

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

**ESTUDO ELETROQUÍMICO E DA CORROSÃO DO AÇO ASTM A285 GRAU C,
NAS REGIÕES DE SOLDA E DA ZONA TERMICAMENTE AFETADA, EM
SOLUÇÕES DE LICOR BRANCO, UTILIZADO EM DIGESTORES DA INDÚSTRIA
DE PAPEL E CELULOSE, E SEUS PRINCIPAIS COMPONENTES**

ARIEL LEANDRO D'AVILA

PONTA GROSSA

2016

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS**

**ESTUDO ELETROQUÍMICO E DA CORROSÃO DO AÇO ASTM 285 GRAU C,
NAS REGIÕES DE SOLDA E DA ZONA TERMICAMENTE AFETADA, EM
SOLUÇÕES DE LICOR BRANCO, UTILIZADO EM DIGESTORES DA INDÚSTRIA
DE PAPEL E CELULOSE, E SEUS PRINCIPAIS COMPONENTES**

ARIEL LEANDRO D'AVILA

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de
Materiais como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Alfredo José Zara
Agência Financiadora: CAPES

Ponta Grossa

2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

D259 D'avila, Ariel Leandro
Estudo eletroquímico e da corrosão do
aço ASTM 285 grau C, nas regiões de solda
e da zona termicamente afetada, em
soluções de licor branco, utilizado em
digestores da indústria de papel e
celulose, e seus principais componentes/
Ariel Leandro D'avila. Ponta Grossa, 2016.
166f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo José
Zara.

1.Aço ASTM 285 Grau C. 2.Corrosão.
3.Filmes passivados. 4.Licor branco.
5.Papel e celulose. I.Zara, Alfredo José.
II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Mestrado em Engenharia e Ciência de
Materiais. III. T.

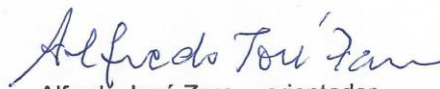
CDD: 621.312.429

ARIEL LEANDRO D'AVILA

ESTUDO ELETROQUÍMICO E DA CORROSÃO DO AÇO ASTM 285 GRAU C, NAS
REGIÕES DE SOLDA E DA ZONA TERMICAMENTE AFETADA, EM SOLUÇÕES
DE LICOR BRANCO, UTILIZADO EM DIGESTORES DA INDÚSTRIA DE PAPEL E
CELULOSE, E SEUS PRINCIPAIS COMPONENTES

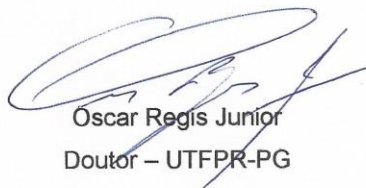
Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Ciências e
Engenharia de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Ponta Grossa, 25 de agosto de 2016.



Alfredo José Zara – orientador

Doutor – UEPG



Oscar Regis Junior

Doutor – UTFPR-PG



Evaldo Toniolo Kubaski

Doutor – UEPG

DEDICATÓRIA

Aos meus familiares com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho. Assim como, pelo exemplo de coragem e persistência em suas metas.

AGRADECIMENTOS

Aos meus colegas, pelo grande apoio nos estudos e companheirismo nesses anos.

Ao orientador, Doutor Professor Alfredo José Zara, pelo grande dedicação e tempo disponibilizado ao presente trabalho. Assim como pela atenção, apoio e amizade durante o processo de definição e orientação.

Com gratidão a todas as pessoas que colaboraram de maneira direta ou indireta na execução deste trabalho.

Ao técnico Milton, sempre prestativo quando solicitado.

“A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso cante, chore, dance, ria e viva intensamente, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos.”

Charles Chaplin

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o estudo eletroquímico do aço ASTM A285 Grau C soldados com eletrodo revestido AWS E 7018 em meio de licor branco industrial empregado na indústria de papel e celulose pelo método Kraft. As amostras foram retiradas por eletroerosão em três regiões: metal base (MB), região termicamente afetada pela soldagem (ZTA) e pelo metal de solda (MS). As taxas de corrosão das três regiões metálicas foram determinadas em temperaturas de 8°C a 60°C. Os valores das taxas de corrosão foram comparados com as taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em soluções eletrolíticas dos principais componentes químicos do licor branco industrial, no mesmo intervalo de temperatura. Estas soluções foram de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 ; 2,276 mol/L de NaOH ; 0,126 mol/L de Na_2S ; 0,128 mol/L de Na_2CO_3 e em um licor branco simulado composto pelas soluções acima com as mesmas concentrações molares. O MB, a 24°C, em licor branco industrial, aerado, apresentou taxa de corrosão de 0,022 mm/ano, 0,045 mm/ano para a ZTA e 0,032 mm/ano para o MS. Observou-se que as taxas de corrosão da ZTA foram superiores à do MB e MS em todas as soluções estudadas. As taxas de corrosão mais baixas foram em Na_2CO_3 , seguido pela solução de NaOH , Na_2S , licor branco simulado e finalmente, com as maiores taxas de corrosão, em licor branco industrial. Todas as soluções apresentaram-se alcalinas, exceto a de sulfato de sódio, e constatou-se que as três regiões encontravam-se passivadas quando comparada a uma solução de referência de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 , aerada e com pH entre 6,0 a 6,5. Estes filmes de passivação são de composição química complexa devido à presença em solução de íon OH^- e HS^- . A partir dos potenciais de corrosão do MB em cada solução e dos valores do pH foi verificado que a região do MB encontra-se passivado segundo o diagrama de Pourbaix de ferro em água. Estudos voltamétricos e de cronoamperometria mostraram que estes filmes de passivação, que promovem uma maior proteção contra a corrosão, são solubilizados em meio de NaOH , licor branco simulado e no licor branco industrial quando submetidos a polarizações anódicas em potenciais próximos de +2,0 V versus eletrodo de calomelano saturado. Em solução de Na_2S e Na_2CO_3 foi observado a formação de depósitos espessos sobre a superfície do MB e quando analisados por EDS, observou-se a presença de fases como de óxidos, sulfetos e possivelmente carbonato de ferro.

Palavras-chaves: aço ASTM 285 Grau C, corrosão, filmes passivados, licor branco, papel e celulose.

ABSTRACT

This work aims to study the electrochemical steel ASTM A285 Grade C and the same welded with coated electrode AWS E 7018 in the solution of industrial white liquor used in pulp and paper industry by the Kraft method. Samples were withdrawn by electroerosion into three regions: the base metal (BM), the heat affected zone (HAZ) and at the weld metal (WM). Corrosion rates of the three metal regions were determined in 8°C, 16°C, 24°C, 35°C, 42°C, 50°C and 60°C temperature. The values of corrosion rates were compared with the BM, ZTA and WM corrosion rates in electrolytic solutions of the main chemical components of the industrial white liquor in the same temperature range. These solutions were 0,1 mol/L of Na₂SO₄; 2.276 mol/L of NaOH; 0.126 mol/L of Na₂S; 0.128 mol/L of Na₂CO₃ and simulated white liquor composed of the above solutions with the same molar concentrations. The BM to 24°C, industrial white liquor aerated presented corrosion rate of 0.022 mm/year, 0.045 mm/year for the HAZ and 0.032 mm/year for the WM. It was observed that the HAZ corrosion rates were higher than BM and WM in all solutions studied. Lower corrosion rates were in Na₂CO₃, followed by NaOH, Na₂S, simulated white liquor and finally with the highest corrosion rates in white liquor industry. All solutions are presented alkaline, except sodium sulfate, and it was observed that the three regions are passivated when compared to a reference solution of 0.1 mol/L Na₂SO₄, and aerated with a pH between 6.0 to 6.5. This passivation film are complex chemical composition due to the presence in solution of OH⁻ HS⁻ ion. From the corrosion potentials of BM in each solution and the pH values it was found that the BM region is passivated according iron Pourbaix diagram in water. Chronoamperometry and voltammetric studies showed that these passivation films that promote greater protection against corrosion, they are solubilized in NaOH solution, simulated white liquor and industrial white liquor when submitted to anodic polarization in potential near at +2.0 V versus saturated calomel electrode. In Na₂S and Na₂CO₃ solution was observed the formation of thick deposits on the surface of BM and when analyzed by EDS was observed the presence of phases such as oxides, sulfides and possibly iron carbonate.

Keywords: ASTM A285 Grade C, corrosion, passivated films, white liquor, pulp and paper industry.

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 3.1 — Curvas de polarização para o aço ASTM A 285 Grau C em licores de cozimento branco e verde. Temperatura de 90°C, taxa de varredura de 1 mV/s.....	29
Figura 3.2 — Esquema da lavagem contracorrente com injeção de licor branco.....	32
Figura 3.3 — Esquema básico do processo de soldagem com eletrodo revestido.....	34
Figura 3.4 — Curva de resfriamento contínuo esquemática para metal de solda de aços baixo carbono.....	38
Figura 3.5 — Microestruturas típicas de metal de solda em aços baixo carbono.....	39
Figura 3.6 — Aço A36, soldagem por eletrodos revestidos, múltiplos passes. Composição micrográfica da Zona Termicamente Afetada (ZTA) mostrando (da esquerda para a direita) metal base, região temperada, região transformada parcialmente, região de refino de grão, região de crescimento de grãos, linha de fusão e zona de fusão. Ataque nital 2%.....	40
Figura 3.7 — Largura da ZTA em relação à intensidade do calor (W/cm ²).....	41
Figura 3.8 — Taxa de corrosão.....	44
Figura 3.9 — Aplicação do potencial para a voltametria cíclica.....	51
Figura 3.10 — Voltamograma cíclico para um processo redox reversível, O + ne- ↔ R.....	52
Figura 3.11 — Experimento de cronoamperometria: (a) potencial versus tempo, forma de onda, (b) mudança do perfil de concentração com o avanço do tempo, e (c) resposta da corrente resultante com o tempo.....	53
Figura 4.1 — Chanfro obtido e o posicionamento das chapas para o aço ASTM A 285 Grau C.....	56
Figura 4.2 — Chapas do aço ASTM 285 Grau C soldadas e utilizadas para confecção dos corpos de prova.....	57
Figura 4.3 — Seccionamento do corpo de prova para exame metalográfico.....	58

Figura 4.4	— Macroestrutura da seção transversal do aço ASTM A 285 Grau C após o processo de soldagem e do ataque químico. Regiões: (A) metal base (MB); (B) zona termicamente afetada pelo calor (ZTA); (C) cordão de solda (MS) dos passes de enchimento e de acabamento com o eletrodo AWS E7018 e (D) cordão de solda do passe de raiz produzido com o eletrodo AWS E 6013.....	59
Figura 4.5	— Imagem da célula eletroquímica montada e conectada ao potenciostato.....	61
Figura 4.6	— Imagem da central de medidas eletroquímicas.....	62
Figura 5.1	— Microestrutura do metal base (aço ASTM A 285 Grau C), sem tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%.....	66
Figura 5.2	— Microestrutura da ZTA. Ataque picral a 4% e nital a 2%.....	67
Figura 5.3	— Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da ZTA do eletrodo E 7018 sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%. Detalhamento da região de grãos finos.....	67
Figura 5.4	— Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E 7018 sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.....	68
Figura 5.5	— Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E 7018. Ataque picral a 4% e nital a 2%.....	69
Figura 5.6	— Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do metal de solda (MS), eletrodo E7018, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%. Detalhamento da ferrita acicular.....	69
Figura 5.7	— Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).....	70
Figura 5.8	— Curvas de polarização linear do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).....	71
Figura 5.9	— Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).....	72
Figura 5.10	— Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55	

minutos de contato na solução aerada de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄).....	73
Figura 5.11 – Curvas de polarização linear para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄).....	74
Figura 5.12 – Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄).....	75
Figura 5.13 – Comportamento do potencial (E _{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄).....	76
Figura 5.14 – Curvas de micro polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄).....	77
Figura 5.15 – Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄).....	78
Figura 5.16 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄).....	79
Figura 5.17 – Comportamento da taxa de corrosão para diferentes regiões dos corpos de prova do aço ASTM A 285 Grau C: metal base (MB), região termicamente afetada (ZTA), e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em solução aerada de sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄) a diferentes temperaturas.....	79
Figura 5.18 – Comportamento do potencial (E _{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).....	81
Figura 5.19 – Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).....	81
Figura 5.20 – Comportamento do potencial (E _{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55	

minutos de contato na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).....	84
Figura 5.21 – Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).....	84
Figura 5.22 – Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).....	86
Figura 5.23 – Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).....	86
Figura 5.24 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).....	88
Figura 5.25 – Comportamento da taxa de corrosão versus região do corpo de prova, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).....	88
Figura 5.26 – Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).....	89
Figura 5.27 – Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).....	90
Figura 5.28 – Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).....	91
Figura 5.29 – Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).....	92
Figura 5.30 – Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), até aos	

55 minutos de contato na solução aerada de sulfeto de sódio (Na ₂ S).....	93
Figura 5.31 – Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na ₂ S).....	94
Figura 5.32 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de sulfeto de sódio (Na ₂ S).....	95
Figura 5.33 – Comportamento da taxa de corrosão para diferentes regiões dos corpos de prova do aço ASTM A 285 Grau C: metal base (MB), região termicamente afetada (ZTA), e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em solução aerada de sulfeto de sódio (Na ₂ S) a diferentes temperaturas.....	96
Figura 5.34 – Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃).....	97
Figura 5.35 – Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃).....	97
Figura 5.36 – Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃).....	99
Figura 5.37 – Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃).....	99
Figura 5.38 – Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃).....	100
Figura 5.39 – Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃).....	101
Figura 5.40 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e	

eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).....	102
Figura 5.41 — Comportamento da taxa de corrosão para diferentes regiões dos corpos de prova do aço ASTM A 285 Grau C: metal base (MB), região termicamente afetada (ZTA), e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a diferentes temperaturas.....	102
Figura 5.42 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor branco simulado.....	103
Figura 5.43 — Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.....	104
Figura 5.44 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor simulado.....	105
Figura 5.45 — Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.....	106
Figura 5.46 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor branco simulado.....	107
Figura 5.47 — Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.....	107
Figura 5.48 — Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de licor branco simulado.....	108
Figura 5.49 — Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de licor branco simulado.....	109

Figura 5.50 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor branco industrial.....	110
Figura 5.53 — Curvas de polarização linear do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.....	110
Figura 5.52 — Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.....	111
Figura 5.53 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor branco industrial.....	112
Figura 5.54 — Curvas de polarização linear para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.....	113
Figura 5.55 — Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.....	113
Figura 5.56 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor branco industrial.....	115
Figura 5.57 — Curvas de polarização linear para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.....	115
Figura 5.58 — Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.....	116
Figura 5.59 — Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de licor branco industrial.....	117
Figura 5.60 — Comportamento da taxa de corrosão versus região do corpo de prova, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), eletrodo de solda	

