

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA
RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Estudo da corrosão em diferentes tipos de aço.

Nome: Pedro Romeu da Silva Soares

Mês e Ano: Outubro de 2012

Orientação: Doutor Rui Silva
Co-Orientação: Doutor António Crispim

SUMÁRIO

O trabalho apresentado permitiu estudar a corrosão em diferentes tipos de aços. Para uma compreensão de todos os fenómenos adjacentes a este processo, começou-se por referir alguns conceitos básicos da electroquímica, da corrosão e da metalurgia. Abordaram-se as diferentes formas de corrosão existentes, enfatizando a corrosão por picadas e intersticial, e também se referiram algumas metodologias para proteger os metais.

Após expor todos estes conceitos mencionou-se o mundo dos *pipelines*, onde a corrosão pode originar acontecimentos catastróficos caso seja negligenciada. Fez-se referência à história destas estruturas, ao fenómeno de corrosão que as atinge e ao modo de prevenir e avaliar a gravidade da corrosão.

Neste trabalho estudou-se, em solução de NaCl e em solução de H₂SO₄, os aços inoxidáveis 304L e 316L, geralmente usados para transporte ou armazenamento de fluidos a altas temperaturas; os aços S275 e S355, usados em aquedutos ou outras estruturas adjacentes aos mesmos; e também os aços X52 e X70, usados nos *pipelines* que transportam gás ou óleo para todo o mundo.

O objectivo deste trabalho foi identificar quais as amostras destes aços que são mais susceptíveis de serem corroídas. Concluiu-se, através de testes de polarização anódica e de imersão, que o aço inoxidável 316L é o mais resistente, apresentando-se o aço carbono X52 no extremo oposto.

Palavras chave: corrosão; polarização anódica; ensaio de imersão; aços.

ABSTRACT

This work allowed the study of corrosion on different types of steels. For an understanding of all phenomena surrounding this process, we began to mentioned some basic concepts of electrochemistry, corrosion and metallurgy. It was shown some forms of corrosion, emphasizing the pitting and crevice corrosion, and also mentioned some methods to protect metals.

After exposing all these concepts, we show the world of pipelines, where corrosion may cause catastrophic events if neglected. References were made to the history of these structures, to the corrosion phenomenon that affects them and also how to prevent and assess the severity of this event.

In this work we studied, in NaCl and H₂SO₄ solutions, three types of steels, such us: the 304L and 316L stainless steels, usually used for transportation or storage of fluids at high temperatures; steels S275 and S355, used in aqueducts or other structures nearby, and also X52 and X70 steels, used in gas or oil pipelines worldwide.

The aim of this study was to identify which samples of these steels are more likely to be corroded. It was concluded through anodic polarization and immersion tests, that the 316L stainless steel is the toughest, and in the other end, the carbon steel X52 was the less resistance.

Keywords: corrosion, anodic polarization; immersion test; steels.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	4
2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS DA ELECTROQUÍMICA	8
a) <i>Reacções electroquímicas</i>	8
b) <i>Pilha electroquímica</i>	9
c) <i>Potencial de eléctrodo</i>	10
d) <i>Condutividade eléctrica</i>	11
3. CONCEITOS FUNDAMENTAIS DA CORROSÃO	12
a) <i>Diagramas de Pourbaix</i>	12
b) <i>Polarização</i>	13
i. <i>Polarização por activação</i>	14
ii. <i>Polarização por concentração</i>	15
c) <i>Passividade</i>	16
d) <i>Velocidade de corrosão</i>	18
e) <i>Outros factores influentes</i>	18
4. ALGUNS ASPECTOS METALÚRGICOS	20
5. CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS	22
a) <i>Aços Carbono</i>	22
b) <i>Aços de baixa liga</i>	22
c) <i>Aços de média liga</i>	23
d) <i>Aços de alta liga</i>	23
e) <i>Aços inoxidáveis</i>	Erro! Marcador não definido.
6. FORMAS DE CORROSÃO	25
a) <i>Corrosão por picadas</i>	25
b) <i>Corrosão intersticial</i>	27
7. COMO PROTEGER O METAL?	28
a) <i> Protecção catódica</i>	28
i. <i> Protecção catódica por corrente imposta</i>	28
ii. <i> Protecção catódica por ânodo de sacrifício</i>	29
b) <i> Protecção anódica</i>	30
c) <i> Revestimentos metálicos</i>	31
d) <i> Revestimentos orgânicos, inorgânicos e os inibidores</i>	31
8. PIPELINES	33
a) <i> História dos pipelines</i>	33

b)	Corrosão nos pipelines.....	34
c)	Prevenção da corrosão nos pipelines	35
d)	Avaliação da gravidade da corrosão	36
e)	Pontos críticos	36
9.	PARTE EXPERIMENTAL	38
10.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
	10.1) Preparação das amostras	40
	10.2) Ensaios de polarização anódica.....	41
	10.3) Ensaios de imersão.....	42
11.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
	11.1) Ensaios de polarização anódica.....	43
	11.2) Ensaios de imersão.....	63
12.	CONCLUSÃO	67
13.	BIBLIOGRAFIA	68
14.	ANEXOS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	Relação entre a metalurgia e a corrosão.	4
Figura 2:	Processo de formação de $Fe(OH)_2$ [4].	8
Figura 3:	Pilha de Daniell [6].	9
Figura 4:	Representação da dupla camada eléctrica criada [7].	10
Figura 5:	Diagrama de Pourbaix [11].	12
Figura 6:	Polarização catódica e anódica.	14
Figura 7:	Polarização por activação.	14
Figura 8:	Polarização por concentração.	15
Figura 9:	Representação do fenómeno de passividade nos metais.	17
Figura 10:	Representação gráfica da influência do pH na corrosão.	19
Figura 11:	Representação gráfica da influência da velocidade na corrosão.	19
Figura 12:	Fotografia ampliada (100x) da superfície de um aço pouco rico em Carbono.	20
Figura 13:	Processo de solidificação.	21
Figura 14:	Representação do processo de corrosão por picada.	26
Figura 15:	Primeira obra no Brasil de betão armado onde foi utilizada a malha de Titânio, com protecção catódica por corrente induzida para manutenção estrutural.	29
Figura 16:	Instalação típica do ânodo de Magnésio.	29
Figura 17:	Análise comparativa da performance dos <i>pipelines</i> , 2000-2006 [29].	34
Figura 18:	Corrosão por picadas numa tubagem.	35
Figura 19:	Apresentação do desgaste de uma das amostras em “Grit 500”	39
Figura 20:	Representação da célula electroquímica onde as amostras foram testadas.....	40
Figura 21:	início do teste de imersão	41
Figura 22:	Ecorr Vs time do aço inoxidável 316L em solução de NaCl a 3,56%	43
Figura 23:	Potenciodinâmica do aço inoxidável 316L em solução de NaCl a 3,56%	44

Figura 24: Ecorr Vs time do aço inoxidável 304L numa solução de NaCl a 3,56% -----	44
Figura 25: Potenciodinâmica do aço inoxidável 304L em solução de NaCl a 3,56% -----	45
Figura 26: Produtos da reacção de corrosão -----	46
Figura 27: Ecorr Vs time do aço carbono S355 em solução de NaCl a 3,56% -----	46
Figura 28: Potenciodinâmica do aço carbono S355 em solução de NaCl a 3,56% -----	47
Figura 29: Ecorr Vs time do aço carbono S275 em solução de NaCl a 3,56%-----	47
Figura 30: Potenciodinâmica do aço carbono S275 em solução de NaCl a 3,56% -----	48
Figura 31: Ecorr Vs time do aço carbono S275 em solução de NaCl a 3,56% (Ensaio 2)-----	49
Figura 32: Potenciodinâmica do aço carbono S275 em solução de NaCl a 3,56% (Ensaio 2) -----	49
Figura 33: Ecorr Vs time do aço carbono X52 em solução de NaCl a 3,56% -----	51
Figura 34: Potenciodinâmica do aço carbono X52 em solução de NaCl a 3,56% -----	51
Figura 35: Ecorr Vs time do aço carbono X70 em solução de NaCl a 3,56% -----	52
Figura 36: Potenciodinâmica do aço carbono X70 em solução de NaCl a 3,56% -----	52
Figura 37: Ecorr Vs time do aço inoxidável 304L em solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L-----	53
Figura 38: Potenciodinâmica do aço inoxidável 304L em solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L-----	54
Figura 39: Ecorr Vs time do aço inoxidável 316L numa solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L -----	54
Figura 40: Potenciodinâmica do aço inoxidável 316L em solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L -----	55
Figura 41: Ecorr Vs time do aço carbono S355 em solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L -----	56
Figura 42: Potenciodinâmica do aço carbono S355 em solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L -----	57
Figura 43: Ecorr Vs time do aço carbono S275 em solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L-----	57
Figura 44: Potenciodinâmica do aço carbono S275 em solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L-----	58
Figura 45: Ecorr Vs time do aço carbono X52 em solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L -----	59
Figura 46: Potenciodinâmica do aço carbono X52 em solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L -----	60
Figura 47: Ecorr Vs time do aço carbono X70 em solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L-----	60
Figura 48: Potenciodinâmica do aço carbono X70 em solução de H ₂ SO ₄ a 0,5 mol/L -----	61
Figura 49: Amostras sujeitas ao teste de imersão à 24 horas -----	63
Figura 50: Aço carbono X70 ampliado 100 vezes -----	63
Figura 51: Aço carbono X52 ampliado 100 vezes -----	64
Figura 52: Aço carbono S275 ampliado 100 vezes -----	64
Figura 53: Aço carbono S355 ampliado 100 vezes -----	65
Figura 54: Aço inoxidável 304L ampliado 100 vezes -----	65
Figura 55: Aço inoxidável 316L ampliado 100 vezes-----	66

1. INTRODUÇÃO

A palavra corrosão tem origem da palavra latina *corrodere* que significa “roer a pouco e pouco”. Segundo a IUPAC (*internacional union of pure and applied chemistry*) a corrosão é entendida como “uma reacção irreversível, interfacial de um material (metal, cerâmico, polímero) com o seu meio, que resulta no consumo de material ou dissolução para o material de um componente do meio”. Por sua vez a ISO (*internacional standards organisation*) define corrosão como “uma reacção físico-química entre um metal e o meio em que se encontra, da qual resultam alterações das propriedades do metal e frequentemente uma degradação funcional do próprio metal, do seu meio ou do sistema técnico a que pertencem.” Corrosão é pois o “regresso às origens”, ou seja, a resposta do universo à utilização dos materiais, repondo-os no seu estado termodinâmico mais estável. Este princípio da procura da estabilidade pode ser entendido pela visualização da figura 1.

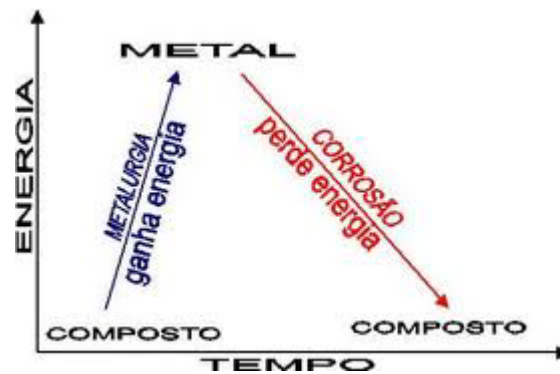


Figura 1: Relação entre a metalurgia e a corrosão.

A corrosão pode ser vista como um fenómeno contrário à metalurgia. Enquanto a metalurgia corresponde ao ganho de energia, através da transferência do composto em forma de matéria-prima para o material metálico, a corrosão, corresponde à perda de energia pela passagem do material metálico ao seu estado original. Este conceito químico é usualmente empregue no nosso quotidiano e apesar de ser comumente associado aos metais, é um fenómeno muito mais amplo que também ocorre com materiais não metálicos.

No século XIX, com a revolução industrial, a sociedade começou a ser confrontada com os efeitos da corrosão que até então apenas se observavam, na sua maioria, na descoloração dos metais. Com o aumento do uso dos metais, acompanhando o desenvolvimento do país, o problema económico passou a ser questionado mais seriamente. As estimativas apontam que os prejuízos devidos à corrosão rondam os 4-6% do PIB (Produto Interno Bruto), ou seja, cerca de 3 mil milhões de euros [1].

Estima-se que mais de 30% do aço fabricado no mundo seja para reposição de peças e partes de equipamento deteriorado pela corrosão [2]. Assim, se pretende realçar a tremenda perda económica referente ao fenómeno da corrosão e no muito que se pode fazer para otimizar este panorama.

Apesar de a corrosão ser inevitável, os seus encargos podem ser consideravelmente reduzidos. Por exemplo, um ânodo de magnésio barato pode duplicar o tempo de vida dos reservatórios de água quente presentes nas nossas habitações. Ou mesmo a adequada aplicação de tintas sobre as superfícies a proteger, pode minimizar a corrosão e prolongar o seu tempo de vida. Este e outros processos de protecção serão abordados numa fase posterior deste trabalho.

A corrosão tem o seu processamento sob a forma de reacções químicas do tipo heterogéneo e desenvolve-se através do contacto metal meio corrosivo. Este processo pode ser classificado de várias maneiras. Há quem o divida por temperatura de corrosão baixa ou alta; outros dividem-no por corrosão química, electrolítica ou electroquímica e outros ainda o dividem por corrosão seca ou húmida [3]. Na corrosão seca o meio corrosivo está isento de humidade, ao contrário da corrosão húmida. Ao observar-se as estruturas metálicas verifica-se que a maior parte dos danos presentes têm como causa a corrosão húmida. Este tipo de corrosão, que ocorre quando um líquido está presente, tem início na superfície exposta e vai-se propagando para o interior do material. Um exemplo comum é a corrosão do aço pela água.

Percebe-se pois que o processo corrosivo participa directa ou indirectamente no nosso dia-a-dia. Está presente nas construções civis, públicas ou privadas, aquando das reparações de prédios, pontes e viadutos; está também presente na vida dos industriais que lidam com o processo de “ferrugem” nos equipamentos metálicos, se nada fizerem; na vida dos engenheiros ao socorrerem instalações em risco de contaminação, ao evitarem explosões de caldeiras, derramamentos de petróleo provocados por furos em gasodutos ou tanques de armazenamento; e também na vida dos médicos que usam os metais para próteses, válvulas cardíacas e outras aplicações cirúrgicas. Demonstra-se, assim, uma gritante importância de escolha pelos melhores metais, para uma dada aplicação, visto estes conferirem a fiabilidade que a todo o momento se pretende acautelar.

De facto, a resistência à corrosão e o custo são os factores que mais pesam na maior parte das aplicações, porém é interessante reflectir sobre o ponto de vista das entidades que lidam com o material metálico. Para o fornecedor deste material metálico, é benéfico que os produtos se corroam, pois assim conseguirão aumentar as suas receitas. Por seu turno, para o

consumidor, é desejável que o material não perca as suas características com o passar do tempo, devendo assim apostar em materiais mais resistentes à corrosão ou a metodologias que a previnam. Idealmente, esta problemática deve ser resolvida logo no início do projecto, cabendo aos projectistas e engenheiros de corrosão conciliar conhecimentos, de maneira a que se seleccione correctamente os materiais a usar. Esta gestão preventiva é a maneira mais sensata de se trabalhar, pois é bem mais fácil e barato apagar linhas no desenho do projectista do que reparar ou substituir equipamento corroído. É de enfatizar que caso se negligencie esta etapa inicial podem ocorrer graves prejuízos para a empresa.

Por vezes a empresa, à procura de maximizar a sua produção, vê-se obrigada a parar devido a inesperados problemas de corrosão. Basta alterar minimamente algumas condições para que problemas com a corrosão surjam mais rapidamente. Por exemplo, numa empresa de produção de materiais químicos, caso se altere a temperatura de um dado material no permutador de calor, consegue-se um aumento da produção. No entanto, esta variação imposta na entalpia, irá provocar gradientes térmicos mais severos na parede do metal, o que o sujeita a maior *stress*. Este tipo de corrosão manifesta-se prontamente, originando a paragem de toda a linha de produção, caso não se tenha acautelado este eventual problema.

Para além deste imenso prejuízo económico é importante alertar que a corrosão pode acidentalmente pôr fim à vida humana. Muitos são aqueles que, infelizmente, se depararam com essa realidade. Deste modo, é preciso interiorizar que economizar nos materiais não é desejável quando a segurança de tudo e de todos está em risco.

Este fenómeno remete para um carácter de irreversível deterioração que pode provocar danos irremediáveis. Tais danos podem advir de diversos factores do meio envolvente originando perdas a todos os níveis. Todavia, a corrosão pode ser benéfica e desejada em alguns casos. Por exemplo, a anodização do alumínio é um processo de corrosão usado que visa a obtenção de uma superfície do metal mais uniforme, em detrimento da formação de um produto de protecção na sua superfície. Existem ainda outros processos que pretendem remover grandes quantidades de metal por meio de ataque químico. Estes processos são muito usados na indústria aeronáutica permitindo, por intermédio de ácidos, bases ou outros químicos, dissolver o metal, melhorando as suas propriedades mecânicas [3].

Mesmo com o avanço tecnológico no desenvolvimento de novos materiais, novos produtos químicos, novos processos ou alterações nos processos tradicionais, persistem os problemas com este fenómeno. Desencadeiam-se também outros problemas de corrosão a exigir novos estudos, como é o caso de ligas especiais de alta resistência mecânica ou de materiais

compósitos. No caso da indústria de energia nuclear ou aeroespacial, apesar do grande progresso alcançado neste campo, não se conseguiu ainda perceber minuciosamente os mecanismos de alguns fenómenos de corrosão.

Muitos cientistas referem que o investimento na pesquisa de materiais é crucial para a sobrevivência do fornecimento de energia à Europa e para a inovação industrial. Uma vez que se nota um incremento do número de instalações que usam processos anti-corrosão e uma maior abrangência desta matéria na sociedade, com pessoas bem formadas no assunto, resta esperar que aspectos burocráticos e interesses económicos não se entrem no crescimento civilizacional do nosso mundo.

Para uma melhor compreensão do estudo elaborado é necessário estar familiarizado com alguns conceitos básicos da electroquímica e da corrosão. Segue-se a exposição dos mesmos.

2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS DA ELECTROQUÍMICA

a) Reacções electroquímicas

O processo de corrosão, num primeiro impacto, facilmente se relaciona com a ferrugem, que nada mais é do que a corrosão do Ferro quando exposto à atmosfera. Este fenómeno electroquímico, é uma reacção de oxidação-redução, pode ser entendido pela análise da figura 2.

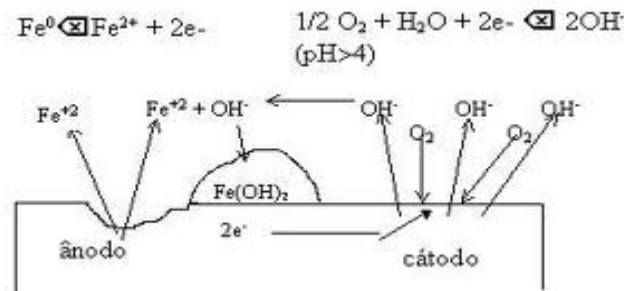
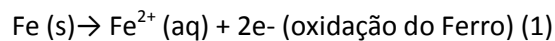


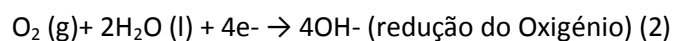
Figura 2: Processo de formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [4].

Nesta figura 2 mostra-se a formação do hidróxido de Ferro II através da transformação do átomo de Ferro num ião de Ferro e dois electrões. Estes electrões, que permanecem no metal, são imediatamente consumidos durante a redução dos iões hidrogénio possibilitando a reacção com o ião Ferro e a formação do material indesejado. Este fenómeno pode ser exposto pelas reacções electroquímicas abaixo descritas [3]. Nestas, é imperativo que se verifique sempre uma igualdade entre a oxidação e a redução, no que diz respeito à produção e consumo de electrões, pois caso assim não fosse o metal teria que se tornar electricamente carregado.



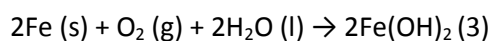
Esta é a semi-reacção de oxidação, ou anódica, caracterizada pela cedência de electrões do Ferro sólido. Assim, o Ferro é o agente redutor, pois aumenta o seu número de oxidação de zero para dois.

Uma vez que o material está exposto à atmosfera, que contém Oxigénio dissolvido, a semi-reacção que ocorre é a seguinte:

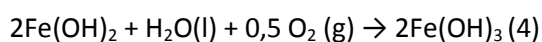


Esta é a semi-reacção de redução, ou catódica, na qual há um ganho de electrões por parte do Oxigénio. Assim, o Oxigénio é o agente oxidante, uma vez que diminui o seu número de oxidação de zero para menos dois.

A reacção global é dada pela soma das duas anteriores e é exposta de seguida.



O Hidróxido de Ferro II precipita, posteriormente, na solução e como é instável na presença do Oxigénio oxida e forma a ferrugem (Fe(OH)_3), que também é muitas vezes representada por $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



A presença de iões em contacto com o Ferro facilita a sua oxidação, por isso em regiões adjacentes, onde a concentração de sais é superior, a ferrugem aparece com maior frequência. É exemplo desta realidade as placas de sinalização de trânsito que se encontram perto do mar. Muitos laboratórios estudam o efeito destes ambientes hostis no processo de corrosão [5].

b) Pilha electroquímica

A reacção global obtida é característica de uma pilha electroquímica, como se pode ver na figura 3.

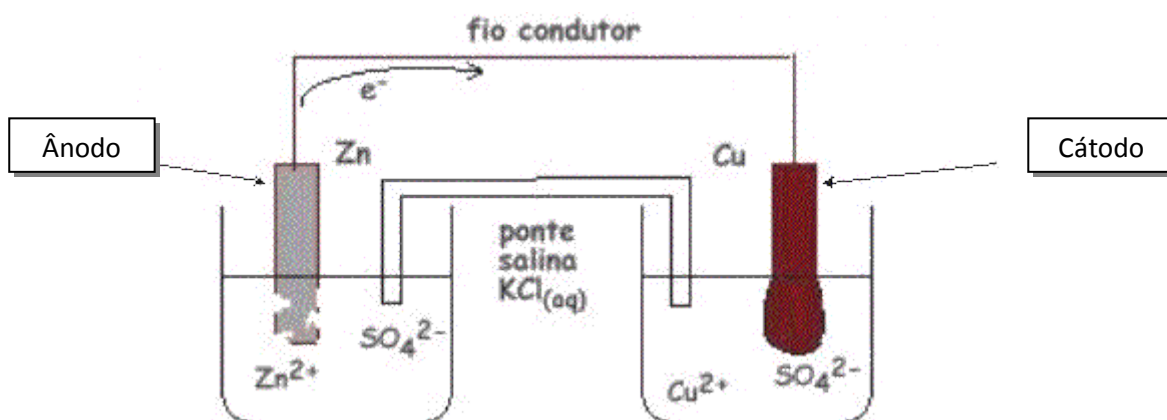


Figura 3: Pilha de Daniell [6].

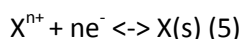
Esta pilha é representada pelas semi-reações ou reações de eléctrodo mencionadas anteriormente. O eléctrodo negativo, onde ocorre a reacção de oxidação, denomina-se ânodo e o eléctrodo positivo, onde ocorre a reacção de redução, denomina-se cátodo.

Este sistema produz um fluxo espontâneo de electrões do ânodo para o cátodo que, com o auxílio do voltímetro e amperímetro, permitem saber a diferença de potencial da pilha e a intensidade da corrente eléctrica, respectivamente. Para fechar o circuito resta dizer que os eléctrodos estão imersos numa solução electrolítica que conduz a corrente eléctrica.

