41, n. 2, p.111-115, 09 abr. 2013.

VOLPI, E. et al. **Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment**. Journal of Electrochemical Chemistry, pg. 38-46, 2015.

VUROBI JÚNIOR, S. **Caracterização microestrutural de um aço SAE 4118H modificado submetido a diferentes tratamentos térmicos**. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa: 2013.

WIKIPÉDIA. **Potenciostato**. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato>>. Acesso em: 08 jun. 2017.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

XAVIER, F R. **Avaliação da força do ligante sobre o íon metálico via voltametria cíclica.** Disponível em: http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/frxavier/materiais/Pratica_14_Voltametria_Cíclica_de_Complexos.pdf. Acesso em: 15 maio 2017.