AWS E 7018 (MS) e região termicamente afetada (ZTA), na solução aerada do licor branco industrial.....	118
Figura 5.61 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de licor branco industrial quando extrapolado linearmente para a temperatura de 170°C.....	119
Figura 5.62 – Comportamento da taxa de corrosão versus meios (soluções) estudados para o aço ASTM A 285 Grau C (MB) em diferentes temperaturas.....	120
Figura 5.63 – Comportamento da taxa de corrosão versus meios (soluções) estudados para a região termicamente afetada (ZTA) em diferentes temperaturas.....	120
Figura 5.64 – Comportamento da taxa de corrosão versus meios (soluções) estudados para o cordão de solda (MS) em diferentes temperaturas.....	121
Figura 5.65 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura estudada para o aço ASTM A 285 Grau C (MB) em diferentes meios.....	122
Figura 5.66 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura estudada para a região termicamente afetada (ZTA) em diferentes meios.....	122
Figura 5.67 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura estudada para o cordão de solda (MS) em diferentes meios.....	123
Figura 5.68 – Voltamogramas cíclicos do MB, ZTA e MS em 0,1 mol/L de Na ₂ SO ₄ , aerada, a 24°C e a velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s.....	125
Figura 5.69 – Voltamogramas cíclicos do MB em 0,1 mol/L de Na ₂ SO ₄ , aerada, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura de potenciais a 100 mV/s.....	126
Figura 5.70 – Voltamogramas cíclicos do MB em 0,1 mol/L de Na ₂ SO ₄ , aerada, a 24°C e em diferentes velocidades de varredura de potenciais.....	127
Figura 5.71 – Voltamogramas cíclicos do MB em 0,1 mol/L de Na ₂ SO ₄ , aerada, a 24°C e com diferentes números de ciclos de varredura de potenciais consecutivos a 100 mV/s.....	128

Figura 5.72 – Voltamogramas cíclicos do MB em diferentes eletrólitos, aerados, a 24°C e com varredura de potenciais de 100 mV/s.....	129
Figura 5.73 – Voltamogramas cíclicos do MB em 2,276 mol/L de NaOH, aerada, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura de potenciais, segundo ciclo e a 100 mV/s.....	130
Figura 5.74 – Voltamogramas cíclicos do MB em 2,276 mol/L de NaOH, aerada, a 24°C e com diferentes números de ciclos de varredura de potenciais consecutivos a 100 mV/s.....	131
Figura 5.75 – Voltamogramas cíclicos do MB em 0,126 mol/L de Na ₂ S, aerada, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura de potenciais a 100 mV/s.....	133
Figura 5.76 – Voltamogramas cíclicos do MB em 0,126 mol/L de Na ₂ S, aerada, a 24°C e com diferentes números de ciclos de varredura de potenciais consecutivos a 100 mV/s.....	135
Figura 5.77 – Voltamogramas cíclicos do MB em 0,128 mol/L de Na ₂ CO ₃ , aerada, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura de potenciais a 100 mV/s.....	135
Figura 5.78 – Voltamogramas cíclicos do MB em licor branco simulado, aerado, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura de potenciais a 100 mV/s.....	136
Figura 5.79 – Voltamogramas cíclicos do MB em licor branco simulado, aerado, a 24°C e com diferentes números de ciclos de varredura de potenciais consecutivos a 100 mV/s.....	137
Figura 5.80 – Voltamogramas cíclicos do MB em licor branco industrial, aerado, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura de potenciais a 100 mV/s.....	138
Figura 5.81 – Voltamogramas cíclicos do MB em licor branco industrial, aerado, a 24°C e com diferentes números de ciclos de varredura de potenciais consecutivos a 100 mV/s.....	139
Figura 5.82 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro – água.....	141
Figura 5.83 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro – água mostrando as regiões de corrosão, imunidade e possível passivação.....	141
Figura 5.84 – Cronoamperogramas do MB em 0,1 mol/L de Na ₂ SO ₄ , a 24°C, aerado para diferentes saltos de potenciais anódicos.....	144

Figura 5.85 — Cronoamperogramas do MB em 0,1 mol/L de Na ₂ SO ₄ a 24°C, aerado para diferentes potenciais mais anódicos que da figura 5.84.....	145
Figura 5.86 — Comportamento da carga anódica em função do potencial aplicado ao MB em 0,1 mol/L de Na ₂ SO ₄ , a 24°C, aerado.....	146
Figura 5.87 — Cronoamperogramas do MB em 2,276 mol/L de NaOH, a 24°C, aerado e a diferentes potenciais anódicos.....	147
Figura 5.88 — Cronoamperogramas do MB em 0,126 mol/L de Na ₂ S, a 24°C, aerado e a diferentes potenciais anódicos.....	148
Figura 5.89 — Cronoamperogramas do MB em 0,128 mol/L de Na ₂ CO ₃ , a 24°C, aerado e a diferentes potenciais anódicos.....	149
Figura 5.90 — Cronoamperogramas do MB em licor branco simulado, a 24°C, aerado e a diferentes potenciais anódicos.....	150
Figura 5.91 — Cronoamperogramas do MB em licor branco industrial, a 24°C, aerado e a diferentes potenciais anódicos.....	150
Figura 5.92 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura a 2400x, mostrando os filmes formados durante uma cronoamperometria no potencial de +2,0 V após 200 segundos de polarização em Na ₂ S, do (a) material “seco” e (b) material “molhado”.....	154
Figura 5.93 — Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) a 2400x, do material formado após a cronoamperometria a +2,0 V após 200 segundos de polarização em Na ₂ S, a 24°C. (a) material “seco” e (b) material “molhado”	155
Figura 5.94 — Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) a 2400x, do material formado após a cronoamperometria a +2,0 V após 200 segundos de polarização em Na ₂ CO ₃ , a 24°C. (a) material “seco” e (b) material “molhado”	156
Figura 5.95 — Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) a 2400x, do material formado após a cronoamperometria a +2,0 V após 200 segundos de polarização em Na ₂ CO ₃ , a 24°C. (a) material “seco” e (b) material “molhado”	157

LISTA DE TABELAS

	Paginas
Tabela 3.1 — Requerimentos químicos.....	42
Tabela 4.1 — Propriedades mecânicas do aço ASTM A 285 Grau C.....	55
Tabela 4.2 — Composição química do aço ASTM A 285 Grau C.....	55
Tabela 4.3 — Características dos eletrodos utilizados no processo de soldagem...	56
Tabela 4.4 — Composição química do licor empregado na Indústria Iguaçu Celulose, Papel S.A, em Piraí do Sul - PR.....	63
Tabela 4.5 — Soluções utilizadas.....	64
Tabela 5.1 — Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).....	73
Tabela 5.2 — Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).....	75
Tabela 5.3 — Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).....	78
Tabela 5.4 — Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).....	82
Tabela 5.5 — Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).....	85
Tabela 5.6 — Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).....	87
Tabela 5.7 — Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).....	90
Tabela 5.8 — Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).....	92
Tabela 5.9 — Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).....	94
Tabela 5.10 — Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3)...	98

Tabela 5.11 – Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).....	100
Tabela 5.12 – Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).....	101
Tabela 5.13 – Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.....	104
Tabela 5.14 – Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.....	106
Tabela 5.15 – Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.....	108
Tabela 5.16 – Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.....	111
Tabela 5.17 – Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.....	114
Tabela 5.18 – Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.....	116
Tabela 5.19 – Potenciais de repouso (E_{rep}) do MB em diferentes eletrólitos a 24°C versus ECS.....	125
Tabela 5.20 – Potenciais de corrosão do MB versus ECS e EPH em diferentes soluções e pH a 24°C.....	142
Tabela 5.21 – Parâmetros eletroquímicos utilizados nos saltos de potenciais anódicos em diferentes soluções aeradas e a 24°C.....	152
Tabela 5.22 – Elementos identificados por EDS referente ao filme “seco” formado em Na_2S	155
Tabela 5.23 – Elementos identificados por EDS referente ao filme “molhado” formados em Na_2S	155
Tabela 5.24 – Elementos identificados por EDS referente ao filme “seco” formado em Na_2CO_3	157
Tabela 5.25 – Elementos identificados por EDS referente ao filme “molhado” formado em Na_2CO_3	157

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing Materials
AWS	American Welding Society
E_{corr}	Potencial de corrosão (Volts)
E_{rep}	Potencial de repouso (Volts)
i_{corr}	Corrente de corrosão (Ampère)
MB	Metal de Base
MS	Metal de Solda
R_p	Resistência de Polarização (Ohm)
ZTA	Zona Termicamente Afetada
β_a	Coeficiente de Tafel anódico (miliVolts)
β_c	Coeficiente de Tafel catódico (miliVolts)
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Na_2S	Sulfeto de sódio
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
ET	Eletrodo de trabalho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	25
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	27
3.1. INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE.....	27
3.2. CORROSÃO EM DIGESTORES	28
3.2.1. Corrosão em digestores de aço carbono e processo Kraft	31
3.3. SOLDAGEM A ARCO ELÉTRICO COM ELETRODO REVESTIDO (SMAW) E A INDÚSTRIA DE PAPEL	33
3.3.1. Eletrodos.....	35
3.3.2. Características individuais do eletrodo utilizado neste trabalho.....	37
3.3.3. Procedimentos de soldagem.....	37
3.3.4. Microestrutura dos metais de solda	38
3.3.5. Microestrutura das soldas de múltiplos passes.....	40
3.3.6. Formação da ZTA durante processos de soldagem	41
3.4. AÇO ASTM A 285.....	42
3.5. DETERMINAÇÕES DE TAXAS DE CORROSÃO	43
3.5.1. Determinação da taxa de corrosão via perda de massa.....	43
3.5.2. Determinação de taxas de corrosão pela técnica eletroquímica.....	45
3.6. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	50
3.6.1. Voltametria.....	50
3.6.1.1. Voltametria cíclica.....	51
3.6.2. Cronoamperometria	53
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	55
4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO ASTM 285 GRAU C	55
4.2. SOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA	55
4.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE MACROESTRUTURAL DE AÇO ASTM A 285	57
4.4. PREPARAÇÕES DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIO ELETROQUÍMICO	60

4.5. PROCEDIMENTOS PARA MEDIÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO PELA TÉCNICA ELETROQUÍMICA.....	60
4.6. PREPARO DAS SOLUÇÕES	63
4.6.1. Licor branco industrial.....	63
4.6.2. Demais soluções.....	64
4.7. CRONOAMPEROMETRIA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1. ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS REGIÕES DOS CORPOS DE PROVA	66
5.2. ESTUDO DAS TAXAS DE CORROSÃO DO MB, ZTA E MS EM DIFERENTES ELETRÓLITOS E A DIFERENTES TEMPERATURAS	70
5.2.1. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada de 0,1 mol/L de Na ₂ SO ₄	70
5.2.2. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada de 2,276 mol/L de NaOH	80
5.2.3. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada de 0,126 mol/L de Na ₂ S.....	89
5.2.4. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada de 0,128 mol/L de Na ₂ CO ₃	96
5.2.5. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada de licor branco simulado	103
5.2.6. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada do licor branco industrial	109
5.3. ESTUDOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO ASTM 285 GRAU C EM DIFERENTES MEIOS ELETROLÍTICOS.....	124
5.4. CRONOAMPEROMETRIA DO AÇO ASTM 285 GRAU C EM DIFERENTES ELETRÓLITOS	140
5.4.1. Análise dos depósitos obtidos em Na ₂ S e em Na ₂ CO ₃ por microscopia de varredura eletrônica (MEV)	154
6. CONCLUSÕES	161
7. TRABALHOS FUTUROS	162
8. REFERENCIAS	163

1. INTRODUÇÃO

O processo de polpação Kraft consiste na etapa de fabricação da celulose realizada para extrair as fibras da madeira. Este processo é realizado em altas temperaturas (em torno de 170°C) em um digestor e em condições fortemente alcalinos, sendo os principais componentes ativos o hidróxido de sódio e o sulfeto. A digestão pode ocorrer em processos descontínuos ou contínuos. [1,2]

A corrosão em digestores de cozimento tipo Kraft tem sido objeto de pesquisas há um longo tempo. Na última década, uma série de estratégias no processo de cozimento tem sido introduzidas para melhorar a qualidade da polpa por meio da otimização da cinética química. Os aços carbono ainda são os materiais de construção para digestores predominantes no mundo inteiro, e são alvos de estudos eletroquímicos e testes por cupom de corrosão (são amostras de materiais instalados em um determinado meio corrosivo, para avaliação de seu comportamento). [2,3]

Embora, os aços carbono sejam tradicionalmente empregados, estes não são resistentes à corrosão em licores alcalinos, resultando em superdimensionamento na construção de novos digestores. Além disto, a segurança para os digestores de madeira pode ser afetada de modo catastrófico pelas elevadas taxas de corrosão, uma vez que os licores alcalinos trabalham a elevadas temperaturas, em torno de 170°C, e com pressão interna de 7 a 7,5 Kgf/cm² (6,7 a 7,2 atm); caracterizando-se como vaso de pressão. Nestas condições, as propriedades e características dos equipamentos metálicos são deterioradas por tais processos, proporcionando riscos para quem está em contato com estes equipamentos e para o meio ambiente. [4]

Sendo assim, a resistência à corrosão é um critério de seleção de materiais metálicos durante o planejamento do projeto de equipamentos e dos processos envolvidos de modo geral. [4]

Em avaliações de corrosão, existe um determinado número de variáveis envolvidas, tais como: a composição química do meio, a temperatura, a composição química da liga metálica, a microestrutura do material, a pressão, o pH, as tensões mecânicas residuais, as frestas e as geometrias em geral, entre diversos outros fatores. Estas diferentes variáveis podem estar presentes quando se está avaliando a influência e as taxas de corrosão sobre um determinado metal ou liga metálica. [4]

Os digestores de madeira utilizados para produção de celulose são estruturas metálicas grandes (vasos, por exemplo, de 3,2 m de diâmetro por 15,4 m de altura) e relativamente complexas na sua confecção, sendo necessária a utilização do processo de soldagem. Desta forma, estes recipientes metálicos apresentam interações físico-químicas com o licor alcalino, a altas temperaturas, com as regiões do metal base (geralmente aços carbono), assim como, com as regiões afetadas pelo calor produzido durante o processo de soldagem e com os materiais dos cordões de solda gerados durante o processo de fabricação destes vasos. [5]

Neste sentido, este trabalho pretende avaliar as taxas de corrosão das paredes internas de um digestor de madeira, em suas diferentes superfícies metálicas, quando da ação do licor branco industrial, assim como, de soluções contendo individualmente os seus principais componentes químicos e, finalmente, em um licor branco simulado. O aço a ser utilizado neste trabalho é o ASTM 285 grau C, este aço é utilizado na fabricação de caldeiras de vasos de pressão, devido a sua versatilidade quanto à temperatura de uso, variando de 60°C negativos até 500°C.