Esta pilha poderá ter dois tipos de designação. Quando produz um fluxo de corrente espontâneo é denominada de pilha galvânica, ou simplesmente pilha, por outro lado, quando é necessário forçar o fluxo de electrões no sentido contrário ao espontâneo, por acção de uma fonte de corrente externa, denomina-se pilha electrolítica. Para saber se o fluxo de electrões é ou não espontâneo poder-se-á medir a força electromotriz (f.e.m), utilizando um potenciómetro ou um voltímetro digital de alta impedância [7]. Caso este valor seja maior que zero, o fluxo de electrões é espontâneo, logo está-se perante uma pilha galvânica.

c) *Potencial de eléctrodo*

Se se considerar uma peça de metal, X, imersa numa solução aquosa contendo iões metálicos X^{n+} compreende-se que ocorra uma reacção até que se encontre a estabilidade. Esta reacção pode ser do tipo:



Nesta reacção, verifica-se a formação de uma dupla camada eléctrica na interface metal solução. Esta pode ser visualizada na figura 4.

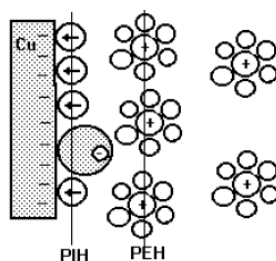


Figura 4: Representação da dupla camada eléctrica criada [7].

Na peça metálica cria-se um potencial negativo, pois aí se concentram as cargas negativas. Na solução aquosa, ao invés, vai-se criar um potencial positivo, devido à aglomeração de cargas positivas. A diferença entre estes dois potenciais não pode ser medida experimentalmente, no entanto um valor relativo poderá ser obtido recorrendo a um eléctrodo de referência (eléctrodo de calomelanos, por exemplo). Há ainda a considerar a possibilidade de determinar o potencial de eléctrodo de um eléctrodo metálico. Para isso é necessário recorrer à Equação de Nernst que se expõe de seguida [9].

$$E = E^0 - \frac{(RT)}{(nF)} \ln\left(\frac{a(X)}{a(X^{n+})}\right) \quad (6)$$

Como é perceptível, para determinar o potencial de eléctrodo (E), é necessário conhecer o potencial padrão de eléctrodo (E^0), a temperatura (T), a constante de Faraday (F), a constante dos gases perfeitos (R) e a actividade (a). Esta última pode ser considerada igual à concentração, quando se está perante uma solução diluída, pois as interacções entre moléculas podem ser desprezadas. Porém, à medida que ocorre um aumento da concentração, diminui o espaço entre as espécies químicas, originando um aumento natural das interacções entre os iões. Assim, a determinação da actividade terá que ser corrigida.

d) Condutividade eléctrica

Ao estudar-se a corrosão não se deve negligenciar a condutividade eléctrica. Esta está intimamente relacionada com a velocidade de corrosão de um determinado material. De facto, no material considerado, se houver um gradiente de concentrações entre dois pontos da solução, os catiões e aniões deslocar-se-ão, em sentido contrário, por difusão, de modo a anular o gradiente criado, pelo fluxo de electrões, por exemplo.

3. CONCEITOS FUNDAMENTAIS DA CORROSÃO

a) Diagramas de Pourbaix

Como é sabido, quando um metal, num determinado estado, reage espontaneamente e se converte num outro estado, significa que há libertação de energia despoletada por uma “força termodinâmica” presente durante a reacção.

Por outro lado, quando não ocorre espontaneamente um decréscimo desta entropia significa que o metal já se encontra no estado termodinâmico mais estável.

Este estado em que o metal se encontra em contacto com uma dada solução aquosa é dependente de diversos factores, entre eles: o potencial de eléctrodo, o valor de pH e a temperatura. Os diagramas que permitem ter uma ideia genérica de quais os estados de equilíbrio que são estáveis em diferentes condições de potencial-pH são chamados de Diagramas de Pourbaix, em homenagem a Marcel Pourbaix, cientista belga que os elaborou [10]. Um diagrama deste tipo está representado na figura 5.

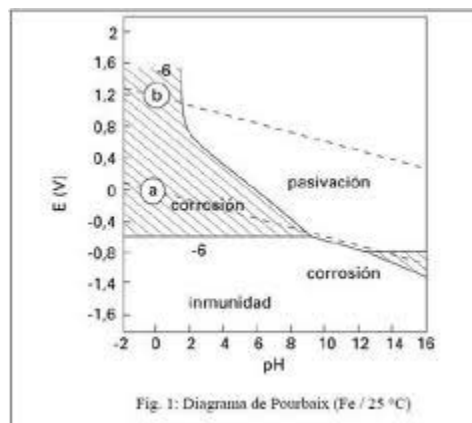


Figura 5: Diagrama de Pourbaix [11].

Os diagramas de Pourbaix ou diagramas de potencial-pH, possuem um eixo vertical designado por E. Este representa o potencial, em volt, tendo em conta o eléctrodo padrão de hidrogénio, tal como calculado a partir da Equação de Nernst. No eixo horizontal, encontra-se o pH, função $-\log$ da concentração do ião H^+ .

Este diagrama apresenta três fases distintas: a fase da corrosão, a fase da imunidade e a fase da passivação. Cada fase é caracterizada pela espécie termodinamicamente mais estável.

A fase de corrosão corresponde às zonas do gráfico onde as condições de pH e potencial de eléctrodo são favoráveis à corrosão. Nesta fase as espécies iónicas são as espécies termodinâmicas mais estáveis.

A fase da imunidade corresponde às condições onde as reacções são praticamente inexistentes, ou seja, onde não ocorre o fenómeno da corrosão. Nesta fase, o metal é a espécie termodinâmica mais estável.

A fase de passivação corresponde às condições onde o material forma óxidos, ou hidróxidos metálicos. Nesta fase a corrosão é praticamente nula, devendo-se maioritariamente à formação de um filme na superfície metálica que se encontra a sofrer corrosão, funcionando como uma espécie de barreira ao contacto entre o metal e o electrólito, provocando uma diminuição na velocidade de corrosão [12].

b) Polarização

Alguns metais, que aparentemente apresentam maior dificuldade em se protegerem da corrosão, conseguem ser mais resistentes do que outros que, segundo a série electroquímica, têm menor tendência para reagir.

Considerando uma simples reacção entre um metal e uma solução aquosa que contém iões deste metal, pode-se dizer que irá ocorrer simultaneamente uma reacção de oxidação do metal e uma reacção de redução do ião metálico.

Na situação de equilíbrio o potencial de eléctrodo pode ser determinado pela equação de Nernst e aí se poderá verificar que a intensidade de corrente por unidade de área (densidade de corrente) é igual às densidades de corrente das reacções de oxidação e redução. No entanto, se se voltar a aplicar uma nova intensidade de corrente à superfície do metal as densidades das reacções de oxidação e redução não serão mais as mesmas, impossibilitando a determinação do potencial de eléctrodo pela equação de Nernst. Quando este fenómeno ocorre diz-se que o eléctrodo está polarizado, chamando-se à diferença entre os potenciais de eléctrodo com e sem corrente, polarização [12]. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de sobretensão ou sobrepotencial, e é normalmente designada por η . Deste modo, se o potencial resultante da polarização for E e o potencial de equilíbrio for E_e , tem-se:

$$\eta = E - E_e \quad (7)$$

Se η for positivo tem-se uma polarização anódica e se for negativo tem-se uma polarização catódica, sendo os correspondentes sobrepotenciais designados por sobrepotencial anódico η_a e sobrepotencial catódico η_c , respectivamente. Na Figura 6 pode-se visualizar a polarização catódica e anódica de um eléctrodo.

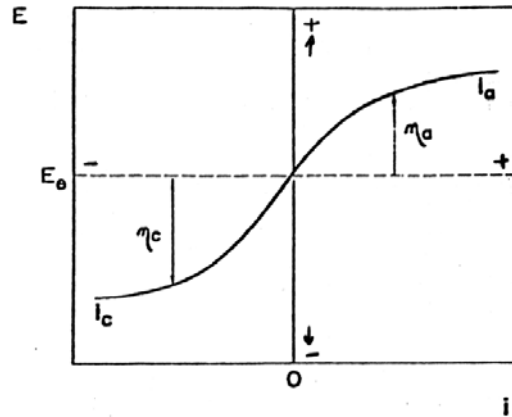


Figura 6: Polarização catódica e anódica.

A polarização pode ser devida a várias causas, tais como: gradiente de concentração e energia de activação. De seguida, explicam-se com algum detalhe estas duas causas mais comuns.

i. Polarização por activação:

A polarização por activação refere-se a um processo electroquímico que é controlado pela sequência reaccional na interface entre o metal e o electrólito. Este tipo de polarização é causada por um passo lento no mecanismo da reacção de eléctrodo e que, por isso, requer uma energia de activação que faça com que a reacção se desenrole [13].

Este fenómeno pode ser compreendido pela visualização da figura 7.

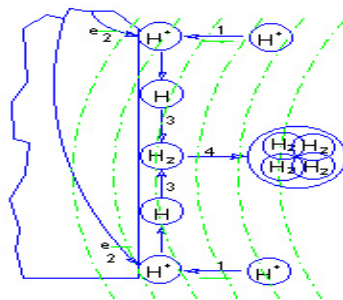


Figura 7: Polarização por activação.

Esta figura mostra, esquematicamente, um dos muitos mecanismos apresentados, referindo alguns dos passos possíveis da redução do Oxigénio na superfície do zinco, em meio ácido. Estes passos também podem ser aplicados a qualquer superfície metálica. No passo 1 mostra-se que as substâncias devem fazer parte, ou estar anexadas à superfície, para que a reacção se inicie. Posteriormente, ocorre uma transferência electrónica, designada como passo 2, resultando na redução das espécies. De seguida, como se mostra no passo 3, dois átomos de hidrogénio ligam-se e formam uma bolha de gás, representada como passo 4. Esta polarização, por parte do Hidrogénio, é denominada sobrepotencial do Hidrogénio e pode ser calculada atendendo à seguinte equação de Tafel [15].

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (8)$$

Onde β , que se refere ao declive da recta de Tafel, e i_0 , que se refere à densidade de corrente de troca, são constantes para um dado material e meio e dependentes da temperatura. Pela análise desta equação pode-se dizer que o valor do sobrepotencial criado na polarização por activação aumenta com a densidade da corrente i e com o valor do declive. Ao invés, este sobrepotencial decresce com o aumento do valor da densidade de corrente de troca.

ii. Polarização por concentração:

A polarização por concentração refere-se a uma reacção electroquímica controlada pela difusão do electrólito [13], como se pode observar na figura 8.

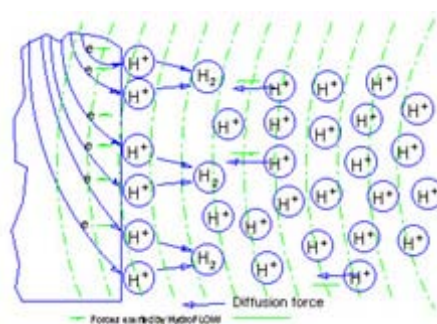


Figura 8: Polarização por concentração.

Analisando a figura 8, repara-se que o número de iões de hidrogénio em solução é pequeno e a redução é controlada pela difusão dos iões de Hidrogénio para a superfície do metal. É de notar que, neste caso, a redução é controlada por processos ocorridos na solução, em detrimento de processos a ocorrer na superfície do metal.

A polarização por activação é, normalmente, o factor dominante durante a corrosão, quando existe uma grande concentração de substâncias activas, como por exemplo, ácidos concentrados. Porém a polarização por concentração predomina quando a concentração de espécies redutíveis são menores, por exemplo ácidos diluídos. Na maioria dos casos a polarização por concentração, durante a dissolução de metais, é pequena e pode ser desprezada, sendo importante somente durante a reacção de redução.

Deste modo, pode-se ainda dizer que a alteração de alguns parâmetros será influenciada pelo tipo de polarização existente. Por exemplo, ao aumentar a velocidade de agitação do meio corrosivo a velocidade de corrosão apenas será incrementada, se o processo catódico for controlado pela polarização por concentração. Todavia, se ambas as reacções, anódicas e catódicas, forem controladas pela polarização por activação, a agitação não terá qualquer efeito na velocidade de corrosão [14].

c) Passividade

Apesar de ainda existirem algumas dúvidas sobre este fenómeno, pode-se dizer que a passividade se refere, essencialmente, à perda de reactividade química por parte de alguns metais e ligas, em certas condições ambientais. Isto é, certos metais, como o Ferro, Níquel por exemplo, tornam-se inertes, agindo como se fossem metais nobres, como a Platina ou o Ouro [3].

A passividade, como ficou implícito anteriormente, leva a que os metais apresentem um comportamento pouco comum. Para uma melhor compreensão deste fenómeno, primeiramente ir-se-á expor o comportamento dos metais que não apresentam os efeitos da passividade, seguindo-se os demais.

Na figura 9 é ilustrada o comportamento destes metais. Neste primeiro caso assume-se um metal imerso numa solução ácida arejada, com uma capacidade de oxidação e densidade de corrente concretas. Se aumentarmos a sua capacidade, como por exemplo, adicionando Oxigénio ou iões de Ferro, a velocidade de corrosão do metal crescerá rapidamente. Esta taxa de crescimento é exponencial e pode ser representada por uma linha recta, quando em coordenadas semi-log. Por outro lado, há materiais que com o aumento da capacidade de oxidação passivam, como se mostra a seguir.

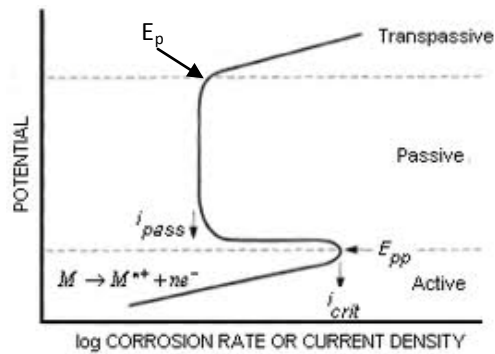


Figura 9: Representação do fenómeno de passividade nos metais.

Como se pode observar na figura 9, o comportamento deste tipo de metais pode ser dividido em três regiões distintas. A região activa, passiva e transpassiva [3].

Na região activa, o comportamento do metal é idêntico ao metal que não apresenta efeitos de passividade, assim um ligeiro aumento no poder oxidante da solução origina um incremento da velocidade de corrosão. Todavia, o contínuo aumento do poder oxidante da solução (variação do potencial aplicado) originará um brusco decréscimo da corrosão. Nessa altura entra-se numa nova região, a região passiva.

Nesta região o facto de se aumentar o poder oxidante da solução não provocará, na generalidade, alteração da velocidade de corrosão do metal. Porém, ao se continuar a aumentar o poder oxidante da solução, atingir-se-á uma fase onde a corrosão é fortemente afectada. Esta nova região denomina-se região transpassiva.

Nesta região ao aumentar-se o poder oxidante da solução a corrosão cresce novamente como na região activa. No entanto, caso se considere o mesmo incremento de poder oxidante da solução, percebe-se que a velocidade da corrosão na região transpassiva é mais rápida do que na região activa.

É de salientar também que a redução brusca na taxa de corrosão, que ocorre da região activa para a passiva, ainda é um caso de polarização por activação. Nesta transição verifica-se o aparecimento de uma barreira estável na superfície do metal, que impede que o aumento do poder oxidante da solução comprometa a taxa de corrosão a afectar o metal. Mas, quando o poder oxidante da solução sobrepõe o limite que a barreira consegue suportar, a corrosão volta a afectar o metal.

Deste modo, deve-se salientar que estas regiões são um óptimo alicerce para um desenvolvimento de materiais e métodos de prevenção contra a corrosão.

A realização destes ensaios permitirá determinar o potencial de picada, E_p , bastante útil para comparar resistências de metais à corrosão. De facto, o metal que apresentar o E_p mais elevado, é o mais resistente à corrosão, podendo apresentar uma região passiva mais extensa. Deste modo, conseguir-se-á listar os metais por ordem decrescente de resistência à corrosão.

d) Velocidade de corrosão:

A corrosão é caracterizada por uma determinada velocidade, que lhe pode conferir um sentido deteriorável mais ou menos elevado.

A densidade da corrente de corrosão pode também ser considerada uma outra medida da velocidade de corrosão. A densidade pode ser limitada pela polarização dos eléctrodos, como se viu anteriormente. Desta maneira, quando começa a fluir uma certa corrente eléctrica, na pilha, os potenciais de eléctrodo sofrem certas alterações até que a diferença de potencial seja praticamente nula [15].

e) Outros factores influentes:

Existem outros factores que podem influenciar a velocidade de corrosão, principalmente porque actuam nos fenómenos de polarização e passivação [16]. Tais factores são:

✓ Oxigenação do meio corrosivo

Como foi dito anteriormente o Oxigénio funciona como controlador dos processos corrosivos. Portanto, a velocidade de corrosão aumenta com o acréscimo da taxa de Oxigénio dissolvido. Isto ocorre devido ao Oxigénio ser um elemento despolarizante, o que desloca a curva de polarização catódica no sentido de maior corrente de corrosão.

✓ pH do electrólito

A maioria dos metais passivam-se em meios básicos. Portanto, as taxas de corrosão aumentam com a diminuição do pH. Este comportamento da taxa de corrosão em função do pH pode ser observado na figura 11.

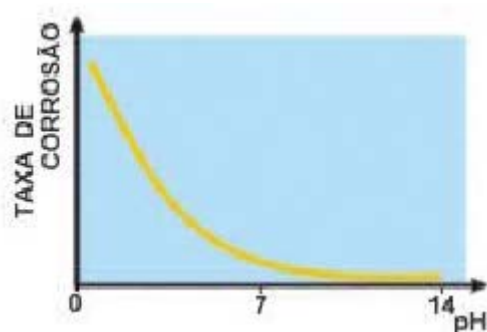


Figura 10: Representação gráfica da influência do pH na corrosão.

✓ Temperatura

O aumento de temperatura acelera, de modo geral, as reacções químicas. Da mesma forma também na corrosão o desgaste aumenta com o aumento da temperatura. Com a elevação da temperatura diminui-se a resistividade do electrólito e consequentemente aumenta-se a velocidade de corrosão.

✓ Efeito da velocidade

A velocidade relativa afecta a corrosão de três possíveis maneiras. Para velocidades baixas, há uma acção despolarizante intensa que se reduz à medida que a velocidade se aproxima de 8 m/s, ver figura 12. A partir desta velocidade a corrosão praticamente se estabiliza, voltando a crescer para altas velocidades, quando diante de um movimento turbulento há, inclusive, uma acção erosiva.

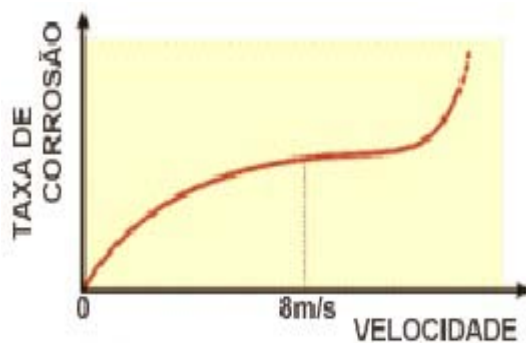


Figura 11: Representação gráfica da influência da velocidade na corrosão.

4. ALGUNS ASPECTOS METALÚRGICOS

A estrutura física dos materiais sólidos depende do arranjo dos átomos, iões ou moléculas que o constituem. Se existe um padrão de repetição em termos espaciais, forma-se um sólido que se diz que tem estrutura cristalina. Existe um grande número de diferentes estruturas cristalinas. O Ferro e o aço apresentam uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), o aço inoxidável tem uma estrutura cúbica de faces centradas (CFC) e ainda existem outros, como o Magnésio, que apresentam uma estrutura hexagonal compacta (HC) [17].

A existência destas estruturas permite explicar algumas das propriedades que os materiais demonstram. As que podem distinguir os metais de outro tipo de material, como por exemplo os cerâmicos são a ductilidade, isto é, conseguem ser deformados plasticamente sem fracturarem, e a sua capacidade em serem bons condutores de calor e electricidade. Tais características devem-se ao arranjo tridimensional apresentado, onde cada célula unitária cria várias ligações com células vizinhas [18].

A solidificação dos metais é também um processo fulcral a nível industrial. Ao longo deste processo podem surgir certas zonas mais susceptíveis de prejudicar as propriedades dos materiais e conseqüentemente as suas aplicações. A solidificação de um metal pode ser dividida em duas etapas. Numa primeira etapa formam-se núcleos estáveis, no líquido, e posteriormente, numa segunda etapa, observa-se o crescimento dos núcleos originando cristais e levando à formação de uma estrutura de grão aleatória. Nesta estrutura de grão observam-se zonas mais activas quimicamente, chamadas fronteiras de grão. Em geral, quando expostas a um ambiente corrosivo, estas zonas são mais rapidamente atacadas do que a superfície do grão, sendo por isso necessário tê-las em consideração. Por exemplo, o ataque químico metalográfico, depende desta diferença de reactividade química para desenvolver contrastes entre os grãos, possibilitando uma melhor distinção do que se passa no seio desse material. A figura 12 permite visualizar isso mesmo [19].



Figura 12: Fotografia ampliada (100x) da superfície de um aço pouco rico em Carbono.

É importante referir que a taxa de arrefecimento e a temperatura têm grande influência na estrutura e tamanho do grão que solidifica. É facilmente compreendida esta afirmação caso se analise o processo de soldadura.

Ao soldar verifica-se, através de análise microscópica, que os primeiros cristais a serem formados encontram-se no local onde a temperatura da solda é menor. Esse local situa-se no ponto onde o metal fundido e o metal base não fundido se encontram. Com a continuação do processo de solidificação pode-se observar que os grãos no centro são de tamanho inferior e possuem uma textura mais fina que os grãos formados na periferia da solda [20]. Esta distinção está patente na figura seguinte.

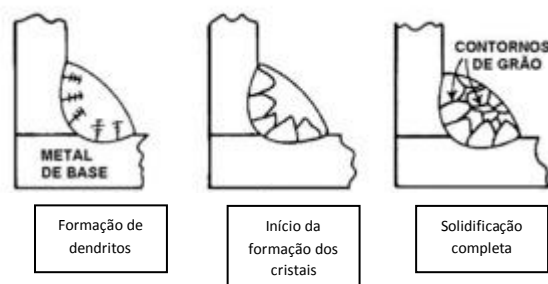


Figura 13: Processo de solidificação.

À medida que o metal da solda arrefece, o calor dissipa-se em direcção ao metal de base através dos grãos periféricos que assim irão solidificar primeiro. Logo, estes grãos, já no seu estado sólido, permanecem mais tempo em contacto com temperaturas elevadas, o que favorece o seu crescimento. No entanto, são menos resistentes e dúcteis, quando comparados com os grãos formados no interior, pois estes tiveram um arrefecimento mais lento, o que lhes permitiu organizar a sua estrutura cristalina, de modo a se tornarem mais compactos e resistentes a ataques exteriores [20].

5. CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS

Os vários tipos de aço existentes no mundo podem ser organizados de várias formas. Uma das classificações mais comuns compreende a seguinte divisão: aços Carbono, aços de baixa liga, aços de média liga e aços de alta liga.

a) Aços Carbono:

Bem se sabe que o aço é composto maioritariamente por Ferro e um teor de Carbono que pode ir até os 2%. Ao adicionar Carbono consegue-se obter níveis de dureza e resistência superior. Assim, dependendo dos níveis de Carbono adicionado, os aços Carbono podem ser divididos em quatro tipos diferentes: baixo Carbono, até 0,14% de Carbono; aço doce, que compreende um nível de Carbono de 0,15% até 0,29%; aço de médio Carbono, cujos níveis de Carbono estão entre 0,3% e os 0,59% e por fim os aços de alto Carbono, que vão desde 0,6% até 2% de Carbono.

b) Aços de baixa liga:

Em determinadas aplicações, como por exemplo em casos onde a temperatura é baixa, os aços Carbono não são de fiar, assim surgiram os aços de baixa liga. Estes como o próprio nome indica contêm pequenas quantidades de elementos de liga, entre 0,5% a 5%, que lhe conferem uma melhoria das suas propriedades. Os elementos de liga mais comuns são:

- Manganês, que funciona como agente desoxidante ou dessulfurante, ou seja, liga-se ao Oxigénio ou enxofre para rapidamente neutralizar os efeitos indesejáveis que estes dois elementos possam causar na peça. O Manganês aumenta também a resistência à tracção e a temperabilidade dos aços;
- Silício, que permite um aumento da resistência dos aços, mas que em quantidades excessivas pode reduzir a ductilidade dos mesmos;
- Molibdénio, que aumenta fortemente a profundidade de têmpera característica do aço;
- Crómio, que é usado para melhorar a dureza dos aços, tal como o Carbono. Este é o elemento de liga que se aplica quando se pretende uma maior resistência à corrosão e a altas temperaturas;
- Níquel, que ao ser adicionado permite aumentar a sua ductilidade e tenacidade. Adicionalmente permite também melhorar a resistência ao impacto a baixas temperaturas.

Neste trabalho analisar-se-ão dois tipos de aço de baixa liga bastante usados, por exemplo pela REN, na construção de gasodutos, eles são o X70 e o X52. A composição química destes materiais, tal como alguns valores das suas propriedades mecânicas, podem ser visualizados no anexo I. Consta-se que o material X70 apresenta uma resistência superior, devido essencialmente às percentagens de Manganês, Crómio, Silício e Cobre existentes.

Estudar-se-ão também outros tipos de aço de baixa liga não tão empregues na construção de gasodutos, mas bastante usuais na estruturação de condutas de água, nomeadamente nas condutas de aproveitamento hidráulico da barragem do Alqueva. Os materiais a analisar serão o S275 e o S355. No anexo II, podem-se observar os certificados de qualidade destes materiais, através dos quais se compreende que o aço S355 é mais resistente à corrosão. Esta qualidade é-lhe conferida devido à sua composição química, que apresenta, maioritariamente, valores superiores, e também às suas características mecânicas.

c) Aços de média liga:

Definem-se aços de média liga aqueles que têm níveis de elementos de liga entre 5% a 10%. Assim, tal como os aços de baixa liga, estes aços conseguem melhorar ainda mais algumas das suas propriedades com a adição de uma maior quantidade de elementos de liga.

d) Aços de alta liga:

Estes aços contêm elementos de liga num nível acima dos mencionados anteriormente. Assim, um teor de elementos de liga ultrapassando os 10% possibilita a estes aços excepcionais propriedades químicas e mecânicas. São exemplo destes aços os aços inoxidáveis.

O aço inoxidável é uma liga de Ferro e Crómio, podendo conter também Níquel, Molibdénio e outros elementos, que apresenta propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns, sendo a alta resistência à oxidação atmosférica a sua principal característica.

Estes elementos de liga, em particular o Crómio, conferem uma excelente resistência à corrosão quando comparados com os aços Carbono. Eles são, na realidade, aços oxidáveis. Isto é, o Crómio presente na liga oxida-se em contacto com o Oxigénio do ar, formando uma camada passiva de óxido de Crómio - Cr_2O_3 - que se forma na superfície exposta ao meio, protegendo a superfície do metal.

Existem dois tipos de aços inoxidáveis que irão ser estudados neste trabalho. Eles são o aço inoxidável 304L e o 316L. A letra L significa que a sua fracção em Carbono é baixa (*Low carbon content*). A principal diferença entre estes dois aços é a sua composição química. O aço

inoxidável 316L contém na sua composição Molibdénio, ao contrário do 304L, e uma percentagem de Níquel superior. Estes proporcionam-lhe uma estrutura austenítica mais estável conferindo-lhe assim uma maior resistência à corrosão, nomeadamente à corrosão por picadas, e conseqüentemente um custo de aquisição superior.

No anexo III, podem ser observados os dois certificados destes materiais, um referente ao aço inoxidável 304L e o outro ao 316L. Nestes podem-se constatar as diferenças referidas relativamente à composição química, bem como às propriedades mecânicas dos mesmos.

De modo a tornar evidente as diferenças quantitativas na composição química de todas as amostras testadas, elaborou-se a seguinte tabela.

Tabela 1: Representação da percentagem dos principais constituintes químicos das amostras a testar.

	Carbono %	Silício %	Manganês %	Crómio %	Níquel %	Molibdénio %	Cobre %
304L	0,017	0,400	1,750	18,200	8,100	-	
316L	0,023	0,460	1,800	17,100	10,000	2,070	
X52	0,150	0,280	0,670	0,070	0,070	0,030	0,230
X70	0,102	0,282	1,440	0,260	0,009	-	0,017
S275	0,170	0,280	0,630	0,030	0,020	0,001	0,030
S355	0,230	0,030	1,700	-	-	-	-

6. FORMAS DE CORROSÃO

A análise pela mera visualização das peças corroídas é suficiente para identificar diferentes formas de corrosão. Por vezes, a olho nu, consegue-se perceber na perfeição qual a forma de corrosão que se manifestou, no entanto, em certas ocasiões, é necessário recorrer à ampliação. É ainda importante entender que embora as diferentes formas de solução sejam abordadas separadamente, na prática, tendem a ocorrer simultaneamente, contribuindo, em conjunto, para o mesmo tipo de processo: a corrosão [3].

Algumas das formas de corrosão existentes são apresentadas de seguida. Corrosão uniforme; corrosão galvânica; corrosão intersticial; corrosão por picada; corrosão intergranular; corrosão selectiva; corrosão por erosão e corrosão por *stress*.

Destas oito formas de corrosão enunciadas dar-se-á mais ênfase à corrosão por picadas e intersticial.

a) Corrosão por picadas:

A corrosão por picadas é uma forma extremamente localizada de ataque que resulta na formação de orifícios no metal. Estes orifícios podem ter tanto grandes como pequenos diâmetros, mas normalmente são pequenos. Os orifícios podem estar isolados ou tão próximos uns dos outros, que fazem com que a superfície metálica apareça rugosa [21].

Este tipo de corrosão apresenta-se como uma das formas mais destrutivas e traiçoeiras. As perfurações podem ocorrer a qualquer momento provocando danos elevadíssimos num curto espaço de tempo [3].

Neste tipo de corrosão o ânodo encontra-se nitidamente separado do cátodo. Normalmente considera-se que o ânodo localiza-se no interior da picada, enquanto que a superfície circundante à picada actua como cátodo.

A presença de soluções que contenham iões halogenados, como cloretos, em contacto com estruturas de Ferro, dá origem à formação de picadas bastante profundas. A corrosão na presença destes compostos surge uma vez que a barreira passivante formada é dissolvida, gerando uma área activa propensa à corrosão. Neste caso verifica-se uma alteração da curva de polarização anódica o que torna a quebra do filme passivante bastante provável [14].

Este tipo de corrosão pode ser considerado um estágio intermédio entre a corrosão generalizada e a “não corrosão”. Nesta última fase o material não sofre qualquer tipo de

ataque corrosivo, está intacto e livre do fenómeno da corrosão. No extremo oposto encontra-se a superfície do material uniforme e completamente corroída.

A corrosão por picadas é um tipo de reacção anódica que origina um processo autocatalítico. Esta corrosão provoca penetrações autosustentáveis, isto é, penetrações que no seu interior produzem condições estimulantes e suficientes para a sua contínua actividade. O mesmo poderá ser visualizado na figura 14 [22].

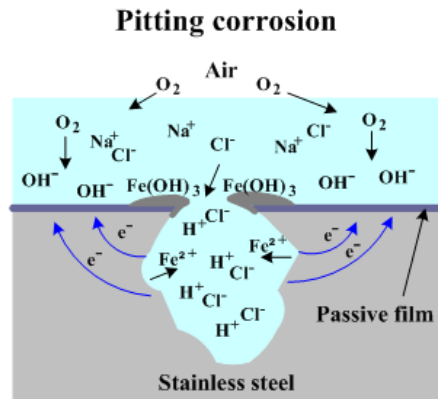


Figura 14: Representação do processo de corrosão por picada.

Nesta figura pode-se observar o processo autocatalítico que ocorre na corrosão por picada. Pode-se observar que o metal está a ser corroído por picada pela solução de NaCl. Verifica-se uma rápida dissolução do metal no interior da perfuração, enquanto, nas suas superfícies adjacentes observa-se uma redução do Oxigénio. Este processo é auto propagável. A rápida dissolução do metal no interior da perfuração produz, nessa área, um excesso de carga positiva que leva os iões cloreto a migrar para essa região, de modo a manterem o equilíbrio electroquímico. Desta maneira potencia-se a hidrólise do metal, uma vez que a concentração dos iões cloreto aumenta essa perfuração. Assim se percebe como o metal é automaticamente corroído [22]. Mas como será este processo iniciado?

O processo de iniciação da corrosão por picadas envolve modificações na capacidade protectora do filme de passivação na superfície do metal em locais discretos, de forma a que a dissolução intensa do metal ocorra. Quando a dissolução metálica ocorre, seguindo processos de ruptura-repassivação com transientes de activação-desactivação o processo de iniciação da corrosão de picadas naquele local particular terminou [21].

Na superfície de um metal, que apresente um filme passivante em seu redor, pode ocorrer uma picada devido a várias razões. Um dano mecânico no material, como um simples arranhão, é suficiente para que essa zona se torne um ânodo e favoreça a hidrólise do metal.

Outra das razões que pode levar ao despoletar deste tipo de corrosão está ligada às partículas de uma segunda fase, que possam vir a emergir na superfície do metal. Estas partículas, denominadas compostos intermetálicos e inclusões, precipitam nas fronteiras de grão e podem funcionar como ânodos locais, causando corrosão galvânica e perfurações. Outro dos factores que pode iniciar este processo autocatalítico é o deslocamento da rede cristalina tridimensional, devido a tensões a que o material possa estar sujeito. Por fim, pode-se ainda referir, como uma das muitas razões que podem originar tais picadas, o ambiente não homogéneo que pode dissolver o filme passivante existente e iniciar todo este processo catalítico [12].

Uma vez que a corrosão por picadas é uma forma localizada de corrosão, torna-se complexa a avaliação da sua evolução ao longo do tempo, daí ser necessário prevenir logo no início do processo com a escolha correcta dos materiais a usar numa determinada aplicação.

b) Corrosão intersticial:

Também designada por corrosão em fendas ou sob depósitos, este processo desencadeia-se pela existência de uma abertura, fenda ou greta, suficientemente espaçada para deixar penetrar a solução, mas de largura insuficiente para a renovação da solução. Geralmente, desenvolve-se por um processo de corrosão por arejamento superficial.

Existem inúmeros aspectos em comum entre a corrosão por picadas e a corrosão intersticial, mas verificam-se também algumas diferenças. A corrosão por picadas exige a presença de iões agressivos (Cl^- , I^- , etc.) para promover a ruptura da passivação, enquanto a corrosão intersticial pode ocorrer na ausência destes [21]. De facto, o mecanismo é semelhante à corrosão por picadas, com a ressalva de que neste caso já se verificava a existência de uma fenda. Daí a sua maior facilidade de iniciação, comparativamente à corrosão por picadas.

Este tipo de corrosão pode suceder quando algum componente metálico próximo desenvolve um processo de corrosão, por exemplo, por corrosão uniforme, ou existem partículas em suspensão na solução. Estes produtos podem precipitar ou podem ser arrastados para outros locais, onde podem contribuir para a formação de uma solução estagnada sob si. A formação desta solução estagnada é condição essencial para que este tipo de corrosão se desenvolva.

7. COMO PROTEGER O METAL?

Felizmente existem formas de proteger os metais, que muito são usados no nosso quotidiano, quer seja recorrendo à protecção catódica, à protecção anódica, aos revestimentos metálicos, aos inibidores, ou ainda aos revestimentos orgânicos e inorgânicos. De seguida, explica-se, com algum detalhe, em que consiste cada um dos fenómenos abordados.

a) Protecção catódica:

Como é do conhecimento geral o fenómeno de corrosão é uma consequência da existência de zonas catódicas e anódicas na superfície do metal. Desse modo, a velocidade de corrosão é muito dependente do potencial de eléctrodo. Assim, se se conseguisse diminuir esse potencial e consequentemente a velocidade, conseguir-se-ia minimizar a corrosão. Foi através deste princípio que a protecção catódica surgiu.

Em 1864 Sir Humphry Davy demonstrou que o cobre imerso numa solução de NaCl pode ser devidamente protegido da corrosão, quando na presença de Ferro ou Zinco [14]. Desde essa altura até aos dias de hoje, a protecção catódica continua a ser o meio mais eficaz de protecção contra a corrosão. Várias aplicações o demonstram, como por exemplo na indústria naval, aquando da protecção dos cascos dos navios.

Esta protecção contra a corrosão pode ser efectuada de dois modos díspares. Ou através da aplicação de uma corrente externa, chamando-se a este processo protecção catódica por corrente imposta, ou através da utilização de um metal com um potencial de eléctrodo inferior ao do metal a proteger, chamando-se a este tipo de controlo, protecção catódica por ânodo de sacrifício [23].

i. Protecção catódica por corrente imposta

O processo aplicado neste tipo de protecção é idêntico ao processo electrolítico. Verifica-se que a estrutura metálica a proteger é tornada electricamente negativa com a ajuda de um rectificador de corrente e na presença de um ânodo auxiliar. Assim, como se pode observar na figura 15 que se segue, a estrutura metálica está protegida catodicamente por acção de uma corrente que lhe foi imposta.



Figura 15: Primeira obra no Brasil de betão armado onde foi utilizada a malha de Titânio, com protecção catódica por corrente induzida para manutenção estrutural.

Este processo encontra-se revestido de inúmeras vantagens na protecção da estrutura metálica, segue-se, assim, a enumeração das mesmas. Este sistema apresenta uma grande facilidade em ajustar a intensidade da corrente de acordo com as condições envolventes; consegue também ser útil para proteger outras estruturas metálicas aí situadas e ainda é importante salientar a envolvente económica presente, na qual se verifica que o custo de energia dispendido é inferior ao custo da utilização de ânodos sacrificiais. Porém, não se pode negligenciar aspectos como a necessidade de uma manutenção periódica do sistema e a cuidadosa projecção que deve ser tida em conta para que este sistema não perturbe outras estruturas.

ii. Protecção catódica por ânodo de sacrifício

Neste tipo de protecção, em vez de existir um rectificador de corrente que fornece a corrente eléctrica à estrutura metálica a proteger, existe um metal que apresenta maior actividade na série galvânica do que o metal a proteger. Este metal denomina-se ânodo de sacrifício e é nele que ocorre a corrosão, impedindo assim que esta ocorra no metal a proteger. Este método assemelha-se a um processo galvânico, como se evidencia na figura 16 [24].

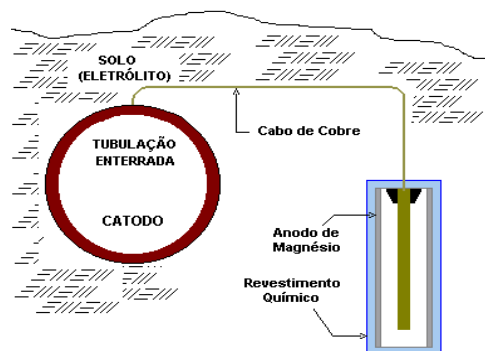


Figura 16: Instalação típica do ânodo de Magnésio.

Este tipo de sistema não carece de uma fonte externa de energia, a instalação é bastante mais simples e prática, traduzindo-se num reduzido perigo de interferências. Neste processo não é necessária uma manutenção tão frequente e o custo da instalação é diminuto, quando comparado com a protecção por corrente imposta. No entanto, também apresenta algumas desvantagens entre elas: o excessivo número de ânodos que tem que se instalar quando é fulcral proteger uma estrutura de maiores dimensões; a substituição dos ânodos periodicamente e o facto de não poder ser usado em meios de elevada resistividade eléctrica.

Este tipo de protecção é usualmente empregue nos *pipelines* que transportam, por exemplo, gás natural entre várias regiões do globo, como se verá mais à frente.

b) Protecção anódica

Caso seja necessário proteger metais que apresentem características passivantes e que as mantenham no meio em que se encontram, então a protecção anódica é uma excelente alternativa.

Este processo baseia-se na existência de zonas de potencial de passivação nos metais, tal como se mostrou na figura 9.

Esta protecção deve-se à formação de uma película protectora, proveniente da reacção de oxidação, que diminui a velocidade de corrosão. Nesta situação diz-se que o metal está num estado passivo.

Para atingir este estado torna-se necessário aumentar o potencial do metal até ao potencial de passivação. Este aumento pode ser conseguido através da imposição de uma intensidade de corrente, ou através do aumento da velocidade da reacção no cátodo. A utilização de potenciostatos ou de agentes oxidantes permitem a elevação deste potencial. Porém, deve-se ter em atenção que potenciais muito elevados destroem a película formada, originando novo aumento da densidade de corrente.

Deste modo, a protecção anódica só deve ser aplicada em metais ou ligas que sejam prontamente passiváveis, quando polarizados anodicamente e em que a densidade da corrente correspondente à zona de passivação seja muito baixa.

c) Revestimentos metálicos

Estes são usados na maior parte dos metais, e podem ser obtidos através de dois métodos diferentes: ou por breve imersão da estrutura metálica num banho do metal fundido ou por electrodeposição.

A electrodeposição nada mais é do que uma técnica de protecção do metal, que consiste na deposição de um revestimento metálico aderente a um eléctrodo condutor, por meio de uma electrólise, de modo a formar uma superfície com diferentes propriedades das do metal base, como por exemplo, conferir-lhe uma maior resistência à corrosão. Os revestimentos electrolíticos consistem na conversão do metal do ânodo em iões metálicos, que se distribuem na solução. Estes iões, posteriormente, vão-se dirigir para o cátodo reduzindo-o e depositando-se sobre ele, formando uma película metálica que o vai proteger. É graças a este procedimento que se consegue revestir o metal e alterar as suas propriedades. O princípio adjacente a esta técnica é facilmente compreendido, no entanto depende de vários factores físico-químicos que não têm relevância para o estudo em questão.

A imersão da estrutura metálica num banho é, como já foi referido, outro dos processos que permitem a protecção dos materiais metálicos. Este tipo de revestimento pode recorrer a vários elementos químicos, dependendo da aplicação que a peça a proteger terá. Alguns dos revestimentos existentes são: revestimento de zinco, obtidos por imersão a quente (galvanização); revestimento de estanho e o revestimento de Crómio. Todos eles, apesar de algumas limitações, como o grau de porosidade acima do ideal, e do meio envolvente, conseguem proteger o metal eficazmente [12].

d) Revestimentos orgânicos, inorgânicos e os inibidores

O revestimento com compostos orgânicos, como tintas ou vernizes, é indubitavelmente o mais importante de todos os métodos de prevenção à corrosão. Os custos na sua utilização são metade dos despendidos em relação a outras medidas de protecção da corrosão.

Da aplicação destes revestimentos resulta uma barreira fina que divide a estrutura metálica do meio corrosivo protegendo assim o metal. Desta maneira, as superfícies que vão receber as tintas ou vernizes devem ser tratadas devidamente, de modo a minimizar o risco de dano e consequente corrosão.

Os revestimentos inorgânicos são aqueles onde compostos inorgânicos, como o cimento ou os óxidos, se depositam ou se formam na superfície da peça metálica a proteger.

Existem ainda outras substâncias que permitem diminuir a velocidade de corrosão, sem que se alterem significativamente as concentrações das espécies corrosivas, estas denominam-se inibidores. Um exemplo deste tipo de substâncias é o nitrito de sódio ou mesmo o hidrogenofosfato de sódio. Para a correcta selecção do inibidor é necessário, para além de se considerar o efeito inibidor, ter em consideração factores relacionados com a higiene industrial e cuidados ambientais [3].

É interessante focar ainda as mangas termoretrácteis, que corriqueiramente se designam por Canusas, que têm como principal objectivo evitar a corrosão nas tubagens. Estas são aplicadas, com o auxílio do calor, em volta das condutas, de modo a diminuírem a exposição do aço à atmosfera, contribuindo assim para a ausência de corrosão. Estas podem ter diversas aplicações, configurações, comprimentos e resistências à temperatura.

8. PIPELINES

Agora que já nos familiarizamos com alguns conceitos básicos do vasto mundo da electroquímica, expõe-se de seguida uma área de aplicação onde a corrosão pode ser devastadora. Os materiais usados nessa área específica serão, numa fase posterior, testados laboratorialmente, de modo a averiguar qual o material mais resistente à corrosão.

No mundo dos *pipelines* não se precisa de nada. Não se precisa de engenheiros qualificados, não se precisa de sistemas de qualidade, não se precisa de monitorizar os riscos, não se precisa de auditorias, não se precisa de inspecções, não se precisa de treino. Não se precisa de nada! Até que alguma coisa corre mal, aí precisa-se de tudo!

Este alerta pretende deixar bem patente a importância do controlo nesta área. Alguns factores podem contribuir para a ocorrência de acidentes trágicos neste mundo, nomeadamente a corrosão, que é aqui alvo de estudo.

a) *História dos pipelines*

Os *pipelines* já existem há imenso tempo, sendo os mais antigos oriundos da Pensilvânia, EUA, em meados de 1800. Com a melhoria contínua da tecnologia, maiores e mais longas condutas iam sendo construídas. A necessidade de energia, aquando da Segunda Guerra Mundial, levou a que os *pipelines* se ramificassem não só nos EUA, mas também por todo o mundo [25].

Hoje em dia, a maior parte dos países têm grandes linhas de gasodutos e oleodutos. A Rússia por exemplo, tem uma rede de *pipelines* enorme, que lhe confere uma autonomia e importância ímpar na Europa. Em termos gerais pode-se afirmar que há cerca de 3.500.000 km de *pipelines* por todo o globo, transportando gás e óleo [25].

O problema principal que afecta estas massivas redes de distribuição é a idade. Cerca de 50% das linhas dos EUA têm 40 anos de idade [25]. No entanto, o aumento da procura destes fluidos energéticos requer que estes sistemas velhos continuem a funcionar em segurança e com eficiência por muitos mais anos.

Assim, o futuro destas redes de distribuição terá que ser assegurado pelo Homem, com contínuas inspecções e manutenções.

Certamente que o Homem também se encarregará de construir novos *pipelines*. Alguns em ambientes mais hostis, como no fundo do oceano, outros nem tanto. Também será necessário,

com o crescimento da procura de combustíveis mais limpos, a criação de *pipelines* que transportem CO₂ e mesmo hidrogénio. Deste modo, é crítico perceber como é que a corrosão afecta estas estruturas de maneira a prevenir a sua deterioração.

b) Corrosão nos *pipelines*

Os *pipelines* de distribuição de gás e óleo têm um histórico de segurança invejável em comparação com outras estruturas. Todavia, correm sempre alguns riscos. As principais causas de danos na América do Norte e Europa Ocidental, devem-se a interferências como: danos mecânicos provocados pelo Homem, ou através do fenómeno da corrosão [26].