Ainda, um estudo de voltametria cíclica se faz necessário, para o entendimento das reações eletroquímicas presentes, a partir da interação dos metais: ASTM 285 grau C (metal base e zona termicamente afetada) e E 7018 (metal de solda), com diversas soluções a serem estudadas: sulfato de sódio, hidróxido de sódio, sulfeto de sódio, carbonato de sódio, licor branco simulado e licor branco industrial.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo determina as taxas de corrosão do aço ASTM A 285 Grau C em licor branco industrial a diferentes temperaturas e em soluções contendo, individualmente, os principais componentes químicos deste licor. Será utilizada a técnica de voltametria cíclica para avaliar do comportamento eletroquímico do aço ASTM A 285 nestas diferentes soluções a 25°C.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Determinar as taxas de corrosão, pelo método eletroquímico, do aço ASTM A 285 Grau C nas regiões: metal base (MB), da zona termicamente afetada pelo calor (ZTA) e do cordão de solda (MS) em solução aerada de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 , com pH próximo do neutro a temperaturas de 8, 16, 24, 35, 42, 50 e 60°C*;
- b) Determinar as taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em solução aerada de 2,276 mol/L de NaOH^{**} nas temperaturas citadas acima;
- c) Determinar as taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em solução aerada de 0,126 mol/L de N_2S^{**} em diferentes temperaturas;
- d) Determinar das taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em solução aerada de 0,158 mol/l de $\text{Na}_2\text{CO}_3^{**}$ em diferentes temperaturas;
- e) Determinar as taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em solução aerado do licor branco simulado^{***} em diferentes temperaturas;
- f) Determinar as taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em solução aerada do licor branco industrial a diferentes temperaturas;

- g) Avaliar o comportamento eletroquímico do metal de base (MB) em diferentes intervalos de potenciais e a diferentes velocidades de varreduras de potenciais nas soluções aeradas descritas nos itens anteriores a 25°C.

(*) as taxas de corrosão do aço ASTM A 285 em 0,1 mol/L de Na_2SO_4 serão utilizadas na comparação com as taxas de corrosão do licor branco industrial e nas demais soluções ensaiadas.

(**) concentração deste componente químico no licor branco industrial.

(***) licor branco simulado composto por 90,97 g/L de NaOH (2,276 mol/L) + 30,34 g/L de Na_2S (0,126 mol/L) + 16,8 g/L de Na_2CO_3 (0,158 mol/L).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

A produção de papel e celulose está concentrada em países com recursos florestais, tais como Estados Unidos, Canadá, China, Europa, Coreia e Brasil. Apesar do crescente utilização de meios eletrônicos, a produção de papel é cada vez maior. [6]

A polpa utilizada para produção ou é pasta química ou mecânica, ou então papel reciclado. Os produtos de papel são confeccionados utilizando proporções variáveis de diferentes polpas. Além disso, para diferentes celuloses, diferentes materiais de enchimento e / ou materiais de revestimento, tais como pigmentos, são utilizados. [6,7]

A água constitui em torno de 6 % das matérias primas utilizadas no processo, tem importância significativa, pois é responsável pelo transporte das matérias primas antes da secagem. A qualidade da água tem um efeito direto sobre o processo de operacionalidade e qualidade do produto. [6]

A madeira é um recurso renovável que é constituído principalmente por celulose (45%), hemicelulose (30%), lignina (25%) e menos do que 5% de substâncias como resinas e óleos e ácidos. [6]

O processo de polpação separa a celulose e a hemicelulose da lignina e remove outros óleos e resinas de árvores. As fibras remanescentes são usadas para produzir o papel. Existem dois processos principais de polpação: polpação química e mecânica, ou polpação de alto rendimento e semi-química. Polpação química produz fibras de celulose muito puras, e é a forma mais comum de polpação em todo o mundo. [6,8]

Na polpação Kraft (tipo de polpação química), também chamado “processo sulfato”, os cavacos de madeira são aquecidos em hidróxido de sódio e sulfeto de sódio para produzir uma pasta castanha escura forte. Por causa da cor escura da polpa resultante, fibras Kraft requerem branqueamento considerável para torná-los utilizáveis. Kraft é um processo altamente eficiente para a remoção de lignina e resinas de madeiras macias, produzindo uma polpa de alta qualidade. Resíduos de

*Licor branco: contem os produtos químicos ativos de cozimento, hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), é usado para cozimento dos cavacos.

**Licor negro: contem os produtos da reação da solubilização da lignina, é concentrado e queimado na caldeira de recuperação para fornecer uma pasta inorgânica de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e sulfeto de sódio, chamado em inglês de “SMELT”.

***Licor verde: o “SMELT” é dissolvido para formar o Licor verde que é reagido com óxido de cálcio (CaO), cal virgem, para converter Na₂CO₃ em NaOH e regenerar o licor branco original.

madeira são queimados como combustível e mais do que 95% dos produtos químicos de formação de pasta são recuperados para reutilização. [6,8]

Os processos de alto rendimento restringiam-se ao mecânico e quimitemomecânico de pedra, cujas pastas destinam-se quase que exclusivamente a confecção de papel imprensa. As principais pastas mecânicas obtidas deste processo são pasta mecânica de pedra, pasta mecânica de desfibrador pressurizado de pedra, pasta quimimecânica de pedra, pasta mecânica de desfibrador de disco e pasta quimimecânica de desfibrador de disco. [9]

3.2. CORROSÃO EM DIGESTORES

Os ambientes de operação dos digestores são muito severos para os materiais. A natureza cíclica da operação submete os aços carbono ao estado ativo no início de cada cozimento, tornando-os passivos com o prosseguimento do cozimento. [2,3,10]

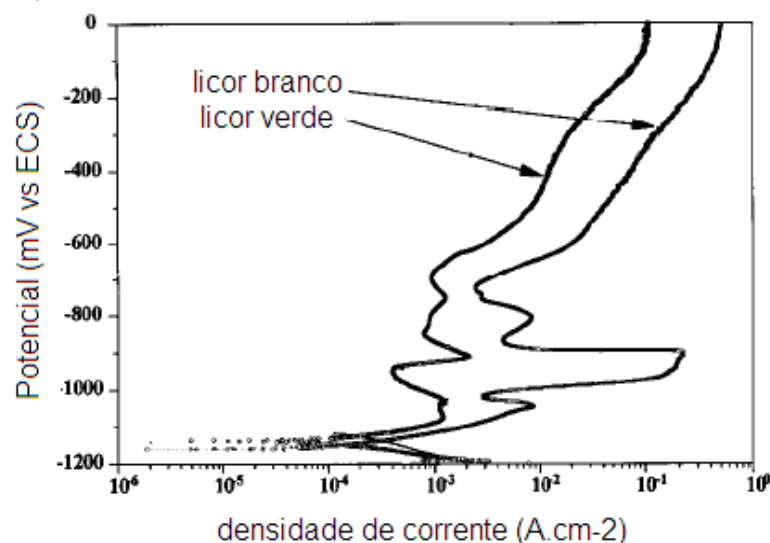
A mudança de transição ativo/passivo resulta em substanciais perdas de metal. A proporção de licores branco* e negro** adicionados é um fator importante, sendo que quanto maior a quantidade de licor branco, mais corrosivo é o digestor [3]. A figura 3.1 mostra curvas de polarização para aço carbono em licores de cozimento branco e verde. A densidade de corrente necessária para passivar o aço em licor branco foi aproximadamente 100 vezes maior do que para o licor verde***. [10]

*Licor branco: contem os produtos químicos ativos de cozimento, hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), é usado para cozimento dos cavacos.

**Licor negro: contem os produtos da reação da solubilização da lignina, é concentrado e queimado na caldeira de recuperação para fornecer uma pasta inorgânica de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e sulfeto de sódio, chamado em inglês de "SMELT".

***Licor verde: o "SMELT" é dissolvido para formar o Licor verde que é reagido com óxido de cálcio (CaO), cal virgem, para converter Na₂CO₃ em NaOH e regenerar o licor branco original.

Figura 3.1 — Curvas de polarização para o aço ASTM A 285 Grau C em licores de cozimento branco e verde. Temperatura de 90°C, taxa de varredura de 1mV/s.



Fonte: ÖSTLUND, S.; ERNERFELDT, B.; SANDBERG, and LINDER, M. **Investigations Regarding Corrosion in Batch Digesters**. International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Helsinki, pp. 48-59. 1989.

No início do cozimento, quando o licor é mais concentrado em hidróxidos e sulfetos, o digestor está no estado ativo com potenciais de corrosão muito baixos. Durante o aquecimento, o potencial de corrosão aumenta gradualmente para valores de passivação até a temperatura de cozimento ser alcançada (170°C). Pode ocorrer um retorno ao estado ativo antes do final do cozimento, conforme o licor se torna empobrecido em hidróxidos. [11]

Resultados comprovam que quanto maior a sulfidez (Na_2S) do licor, mais corrosivos serão os aços carbono. Para o teor de polissulfetos (S_x^{2-}), sabe-se que é um oxidante capaz de aumentar a taxa de corrosão de aços carbono quando em baixas concentrações, mas quando em altas concentrações (2 g/L), passivam os aços, reduzindo a corrosão. [12]

Os aços carbono disponíveis atualmente para fabricação de digestores contêm adições de Si que são prejudiciais à resistência a corrosão. Os antigos aços ASTM A 285 Grau C “modificados” com baixíssimos teores de Si (0,02%) já não são mais fabricados devido ao mercado ser relativamente pequeno. Aços da classe ASTM A 516 Grau 60 (0,15 a 0,30% de Si) são também muito utilizados para construção de digestores e apresentam taxas de corrosão maiores do que os da classe ASTM A 285 Grau C. [1,3,13]

O eletrodo E 7018, o mais comumente utilizado na soldagem por eletrodo revestido, contém usualmente metal de deposição com 0,6% Si, além disso, a

microestrutura colunar das soldas tem baixa resistência à corrosão, colaborando para a corrosão acentuada dessa região. O uso de metal de solda de baixo Si (por exemplo, E 6010) nos passes finais tem sido utilizado em novos digestores. [1,3]

Os digestores descontínuos de aço carbono estão sujeitos a corrosão por perda de espessura uniforme, a aparência da corrosão podendo variar de lisa e uniforme a presença de alvéolos, rugosidades, sulcos verticais alinhados nas regiões abaixo de entradas de bicos de termopares. Um problema que pode ocorrer é o esguicho de licor na parede quente do digestor, o que é particularmente agressivo, danificando o filme passivante formado no cozimento anterior e reativando a superfície durante os estágios iniciais do novo cozimento. O trincamento devido à corrosão sob tensão cáustica ocorre raramente, devido à natureza cíclica do processo, que evita que o potencial se situe dentro da faixa crítica da ocorrência da corrosão sob tensão. [2,3,14,15]

As medidas de proteção à corrosão nos digestores incluem: proteção anódica, uso de chapas cladeadas com aços inoxidáveis, revestimento por deposição de solda de aços inoxidáveis de alto teor de cromo, aplicação de revestimentos por aspersão térmica ou uma combinação dessas alternativas. [2,3,14,15]

Para construção de novos digestores, o uso de aços inoxidáveis duplex (austeníticos/ferríticos) oferece uma vida útil longa, com baixa necessidade de manutenção. [2,3,14,15]

A substituição de aço carbono por aços inoxidáveis austeníticos da série 300 pode não ser economicamente vantajosa, devido à necessidade de grandes espessuras, pois o ambiente de processo envolve altas temperaturas e pressões. Além disso, têm-se relatos de insucesso no uso desses materiais, como a corrosão intergranular de chapas cladeadas submetidas à faixa de temperatura de sensibilização durante tratamento térmico pós-soldagem na construção do digestor ou devido aos ciclos térmico impostos pela soldagem multipasses. [1,3]

Os aços inoxidáveis duplex do tipo 2205 estão sendo cada vez mais implementados pelas indústrias de processo, devido aos altos teores de Cr, fator determinante para a excelente resistência a corrosão. Esta classe de aços também possui melhores propriedades mecânicas do que os aços da série 300, não necessitando altas espessuras de parede, sendo, portanto, mais viável economicamente como material para a construção de digestores, cladagem (3 a 6 mm) ou deposição de solda (4 a 5 mm). [2,3,14-16]

Em licores tipo Kraft, a adição de molibdênio aumenta a taxa de corrosão para os aços duplex. Sugere-se que o teor de Cr mínimo requerido para uma boa resistência a corrosão seja de 25%, e ainda foi verificado que no processo corrosivo dos aços duplex, a fase austenita é preferencialmente corroída, devido ao menor teor de cromo do que a fase ferrita. [3,15-17]

3.2.1. Corrosão em digestores de aço carbono e processo Kraft

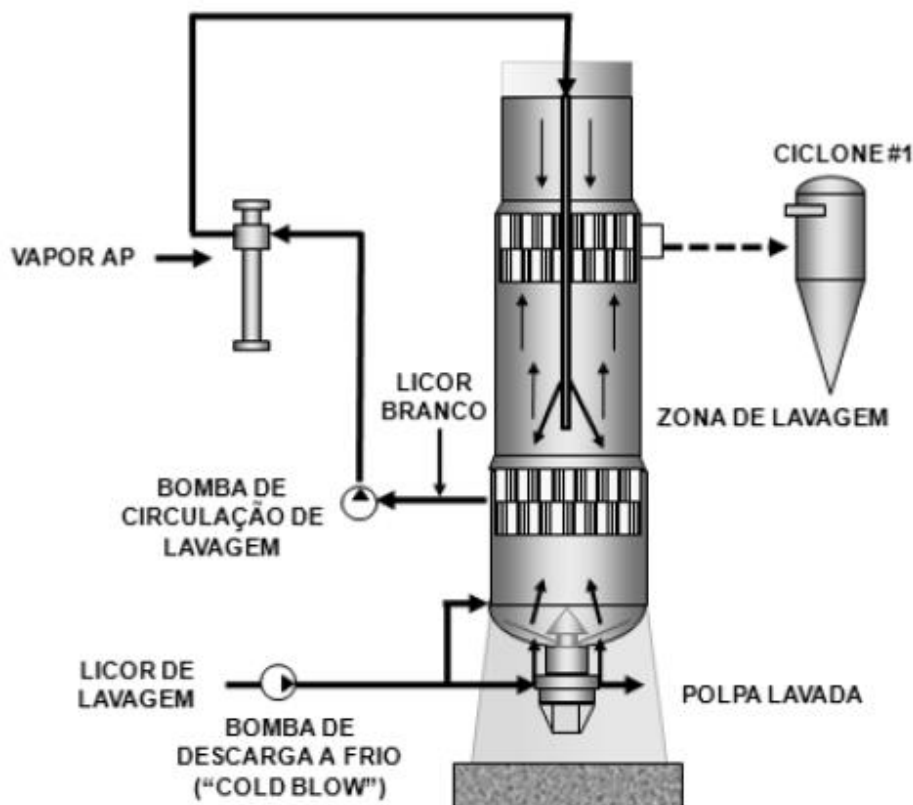
A corrosão em digestores de aço carbono na obtenção de celulose ocorre principalmente em duas áreas, as quais são: metal de solda (MS) e zona termicamente afetada (ZTA). Há a formação de células eletroquímicas, na qual é composta por regiões anódicas (oxidação, corrosão) e regiões catódicas (protegidas); para este caso específico as regiões anódicas serão MS e a ZTA, enquanto que o metal base (MB) tende a ser a região catódica e ficará mais protegido que as outras regiões. [13,18]

O processo Kraft, em linhas gerais, é um tipo de processamento onde se visa obtenção da celulose. A madeira e o licor branco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ em meio básico) sofrem uma reação a 170°C para produção da polpa Kraft, depois ocorre a lavagem: separação da polpa de celulose das impurezas. A evaporação tem por objetivo a recuperação do licor branco, as próximas etapas não ocorrem no digestor. [13,19]

Pode perceber-se que o ambiente interno dos digestores é agressivo devido ao meio básico/alcalino e com uma temperatura relativamente alta, se comparada à temperatura ambiente, além disso, há uma pressão interna alta (aproximadamente 7 Kgf/cm^2 ou $6,7 \text{ atm}$). Os digestores são submetidos a aproximadamente 2000 ciclos de carga e descarga por ano. [13,19]

A figura 3.2 apresenta de modo simplificado, o funcionamento de um dos processos utilizados em digestores contínuos para obtenção de celulose; este processo denomina-se Cozimento Contínuo Modificado Estendido (CCME), é um tipo de cozimento em que se usa o sistema de lavagem para melhorar a deslignificação (remoção da lignina da madeira). [18,19]

Figura 3.2 — Esquema da lavagem contracorrente com injeção de licor branco.



Fonte: PAOLIELLO, F. A. **Corrosão de digestores contínuos: influência dos processos de cozimento e análise das tecnologias protetoras**. 2010, 101 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

Regis Junior [13] se propôs a estudar aspectos de corrosão nos aços ASTM A 285 Grau C e 516 Grau 60 utilizados na construção de digestores descontínuos para a obtenção de celulose, sendo que os métodos que foram utilizados para avaliação das taxas de corrosão foram: ensaio eletroquímico para determinação de corrosão, ensaio de perda de massa e ultrassom.

Todavia, na pesquisa realizada por Motoyama [18], ela se propôs a avaliar o efeito da corrosão nas soldas utilizadas no aço ASTM A 285 Grau C, os quais também são utilizados para elaboração destes digestores; os eletrodos utilizados para a soldagem foram dos tipos AWS E7018 e AWS E6013 ambos com baixa e alta energia. Ambos os pesquisadores fizeram suas medidas variando a temperatura nos ensaios eletroquímicos.

Um modo para diminuir a taxa de corrosão, seria a utilização de aços inoxidáveis nestes digestores ao invés de aços carbono, porém quando se avalia o custo/benefício a utilização de aços carbono prevalece, isto se deve ao fato que mesmo o tempo de vida destes digestores de aço carbono seja limitado, é o

suficiente para compensar um alto gasto que ocorreria na compra de equipamentos inoxidáveis. [13,18]

Todavia, são realizadas anualmente inspeções por ultrassom para mensurar o quanto o metal base está sendo corroído (perda dimensional); isto porque os digestores são vasos de pressão e as inspeções são obrigatórias por lei. Entretanto, a região que sofre maior corrosão é o cordão de solda que são refeitos anualmente. Uma forma de diminuir a corrosão no cordão seria adotar um metal de solda com a mesma composição química do metal base, porém sempre haverá uma pequena diferença entre as composições destes elementos nas duas regiões, traduzindo-se em uma diferença de potencial elétrico que haverá entre MB, MS e ZTA. [13,18]

O aço ASTM A 285 Grau C, utilizado em meio de licor branco sofre passivação em contato com esta solução alcalina. O filme de passivação produz uma proteção contra os processos de corrosão, diminuindo as taxas de corrosão neste meio.

3.3. SOLDAGEM A ARCO ELÉTRICO COM ELETRODO REVESTIDO (SMAW) E A INDÚSTRIA DE PAPEL

A soldagem é um processo de solda manual pelo que um arco é gerado entre um eletrodo consumível de fluxo revestido e a peça de trabalho. O processo utiliza a decomposição do revestimento para gerar um fluxo de gás de proteção e para fornecer elementos fundentes para proteger as gotículas de solda de metal fundido e o banho de solda. [20,21]

O ambiente de operação dos digestores é extremamente corrosivo. Eles estão sujeitos a perdas de metal consideráveis. Quando a espessura da parede aproxima-se do valor mínimo ditado pela norma, devem ser substituídos ou restaurados. Um procedimento de manutenção utilizado pelas indústrias de papel e celulose é o revestimento por deposição de solda utilizando a soldagem por eletrodo revestido. É um método bastante aplicado também pelas indústrias petroquímicas para recuperação de equipamentos tais como vasos de pressão, devido a sua alta versatilidade e relativo baixo custo [22].

As características importantes do processo SMAW são mostradas na figura. 3.3. O arco é iniciado momentaneamente ao eletrodo tocar ou "riscar" na base de metal. O arco resultante funde tanto o metal de base e a ponta do eletrodo de solda.

O eletrodo de metal fundido / fluxo é transferido através do arco (por forças de arco) para o conjunto base em metal, onde se torna o depósito de solda revestida pela proteção. [20-23]

Figura 3.3 — Esquema básico do processo de soldagem com eletrodo revestido.



Fonte: Modenesi, P. J. **Técnica Operatória da Soldagem SMAW**. Disponível em: <http://www.demet.ufmg.br/grad/disciplinas/emt019/pratica_smaw.pdf>. Acesso em 06 jun. 2015.

O revestimento é consumido junto com o eletrodo pelo calor do arco desempenhando funções fundamentais ao processo de soldagem como, por exemplo, a estabilização do arco, a proteção do metal fundido pela formação de escória e de gases e a adição de elementos de liga e de desoxidantes à poça de fusão. [24]

O processo SMAW tem-se uma ampla aplicação para a soldagem de praticamente todos os aços e muitas ligas não ferrosas. Entre os aços incluem-se os de baixo carbono, aços de baixa liga, aços de alta resistência, aços temperados e revenidos, os aços de alta liga, aços inoxidáveis e muitos dos ferros fundidos. O processo SMAW também é usado para unir o níquel e as suas ligas e, em menor grau, o cobre e suas ligas. Ele pode ser, mas raramente é utilizado para soldar alumínio. [20,21,23]

3.3.1. Eletrodos

Os eletrodos utilizados no processo SMAW têm muitas composições diferentes de núcleo de arame e uma grande variedade de tipos de fluxo de revestimento e pesos. Diâmetros padrão de eletrodos de núcleo de arame estão na faixa de 1,6 - 8 mm. Comprimentos de eletrodo estão na faixa de 230- 455 mm; os comprimentos mais curtos estão associados com os eletrodos de menor diâmetro. [20,25]

O revestimento sobre o eletrodo tem várias funções. Ele fornece:

- Gás (normalmente, dióxido de carbono), resultantes da decomposição de elementos de revestimento para proteger o arco e a zona de solda da atmosfera.
- Desoxidantes, para eliminação e purificação do metal de solda depositado.
- Formadores de escória, para proteger o metal de solda depositado da atmosfera oxidante e para ajudar a moldar o cordão de soldagem.
- Elementos ionizantes, para deixar o arco mais estável e operar com corrente alternada.
- Elementos de liga, para fornecer características especiais para o depósito de solda.
- Pó de ferro, em certos eletrodos, para aumentar a produtividade da soldagem de metais ferrosos.

A Sociedade Americana de Soldagem (SAS) criou um sistema para identificar e classificar os diferentes tipos de eletrodos de solda. Todos os eletrodos SMAW têm a letra prefixo E para indicar soldagem eletrodo. Os símbolos que seguem o prefixo são baseados em critérios que melhor descrevem as capacidades de soldagem de eletrodo metálico. Estes critérios incluem a composição química do metal de solda depositada, as propriedades mecânicas da solda-metal, determinados parâmetros do processo, ou combinações de todos os fatores. Basicamente a classificação AWS, consiste em:

$$E \text{ XXY} - S$$

(3.1)

onde: E significa eletrodo; XX o limite de resistência mínimo do metal depositado em ksi; Y a posição de soldagem; Z o tipo de corrente, penetração e tipo de revestimento; S a composição química do metal de solda. [20,25]

Quanto ao tipo de revestimento existem basicamente quatro classes de eletrodos:

- Revestimento celulósico (finais 0 e 1): penetração profunda, boa taxa de deposição, boa utilização em todas as posições, escória fina e de fácil remoção. Alto teor de hidrogênio dissolvido no metal de solda, portanto não é recomendável para aços de alta resistência e baixa liga. Devido à alta penetração e facilidade de operação (inclusive na posição vertical descendente) é o tipo de eletrodo preferido para oleodutos e gasodutos. Elevada produção de gases resultantes da combustão dos materiais orgânicos (principalmente a celulose), CO_2 , CO, H_2 , H_2O . Não devem ser ressecados. [26]
- Revestimento rutílico (finais 2, 3 e 4): seu principal componente é o TiO_2 . Penetração e taxa de deposição mediana. Fácil de operar e de remover a escória. Apresenta cordão de bom acabamento. Indicado para serviços gerais. Não é recomendável para aços de baixa liga e alta resistência ou grandes espessuras [12]. Requer ressecagem à temperatura relativamente baixa para que o metal de solda não apresente porosidades grosseiras. O metal de solda pode apresentar nível de hidrogênio alto (até 30mL / 100g de metal depositado). [26]
- Revestimento básico (finais 5, 6 e 8): a principal propriedade é o baixo teor de hidrogênio dissolvido no metal depositado (5 a 10mL / 100g de metal depositado), conseguido pela adição de ingredientes inorgânicos (principalmente o carbonato de cálcio) e por meio de secagem em temperatura elevada. Metal de solda altamente desoxidado e com baixo nível de inclusões complexas de sulfetos e fosfetos. Apresenta as melhores propriedades mecânicas, sendo indicado para aços de baixa liga e alta resistência. Escória fluida e facilmente destacável. Apresenta arco estável, podendo ser usado em qualquer posição. Com adição de pó de ferro

aumenta-se a taxa de deposição. Deve sofrer ressecagem antes da utilização. [25,26]

- Revestimento de óxido de ferro/silicatos (final 7): constituído basicamente de óxidos de ferro e manganês. Produz escória oxidante, abundante e de fácil destacamento. É um tipo de eletrodo pouco usado. Apresenta depósito com boa ductilidade e acabamento. Alta taxa de deposição e baixa resistência ao impacto. [24,25]

3.3.2. Características individuais do eletrodo utilizado neste trabalho

Eletrodo E 7018 este eletrodo é a versão mais moderna do eletrodo de baixo hidrogênio. Adição de quantidades consideráveis de pó de ferro ao revestimento para um arco mais suave e com menos respingos. Esse balanço de ingredientes do revestimento resulta em melhor estabilidade e direção do arco, e facilidade de manuseio em todas as posições. Uso geral em soldagem de grande responsabilidade, depositando metal de alta qualidade; todos os tipos de juntas; alta velocidade e boa economia de trabalho; indicado para estruturas rígidas, vasos de pressão, construções navais, aços fundidos, aços não ligados de composição desconhecida, etc. [25-27]

3.3.3. Procedimentos de soldagem

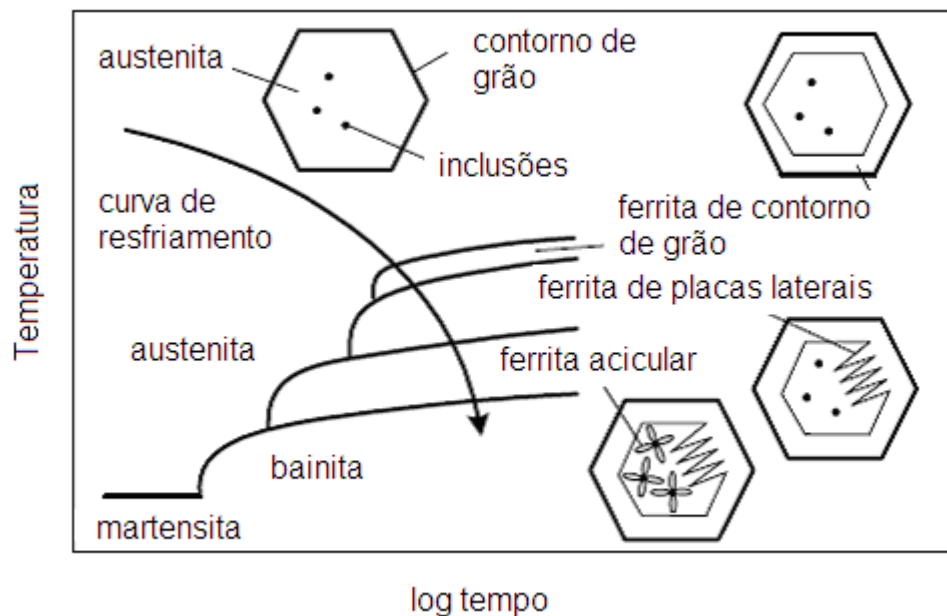
Na soldagem manual com eletrodos revestidos, os parâmetros de soldagem compreendem basicamente o tipo e diâmetro do eletrodo, a polaridade e o valor da corrente de soldagem, a tensão aplicada e o comprimento do arco, a velocidade de soldagem e a técnica de manipulação do eletrodo.

O tipo de corrente e a polaridade afetam a forma e as dimensões da poça de fusão, a estabilidade do arco e o modo de transferência de metal de adição. Em geral, a soldagem manual com polaridade inversa produz uma maior penetração enquanto que, com polaridade direta, a penetração é menor, mas a taxa de fusão é maior. Com corrente alternada, a penetração e a taxa de fusão são intermediárias, mas a estabilidade do processo pode ser inferior. Por outro lado, a soldagem com CA apresenta menos problemas de sopro magnético, sendo melhor para a soldagem com eletrodos e correntes maiores [24]

3.3.4. Microestrutura dos metais de solda

Várias curvas de transformação de resfriamento contínuo representam esquematicamente o desenvolvimento microestrutural do metal de solda para aços de baixo carbono e aços de baixa liga. A figura 3.4 apresenta um diagrama proposto por Olsson et al [16]. Os hexágonos representam seções transversais de grãos de austenita no metal de solda. Com o resfriamento da austenita para temperaturas mais baixas, a ferrita nucleia nos contornos de grão e cresce interiormente. Esta ferrita de contorno de grão é também denominada ferrita alotríomórfica, significando que é uma ferrita sem forma regular. [28]

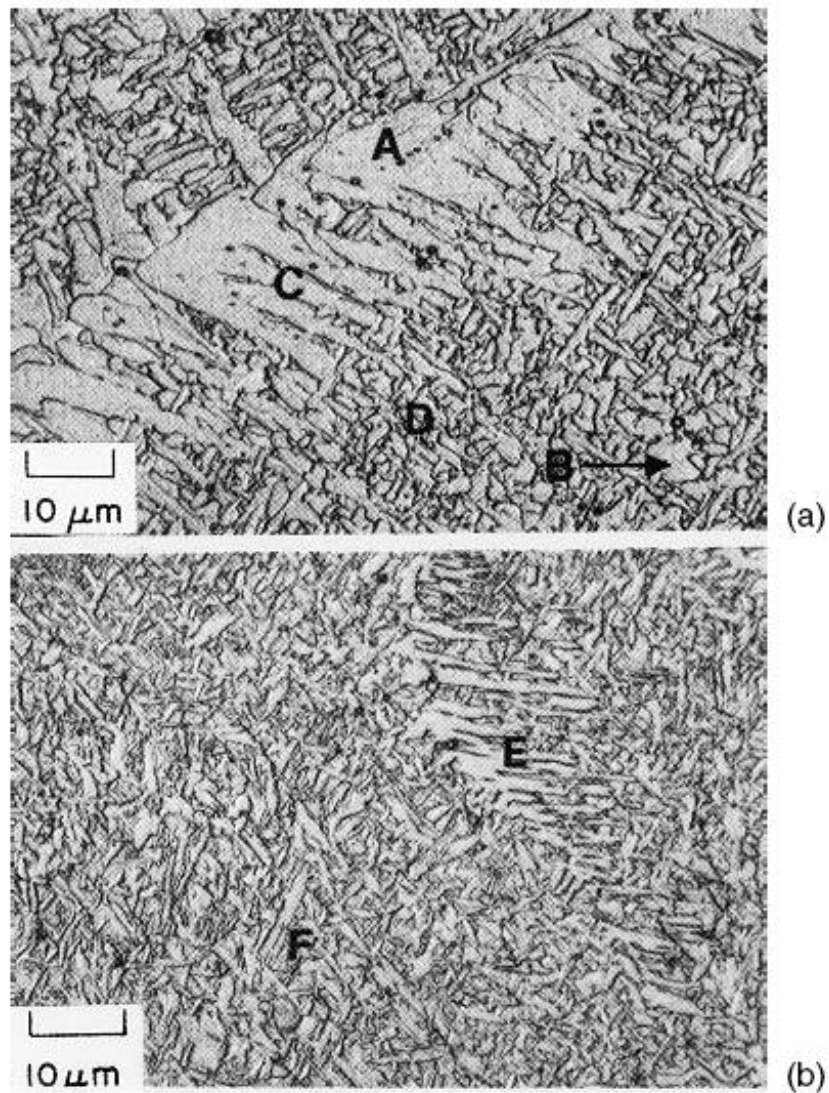
Figura 3.4 — Curva de resfriamento contínuo esquemática para metal de solda de aços baixo carbono.