A corrosão é uma forma bastante comum de degradação dos *pipelines*, diminuindo a sua eficácia no transporte de fluidos. De facto, a corrosão interna e externa são simultaneamente a maior causa de origem de danos nos *pipelines*. Num período entre 1970 e 2000, verificou-se que 17% de todos os incidentes eram devidos à corrosão [27]. Informação do departamento de segurança nos *pipelines* nos Estados Unidos da América (EUA) informa que em 2001, 29% dos incidentes foi devido a problemas com este fenómeno electroquímico [28].

Por outro lado, se analisarmos o caso do Canadá, verifica-se um cenário bastante mais carregado no que diz respeito aos danos provocados pela corrosão. Analisando a figura 17, facilmente se percebe a importância que o fenómeno de corrosão tem na performance dos *pipelines* neste país.

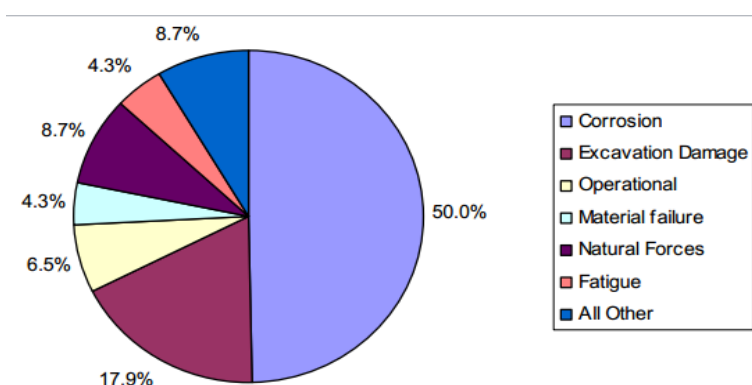


Figura 17: Análise comparativa da performance dos *pipelines*, 2000-2006 [29].

Esta figura refere-se às principais causas de corrosão nos *pipelines* construídos no Canadá. Verifica-se, pela análise da figura, que a corrosão é, de facto, a principal causa de danos nas condutas de distribuição, com um peso bastante superior ao apresentado nos EUA. Uma das causas de tal divergência poderá dever-se à mão-de-obra especializada, uma vez que os

pipelines no Canadá são mais recentes do que os dos EUA, devendo por isso apresentar menos danos.

c) *Prevenção da corrosão nos pipelines*

Como já foi referido, a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente um metal, que resulta da reacção com o meio ambiente. Os *pipelines* podem estar sujeitos a dois tipos de corrosão: interna e externa, onde a forma de corrosão por picadas é a mais comum.

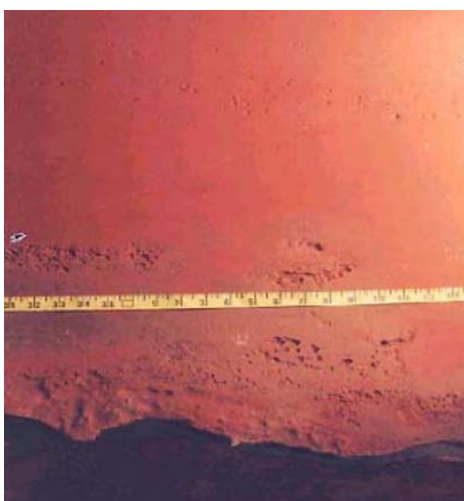


Figura 18: Corrosão por picadas numa tubagem.

A corrosão externa é controlada essencialmente por revestimentos e por protecção catódica, no entanto, pode surgir se, por algum motivo, os filmes de protecção se desprenderem da parede da tubagem ou a corrente eléctrica diminuir, por exemplo.

A corrosão interna vai depender do tipo de fluido a circular no interior do *pipeline*. Se for gás seco não haverá problema, no entanto, se estivermos a falar de gás natural, este poderá trazer consigo alguns contaminantes como Água, Dióxido de Carbono, entre outros, que irão formar ácidos que se depositarão na parte inferior da tubagem, corroendo-a.

Assim sendo, a desidratação dos fluidos que vão circular no interior da tubagem é a principal forma de evitar este fenómeno de oxidação-redução. Existem outras metodologias para prevenir a corrosão [30], que não serão abordadas por se distanciarem do âmbito deste trabalho.

Urge, ainda, salientar que nas tubagens que requerem soldadura, podem surgir problemas com a corrosão em regiões adjacentes à mesma. A picada tende a ocorrer a velocidades de corrosão bastante diferentes, isto é, na zona afectada pela temperatura da soldadura a

corrosão manifestar-se-á mais cedo do que na zona do metal não sujeita a este esforço [31]. Torna-se, portanto, essencial tomar precauções nestas áreas mais frágeis dos *pipelines*, de forma a prevenir o aparecimento da corrosão.

d) Avaliação da gravidade da corrosão

Apesar das medidas de prevenção contra a corrosão interna e externa serem altamente eficazes, não são, contudo, infalíveis. Assim sendo, é necessário conduzir avaliações sobre a integridade dos *pipelines*. Existem bastantes regulamentos a seguir que visam avaliar o estado da conduta [26], nomeadamente os testes hidrostáticos. Estes consistem em encher a conduta com água e aumentar a pressão no seu interior até um nível acima do normal, forçando assim a água a sair por zonas da conduta mais frágeis. Esta metodologia é eficaz e segura, e permite a visualização das zonas que necessitam de reparação, contribuindo substancialmente para uma melhoria da integridade da conduta.

e) Pontos críticos

Do ponto de vista científico a corrosão está bem compreendida, quer do ponto de vista das causas, quer do ponto de vista das metodologias de prevenção. O comportamento da corrosão de uma peça metálica em contacto com um meio corrosivo está, assim, bem apreendido e é facilmente controlado.

No entanto, apesar de todo o conhecimento sobre este fenómeno, os *pipelines* continuam a ser vítimas de danos provocados pela corrosão. A razão disto prende-se com a diferença de comportamento entre uma tubagem e uma peça metálica em contacto com o meio ambiente. A corrosão numa tubagem é algo bastante mais complicado de controlar. Os factores mais marcantes que dificultam a compreensão deste fenómeno nos *pipelines* são de seguida referidos:

- As propriedades químicas do ambiente em redor da conduta não são adequadamente compreendidas;
- Existem variações do teor em Oxigénio, e de outros compostos, ao longo de toda a tubagem, o que pode funcionar como uma célula de concentração que irá promover a corrosão;
- O teor de Oxigénio e de outros compostos varia com o tempo;
- A qualidade dos revestimentos varia com o comprimento da tubagem;

- Os revestimentos podem-se desprender da tubagem, possibilitando o contacto do meio ambiente com o aço.
- Variações físicas no solo afectam a distribuição de corrente usada na protecção catódica;
- Entre outras.

Assim, os engenheiros ao tentarem prevenir a corrosão das tubagens deparam-se com um desafio complexo. Estas tubagens com elevado comprimento e diâmetro, estão inseridas em ambientes únicos, que variam com o espaço e com o tempo, apresentando uma elevada incerteza sobre a composição química e física do meio, o que dificulta, e muito, o seu trabalho. De modo a conseguir dar resposta a todas estas variações estes profissionais têm, portanto, que suportar algumas das suas estratégias em modelos electroquímicos probabilísticos [32] que tentam contabilizar todas estas incertezas.

9. PARTE EXPERIMENTAL

A realização desta tese consistiu em estudar alguns materiais do nosso quotidiano. Estudou-se os aços inoxidáveis 304L e 316L, geralmente usados para transporte ou armazenamento de fluidos a altas temperaturas; os aço S275 e S355, usados em aquedutos ou outras estruturas adjacentes aos mesmos; e os aço X52 e X70, usados nos pipelines que transportam gás ou óleo para todo o mundo.

Para se perceber melhor de que forma estes materiais se comportam face à corrosão, eles foram submetidos a dois testes químicos.

Inicialmente realizou-se um ensaio de polarização anódica com o auxílio de um software próprio, *Softcorr da EG&G*, onde se simularam dois meios comumente presentes no âmbito de aplicação destes materiais. Usou-se uma solução de Cloreto de Sódio, que pretendeu reproduzir as condições de um meio propício para despoletar a corrosão, tal como se explicou anteriormente, e uma solução de ácido Sulfúrico, que permitiu perceber como os materiais se comportam face a um ambiente mais agressivo, com o é o meio ácido.

O segundo teste realizado foi um ensaio de imersão, onde as amostras foram sujeitas a um determinado tempo de contacto com o agente corrosivo, sendo posteriormente analisadas e caracterizadas microscopicamente.

Ir-se-á perceber agora como estes dois testes foram executados.

10. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

10.1. Preparação das amostras

Visitou-se uma metalomecânica que fornece vários tipos de estruturas metálicas a várias empresas portuguesas na área da construção e foi aí que surgiu a ideia de estudar os materiais que mais impacto têm nessas estruturas que nos rodeiam. Pediu-se então que facultassem algumas amostras representativas destes diferentes tipos de materiais, de forma a se elaborar um estudo mais aprofundado. Recolheu-se, as amostras seleccionadas e procedeu-se ao seu primeiro tratamento, corte e desbaste através de rebarbadoras, antes de serem sujeitas a um tratamento menos rude no laboratório.

No laboratório todas as amostras foram desbastadas com papel de carboneto de silício. Começou-se por desbastar com o papel mais espesso, “Grit 200”, e posteriormente poliu-se com um papel menos rugoso, “Grit 500”. O tratamento dá-se por concluído quando visualmente se comprova que as amostras apresentam uma superfície homogénea. Este desbaste e polimento foram feitos, conforme se pode ver na figura seguinte, numa polidora adequada com presença de água corrente.



Figura 19: Apresentação do polimento de uma das amostras em “Grit 500”

Posteriormente lavou-se a amostra com água desionizada e colocou-se no aparelho de ultra-sons, de modo a tornar a superfície o mais limpa possível. Procedeu-se do mesmo modo com a utilização de acetona, de maneira a desgordurar as amostras. Depois retirou-se a amostra da acetona, secou-se com um secador e guardou-se no exsicador com sílica gel e sob vazio.

De seguida prepararam-se as soluções de NaCl a 3,56%, que permite simular a quantidade de sal existente na água do mar, e a solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L.

Deste modo, já com as soluções prontas e as amostras preparadas, montou-se a célula electroquímica de três eléctrodos e procedeu-se ao início dos ensaios. A célula electroquímica completa com o eléctrodo de referência de calomelanos, o auxiliar (Pt) e o de trabalho, apresentava o aspecto que se pode ver na figura seguinte.

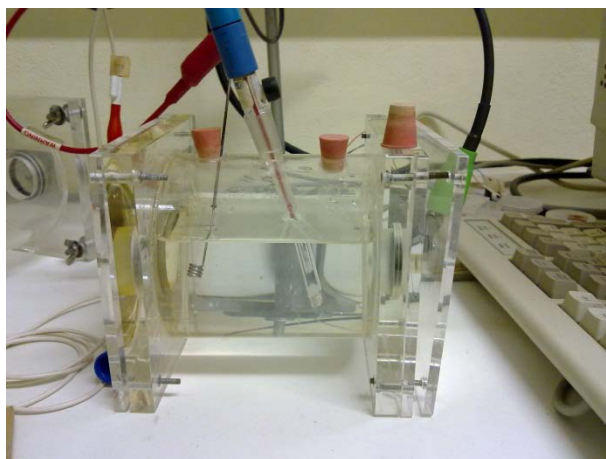


Figura 20: Representação da célula electroquímica onde as amostras foram testadas

10.2. Ensaios de polarização anódica

As amostras seleccionadas foram polarizadas recorrendo ao software mencionado anteriormente. Para o fazer foi necessário seguir os seguintes passos. Em ambiente “Dos” escreveu-se a palavra “corr”. Isto automaticamente abriu o programa Softcorr. Uma vez aberto seleccionou-se a opção “Setup”, que nos permite clicar em “New technique”. Neste item escolheu-se, inicialmente a opção E_{corr} Vs Time (em circuito aberto). De seguida, forneceu-se os dados solicitados por este programa. A área considerada foi 0,785 cm², de acordo com a geometria circular da célula, e o tempo de ensaio foi de 3600 segundos. Seleccionou-se o eléctrodo de calomelanos e deu-se início ao ensaio.

Após finalizar este ensaio no separador “New Technique” seleccionou-se outra opção. Agora que já se tinha obtido informação fulcral com o gráfico E_{corr} Vs time realizou-se uma polarização potenciodinâmica. Nesta introduziu-se os novos dados requeridos. Entre eles colocou-se a velocidade de varrimento que foi de 0,25 mV/s, a área, que se manteve igual ao ensaio anterior, o potencial inicial que foi obtido somando -200 mV ao potencial obtido pela medição do E_{corr} Vs time, e um potencial final constante para todos os ensaios de 1500 mV. Pressionou-se a tecla “run” e a polarização anódica iniciou-se. Este ensaio dá-se por completo

quando o potencial de picada se obtém, o que pode demorar mais de 2 horas, ou quando a solução apresenta uma alteração de cor significativa, resultante da dissolução (corrosão) dos aços.

No final do ensaio obtém-se um gráfico que permite perceber o comportamento do potencial face à densidade de corrente (i_{corr}). É importante relembrar que o i_{corr} é proporcional à velocidade de corrosão, deste modo quanto maior for esta densidade mais rapidamente será atacado o aço. O software permitiu depois determinar os coeficientes de Tafel anódicos e catódicos, o equilíbrio, $E(I=0)$, e o potencial de picada, E_p , quando existente. Para isso pressionou-se o item “analyse” seguido de “parcalc” e conseguiu-se assim obter os resultados mencionados. Este procedimento foi realizado para todas as amostras e foi essencial para perceber qual a amostra que menos é afectada pela corrosão, através da análise do potencial de picada, quando existente.

Após finalizar este ensaio de polarização avançou-se para um ensaio de imersão.

10.3. Ensaio de imersão

Este teste de imersão consistiu em submergir as seis diferentes amostras, previamente preparadas, em 25mL de NaCl a 3,56%, durante oito dias.



Figura 21: Início do teste de imersão

Estas amostras, bem como outras seis idênticas e sem serem sujeitas ao teste de imersão, foram posteriormente analisadas no microscópio “Eclipse Nikon ME600 com câmara infinity 1 e com software perfect image 7,8 da Nikon”, de modo a se conseguir visualizar em pormenor quais as anomalias provocadas pelo agente corrosivo.

11. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios de polarização anódica são evidenciados de seguida com a visualização dos gráficos *E_{corr} Vs Time* e com a polarização potenciodinâmica. Inicialmente serão expostos os ensaios de polarização dos diversos materiais em solução de Cloreto de Sódio a 3.56 % e de seguida em solução de ácido Sulfúrico a 0.5 mol/L. Posteriormente mostrar-se-ão os resultados obtidos através da realização do teste de imersão.

11.1. Ensaio de polarização anódica

Ensaio em solução de NaCl a 3,56% aos aços inoxidáveis:

Sabe-se que estes aços inoxidáveis apresentam a mesma estrutura cristalina, cúbica de faces centradas (CFC) e que têm um filme passivante de Cr_2O_3 que os protege. A diferença entre eles está na sua composição química. O aço inoxidável 316L apresenta uma resistência maior à corrosão do que o aço inoxidável 304L, visto conter Molibdénio na sua composição e um teor mais elevado de Níquel que melhor estabiliza a sua estrutura austenítica, tal como se pode observar anteriormente.

Podem-se observar de seguida os gráficos obtidos que permitiram comprovar ou refutar as informações teóricas.

→ Aço inoxidável 316L

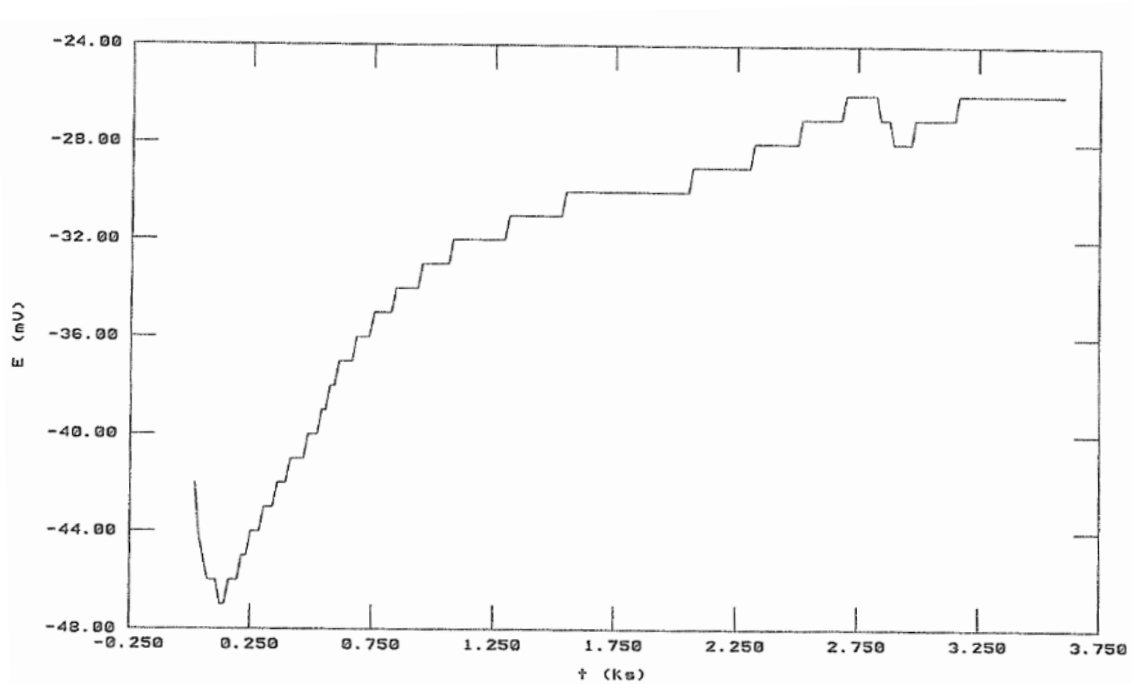


Figura 22: *E_{corr} Vs time* do aço inoxidável 316L em solução de NaCl a 3,56%

E inicial = -226mV
E final = 1500mV
Velocidade de varrimento = 0,25mV/s

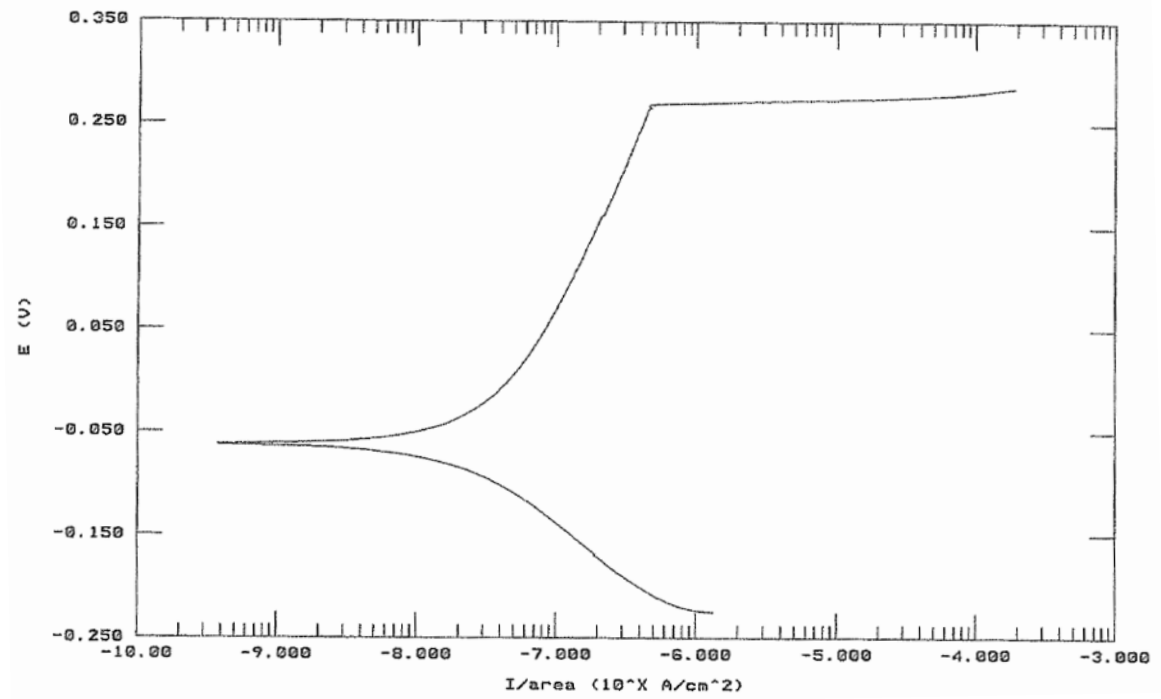


Figura 23: Potenciodinâmica do aço inoxidável 316L em solução de NaCl a 3,56%

➔ Aço inoxidável 304L

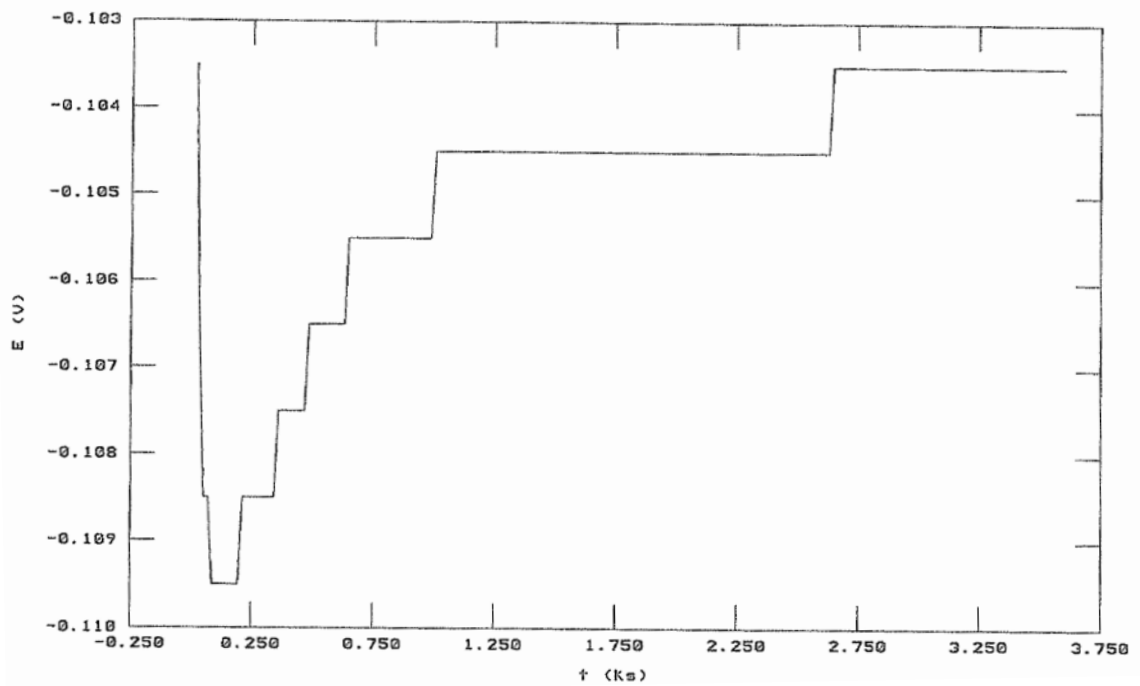


Figura 24: E_{corr} Vs time do aço inoxidável 304L numa solução de NaCl a 3,56%

E inicial = -304mV
 E final = 1500mV
 Velocidade de varrimento = 0,25mV/s

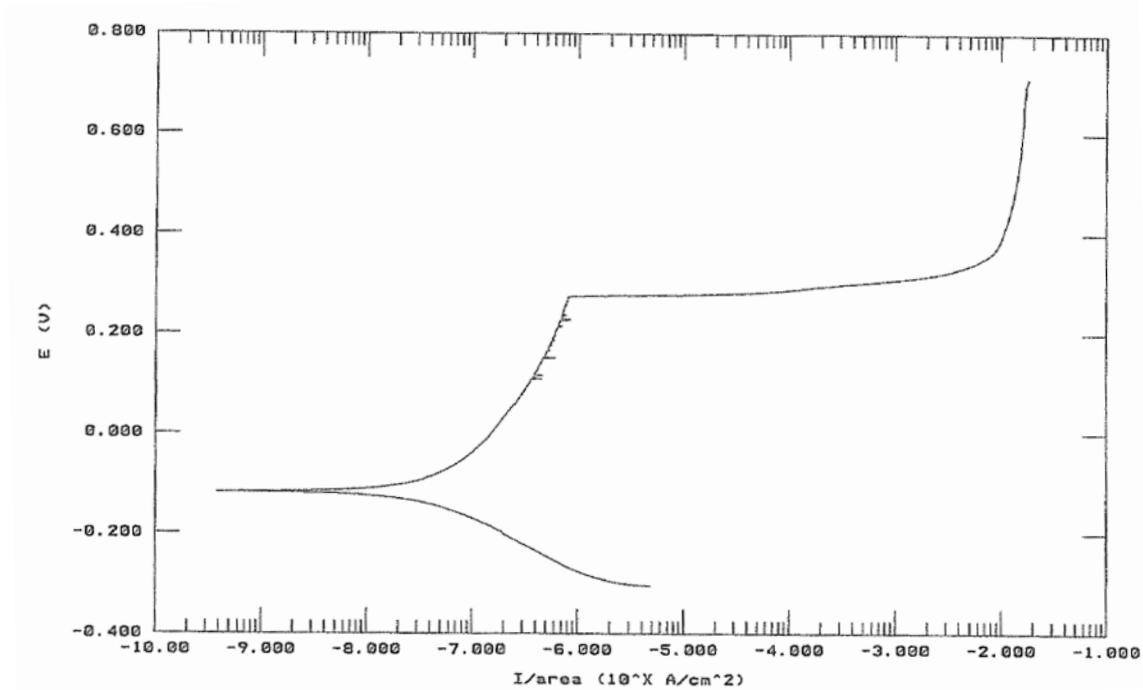


Figura 25: Potenciodinâmica do aço inoxidável 316L em solução de NaCl a 3,56%

Tabela 2: Apresentação dos valores do estudo potenciodinâmico realizado, para cada amostra

Amostra	β_a	β_c (V/decade)	i_{corr} (mA/cm ²)	E (I=0) (V)	E_p (V)
304L	0,2552	0,1155	$4,363 \times 10^{-5}$	-0,0664	0,268
316L	0,2249	0,1132	$2,848 \times 10^{-5}$	-0,12	0,276

Pela comparação dos valores obtidos e dos gráficos expostos verifica-se uma proximidade em todos parâmetros analisados. No entanto, verifica-se que a densidade de corrente é o dobro na amostra 304L, o que pressupõe que esta será corroída primeiro, visto a velocidade de corrosão ser mais elevada.