Fonte: KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons. 2003.

As temperaturas mais baixas, a mobilidade da frente de crescimento planar da ferrita de contorno de grão diminui, e a ferrita Widmanstätten, também chamada de ferrita de placas laterais, se forma. Essas placas laterais podem crescer mais rápido porque o carbono, ao invés de acumular à frente de crescimento, desloca-se para as laterais. As temperaturas mais baixas, novos grãos de ferrita nucleiam nas partículas de inclusão, com orientação randômica, são as denominadas ferritas aciculares. Dependendo da taxa de resfriamento, pode ocorrer a formação de bainita e martensita. A figura 3.5 mostra a microestrutura do metal de solda de um aço baixo carbono. [28]

Figura 3.5 — Microestruturas típicas de metal de solda em aços baixo carbono.



Fonte: KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons. 2003.

Na Figura 3.5 (a) observam-se as regiões de ferrita de contorno de grão (A), ferrita Widmanstätten (C) e ferrita acicular (D) e na Figura 3.5(b), bainita superior (E) e bainita inferior (F). Também é encontrada ferrita poligonal (B) (intragranular). [28]

3.3.5. Microestrutura das soldas de múltiplos passes

A junta soldada por eletrodo revestido usualmente é completada pela deposição de camadas de passes de soldagem da base para o topo da junta e aplicação de reforço na raiz. [29,30]

Portanto, cada cordão de solda é tratado termicamente pelo cordão subsequente. O comportamento da transformação das zonas reaquecidas e da zona termicamente afetada é idêntico, resultando em microestruturas que podem ser divididas em quatro regiões: a região de crescimento de grão, a região de refino de grãos, a região transformada parcialmente, e a zona temperada. Exemplos dessas regiões em uma junta soldada de aço carbono são mostrados na figura 3.6. [30]

Figura 3.6 — Aço A36, soldagem por eletrodos revestidos, múltiplos passes. Composição micrográfica da Zona Termicamente Afetada (ZTA) mostrando (da esquerda para a direita) metal base, região temperada, região transformada parcialmente, região de refino de grão, região de crescimento de grãos, linha de fusão e zona de fusão. Ataque nital 2%.



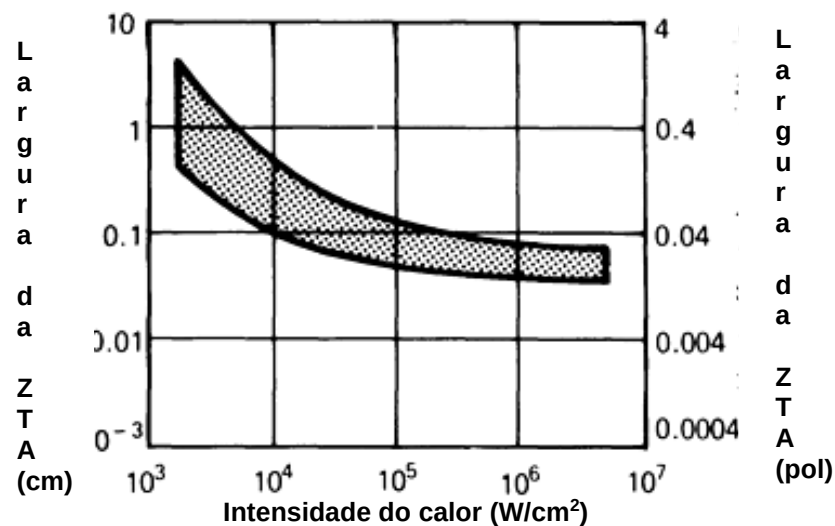
Fonte: ASM - American Society for Metals Handbook. **Metallography and Microstructures**. v. 9. 2004.

Apesar dos curtos tempos a elevadas temperaturas do aquecimento em soldagem, pode-se conseguir um forte efeito de revenimento na ZTA, que depende das temperaturas de transformação no aquecimento do material. Para isso existem técnicas de procedimentos de reparo por soldagem em que não há exigência de tratamento térmico posterior.

3.3.6. Formação da ZTA durante processos de soldagem

A zona termicamente afetada (ZTA) é uma região adjacente ao metal de solda, sendo que a ZTA não se funde durante a soldagem do metal base (MB). Porém a ZTA é alterada em sua microestrutura, devido ao calor fornecido pelo processo de soldagem; o termo utilizado em inglês é *heat-affected zone* (HAZ). A largura da ZTA pode ser estimada devido ao processo de interação do tempo e da difusividade do metal em questão. A figura 3.7 apresenta a largura da zona termicamente afetada, em relação à intensidade do calor (W/cm^2). [21]

Figura 3.7 — Largura da ZTA em relação à intensidade do calor (W/cm^2).



Fonte: EAGAR, T. W. **ASM Metals Handbook: Welding, Brazing, and Soldering**. ASM International, v. 6. 1993.

Para níveis acima de $10^4 \text{ W}/\text{cm}^2$, a largura da ZTA torna-se quase constante, isto é devido ao fato que a ZTA cresce para valores abaixo de $10^4 \text{ W}/\text{cm}^2$. Na zona termicamente afetada ocorre crescimento de grão, o qual é indesejado, afinal há uma grande energia sendo fornecida para estes grãos, porém o crescimento de grãos diminui a resistência mecânica do material (microestrutura grosseira). Além disto, há uma diferença de potencial elétrico entre o metal base e a zona termicamente afetada, favorecendo a corrosão. [21]

3.4. AÇO ASTM A 285

Esta especificação da norma ASTM compreende chapas de aços de alta, média e baixa resistência. A principal característica destes aços é a sua versatilidade quanto à temperatura de uso, variando de 60°C negativos até 500°C. São aplicados em caldeiras de vasos de pressão, inclusive vasos transportadores e reatores nucleares. Este aço tem boas moldagem e soldagem características quando submetidos aos métodos convencionais de soldagem. [31,32]

As placas deste aço são geralmente fornecidas na condição de laminados. As placas podem ser ainda, feitas normalização ou alívio de tensões, ou ambos. O aço deve obedecer às exigências quanto à composição química como mostra a Tabela 3.1. [31]

Tabela 3.1 — Requerimentos químicos dos aços ASTM A 285.

Elementos	Composição, %		
	Grau A	Grau B	Grau C
Carbono, Max	0,17	0,22	0,28
Magnésio			
Análise térmica	0,90	0,90	0,90
Análise de produto	0,98	0,98	0,98
Fósforo, Max	0,035	0,035	0,035
Enxofre, Max	0,035	0,035	0,035

Fonte: ASTM A 285/A285M – 01, **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, Low- and Intermediate-Tensile Strength**, Annual Book of ASTM Standards.

3.5. DETERMINAÇÕES DE TAXAS DE CORROSÃO

A taxa de corrosão é uma medida importante para a avaliação da resistência à corrosão de um dado material metálico, exposto por um determinado tempo, em um meio corrosivo. Esta taxa pode ser medida pela perda de massa do material por área exposta em função do tempo, como por exemplo, $\text{g/cm}^2\cdot\text{ano}$, ou pela perda dimensional da amostra em função do tempo, frequentemente utilizada em mm/ano . Em ambos os casos, é considerado nos cálculos da taxa que o tipo de corrosão é a uniforme, sendo que a maioria dos tipos de corrosão é localizada. [33]

A perda de massa é um método frequentemente aplicado aos corpos de prova em meios corrosivos, entretanto, muitas vezes estes ensaios são prolongados e necessitando de um tempo longo de exposição do material no meio para os casos em que as taxas de corrosão são baixas. A vantagem deste método é que permite o ensaio “*in situ*”, isto é, em condições reais de atuação do material metálico.

O método eletroquímico apresenta vantagem de poder ser realizado e determinado as taxas de corrosão em tempos bem curtos, em torno de duas horas se as amostras tenham sido previamente preparadas. A desvantagem é que o ensaio é realizado em uma célula eletroquímica com três eletrodos em condições de ausência de agitação e com algumas limitações nas variáveis do sistema eletroquímico, como por exemplo, pressão e altas temperaturas entre outras.

3.5.1. Determinação da taxa de corrosão via perda de massa

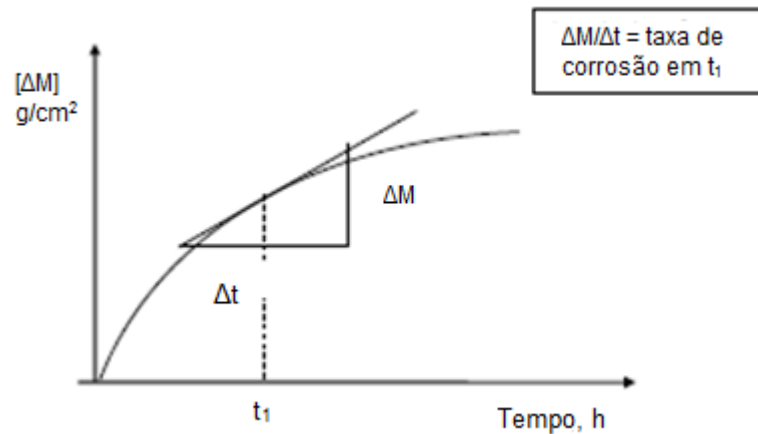
Pode-se determinar a velocidade ou taxa de corrosão de diversas maneiras. As mais comuns são:

- a) Perda de massa por unidade de área por unidade de tempo. Ex: $\text{mdd- mg/dm}^2\cdot\text{dia}$; $\text{g/m}^2\cdot\text{ano}$ etc;
- b) Perda de espessura por unidade de tempo. Ex: mm/ano ou mpa ; milésimo de polegada por ano ou mpy .

Como a velocidade não é necessariamente constante é preciso sempre especificar se o dado é um valor instantâneo ou um valor médio em certo intervalo de tempo. A medida de perda de massa, por exemplo, é tradicionalmente feita com a imersão de muitos corpos de prova pré-pesados no meio corrosivo e sua retirada subsequente um por vez ao longo do tempo. Assim, pode-se construir um gráfico (figura 3.8) de perda de massa em função do tempo. A tangente à curva resultante

em qualquer tempo dará uma ideia da velocidade instantânea naquele tempo. Por outro lado, o valor de perda de massa total ao fim do tempo, dividido por todo este tempo dará uma ideia da velocidade média de corrosão. [33]

Figura 3.8 — Taxa de corrosão. $[\Delta M] \text{g/cm}^2$



Fonte: GENTIL, V. **Corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S/A, 1982.

Pode-se facilmente transformar um tipo de medida de taxa de corrosão em outro, utilizando a lei de Faraday. Uma unidade comumente usada para expressar a taxa de corrosão é o mdd (milímetros por decímetro quadrado de área exposta por dia). Como é difícil visualizar a profundidade do ataque em mdd, é comum converter-se, geralmente *ipy* (polegadas de penetração por ano), tendo as relações: [33]

$$mdd \times \frac{0,00144}{d} = ipy \quad (3.2)$$

$$ipy \times 696 \times d = mdd \quad (3.3)$$

onde d é a massa específica em gramas por centímetro cúbico.

A NACE Standard TM-0169 recomenda calcular a taxa de corrosão em termos de mpy (milésimo de polegada de penetração por ano) ou mmpy (milímetros de penetração por ano):

$$mpy = (perda\ de\ peso \times 534) / (área \times tempo \times massa\ específica) \quad (3.4)$$

$$mmpy = (perda\ de\ peso \times 13,56) / (área \times tempo \times massa\ específica) \quad (3.5)$$

Fazendo a conversão em termos de mdd:

$$mpy = mdd \times \frac{1,44}{d} \quad (3.6)$$

$$mmpy = mdd \times \frac{0,036}{d} \quad (3.7)$$

Deve-se considerar uma corrosão uniforme para quantificar a taxa de corrosão. [33]

3.5.2. Determinação de taxas de corrosão pela técnica eletroquímica

A taxa de corrosão ou de penetração pode ser obtida pela perda dimensional da espessura do corpo de prova em função do tempo em que este material está exposto a um determinado meio eletrolítico. A perda de massa é um método aplicável aos corpos de prova ensaiados em meios corrosivos ou não. A técnica eletroquímica apresenta vantagens, pois a partir de polarizações anódicas e catódicas dos corpos de prova na solução eletrolítica, é possível obter resultados das taxas de corrosão em tempos bem mais curtos. [18]

A técnica consiste em imergir a amostra metálica, denominada de eletrodo de trabalho (ET) na solução corrosiva e medir o potencial elétrico do eletrodo versus um eletrodo de referência conhecido. Em condições de equilíbrio, a corrente de dissolução da amostra, denominado de corrente anódica (i_a) é igual a corrente da reação de redução, ou corrente catódica (i_c), que são diferentes de zero e igual a corrente de corrosão (i_{corr}) nas condições de equilíbrio.

Em seguida é aplicada uma pequena perturbação elétrica sobre o ET, com polarizações DC negativas e positivas a partir de uma fonte DC variável denominado de potenciostato/galvanostato, e registrando-se a corrente majoritária que circula no circuito elétrico entre ET e um contra-eletrodo (CE).

As correntes anódicas são geradas de uma polarização positiva do ET e as correntes catódicas surgem das polarizações negativas. Estas correntes são proporcionais à taxa de reação para um processo de oxidação-redução da amostra.