Sendo assim, e como se esperava, o aço inoxidável 316L é mais resistente à corrosão do que o 304L, pois para além de apresentar uma densidade de corrente inferior, apresenta também um maior potencial de picada.

Após a realização deste último ensaio, e como era de esperar, devido à entrada na zona de transpassivação, verificou-se em grande extensão uma acumulação de produtos da reacção de corrosão na célula electroquímica, tal como se mostra na figura seguinte.

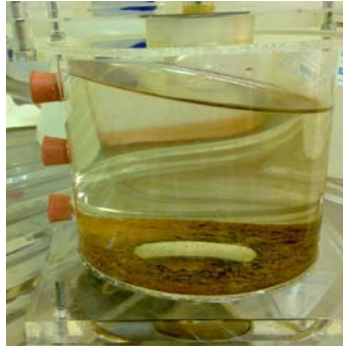


Figura 26: Produtos da reacção de corrosão.

Como era de esperar, nesta região transpassiva, ao aumentar-se o poder oxidante da solução, a corrosão aumenta tal como na região activa. No entanto, ao se considerar o mesmo incremento de poder oxidante da solução, percebeu-se que a velocidade da corrosão na região transpassiva progrediu substancialmente.

Ensaio em solução de NaCl a 3,56% dos aços carbono usados nos aquedutos:

→ Aço carbono S355

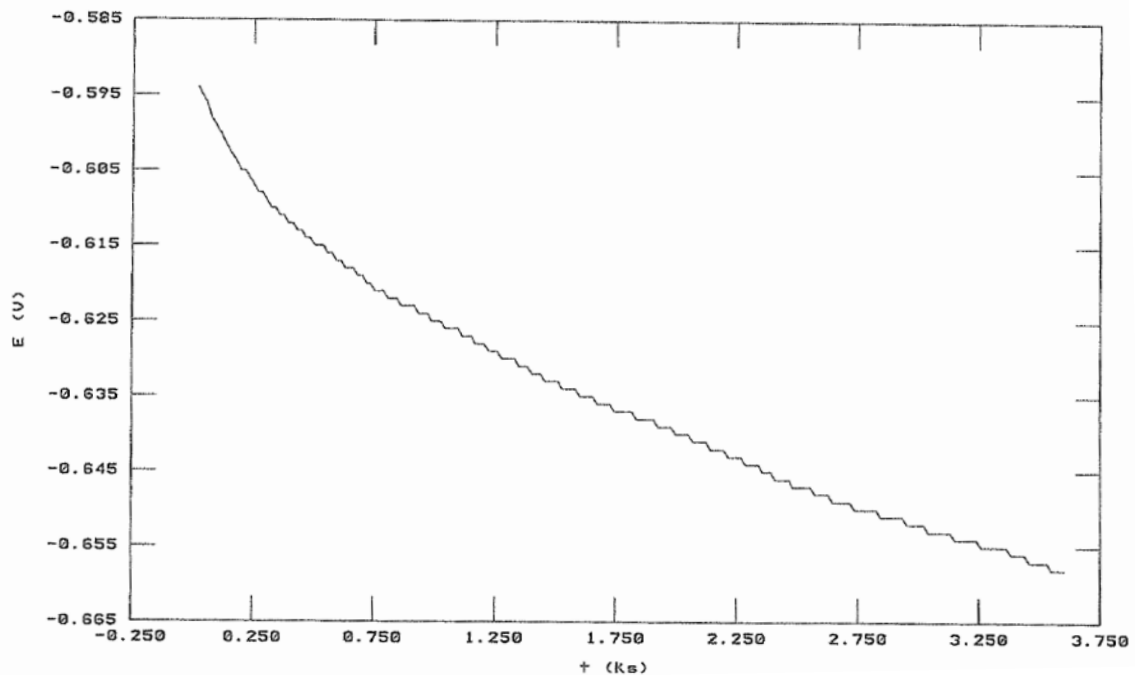


Figura 27: E_{corr} Vs time do aço carbono S355 em solução de NaCl a 3,56%

E inicial = -860mV
E final = 1500mV
Velocidade de varrimento = 0,25mV/s

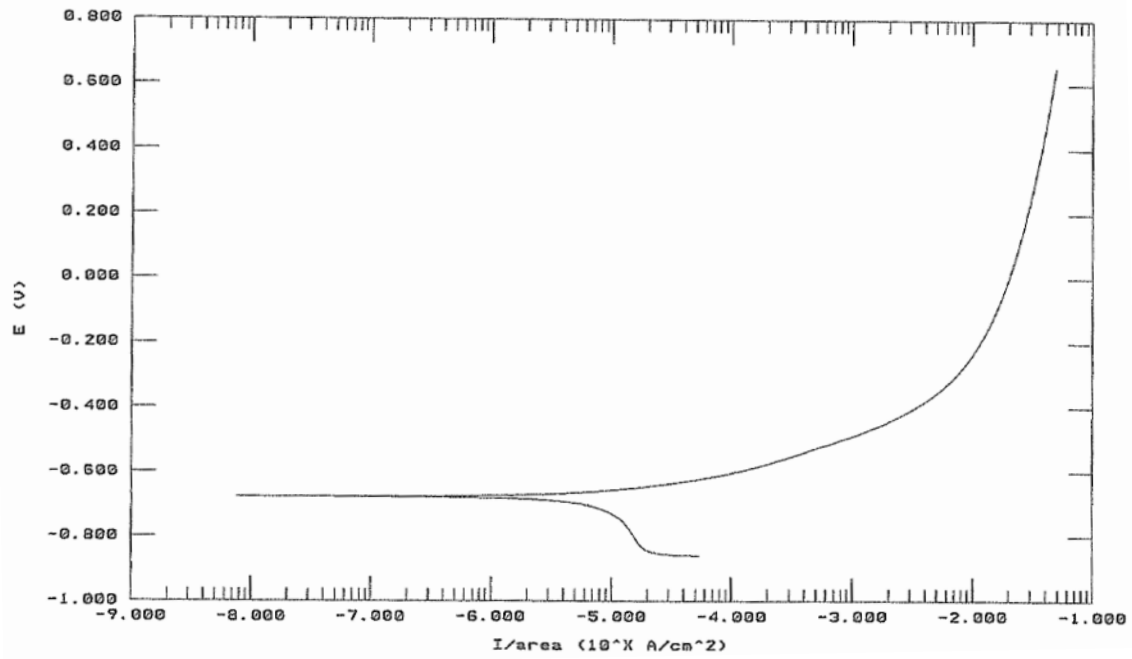


Figura 28: Potenciodinâmica do aço carbono S355 em solução de NaCl a 3,56%

➔ Aço carbono S275

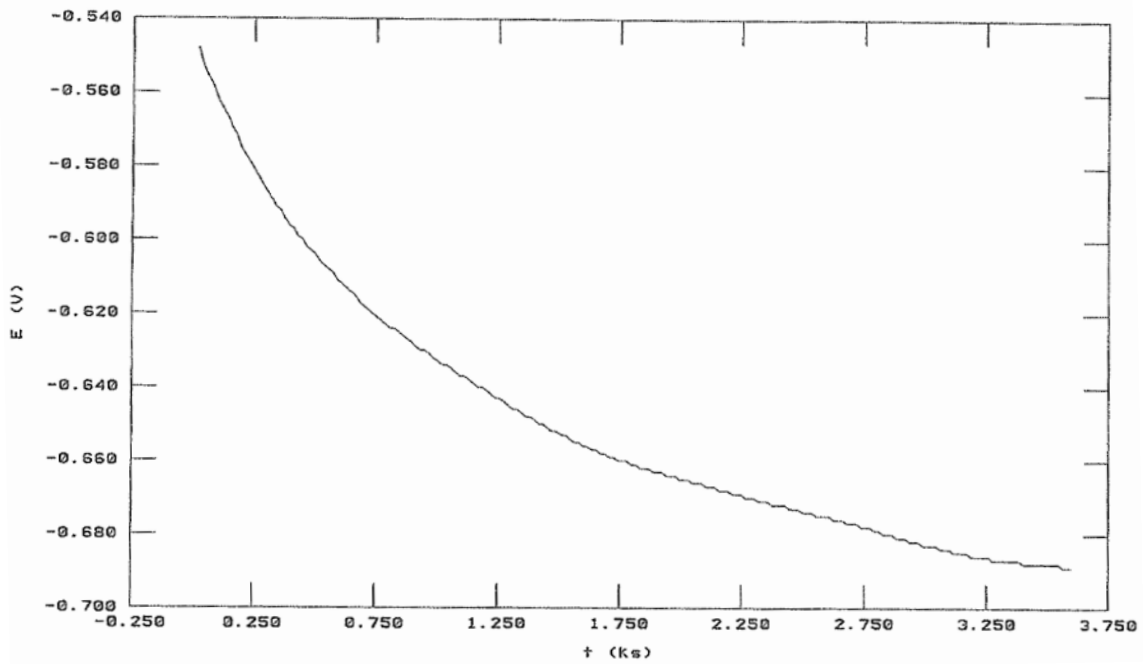


Figura 29: Ecorr Vs time do aço carbono S275 em solução de NaCl a 3,56%

E inicial = -890mV
E final = 1500mV
Velocidade de varrimento = 0,25mV/s

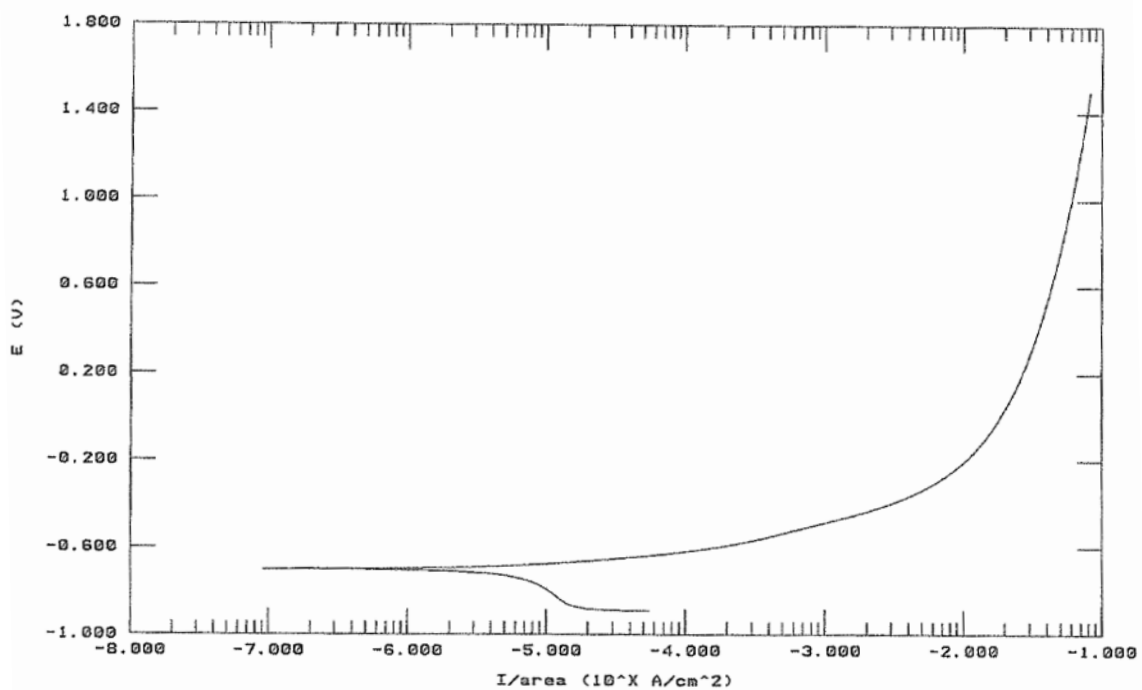


Figura 30: Potenciodinâmica do aço carbono S275 em solução de NaCl a 3,56%

➔ Aço carbono S275 – Ensaio 2

Uma vez que não foi possível determinar o potencial de picada, tentou-se eliminar possíveis interferências no resultado final e voltou-se a realizar o mesmo. Para isso preparou-se uma nova solução de NaCl, voltou-se a desbastar e polir a amostra e procedeu-se à limpeza total da célula electroquímica. Os resultados também não foram muito animadores, como se mostra nas figuras seguintes.

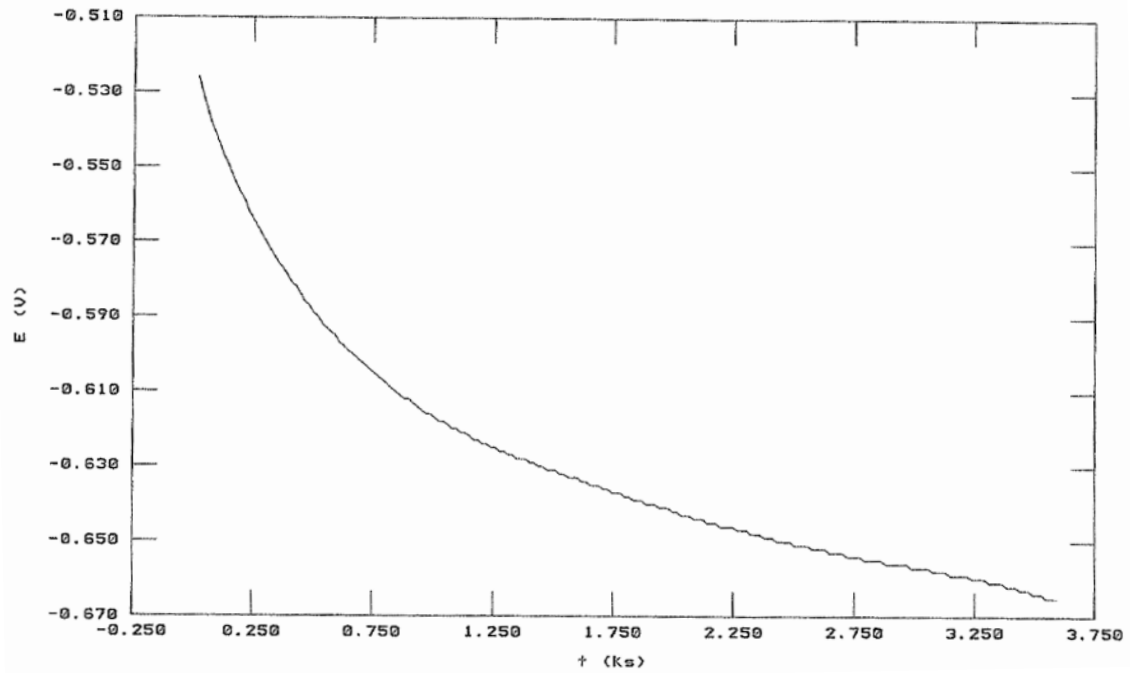


Figura 31: Ecorr Vs time do aço carbono S275 em solução de NaCl a 3,56% (Ensaio 2)

E inicial = -865mV
 E final = 1500mV
 Velocidade de varrimento = 0,25mV/s

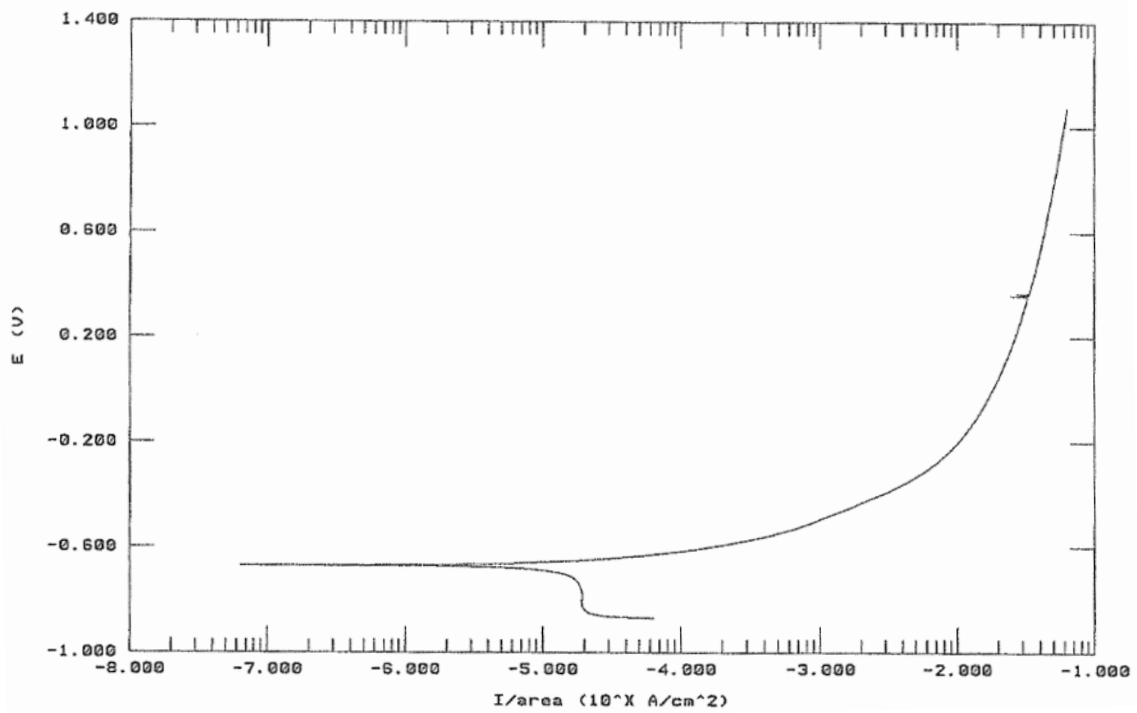


Figura 32: Potenciodinâmica do aço carbono S275 em solução de NaCl a 3,56% (Ensaio 2)

Como estes gráficos não mostravam nada de substancial voltou-se a repetir todo o processo com uma velocidade de varrimento superior, 0.5mV/s, na esperança de encontrar informação que permitisse comparar estes dois tipos de aço. Mas, de novo, não se obteve nada de relevante.

Como se verifica pela figura 32, não foi possível determinar o potencial de picada. No entanto, verifica-se na solução de NaCl uma alteração da cor de incolor para amarelado, correspondente à dissolução do metal.

Tabela 3: Apresentação dos valores do estudo potenciodinâmico realizado, para cada amostra

Amostra	β_a	β_c (V/decade)	i_{corr} (mA/cm ²)	E (I=0) (V)	E_p (V)
S355	0,1315	0,5845	0,01858	-0,678	-
S275	0,1158	0,5527x10 ⁵	0,02622	-0,6699	-

Esperava-se, pela análise do certificado do aço S355, que este material fosse mais resistente à corrosão. Pela análise dos dados obtidos constata-se que o declive na polarização anódica e o potencial quando a intensidade de corrente é zero, são superiores para este aço. Por outro lado, a densidade de corrente é superior no aço S275. Assim é natural que este apresente uma maior velocidade de corrosão e que sofra os efeitos da corrosão numa fase prévia.

Pela observação experimental foi possível também verificar que a solução usada com o aço S275 alterou a sua coloração para amarelo, primeiro que a solução usada com o aço S355, o que mostra verdadeiramente, apesar de não se ter nenhum valor numérico real, que a amostra de aço S355 é a mais resistente à corrosão.

O facto de não ser possível determinar o potencial de picada, E_p , deve-se à formação de precipitados de cloreto ferroso que colmatam as superfícies dos aços protegendo-os da corrosão.

Ensaio em solução de NaCl a 3,56% aos aços carbono usados nos pipelines:

Teoricamente sabe-se que o material X70 apresenta uma resistência superior ao material X52, devido essencialmente às percentagens de Manganês e Crómio, mas será na prática isso capaz de se provar? Analisar-se-á de seguida os gráficos que permitirão concluir qual dos aços é o mais resistente.