A taxa de reação para um processo de oxidação-redução é função do sobrepotencial, η . Para um processo controlado por transferência de carga, a corrente de corrosão i é descrita pela equação de Butler-Volmer. [34]

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (3.8)$$

onde:

- i_0 é a densidade de corrente de troca (as taxas das reações de oxidação e redução são iguais, condição de equilíbrio);
- α é o coeficiente de transferência de carga ou fator de simetria;
- n é o número total de elétrons envolvidos no processo de oxidação-redução.

Quando um eletrodo está em equilíbrio com a solução, a taxa da reação catódica por unidade de área é igual a da reação anódica e não há transferência de carga; o potencial do eletrodo estará então em equilíbrio e é dito estar despolarizado:

$$i_a = i_c = i_0 \quad (3.9)$$

e o sobrepotencial é dado por:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (3.10)$$

Assim, o sobrepotencial (η) é definido como a diferença entre o potencial aplicado no eletrodo (E) e o seu valor de equilíbrio (E_{eq}).

Para um processo catódico no qual o eletrodo é polarizado até um potencial E_c , teremos que:

$$i_c > i_a \quad (3.11)$$

onde, i_c é a densidade de corrente catódica que resulta quando E_c é mais negativo que o potencial de equilíbrio E_{eq} , e por definição:

$$\eta_c = E_c - E_{eq} \quad (3.12)$$

E, desde que para uma reação catódica $E_c < E_{eq}$, então $\eta_c < 0$, isto é, o sinal é sempre negativo.

Similarmente, para um processo anódico, então: $i_c > i_a$

$$\eta_a = E_a - E_{eq} \quad (3.13)$$

Desde que $E_a > E_{eq}$, teremos que $\eta_a > 0$, isto é, o sinal é sempre positivo.

Se a reação estiver ocorrendo a uma taxa finita, o potencial do eletrodo será polarizado para potenciais E_p (potencial polarizado) e desde que $E_p = \eta_c + E_{eq}$ a equação 3.10 para um processo catódico onde os potenciais aplicados são negativos, o segundo termo pode ser desprezado e a equação torna-se:

$$i_c = i_0 \left[\exp \left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta_c \right) \right] \quad (3.14)$$

Contudo, se η é positivo, o primeiro termo diminui, enquanto que o segundo termo aumenta, e para valores elevados de η ($\eta \gg 0$) a equação pode ser simplificada para:

$$i_a = i_0 \left[\exp \left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_a \right) \right] \quad (3.15)$$

Para sobrepotencias pequenos ($\eta \rightarrow 0$), a equação 3.10 pode ser simplificada usando a identidade:

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots, e^{-x} = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \dots, \quad (3.16)$$

e utilizando apenas os dois primeiros termos da identidade, teremos:

$$i = i_0 \left[\left(1 - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \left(1 + \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right) \right] \quad (3.17)$$

que reduz para:

$$i = \frac{i_0 n F \eta}{RT} \text{ ou } \eta = \frac{RT i}{n F i_0} \quad (3.18)$$

Mostrando que η em função de i é linear com uma inclinação de $R_\pi = \frac{RT}{n F i_0}$ para valores de sobrepotencial próximos de zero. A equação 3.18 é aplicável tanto para reações anódicas quanto para reações catódicas.

A inclinação da reta $\frac{RT}{n F i_0}$ é denominada de resistência de transferência de carga, R_{TC} . Outros parâmetros importantes podem ser obtidos a partir das equações 3.18 e 3.19. Assim, se desenvolvermos matematicamente a equação 3.18, referente a corrente catódica teremos:

$$i_c = i_0 \left[\exp \left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta_c \right) \right] \quad (3.19)$$

então:

$$\ln i_c = \ln i_0 - \frac{\alpha n F}{RT} \eta_c \quad (3.20)$$

ou

$$2,3 \log i_c = 2,3 \log i_0 - \frac{\alpha n F}{RT} \eta_c \quad (3.21)$$

dividindo a equação 3.21 por 2,3 teremos:

$$\log i_c = \log i_0 - \frac{\alpha n F}{2,3 RT} \eta_c \quad (3.22)$$

Representando $\log i_c$ em função de η_c teremos uma inclinação da reta com valor constante $\frac{\alpha n F}{2,3 RT}$, que é denominado de coeficiente de Tafel catódico (β_c).

De forma análoga para os processos anódicos, obtemos a inclinação $\frac{(1-\alpha)nF}{2,3RT}$, denominada coeficiente de Tafel anódico (β_a).

É conhecido que existe uma relação linear entre potencial e a densidade de corrente catódica e anódica aplicada, desde que os valores de potencial sejam pequenos. Contudo, o reconhecimento da importância deste comportamento é devido a Stern et al [35], que empregaram o termo polarização linear para descrever a linearidade da curva η - i na região do potencial de corrosão (E_{corr}). A inclinação desta reta, $\Delta E/\Delta i$, é denominada de resistência a polarização, R_p . [35]

Com base em análises detalhadas das curvas de polarização das reações catódicas e anódicas envolvidas na corrosão metálica, e assumindo que ambas as reações são controladas pela transferência de carga e que a queda ôhmica iR envolvida na determinação do potencial é desprezível, derivou a seguinte expressão:

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right)_{E_{corr}} = 2,3 * \left(\frac{\beta_a + |\beta_c|}{\beta_a * \beta_c} \right) * i_{corr} \quad (3.23)$$

ou seja:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a * \beta_c}{2,3 * R_p * (\beta_a + |\beta_c|)} \quad (3.24)$$

onde, R_p é a resistência a polarização determinada para potenciais próximo ao potencial de corrosão, e β_a e β_c são as constantes de Tafel. Esta equação mostra que a taxa de corrosão é inversamente proporcional a R_p (ou diretamente proporcional a inclinação recíproca da curva $\Delta E - \Delta i$), e que a corrente de corrosão pode ser determinada desde que as constantes de Tafel sejam conhecidas.

Stern e co-autores [35], selecionando valores arbitrários de constante de Tafel, mostraram que as taxas de corrosão determinadas pelo método da resistência de polarização foram idênticas com as taxas determinadas pelo método de perda de massa.

Desta forma, as taxas de corrosão (cm/ano) das amostras ensaiadas neste trabalho podem ser calculadas a partir da equação:

$$Tx..Corrosão = \frac{I_{corr} \times \text{PesoEquivalente} \times t}{\text{Densidade} \times A \times F} \quad (3.25)$$

onde:

i_{corr} = corrente de corrosão [A]

Peso Equivalente. = Massa Atômica / número de elétrons transferidos no processo elementar.

t = tempo em segundos referente a um ano.

d = densidade do material [g/cm³]

A = Área do eletrodo (cm²)

F = Constante de Faraday (96487 C/mol)

Os valores das taxas de corrosão determinados foram obtidos considerando a corrosão nos corpos de prova do tipo uniforme.

3.6. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Os métodos eletroquímicos fazem uso das propriedades elétricas mensuráveis (corrente, potencial e carga) de uma espécie eletroativa quando esta é submetida a uma diferença de potencial entre eletrodos em uma cela eletroquímica. Essas medidas podem então ser relacionadas com algum parâmetro químico intrínseco desta espécie. [36,37]

Os métodos eletroquímicos oferecem uma série de vantagens, tais como, seletividade e especificidade das determinações resultantes das reações de oxi-redução das espécies analíticas de interesse em um potencial aplicado específico; seletividade decorrente dos processos de oxi-redução do eletrólito em eletrodo de trabalho feito com material específico; grande sensibilidade e baixos limites de detecção resultante das técnicas de pré-concentração e modos de aquisição de sinal que proporciona ambiente com baixo sinal de fundo. [37]

3.6.1. Voltametria

A técnica de voltametria é ampla e versátil. Os métodos voltamétricos tornaram-se altamente competitivo com outros métodos instrumentais de análise em termos de sensibilidade e confiabilidade. Estudos têm indicado que as técnicas voltamétricas modernas são capazes de determinar com precisão metais em níveis residuais. [37,38]

Análise voltamétrica cobre, com os seus diversos esquemas, uma gama de concentrações muito grande (a partir do nível de mg/L até ng/L). Uma vez que esta abordagem é baseada na lei de Faraday, que oferece alta confiabilidade inerente (alta precisão). [37,38]

É indispensável que o transporte de massa seja contínuo, pois caso contrário, a concentração da espécie eletroativa de interesse na superfície do eletrodo irá decrescer rapidamente, inviabilizando a relação com a concentração da espécie no seio da solução. Existem três formas pela qual o transporte de massa pode ocorrer: a migração, a convecção e a difusão. [36,39]

O tratamento teórico de transferência de massa na voltametria assume que só a difusão é operatória, de modo que o transporte de massa por migração e convecção sejam minimizados. Assim, em voltametria, o transporte de massa é feito basicamente por difusão, que é a movimentação espontânea da espécie química

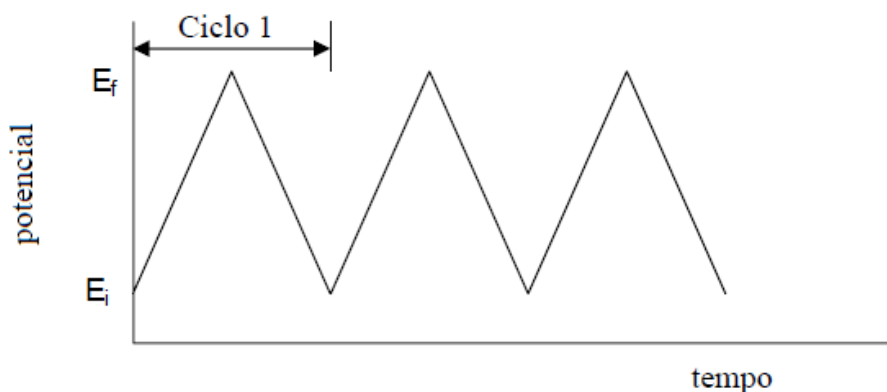
devido à formação de um gradiente de concentração da espécie de interesse. [37,39]

3.6.1.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é a técnica mais amplamente utilizada para adquirir informações qualitativas sobre reações eletroquímicas. A capacidade desta técnica mostra a habilidade de fornecer informações rapidamente em processos termodinâmicos de oxi-redução. Em particular, ela oferece uma rápida localização dos potenciais de oxi-redução das espécies eletroativas, e uma avaliação dos efeitos dos meios no processo de oxi-redução. [37,40]

A voltametria cíclica consiste de uma varredura linear do potencial do eletrodo de trabalho estacionário (solução sem agitação), usando um potencial triangular na forma de onda, como mostrado na figura 3.9. Dependendo da informação a ser adquirida podem ser utilizados ciclos simples ou múltiplos. Durante o potencial de varredura, o potenciostato mede a corrente resultante do potencial aplicado. Resultando numa curva corrente versus potencial, chamada de voltamograma cíclica. [37]

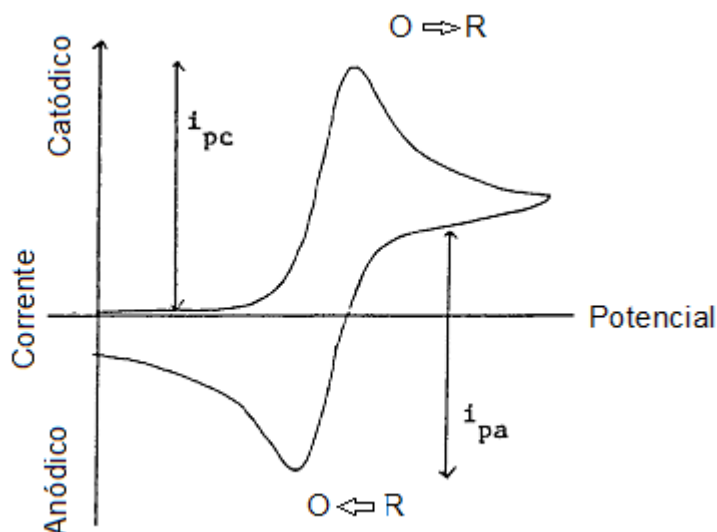
Figura 3.9: Aplicação do potencial para a voltametria cíclica.



Fonte: adaptado, WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc, 2006.

A figura 3.10 mostra a resposta esperada para um par redox reversível durante um ciclo simples.

Figura 3.10 — Voltamograma cíclico para um processo redox reversível, $O + ne^- \leftrightarrow R$.



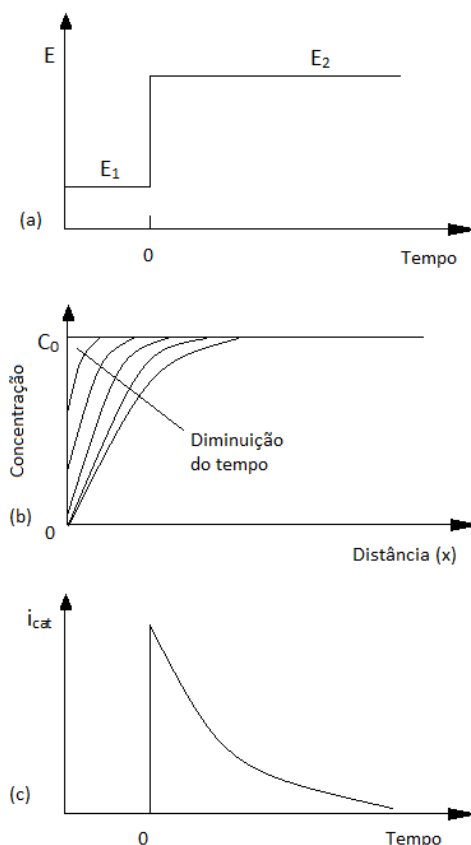
Fonte: adaptado, WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc, 2006.

A voltametria cíclica assume que apenas a forma oxidada está presente inicialmente, deste jeito apenas o potencial de varredura negativo é escolhido para primeira metade do ciclo. À medida que o potencial aplicado aproxima de um potencial característico para o processo redox, uma corrente catódica começa a aumentar, até um pico ser atingido. Depois de atravessar a região de potencial no qual o processo de redução ocorre, a direção do potencial de varredura é revertida. Durante a varredura reversa, moléculas reduzidas (R) são reoxidadas voltando para forma oxidada (O), resultando num pico anódico. [39-41]

3.6.2. Cronoamperometria

Esta técnica envolve o potencial do eletrodo de trabalho a partir de um valor em que não ocorre reação faradaica a um potencial em que a concentração à superfície das espécies eletroativas é efetivamente nula (figura 3.11 (a)).

Figura 3.11 — Experimento de cronoamperometria: (a) potencial versus tempo, forma de onda, (b) mudança do perfil de concentração com o avanço do tempo, e (c) resposta da corrente resultante com o tempo.



Fonte: adaptado: WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc, 2006.

O eletrodo de trabalho estacionário e solução não agitada são usados. A dependência da corrente com o tempo é monitorado. O transporte de massa nessas condições é realizado exclusivamente por difusão, a curva corrente versus tempo reflete a mudança no gradiente de concentração na vizinhança da superfície. Isso envolve uma expansão gradual das camadas difusivas associadas com a redução do reagente, e conseqüentemente, diminui o perfil da inclinação da concentração como o aumento do tempo (figura 3.11 (b)). Portanto, a corrente decai com o tempo (figura 3.11 (c)), como determinado por Cottrell [40]:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (3.26)$$

onde: n , F , A , C , D , e t são número de elétrons, constante de Faraday, área superficial, concentração, coeficiente de difusão, e tempo, respectivamente. A constante $it^{1/2}$ é chamada de “Comportamento de Cottrell”. [40]

A cronoamperometria é frequentemente usada para medidas de coeficiente de difusão de espécies eletroativas ou área superficial do eletrodo de trabalho. Esta técnica também pode ser usada para estudos de mecanismos de processos de eletrodo. [41]

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO ASTM 285 GRAU C

As chapas (amostras) do aço ASTM A 285 Grau C são provenientes da USIMINAS S.A; todas as amostras são do mesmo lote de fabricação e com espessura de 25,4 mm. Esta especificação da ASTM se refere a um aço carbono que é recomendado na fabricação de vasos de pressão soldados por fusão. As propriedades mecânicas e a composição química deste aço podem ser observadas nas tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. [42]

Tabela 4.1 –Propriedades mecânicas do aço ASTM A 285 Grau C.

Limite de resistência (MPa)	Limite de escoamento mín (MPa)	Alongamento (%)
380-515	205	27

Fonte: adaptado, ASTM A 285/A285M – 01, **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, Low- and Intermediate-Tensile Strength**, Annual Book of ASTM Standards.

Tabela 4.2 – Composição química do aço ASTM A 285 Grau C.

Elemento % (peso)	C máx	Fe min	Mnmáx	P máx	S máx
Composição	0,28	98,75	0,9	0,035	0,035

Fonte: adaptado, ASTM A 285/A285M – 01, **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, Low- and Intermediate-Tensile Strength**, Annual Book of ASTM Standards.

4.2. SOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA

As soldas de múltiplos passes foram produzidas pelo processo de eletrodo revestido. A execução do procedimento de soldagem foi realizada na Empresa Iguaçu Celulose, por soldadores qualificados. Os corpos de prova foram confeccionados com valores de correntes máximas, das faixas recomendadas (figura 4.2), com a finalidade de obter o maior aporte térmico para cada corpo de prova. Os eletrodos utilizados não sofreram nenhum tipo de ressecagem, sendo aplicados nas soldagens quando recém-tirados das embalagens. As composições químicas, propriedades e especificações de trabalho dos eletrodos, emitidos pelo fabricante, são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Características dos eletrodos utilizados no processo de soldagem.

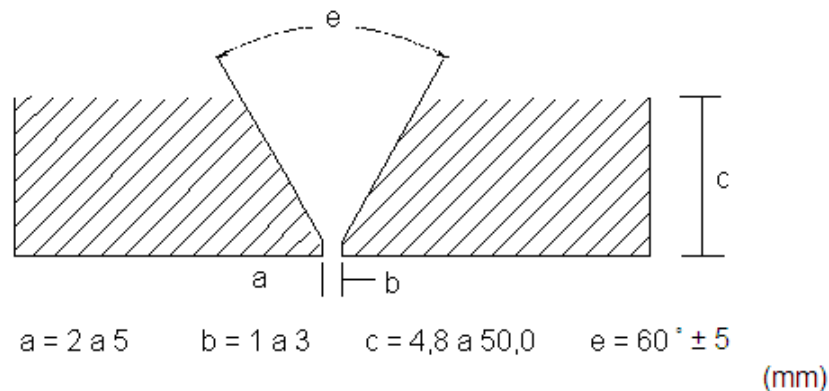
Eletrodo	Metal depositado (% em peso)	Resistência à tração (MPa)	Tensão / tipo de corrente	Diâmetro (mm)	Faixa de corrente (A)
	C 0,07		20 – 30 V		
E 7018	Si 0,50	530 – 590	CA $\geq$ 70 V	2,5 3,25	65 – 105 110 – 150
	Mn 1,30		CC+		

Fonte: MOTOYAMA, V. **Corrosão nas soldas do aço ASTM A 285 Grau C empregados na obtenção de celulose pelo método Kraft**. 2007, 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

O eletrodo utilizado foi o AWS E 7018 com diâmetro de 3,25mm para o enchimento e acabamento. O eletrodo AWS E 7018 é comumente utilizado pela Iguaçu Celulose na manutenção dos digestores. [43]

Os chanfros foram preparados pelo processo de esmerilhamento. As chapas, com dimensões de 200 x 100 x 25,4 mm cada uma, foram submetidas à soldagem sem nenhum tipo de restrição quanto à fixação e nenhum tratamento térmico após a operação de soldagem foi realizado. A figura 4.1 ilustra esquematicamente o chanfro e o posicionamento das chapas para o aço ASTM A 285 Grau C.

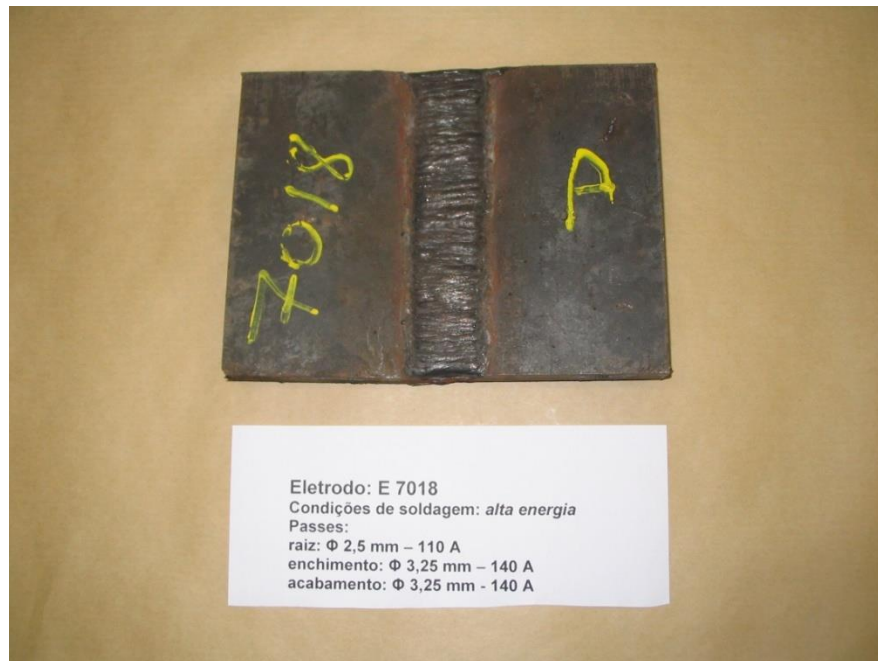
Figura 4.1 – Chanfro obtido e o posicionamento das chapas para o aço ASTM A 285 Grau C.



Fonte: MOTOYAMA, V. **Corrosão nas soldas do aço ASTM A 285 Grau C empregados na obtenção de celulose pelo método Kraft**. 2007, 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

A figura 4.2 apresenta duas placas de aço ASTM A 285 Grau C soldadas com eletrodo AWS E 7018 nas dependências da Empresa Iguaçu Celulose e Papel, localizada em Piraí do Sul-PR, por um soldador qualificado da empresa e responsável pelos procedimentos de manutenção das paredes internas dos digestores durante a parada anual.

Figura 4.2 —Chapas do aço ASTM 285 Grau C soldadas e utilizadas para confecção dos corpos de prova.



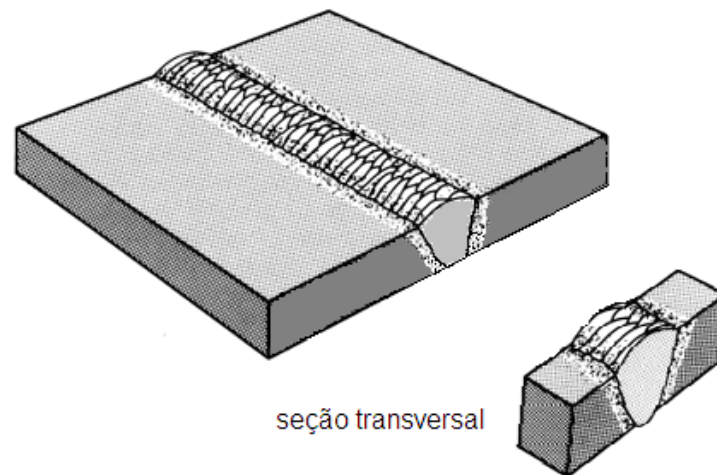
Fonte: o autor.

Observa-se na figura 4.2, as duas placas preenchidas com o eletrodo E 7018 formando uma camada sobressalente do cordão de solda, com as características horizontais na distribuição da massa metálica o que configurou o acabamento final da solda.

4.3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE MACROESTRUTURAL DE AÇO ASTM A 285

As placas soldadas da foram seccionadas em dimensões menores para melhor manipulação da amostra durante a análise metalográfica, como pode ser visto na ilustração da figura 4.3.

Figura 4.3 — Seccionamento do corpo de prova para exame metalográfico.

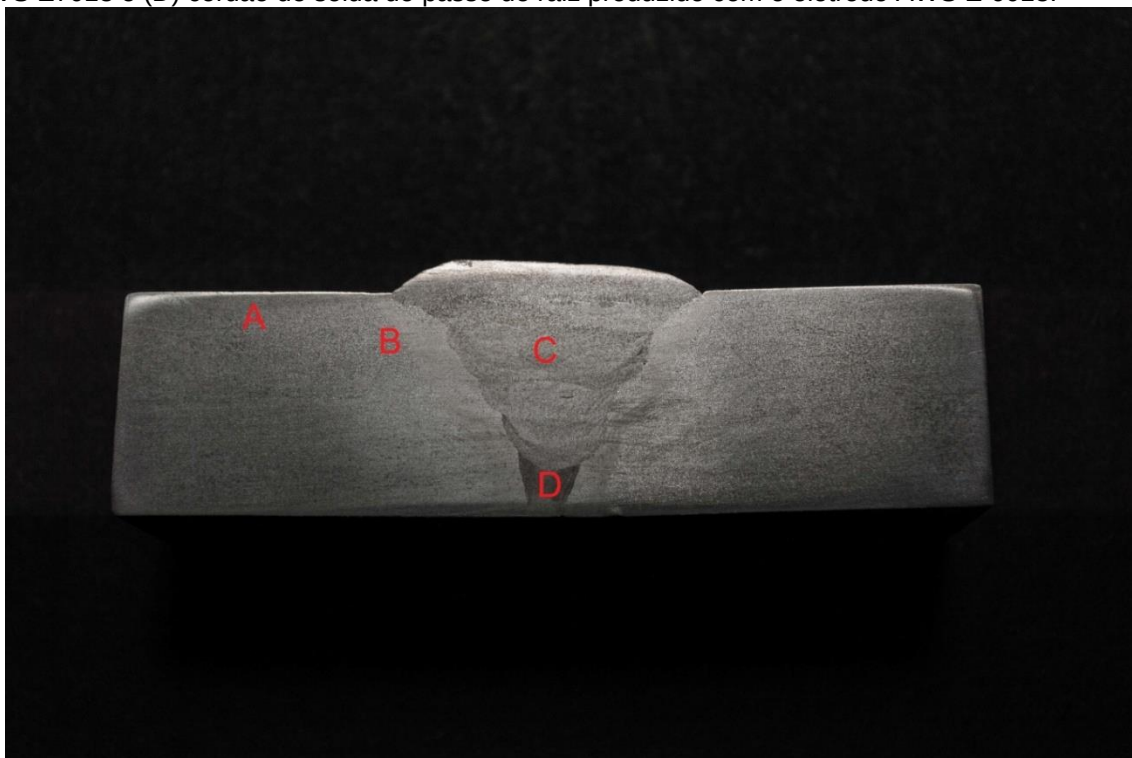


Fonte: adaptado de ASM - American Society for Metals Handbook. **Metallography and Microstructures**. v. 9. 2004.

A região da seção transversal ao cordão de solda das amostras foi lixada em granulações sucessivas, de 80, 100, 150, 320, 400 até 600 mesh, polidas em alumina com granulometria de 1 e 0,3 μm e atacadas quimicamente em solução composta de 85 mL de água, 15 mL de HNO_3 e 5 mL de metanol, para revelação macroestrutural de soldas [30].

A figura 4.4 apresenta a macroestrutura da seção transversal do corpo de prova do aço ASTM A 285 grau C após o ataque químico.

Figura 4.4 — Macroestrutura da seção transversal do aço ASTM A 285 Grau C após o processo de soldagem e do ataque químico. Regiões: (A) metal base (MB); (B) zona termicamente afetada pelo calor (ZTA); (C) cordão de solda (MS) dos passes de enchimento e de acabamento com o eletrodo AWS E7018 e (D) cordão de solda do passe de raiz produzido com o eletrodo AWS E 6013.



Fonte: o autor.

Amostras cilíndricas para ensaios eletroquímicos e os metalográficos foram retiradas dos corpos de prova soldados utilizando um equipamento de eletroerosão por penetração da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus de Ponta Grossa. Este método minimiza o encruamento nas amostras, o que poderia influenciar os resultados dos testes caso tivesse sido utilizado processos de corte convencionais.

A figura 4.4 apresenta uma parte das chapas soldadas do aço ASTM 285, onde se pode visualizar as três regiões estudadas do presente trabalho: metal base (MB)-região A, zona termicamente afetada (ZTA)-região B e metal de solda (MS)-região C; as amostras na forma de cilindro foram retiradas nestas regiões com diâmetro de 5mm (área de 0,196 cm²) por aproximadamente 250mm de altura.

Para caracterização microestrutural, as amostras foram embutidas em resina poliéster insaturada e polidas com lixas número 80, 100, 150, 320, 400 até 600 mesh sucessivamente, e finalmente com alumina 1 e 0,3 µm. Logo após, as amostras sofreram ataque de picral a 4% e nital a 2% e, na sequência, foram fotografadas no microscópio marca OLYMPUS modelo BX 51.

4.4. PREPARAÇÕES DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIO ELETROQUÍMICO

Foram retiradas amostras das regiões do metal de solda (MS), da zona termicamente afetada (ZTA) e do metal de base (MB) de cada corpo de prova soldado. Estes corpos cilíndricos constituíram-se como os eletrodos de trabalho (E.T). A área da base destes cilindros foi de $0,192 \text{ cm}^2$ e a altura de aproximadamente 1,0 cm de comprimento. Na área oposta à da base foi soldado um fio de cobre com solda à base de estanho para o contato elétrico deste eletrodo.