→ Aço carbono X52

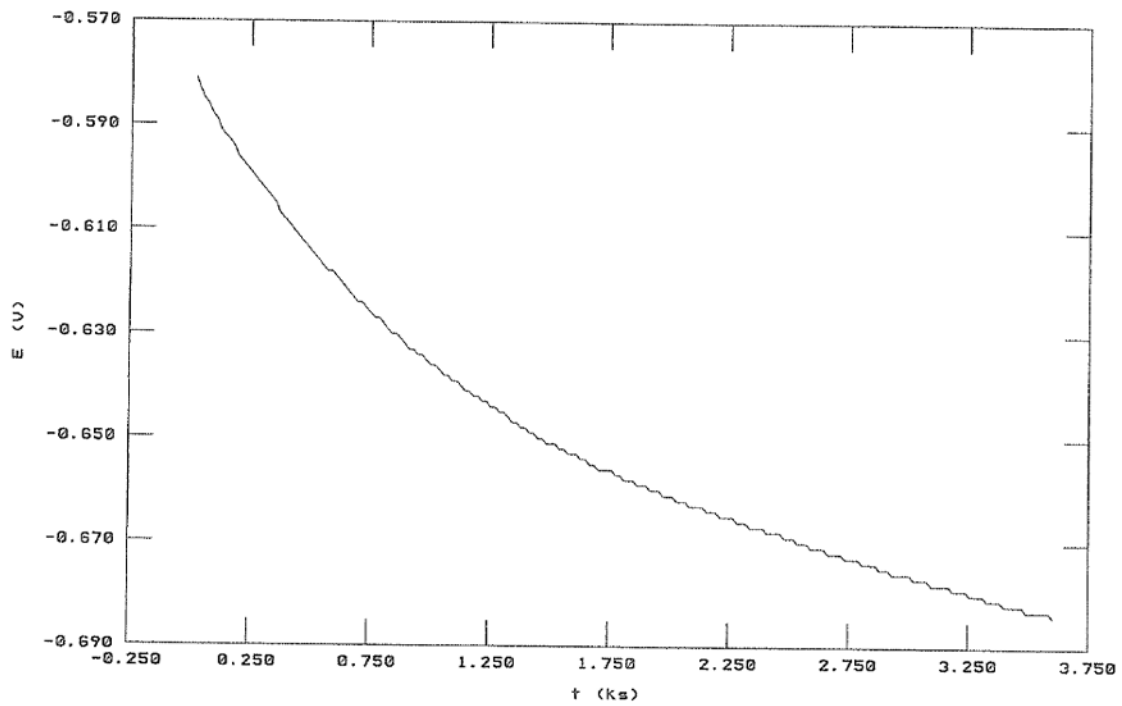


Figura 33: E_{corr} Vs time do aço carbono X52 em solução de NaCl a 3,56%

E inicial = -890mV
E final = 1500mV
Velocidade de varrimento = 0,25mV/s

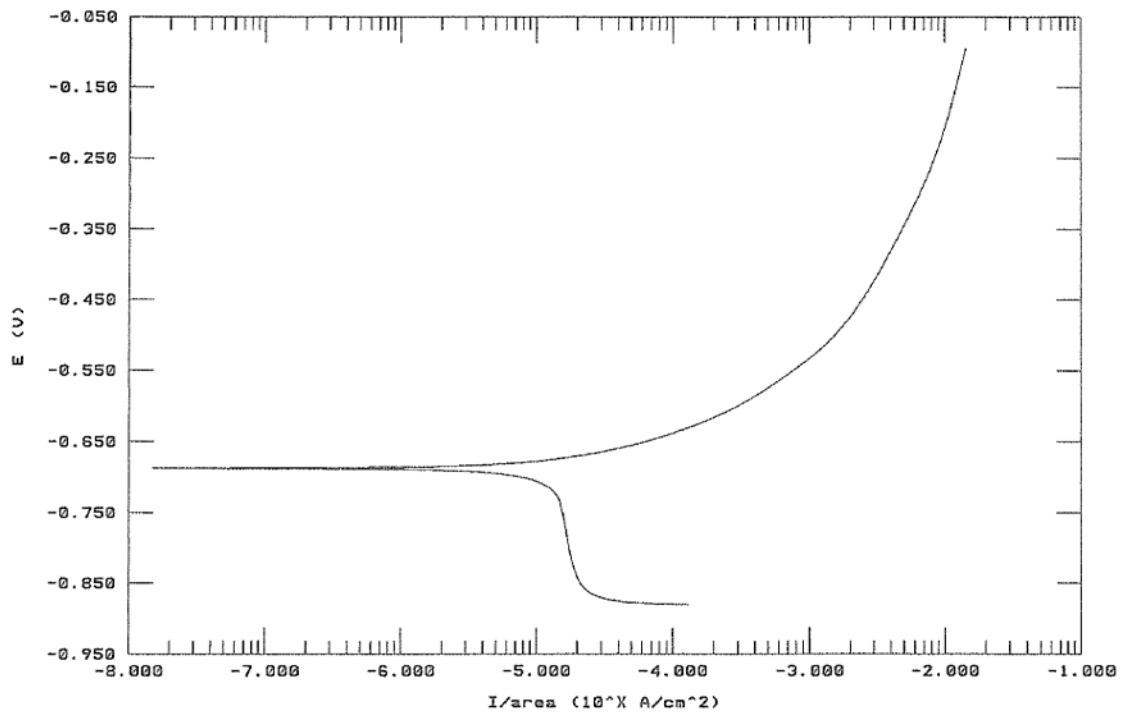


Figura 34: Potenciodinâmica do aço carbono X52 em solução de NaCl a 3,56%

→ Aço carbono X70

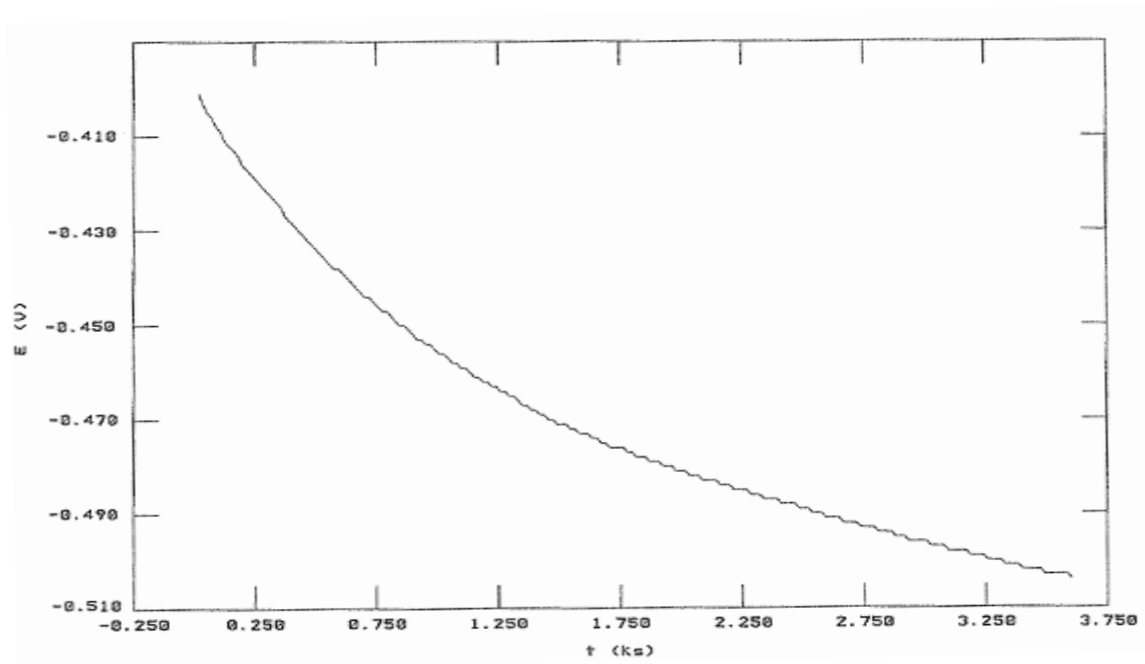


Figura 35: Ecorr Vs time do aço carbono X70 em solução de NaCl a 3,56%

E inicial = -710mV
E final = 1500mV
Velocidade de varrimento = 0,5mV/s

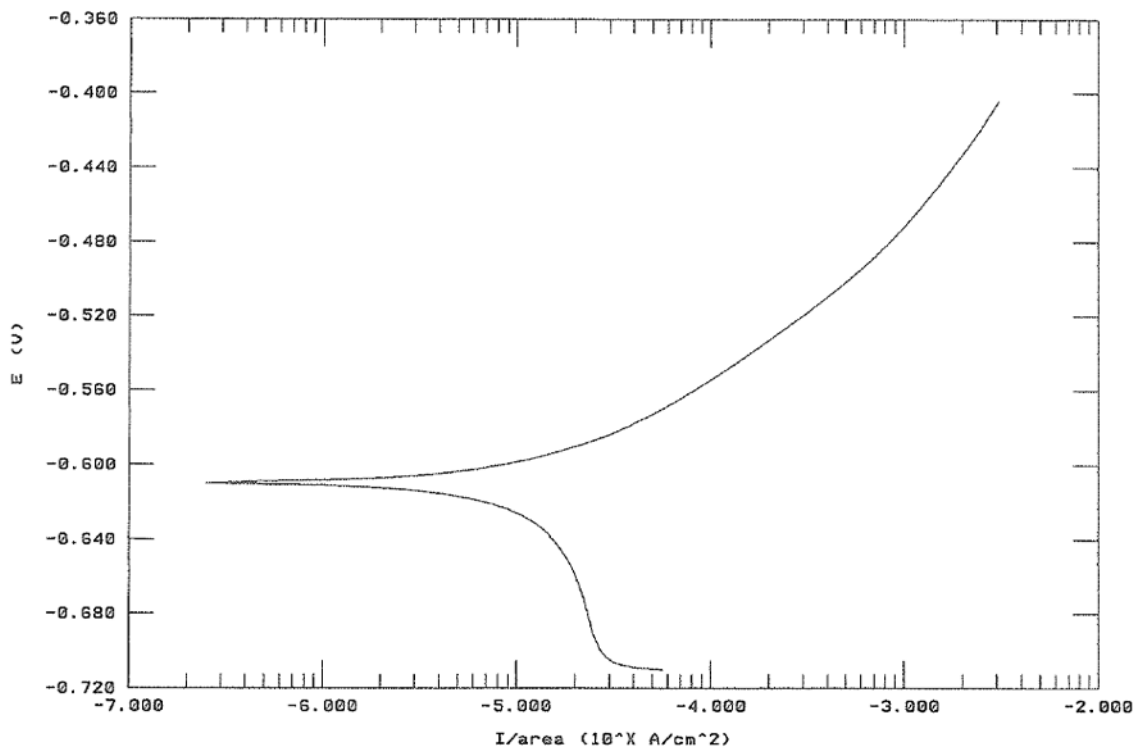


Figura 36: Potenciodinâmica do aço carbono X70 em solução de NaCl a 3,56%

Pela visualização gráfica constata-se que novamente não se conseguiu obter o potencial de picada desejado para nenhuma das amostras. Contudo, analisando a tabela 4 seguinte consegue-se chegar a uma conclusão de qual o material mais resistente.

Tabela 4: Apresentação dos valores do estudo potenciodinâmico realizado, para cada amostra

Amostra	β_a	β_c (V/decade)	i_{corr} (mA/cm ²)	E (I=0) (V)	E_p (V)
X52	0,2021	0,8921	0,04142	-0,6874	-
X70	0,1824	0,841	0,03936	-0,6097	-

Analisando a tabela 4 nota-se que todos os parâmetros são mais elevados no aço X52, à exceção do potencial quando a intensidade de corrente é igual a zero. Verifica-se portanto que o aço X52 é mais vulnerável à corrosão, podendo ser considerado assim menos resistente, tal como afirma a teoria.

O E_p não foi obtido, considerando-se que para este caso ocorreu um fenómeno semelhante ao sucedido nos aços carbono, anteriormente citado.

Ensaio em solução de H₂SO₄ a 0,5mol/L aos aços inoxidáveis:

→ Aço inoxidável 304L

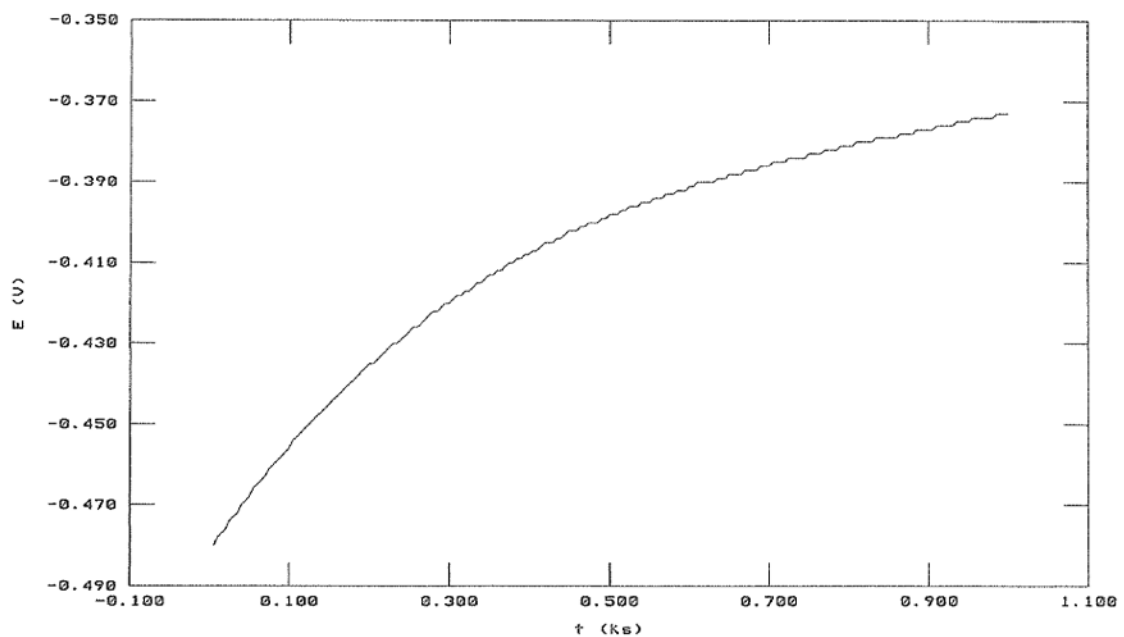


Figura 37: E_{corr} Vs time do aço inoxidável 304L em solução H₂SO₄ a 0,5 mol/L

E inicial = -570mV
E final = 1500mV
Velocidade de varrimento = 0,25mV/s

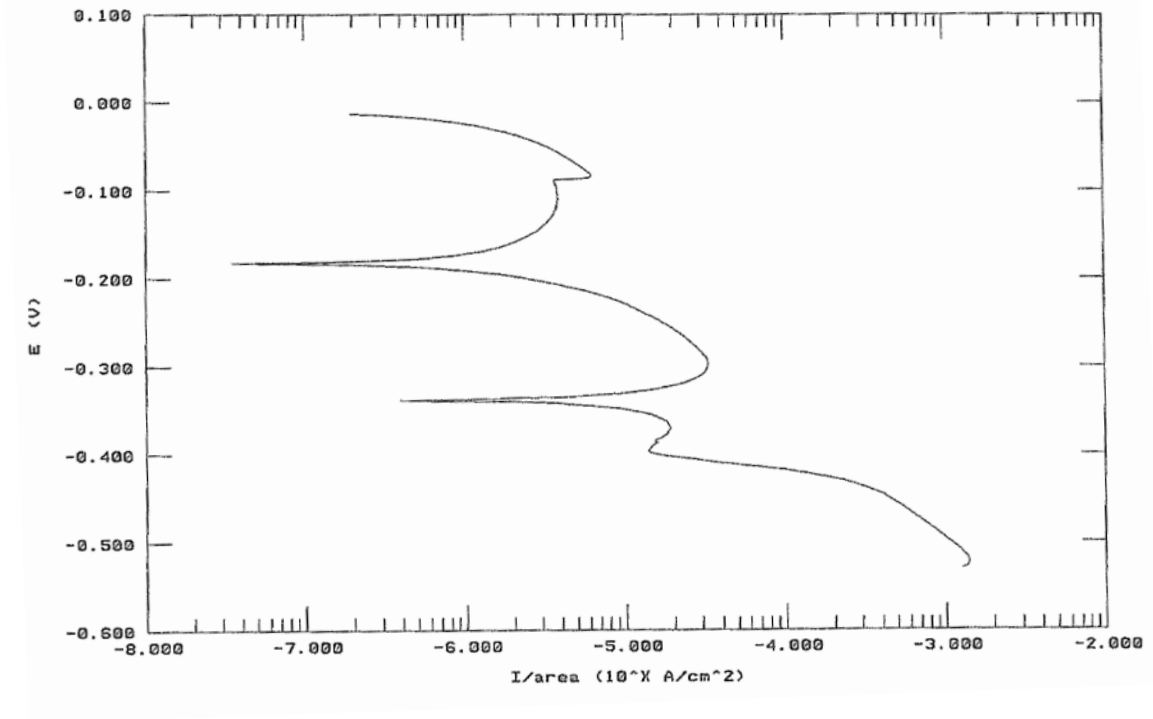


Figura 38: Potenciodinâmica do aço inoxidável 304L em solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L

➔ Aço inoxidável 316L

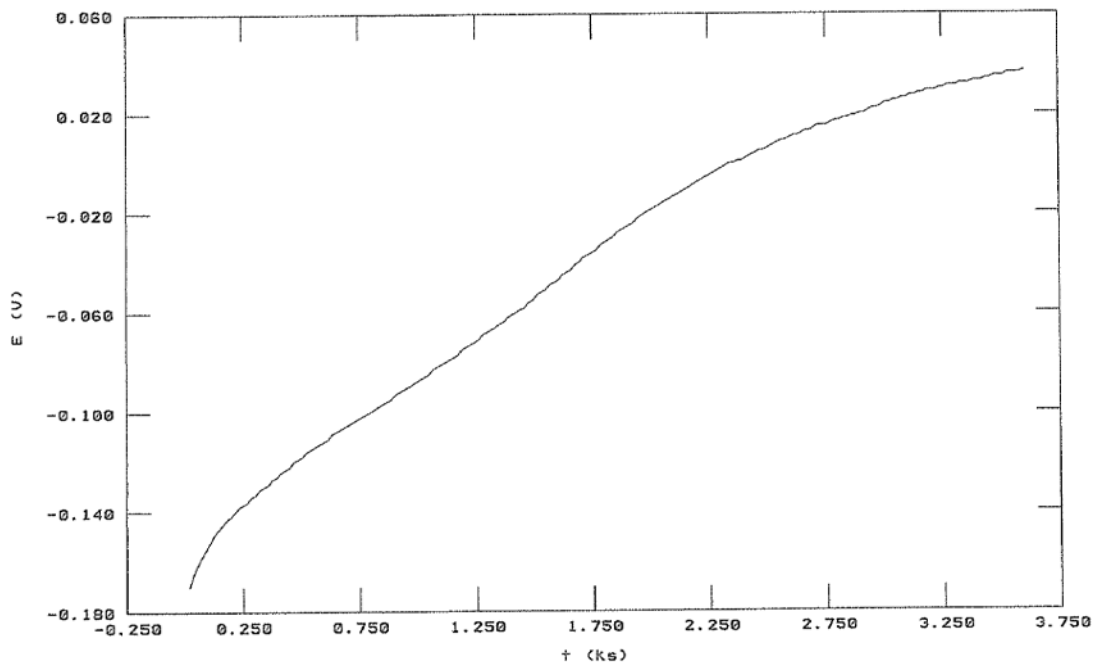


Figura 39: E_{corr} Vs time do aço inoxidável 316L numa solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L

E inicial = -305mV
E final = 1500mV
Velocidade de varrimento = 0,25mV/s

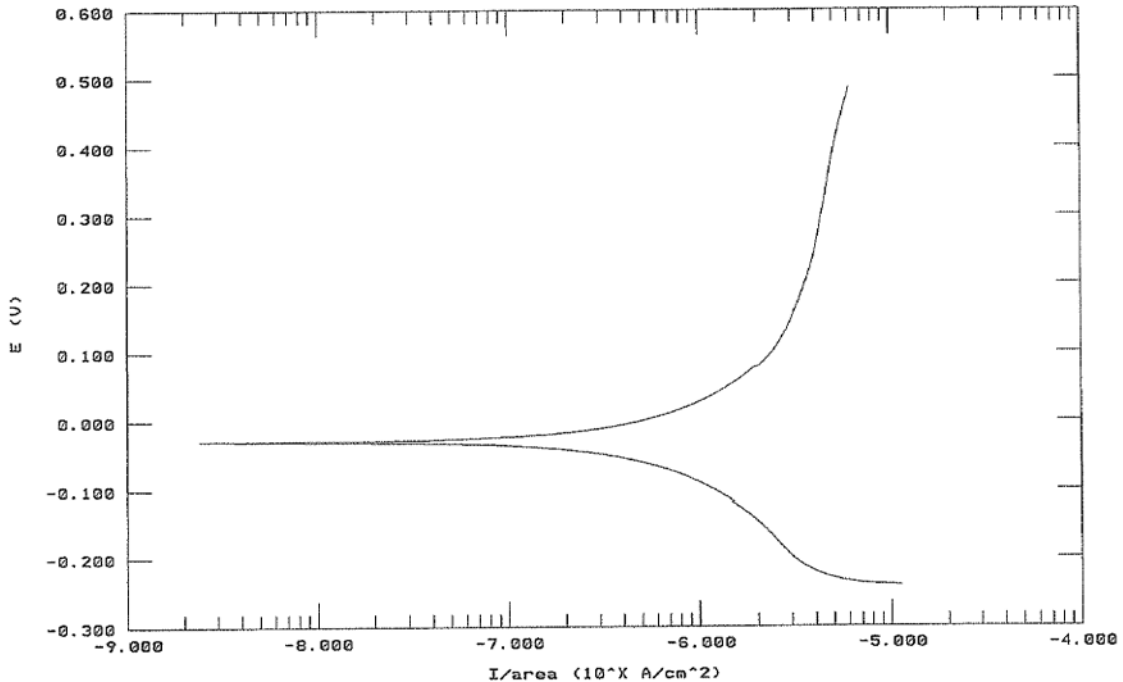


Figura 40: Potenciodinâmica do aço inoxidável 316L em solução de H_2SO_4 a 0,5 mol/L

As amostras de aço inoxidável ao serem testadas em solução de ácido sulfúrico têm um comportamento diferente das testadas em solução de NaCl. Isto acontece, por exemplo, devido ao pH da solução. Diz a teoria que para pH mais ácidos, como é o caso desta segunda solução, a corrosão é mais notória, mas será que é mesmo isso que se verifica?

Verifica-se, em primeiro lugar, que houve um problema experimental na amostra de aço inoxidável 304L, o que originou a figura 38. Esta mostra dois valores distintos para o valor de $E(I=0)$ o que dificulta a determinação dos parâmetros resultantes da polarização anódica. Deste modo, testou-se novamente este aço para tentar perceber até que ponto a solução ácida interferia com o potencial ao longo dos 3600 segundos, mas o gráfico obtido apresentava inúmeras interferências, não trazendo nenhuma mais valia para este trabalho.

Desde modo, a única avaliação plausível que se pode fazer é ao aço inoxidável 316L. Conclui-se que não há alteração significativa do seu potencial ao longo do tempo de ensaio. O potencial final ao longo dos 3600 segundos foi idêntico em ambas as soluções.

No que diz respeito à potenciodinâmica é notório que em solução de ácido Sulfúrico não se conseguiu obter o potencial de picada, ao contrário do que aconteceu com a solução de NaCl. É de referir ainda que este ensaio teve a duração de 50 minutos, o que deveria ter sido suficiente para romper o filme de passivação, já que em solução mais básica, este potencial foi obtido num espaço de tempo inferior. Mas para comparar de forma eficaz estes dois ensaios deve-se olhar para os parâmetros obtidos na solução de ácido Sulfúrico, tal como se mostra.

Tabela 5: Apresentação dos valores do estudo potenciodinâmico realizado, para cada amostra

Amostra	β_a	β_c (V/decade)	i_{corr} (mA/cm ²)	E (I=0) (V)	E_p (V)
304L	-	-	-	-	-
316L	1,115	0,8367	$3,536 \times 10^3$	-0,02947	-

Pela análise da tabela 5 e da tabela 2, verifica-se que em solução de Ácido Sulfúrico a densidade de corrente e consequentemente a velocidade de corrosão, são maiores do que na solução de NaCl. Isto mostra que, apesar de não se ter obtido nenhum potencial de picada, o aço inoxidável 316L em solução de ácido sulfúrico será mais corroído do que em solução de NaCl, tal como dita a teoria.

Ensaio em solução de H₂SO₄ a 0,5mol/L aos aços carbono usados nos aquedutos:

→ Aço carbono S355

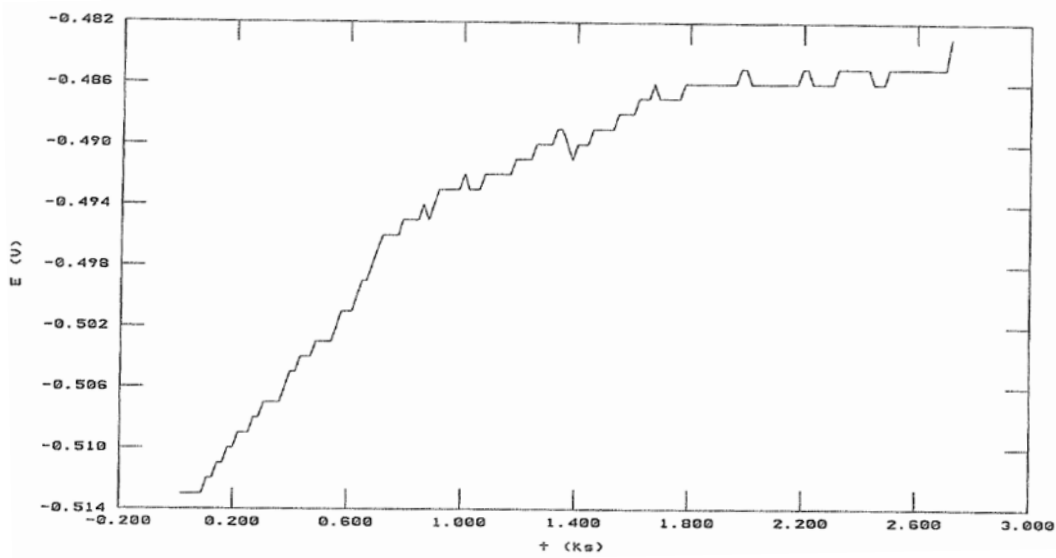


Figura 41: E_{corr} Vs time do aço carbono S355 em solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L

E inicial = -686mV
E final = 1500mV
Velocidade de varrimento = 0,25mV/s

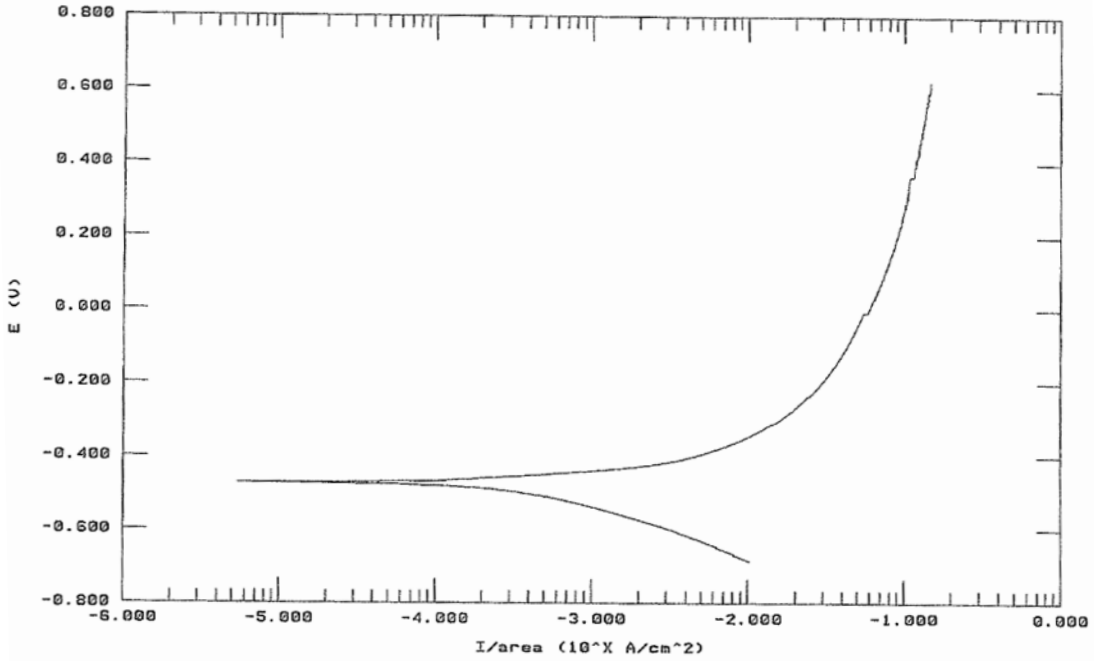


Figura 42: Potenciodinâmica do aço carbono S355 em solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L

➔ Aço carbono S275

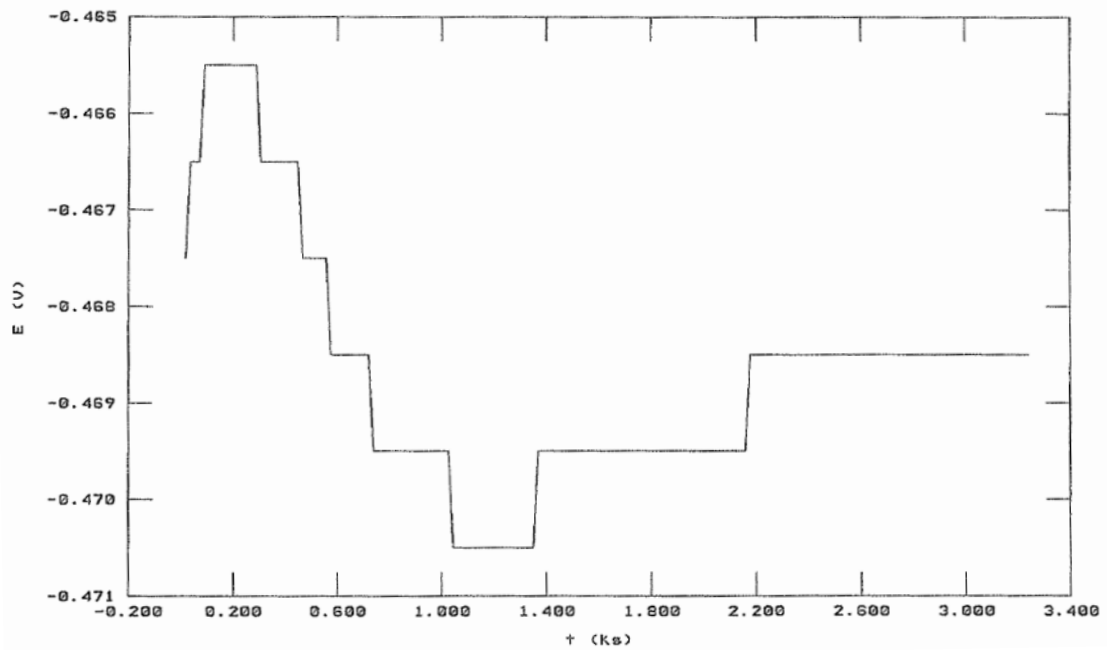


Figura 43: Ecorr Vs time do aço carbono S275 em solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L

E inicial = -669mV
 E final = 1500mV
 Velocidade de varrimento = 0,25mV/s

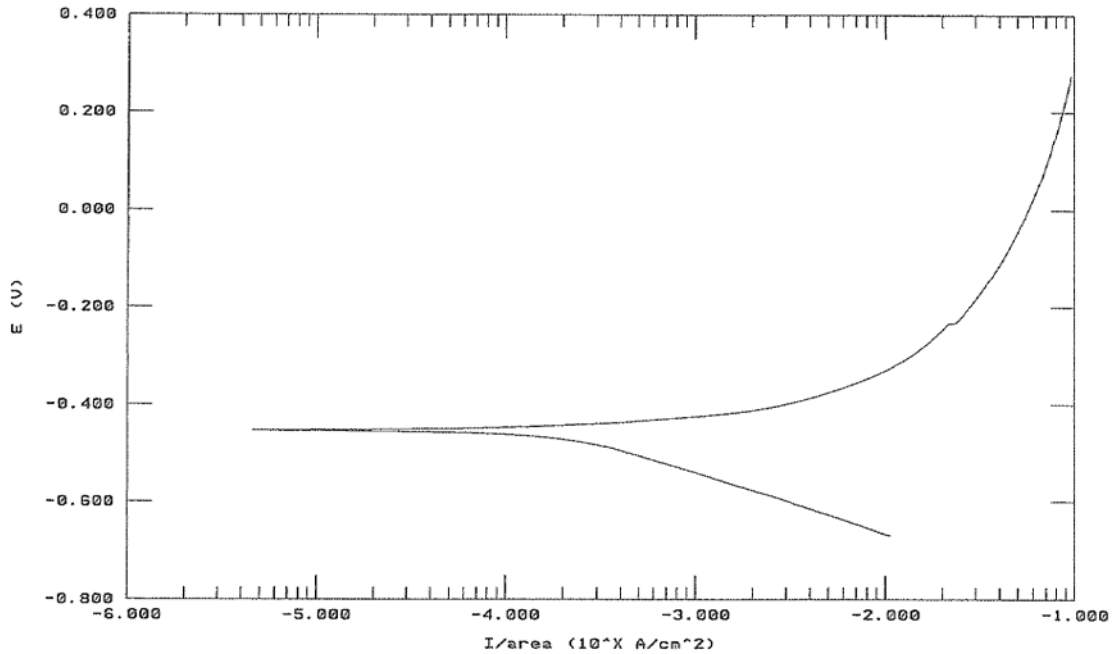


Figura 44: Potenciodinâmica do aço carbono S275 em solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L

Em nenhum destes casos se conseguiu obter o potencial de picada, no entanto, verificou-se uma alteração da cor da solução de incolor para amarelo, o que mostra que efectivamente ocorreu corrosão e eventualmente a formação de um filme passivante como já anteriormente se verificou. Este fenómeno é evidenciado com a análise da tabela 6, onde se mostram alguns dos seus parâmetros.

Tabela 6: Apresentação dos valores do estudo potenciodinâmico realizado, para cada amostra

Amostra	β_a	β_c (V/decade)	i_{corr} (mA/cm ²)	E (I=0) (V)	E_p (V)
S355	0,1362	0,1819	0,618	-0,4734	-
S275	0,1229	0,1783	0,4338	-0,4534	-

É de notar que os coeficientes de Tafel são ligeiramente superiores para o caso da amostra S355. Verifica-se também que a amostra S355 inicia a polarização anódica primeiro que a amostra S275. Estas observações convergem com o sucedido na solução de NaCl. Comparando a densidade de corrente verifica-se que a amostra S355 é aquela que irá ser mais

susceptível de ser corroída. Este último parâmetro diverge ligeiramente dos resultados atingidos para a solução de NaCl. Por um lado, porque a amostra S355 é considerada na solução de NaCl a mais resistente, e por outro porque a ordem de grandeza observada para a solução de ácido Sulfúrico é dez vezes maior do que a verificada na solução de Cloreto de Sódio. Assim, pode-se dizer que em presença de ácido Sulfúrico também estas amostras de aço carbono estão sujeitas a um maior ataque corrosivo.

Ensaio em solução de H_2SO_4 a 0,5mol/L aos aços carbono usados nos pipelines:

→ Aço carbono X52

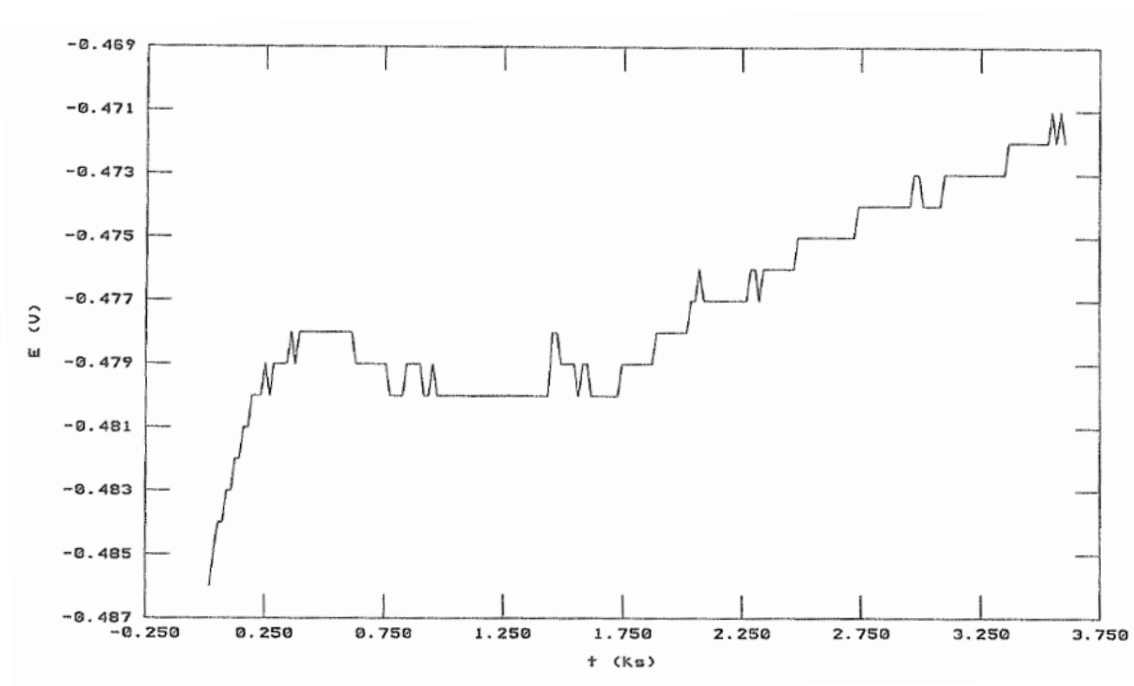


Figura 45: Ecorr Vs time do aço carbono X52 em solução de H_2SO_4 a 0,5 mol/L

<p>E inicial = -672mV E final = 1500mV Velocidade de varrimento = 0,25mV/s</p>
--

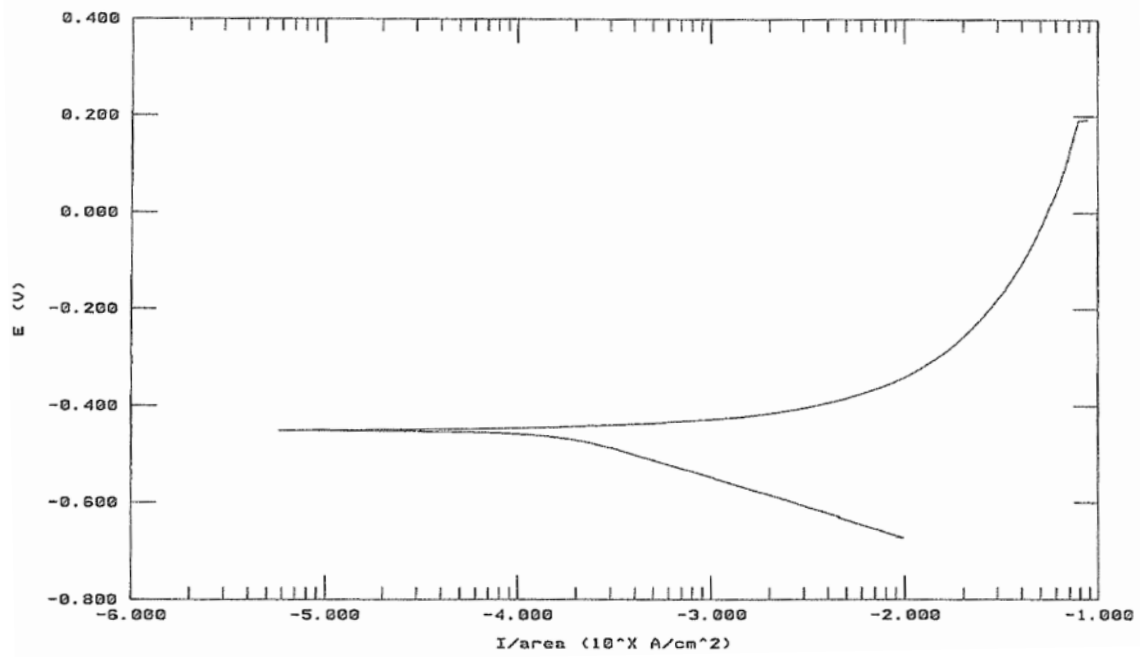


Figura 46: Potenciodinâmica do aço carbono X52 em solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L

➔ Aço carbono X70

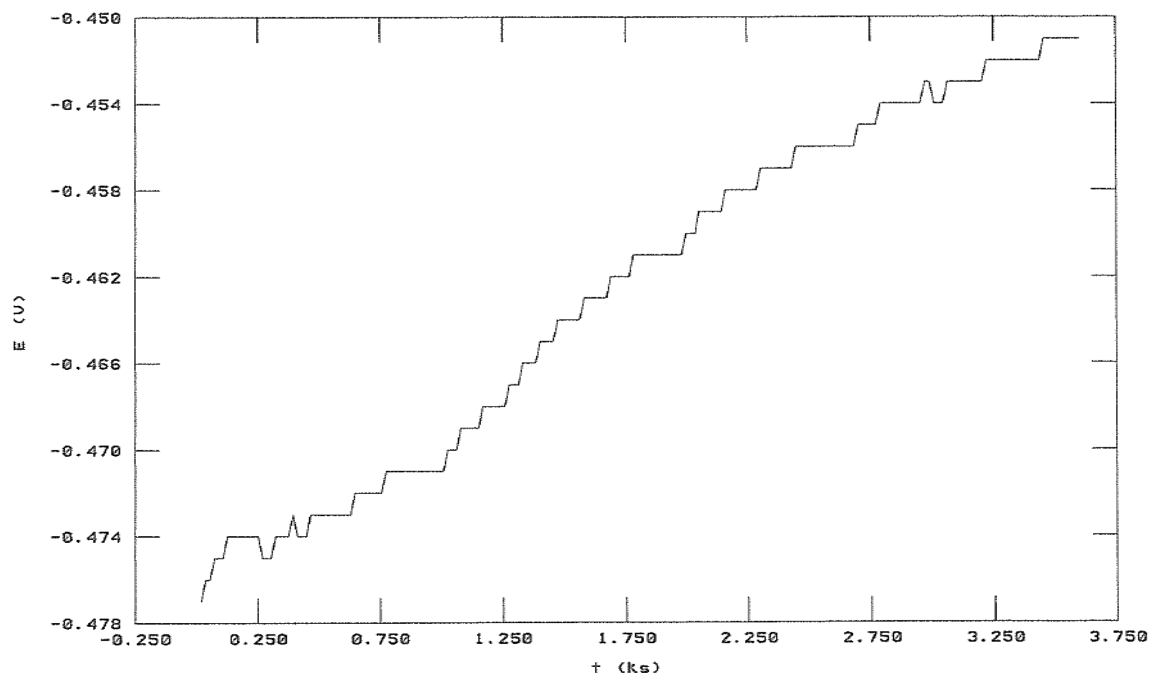


Figura 47: E_{corr} Vs time do aço carbono X70 em solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L

E inicial = -650mV
 E final = 1500mV
 Velocidade de varrimento = 0,5mV/s

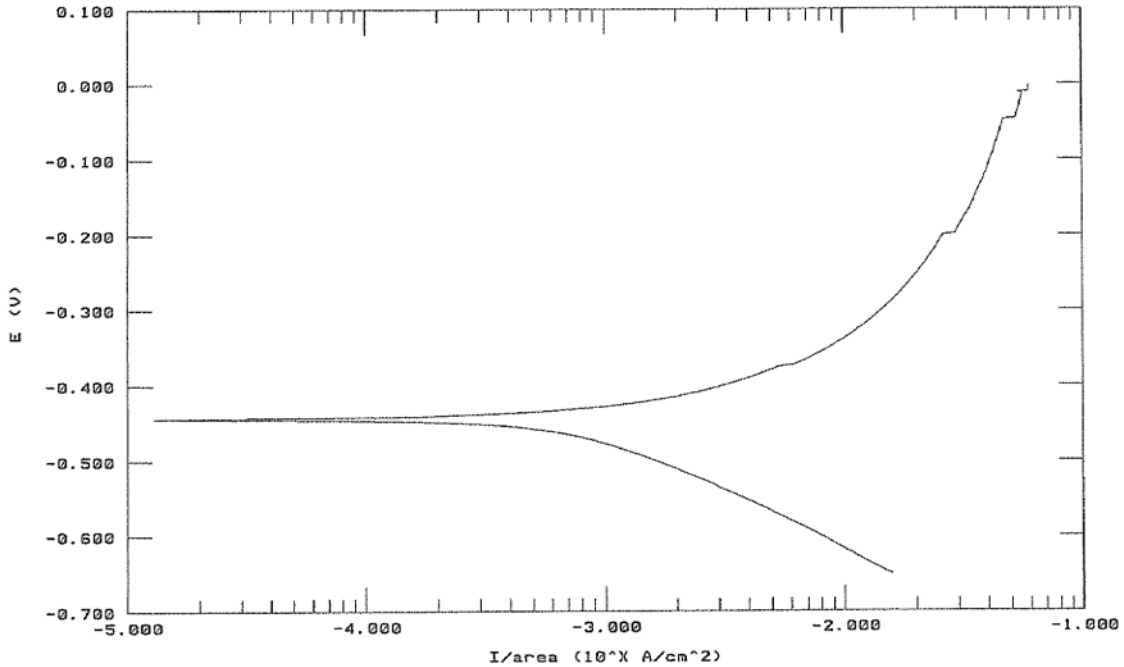


Figura 48: Potenciodinâmica do aço carbono X70 em solução de H₂SO₄ a 0,5 mol/L

Após a análise das figuras anteriores podem-se tirar algumas conclusões, mas ter-se-á que analisar os parâmetros presentes na tabela 7 para considerações mais assertivas.

Tabela 7: Apresentação dos valores do estudo potenciodinâmico realizado, para cada amostra

Amostra	β_a	β_c (V/decade)	i_{corr} (mA/cm ²)	E (I=0) (V)	E _p (V)
X52	0,1562	0,719x10 ⁶	1,141	-0,4508	-
X70	0,1342	0,611x10 ⁶	0,985	-0,4468	-

Através da análise desta tabela constata-se que o aço carbono X70 é afectado pela corrosão em menor intensidade do que o aço X52, numa solução de ácido Sulfúrico. O mesmo se passou na presença de uma solução menos agressiva, como se pode ver na tabela 4. O valor da densidade de corrente para esta solução mais ácida é superior em aproximadamente cem vezes, o que demonstra que o factor pH do meio é de extrema importância quando se pretende regular este fenómeno destrutivo.

Em modo de conclusão pode-se dizer que estes ensaios potenciodinâmicos foram úteis pois permitiram tirar várias considerações, entre elas:

Observou-se que na solução de ácido Sulfúrico o fenómeno de corrosão é potenciado.

Comparando as várias amostras testadas, nos dois diferentes meios, constata-se que a velocidade de corrosão é bastante superior nos aços carbono. Tal como se pode comprovar pela diferente ordem de grandeza, dos valores da densidade de corrente, entre estes e os aços inoxidáveis.

Comprovou-se portanto, que estes últimos são sem dúvida menos resistentes à corrosão do que os aços inoxidáveis. Dentro dos aços carbono os aços X52 e X70 apresentam uma velocidade de corrosão superior aos restantes, sendo o aço X52 o menos resistente de todos os analisados.

11.2. Ensaio de imersão

Realizou-se posteriormente um teste de imersão, como anteriormente mencionado, com as amostras em estudo. Ao fim de 24 horas estas amostras tinham este aspecto:



Figura 49: Amostras sujeitas ao teste de imersão à 24 horas

Com o decorrer de apenas um dia os aços carbono já evidenciavam claros sinais de corrosão. No entanto, esperou-se mais sete dias para certificar que realmente não tinham ocorrido apenas alterações morfológicas externas. Posteriormente levou-se ao microscópio e obteve-se os resultados de seguida expostos.

- X70

Inicialmente analisou-se o aço X70 com uma ampliação de 100 vezes.



Figura 50: Aço carbono X70 ampliado 100 vezes

Pela observação desta figura constata-se que existe uma corrosão uniforme em toda a extensão analisada provocada pelo NaCl, verificando-se por vezes, algumas manchas mais escuras de cloreto de ferro II, formadas pela corrosão do aço em solução de NaCl.

- X52

Seguiu-se a visualização do aço X52, com uma ampliação de 100x, tal como se mostra na figura.

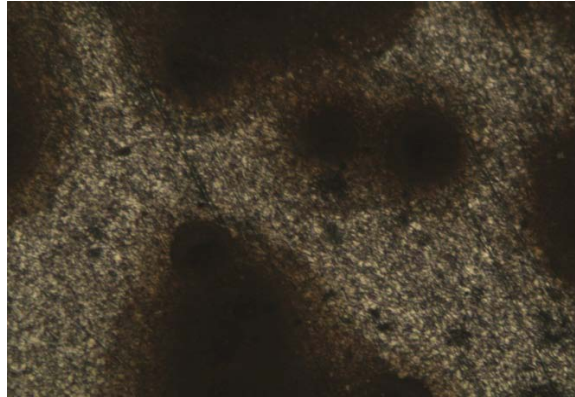


Figura 51: Aço carbono X52 ampliado 100 vezes

Esta figura mostra que o aço foi corroído em toda a sua extensão. Verifica-se uma corrosão uniforme mais intensa do que a amostra analisada anteriormente, X70, mostrando que este material não é tão resistente à corrosão.

- S275

Submeteu-se de seguida a amostra de aço S275 sujeita ao teste de imersão ao microscópio, com ampliação de 100 vezes, obtendo-se a seguinte figura.



Figura 52: Aço carbono S275 ampliado 100 vezes

A figura exposta evidencia uma corrosão generalizada por toda a sua superfície.

- S355

Posteriormente foi colocada no microscópio o aço S355, com uma ampliação de 100 vezes, obtendo-se a figura seguinte.

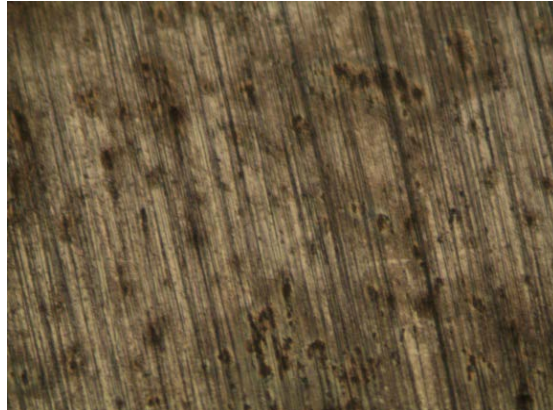


Figura 53: Aço carbono S355 ampliado 100 vezes

Nesta figura observa-se um aço sujeito à corrosão por picadas. Verifica-se ao longo de toda a extensão da amostra uma vasta quantidade de picadas que coalescerão e levarão à propagação da corrosão por todo o material. Comparando esta figura com a figura 52 constata-se que amostra de aço S275 já atingiu um estado de corrosão mais evidenciado, sendo por isso menos resistente a este fenómeno.

- Aço inoxidável 304L

De seguida submeteu-se o aço inoxidável 304L à visualização microscópica, obtendo-se a seguinte imagem, ampliada 100 vezes.



Figura 54: Aço inoxidável 304L ampliado 100 vezes

Nesta figura constata-se que há ausência de corrosão. Nota-se ainda que este aço inoxidável deveria ter sido sujeito a um polimento com diamante evitando assim que o material ficasse com este aspecto às riscas.

- Aço inoxidável 316L

Depois analisou-se o aço inoxidável 316L obtendo-se a figura seguinte, ampliada 100 vezes.

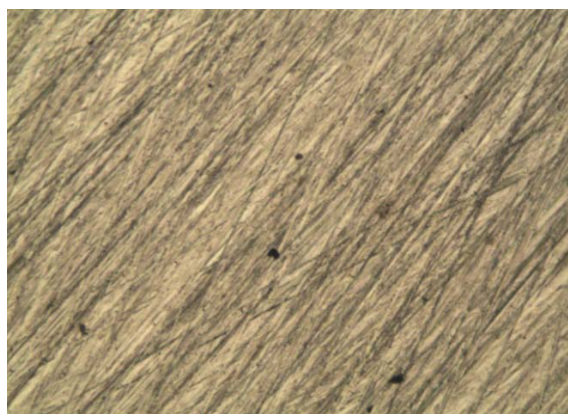


Figura 55: Aço inoxidável 316L ampliado 100 vezes

Verifica-se também a ausência de corrosão neste aço inoxidável.

Como se constata com facilidade o aço inoxidável é aquele que apresenta uma resistência à corrosão mais elevada. Entre os aços inoxidáveis, 304L e 316L, analisados através deste teste de imersão, é impossível visualizar qual o mais resistente, mas os dados das polarizações anódicas provam que o aço 316L é o mais resistente.

Relativamente às outras amostras verifica-se que todas elas corroeram, devido à sua composição química. Foi possível observar corrosão por picadas no aço S355, corrosão generalizada nos aços S275, X52 e X70. Deste modo, e tendo em consideração apenas este teste de imersão, constata-se que o material menos resistente e que mais alterações sofreu em termos morfológicos foi o aço carbono X52. Em oposição, os materiais mais resistentes foram os aços inoxidáveis.

Ao se analisar a informação contida nos certificados das amostras testadas, em anexo, ou na tabela 1, comprova-se que os resultados aqui debatidos estão dentro do esperado, como se analisa de seguida.

Relativamente aos aços inoxidáveis obteve-se, nos dois ensaios realizados, uma maior predominância do aço inoxidável 304L para corroer. Na tabela 1 observa-se que esta amostra

relativamente à de aço inoxidável 316L, apresenta uma menor percentagem de Carbono, de Níquel, de Silício, de Manganês e uma total ausência de Molibdénio, o que a torna menos resistente à corrosão.

Quanto aos aços carbono, comparando a amostras S355 com a S275, verifica-se na tabela 1, que esta última apresenta uma composição química mais frágil, nomeadamente no que respeita à percentagem de Carbono e Manganês. Assim sendo, a amostra S275 será menos resistente à corrosão, o que converge com os ensaios laboratoriais realizados.

No que concerne aos aços carbono usados nos *pipelines*, verificou-se laboratorialmente que a amostra X70 é mais resistente à corrosão que a amostra X52. Tal pode ser explicado atendendo às informações fornecidas pelos certificados., que mostram que a percentagem de Silício, Manganês e Crómio é superior.

Deste modo, conseguiu-se perceber que os aços inoxidáveis são os mais resistentes à corrosão, seguidos dos aços carbono usados nos aquedutos e só depois dos aços carbono aplicados nos *pipelines*.

12. CONCLUSÃO

Neste trabalho ficou perceptível que existem diferenças significativas entre os aços inoxidáveis e aços carbono, quanto à sua resistência à corrosão. Ficou bem patente que os aços inoxidáveis são bastante menos susceptíveis de serem corroídos.

Tanto nos ensaios de polarização anódica, como nos de imersão, o aço carbono menos resistente foi o X52. Este apresentou valores de densidade de corrente bastante consideráveis quer quando analisado em solução de Cloreto de Sódio, quer quando em solução de ácido Sulfúrico. Esta última solução é para todos os materiais testados mais agressiva, provocando uma ruptura célere do filme passivo, levando a que o material seja mais facilmente corroído.

Assim sendo, e para concluir, listam-se de seguida as amostras testadas por ordem decrescente de resistências à corrosão: 316L, 304L, S355, S275, X70 e por fim o X52.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. GIL, J. C. PAIVA, A. FERREIRA, J. VALE, Química, Texto Editores, Lisboa, 2005
- [2] MERÇON, FÁBIO *et al*, “Corrosion – A Common Example of Chemical Phenomenon”, Universidade estadual do Rio de Janeiro, 2004
- [3] FONTANA, MARS G., Corrosion Engineering, third edition 1987, McGraw-Hill
- [4] <http://www.aguaciclo.pt/tcorosao.htm> (5/1/2012)
- [5] ROBERT E. MELCHERS *et al*, “Early corrosion of mild steel in seawater”, Corrosion science, Australia, 2004
- [6] <http://www.quiprocura.net/eletroquimica.htm> (26/12/2011)
- [7] PONTE, DR. HAROLDO DE ARAÚJO, “Fundamentos da corrosão”, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003
- [8] RIELLA, HUMBERTO GRACHER, Laboratório de materiais e corrosão, Labmac, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, 2004
- [9] FILHO, PROF. ANDRÉ ITMAN, “Corrosão”, Instituto Federal do Espírito Santo, Brasil, 2010
- [10] POLITO, GIULLIANO, Monografia: “Corrosão em estruturas de concreto armado: Causas, mecanismos, prevenção e recuperação” Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006
- [11] construmatica.com (26/12/2011)
- [12] GENTIL, V. Corrosão, LTC editora, 4ª edição, 2003
- [13] WOLYNEE, STEPHAN, “Técnicas electroquímicas em corrosão”, Universidade de São Paulo, 2003
- [14] <http://corrosion-doctors.org> (5/1/2012)
- [15] Electrochemistry Encyclopedia:
<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-c02-corrosion.htm> (23/12/2011)
- [16] http://www.iope.com.br/3i_corrosao_2.htm (4/1/2012)
- [17] SILVA, PAULO, “Sebenta de materiais e corrosão”, Licenciatura em Engenharia Química no Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2009.
- [18] W. F. SMITH. “Princípios da Ciência e Engenharia dos Materiais”, 3ª Edição, McGraw-Hill, Lisboa.
- [19] <http://www.metallographic.com/Etchants/Low%20carbon%20steel%20etchants.htm> (20/1/2012)

- [20] JEFFERSON'S, Welding Encyclopedia – 18th edition – American Welding Society, 1997
- [21] SILVA, RUI, “Estudos de degradação e de passivação de biomateriais utilizados em cirurgia ortopédica”, Faculdade de Engenharia do Porto, 1989.
- [22] Pitting corrosion, Dr. Dmitri Kopeliovich:
http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion (10/1/2012)
- [23] GOMES, LUIZ PAULO, “Os dez mandamentos para o projecto, a construção e a operação de dutos seguros”, IEC-Instalações e Engenharia de Corrosão Ltda, 2010
- [24] Associação Brasileira de Corrosão:
<http://www.abraco.org.br/inicio.php?p=artigos/protecao> (4/1/2012)
- [25] HOPKINS P., “PIPELINES: Past, Present, and Future”, The 5th Asian Pacific IIW International Congress, Sydney, Australia, 8th March, 2007
- [26] BOLT R. OWEN RW. “Recent trends in gas pipelines: a report by european gas pipeline incident data group, ageing pipelines, optimising the management and operation: low pressure-high pressure.” Institute of mechanical engineer, Newcastle Upon Tyne, UK, 1999.
- [27] COSHAM, A. *et all*, “Best practice for the assessment of defects in pipelines”, pag.1245-1265, Engineering failure analysis 14 - Elsevier, 2007
- [28] U.S. Department of Transportation:
<http://ops.dot.gov/stats.htm> (25/2/2012)
- [29] National Energy Board. “Focus on Safety and the Environment. A Comparative Analysis of Pipeline Performance, 2000 – 2006”
<http://www.neb-one.gc.ca/clf-nsi/rsftyndthnvrnmnt/sfty/sftyprfrmncndctr/fcsnsfty/2008/fctsht0825-eng.html> (25/2/2012)
- [30] Pipeline Library:
<http://primis.phmsa.dot.gov/comm/PipelineLibrary.htm?nocache=4993> (25/2/2012)
- [31] I.A. CHAVES, R.E.MELCHERS, “Pitting corrosion in pipeline steel weld zones”, Corrosion Science 53, pag 4026-4032, 2011
- [32] NESIC, SRDJAN, “Key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines”, institute for corrosion and multiphase technology, Ohio University, USA, Corrosion Science, 2007.

Certificado do aço carbono X52



Inšpekčný certifikát
Inspection certificate
EN 10204:2004/3.1

Číslo Number 41326/1/2008

List č. - Sheet No.: 2 / 3

Chemické zloženie - Chemical composition:

Číslo tavby Cast number	C [%]	Mn [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	Cu [%]	Cr [%]	Ni [%]	Al [%]	Mo [%]	Ti [%]	V [%]	Nb [%]
			0.15										
	0.20	1.06	0.35	0.020	0.010	0.50	0.30	0.40	0.015	0.12	0.040	0.030	0.019
84673	0.15	0.67	0.28	0.018	0.010	0.23	0.07	0.07	0.014	0.03	0.003	0.005	<0.001

Číslo tavby Cast number	CEV [%]
	0.40
84673	0.30

$$CEV = C + Mn/6 + (V+Mo+Cr)/5 + (Ni+Cu)/15$$

Výrobová analýza - Product analysis:

Číslo tavby Cast number	C [%]	Mn [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	Cu [%]	Cr [%]	Ni [%]	Al [%]	Mo [%]	Ti [%]	V [%]	Nb [%]	
84673	1	0.14	0.65	0.28	0.015	0.010	0.21	0.06	0.07	0.015	0.03	0.002	0.005	<0.001
84673	2	0.14	0.65	0.28	0.014	0.010	0.21	0.06	0.07	0.015	0.03	0.002	0.005	<0.001

Skúška ťahom - Tensile test: 20 °C

C. Nr	Číslo tavby Cast number	Medza ťahu Yield point - Proof stress	Pevnosť v ťahu Tensile strength	Ťažnosť Elongation	
					ReH [MPa]
		min.	290	415	*
		max.	---	---	---
I	84673	422	512	38.8	

* Ťažnosť - Elongation: min. $(1944 \cdot S_0 \cdot 0.2) / (R_m \cdot 0.9)$

Skúška rázom v ohybe Charpy - Charpy impact test:

C. Nr	Číslo tavby Cast number	Predpis Requirements	Jednotlivé hodnoty Individual values	Priemerná hodnota Mean value	Teplota sťahovania Test temperature
		min.-max. [J]	[J]	[J]	(°C)
I	84673	KV 27.0 - ---	132.1, 135.1, 138.1	135.1	-15

Skúška stlačením vyhovela.
Flattening test without objections.

Skúška vodným tlakom vyhovela. 20.7 MPa 5.00 sec
Hydraulic pressure test without objections.

Skúška vírivými prúdmi vyhovela. ASTM E-309 100.00 %
Eddy current test without objections.

Výrobky spĺňajú základné požiadavky na materiály pre tlakové zariadenia uvedené v Prilohe I Smernice pre tlakové zariadenia (PED) 97/23 EC.
The products are in compliance with the material basic requirements according to the Pressure Equipment Directive (PED) 97/23 EC, Annex I.
NACE MR 01-75-2005.0, HRC max.22.

Miesto v Podbrzežovej
Location

Dátum 22.09.2008
Date

Vedúci kontrolného a sieťového oddelenia
Engineering inspection official

Ing. Vojtas Miroslav



ŽELEZIARNE PODBRZEŽOVIA, s.r.o., 070 01 Podbrzežov, SLOVAKIA
Telefon/Fone: +421 36 445 49 70, 6 45 36 71, Fax: +421 36 445 49 72, www.zeleziarne.sk, www.meritum.sk
IČO: 33 542 144, IČ DPH/VAT: SK20220457061, Bankové spojenie/IBAN account: Citibank (Slovensko) a.s., SK2015316000000000
Spoločnosť je zmlouvaná v Obchodnom registri Ústredného súdu Bratislava, oddiel Eh, číslo 31 616 675.



Dep. Qualidade

FERPINTA - INDÚSTRIAS DE TUBOS DE AÇO de Fernando Pinho Teixeira, SA

Número : 76886

CERTIFICADO DE QUALIDADE

QUALITY CERTIFICATE

(Doc. Insp. 2.2 Accord. EN 10204)

Data Emissão : 02/05/2011

Cliente/Customer : PORTUGAL, ALVES PROD. SIDERURGICOS, SA Pedido Nº / Order Nº : Guia Remessa / Packing List : Nº 182645 Data : 02/05/2011														
Produto / Product TUBO O60W 160,0 x 8,00 S355J2H	Quantidade Quantity 0,7200 car/ EN 10219-1/2	Norma Produto Prod. Norm EN 10025-2	Qualidade Tipo Steel Grade S355J2	Norma N.P. Material Norma EN 10025-2	Composição Química Chemical Composition				Características Mecânicas Mechanical Character.		Revest. Coating Zn	Controle Control Visual Inspect.		
						C% Max. 0,230	Mn Max. 1,700	Si% Max. 0,035	P% Max. 0,035	S% Max. 0,035	Rele R/mm2 Min. 355	Rm N/mm2 Min. 470-530	A % Min. 22,0	Es µm Inspect.

F. Pinho
 DRº QUALIDADE
 O F. M. R. A. G. E. L.



1328-CPD-0121

DD. 020 NOV/2008

Telef + 351 256 411 420 - Telex + 351 216 412 049
 E-mail info@ferpinta.pt - internet: www.ferpinta.pt
 CARRÉGOSA - OLIVEIRA DE AZEMéis - APARTADO 26 - 3730-936 VALE DE CAMURA - PORTUGAL



CERTIFICADO DE CALIDAD
INSPECTION CERTIFICATE
CERTIFICAT D'ESSAIS

Nº 00000052900

EN 10204:2004 type 3.1



Outeiro
C/ta. Outeiro-Castro, Km 2,8
27150 Matela, Outeiro de Rei - LUGO
Tfno.: 982.39.25.70
Fax.: 982.39.31.84
rabade@inoxidablesderabade.com
www.inoxidablesderabade.com

Pedido/Delivery/Commande
1150000491

Fecha/Date/Date
10/06/2011

Expedición/Package/Expedition Su pedido/Your order/Votre commande
6270457 201100795

Ciente/Customer/Client
TUBINOX FILPRES-AÇOS INOXIDAVEIS LDA

TUBOS SOLDADOS DE ACERO INOXIDABLE
WELDED STAINLESS STEEL TUBES
TUBES ROULES SOUDES EN ACIER INOXYDABLE

AQUAP Nº-0087...0092/BCE
PED 97/23/EC CE0035 TÜV CERT 01 202 E/Q-03 7555
AD 2000 - Merkblatt WD/TRD 100 TÜV CERT 35108099
DVGW DV-7301BS0316
CERTIF TAC-005/2009

Descripción del material/Extent of delivery/Description de la livraison

Pos Item Pos	Cantidad Quantity Quantité	Dimensiones Dimensions (mm) Dimensions	Requerimientos técnicos Technical requirements Exigences techniques	Calidad Material Nuance	Nº de colada Heat nº Nº coulée
1	54,09	TRS 304L SPA 168,30X2,00 A	EN 10217-7 TC1	1.4307	92830

Composición química %/ Chemical composition %/ Analyse chimique % (S/Cert. de origen)

Pos Item Pos	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	N	Observaciones
1	0,017	0,40	1,75	0,033	0,002	18,2	8,1			0,063	

Características mecánicas/Mechanical properties/Caractéristiques mécaniques (S/Cert. de origen)

Pos Item Pos	Rp0.2 N/mm²	Rp 1.0 N/mm²	Rm N/mm²	A50 %	HV	HRB	Ensayos tecnológicos Technological test Essais technologiques	Ensayo corrosión intergranular Intergranular corrosion test Essai de corrosion intergranulaire	Ensayo de identificación Identification test Essai d'identification
1	311	357	625	54	168		FLATTENING TEST	EN-ISO 3651-2: OK	OK

Pos Item Pos	Tratamiento térmico Heat treatment Traitement thermique	Prueba de corrientes inducidas Eddy Current test Essai par courants de Foucault	Inspección visual Visual inspection Contrôle visuel	Inspección dimensional Dimensional inspection Contrôle dimensions
1		100%: OK	OK	ISO 1127 D3/T3: OK

Material conforme a las condiciones del pedido
The requirements stipulated are fulfilled
Conforme aux prescriptions de la commande

INOXIDABLES DE RABADE, S.A. J. Ares
DEPARTAMENTO DE CALIDAD/QUALITY DEPARTMENT/SERVICE QUALITÉ
Responsable/Inspector/Responsable

Sello del Inspector
Inspector's stamp IRSA
Marque de l'inspecteur

Certificado do aço inoxidável 316L



INSPECTION CERTIFICATE

423671

EN 10204 3.1

09.06.2010

Tubinox Filpres - Aços
Inoxidáveis, Lda - Rua Silva Arnsó,
Apartado 5051 Freixieiro
P-4456 901 PERAFITA, PORTUGAL

Order/item
115342/40

Packing list/item
80183344/30

Your order
201000645

Marking

Product description
Longitudinally welded stainless steel pipe

Material
1.4404 acc. to EN 10028-7/316L

Technical requirements
EN 10217-7 TC1
Joint factor Z=1,0

Melting process
E+AOD

Product marking
OUTOKUMPU JA Batch Dimension Material EN 10217-7 TC1 Z=1,0

Extent of delivery

Item	Quantity	Dimension	Batch number	Starting material	Heat number
010	120,0 m	219,1X2	3158052	Coil 1.4404	866801

Chemical composition (According to inspection certificate of steel manufacturer)

Item	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Ni [%]	Mo [%]	Ti [%]	N [%]	Deliv. cond.
010	0,023	0,460	1,800	0,031	0,001	17,10	10,00	2,070		0,043	W2

Test results (Test number ending with L=longitudinally and T=transversely)

Item	Test no.	R _{p0.2} (N/mm ²)	R _{p1.0} (N/mm ²)	R _m (N/mm ²)	A ₅ [%]	Technological tests	Heat treatment
010	B9881L	340	385	631	58	Weld bend test EN 910	
	B9882T	379	417	622	58		

Intergranular corrosion test EN ISO 3651-2/A :	Accepted
Eddy current test EN 10246-3 E1H/EN 10246-2 :	Accepted
Dimensional inspection EN ISO 1127 D2/T3 :	Accepted
Visual inspection :	Accepted
Material identification test :	Accepted

These components are manufactured according to
PED 97/23/EC Annex 1, chapter 3.1, 4.3 and 7.2

ISO 9001:2000 Quality Management System, certified by TÜV.
Certified acc. to PED 97/23/EC Annex 1, chapter 3.1, 4.3 and 7.2,
by TÜV Notified Body reg. no. 0045.
ADM 2000 W0 by TÜV, Pipes: cert.No. 07-701-Z-0562,
Elbows: cert.No.07-701-Z-0575-05
The requirements are fulfilled as stipulated.

QUALITY DEPARTMENT

Inspector Kjell Hagvik
This test certificate is made by controlled ADP-system
and is valid without signature.

Outokumpu Stainless Tubular Products Oy Ab
P.O.Box 15, FIN-68601 JAKOBSTAD, Finland

Tel. +358 6 7865111, Fax. +358 6 7865222
Domicile: Jakobstad, Finland. Business ID 1731317-7