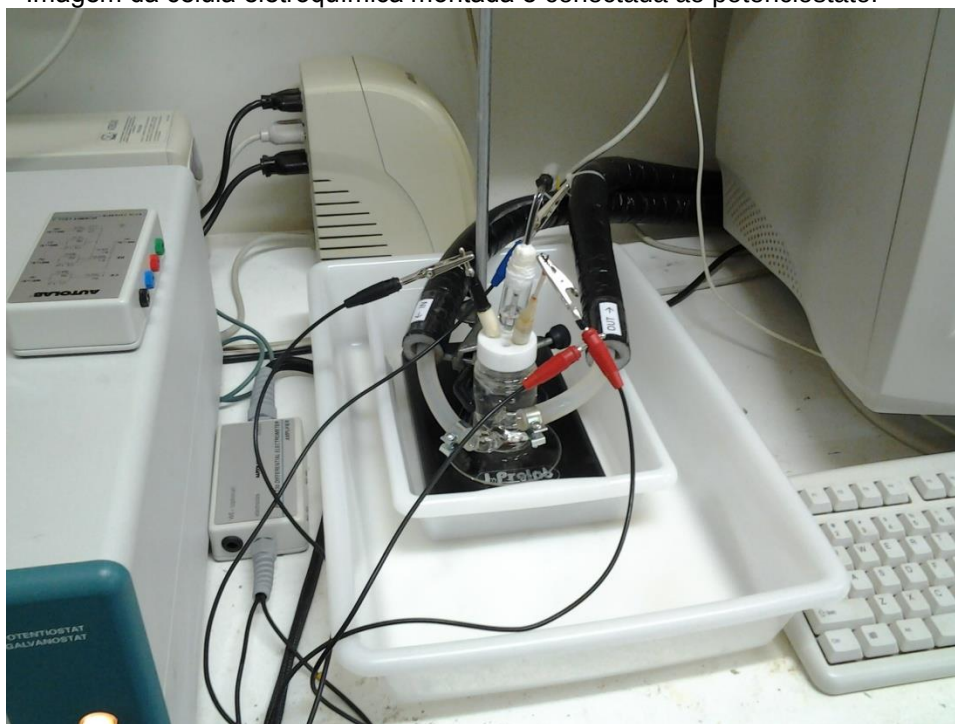
Logo após, estes corpos cilíndricos foram embutidos em resina epóxi de marca ARALDITE® para envolver o cilindro a amostra, a solda de chumbo-estanho e o cabo elétrico evitando contato com as soluções eletrolíticas que serão utilizadas neste trabalho, além de expor somente a área circular de $0,196 \text{ cm}^2$ dos eletrodos com soluções.

O polimento da superfície do eletrodo de trabalho foi feito em lixas de carvão de silício a partir de uma granulação 320 mesh, passando por granulações sucessivas, até a granulação final de 600 mesh. Após cada ensaio para a determinação das taxas de corrosão e nos estudos voltamétricos, os eletrodos foram polidos com lixa 600 mesh para renovação e restauração da superfície metálica.

4.5. PROCEDIMENTOS PARA MEDIÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO PELA TÉCNICA ELETROQUÍMICA

Os ensaios de medição das taxas de corrosão foram realizados em um Potenciostato PGSTAT 30 da marca AUTOLAB. Para este ensaio, utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos composta de um eletrodo de referência (E.R) de calomelano saturado (ECS) imerso no interior de um capilar de Luggin; um contra eletrodo (C.E) de platina com área geométrica de $6,28 \text{ cm}^2$, um eletrodo de trabalho (E.T) constituído pelo material a ser analisado nas diferentes soluções ensaiadas. A figura 4.5 apresenta uma foto tirada da célula eletroquímica.

Figura 4.5 —Imagem da célula eletroquímica montada e conectada ao potenciostato.



Fonte: o autor.

As medidas elétricas foram determinadas para temperaturas de 8°C, 16°C, 24°C, 35°C, 42°C, 50°C e 60°C, sendo utilizada uma célula com câmara para termostatização. As temperaturas foram medidas através de um termômetro convencional imerso nas soluções eletrolíticas, e as modificações nos seus valores foram obtidas pela passagem de um fluxo de água pela célula, através de um termostato da marca Brookfield, modelo TC-501. A figura 4.6 mostra todo o equipamento de medidas de eletroquímicas que é composto basicamente, da esquerda pra direita, por: potenciostato, célula eletroquímica, computador e termostato.

Figura 4.6 —Imagem da central de medidas eletroquímicas.



Fonte: o autor.

Os ensaios para medidas das taxas de corrosão foram realizados em conformidade com a norma da ASTM G59-97 [44]. Antes do início dos testes para determinação dos potenciais de corrosão (E_{corr}), foi estabelecido um tempo de espera de aproximadamente 15 minutos para que a solução ensaiada apresentasse um equilíbrio térmico com a água de termostatização, nas temperaturas desejadas, e estabelecer a aeração natural das soluções para cada temperatura.

Logo após, foi imerso o eletrodo de referência e o contra eletrodo nas soluções estudadas. Com todas as ligações elétricas conectadas e equilibradas a temperatura nos componentes da célula, introduziu-se o ET polido e iniciou-se a leitura e o acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo. Este período de acompanhamento foi de 55 minutos, ao fim do qual o valor obtido foi considerado como o potencial de corrosão.

Após a determinação do potencial de corrosão (E_{corr}), iniciou-se a polarização linear (ou micropolarização), sem retirar os eletrodos das soluções e mantendo as soluções no estado estacionário, partindo de 20 mV mais anódico do que o potencial de corrosão; no sentido catódico até 20 mV (mais positivo) que o potencial de

corrosão, a uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Esse ensaio permitiu determinar a resistência de polarização (R_p) para as amostras ensaiadas.

Após o ensaio de polarização linear, iniciaram-se as macropolarizações partindo do potencial de 150 mV mais catódico que o potencial de corrosão, em direção a 150 mV mais anódico que o E_{corr} a uma velocidade de 1 mV/s. O resultado deste ensaio permitiu determinar os valores das constantes de Tafel anódica (β_a) e a catódica (β_c). As correntes de corrosão (i_{corr}) foram calculadas segundo a equação 3.24 e as taxas de corrosão (em mm/ano) através da utilização da equação 3.25.

4.6. PREPARO DAS SOLUÇÕES

4.6.1. Licor branco industrial

O licor branco de cozimento alcalino utilizado nos ensaios de corrosão foi fornecido pela Klabin. A amostra do licor simulado e das soluções de NaOH, Na₂S e do Na₂CO₃ foram calculadas, as quantidades de cada componente, a partir da composição química do licor branco da empresa Iguaçu Celulose de Piraí do Sul – PR. [13]

A tabela 4.4 apresenta as quantidades dos componentes químicos do licor branco utilizado como base para os cálculos do licor simulado e para as demais soluções.

Tabela 4.4 – Composição química do licor empregado na Indústria Iguaçu Celulose, Papel S.A, em Piraí do Sul - PR.

Produtos Químicos	Composição	Concentração
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	16,8 g/L
Álcali Total	NaOH + Na ₂ CO ₃ + Na ₂ S + 1/2 Na ₂ SO ₃	138,4 g/L
Álcali Efetivo	NaOH + 1/2 Na ₂ S	106,4 g/L
Sulfidez	100 Na ₂ S / NaOH + Na ₂ S	25%

Fonte: REGIS JUNIOR, O. **Estudo da Corrosão Nos Aços ASTM A 285 Grau C e 516 Grau 60 Utilizados Na Construção De Digestores Descontínuos Para A Obtenção De Celulose Pelo Processo Kraft**. 2004. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

A concentração da solução de Na₂CO₃ foi de 16,8 g/L, conforme a tabela 4.4, portanto 0,128 mol/L.

As quantidades de NaOH e de Na₂S foram calculadas a partir da solução matemática das seguintes equações, obtidas da Tabela 4.4:

$$[\text{NaOH}] + \frac{1}{2} [\text{Na}_2\text{S}] = 106,4 \quad (4.1)$$

$$100 [\text{Na}_2\text{S}] / [\text{NaOH}] + [\text{Na}_2\text{S}] = 25 \quad (4.2)$$

Os valores encontrados foi de 90,97 g/L de NaOH e 30,34 g/L de Na₂S que correspondem a concentrações de 2,276 mol/L e 0,126 mol/L respectivamente.

4.6.2. Demais soluções

As soluções utilizadas no trabalho foram: sulfato de sódio (Na₂SO₄), hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na₂S), carbonato de sódio (Na₂CO₃), licor branco simulado e o licor industrial com pH maior que 14. As soluções foram preparadas com reagentes PA dissolvidos em água destilada.

Não foi estudado o comportamento dos eletrodos de trabalho em solução individual de Na₂SO₃ devido à baixa concentração deste componente do licor branco, 0,44g/L ou 0,0035 mol/L. Esta solução apresenta uma elevada resistência elétrica devido à baixa concentração de íons e que poderia comprometer as medidas de polarizações. Este problema poderia ser resolvido com a adição de um eletrólito de suporte inerte na solução para abaixar a resistência elétrica. Porém esta opção foi descartada, uma vez que as demais soluções deveriam também apresentar este eletrólito de suporte, descaracterizando as soluções principais do licor branco.

A tabela 4.5 apresenta as soluções estudadas neste trabalho, assim como, as suas concentrações e o pH individual de cada uma delas.

Tabela 4.5 — Soluções utilizadas.

Soluções	Concentração (mol/L)	pH ⁽¹⁾
Na ₂ SO ₄	0,1	6,0 – 6,5
NaOH	2,276	> 14
Na ₂ S	0,126	11
Na ₂ CO ₃	0,128	14
Licor branco simulado	(2)	> 14

Fonte: o autor.

Notas: (1) pH medida por fita indicadora. (2) Licor branco simulado foi obtido pela adição das massas de: 90,97g de NaOH + 30,34 g de Na₂S + 16,8 g de Na₂CO₃ um litro de água destilada.

A solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 foi utilizada como referência. Esta solução apresenta pH próximo de neutro e será utilizada para comparar as taxas de corrosão dos eletrodos neste meio com os demais meio, uma vez que as demais soluções apresentam pH alcalinos.

4.7. CRONOAMPEROMETRIA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os ensaios de cronoamperometria foram realizados em um Potenciostato PGSTAT 30 da Marca AUTOLAB. Para este ensaio, utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos composta de um eletrodo de referência (E.R) de calomelano saturado (ECS) imerso no interior de um capilar de Luggin; um contra eletrodo (C.E) de platina com área geométrica de $6,28 \text{ cm}^2$, um eletrodo de trabalho (E.T) constituído pelo material a ser analisado e as diferentes soluções ensaiadas.

Os ensaios foram realizados em uma temperatura de 24°C , sendo utilizada uma célula com câmara para termostatização (termostato da marca Brookfield, modelo TC-501). A temperatura foi medida através de um termômetro convencional imerso nas soluções eletrolíticas.

Foi estabelecido um tempo de espera de aproximadamente 15 minutos para que a solução ensaiada apresentasse um equilíbrio térmico com a água de termostatização, nas temperaturas desejadas, e estabelecer a aeração natural das soluções para cada temperatura. Logo após, foi imerso o eletrodo de referência, o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho nas soluções estudadas. Com todas as ligações elétricas conectadas e equilibradas a temperatura nos componentes da célula.

O ensaio de cronoamperometria consistiu em fazer polarizações positivas (sentido catódico), variando de 1, 1.1, 1.25, 1.35, 1.5 e 2V, plotando um gráfico de corrente de polarização versus tempo, o tempo estudado foi de 200s. Estes ensaios foram realizados para todas as soluções, de modo a observar os filmes de oxidação formados a partir destas polarizações.

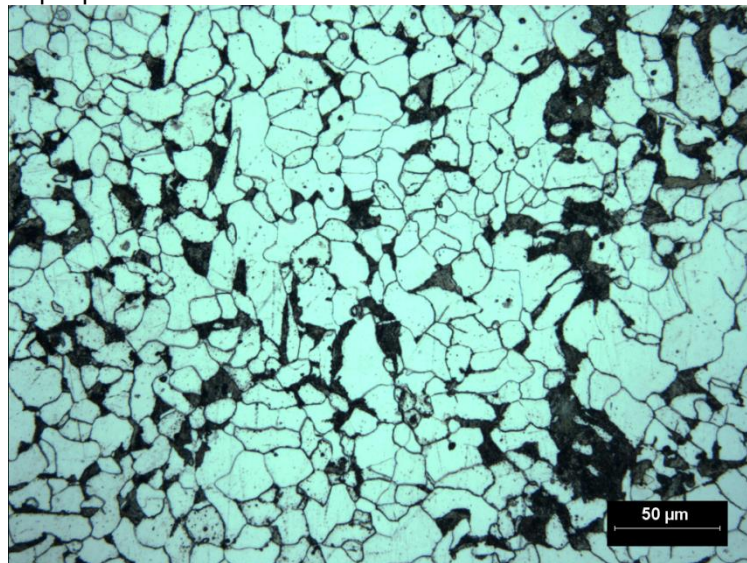
Nem todas as soluções apresentaram a formação de filme de oxidação, como será discutido posteriormente. Os filmes feitos a partir de experimentos de cronoamperometria foram raspados do eletrodo de trabalho e caracterizados através da técnica de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) via microscopia eletrônica de varredura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS REGIÕES DOS CORPOS DE PROVA

A figura 5.1 apresenta a microscopia do aço ASTM A 285 Grau C (metal base), nas condições de sem tratamento térmico. A amostra de metal base foi retirada do corpo de prova soldado com o eletrodo E 7018 em região afastada do cordão de solda.

Figura 5.1 — Microestrutura do metal base (aço ASTM A 285 Grau C), sem tratamento térmico de alívio de tensões. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

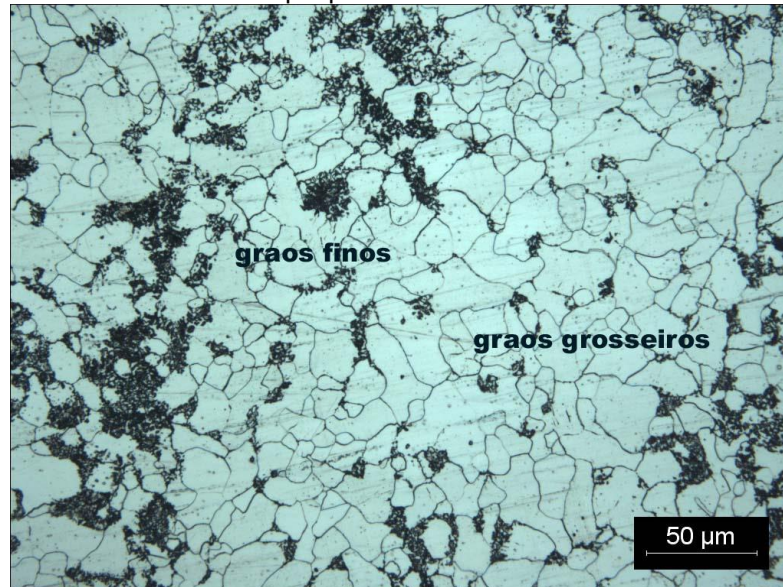


Fonte: o autor.

Na figura 5.1 observa-se microestrutura clássica de aço baixo carbono, consistindo de 24,5% de perlita e 75,5% de ferrita. As frações volumétricas das fases foram determinadas utilizando a sistemática de contagem manual de pontos com uma malha de 100 pontos [46].

A figura 5.2 apresenta a microestrutura das regiões da zona termicamente afetada (ZTA) da amostra soldada com o eletrodo E 7018.

Figura 5.2 — Microestrutura da ZTA. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

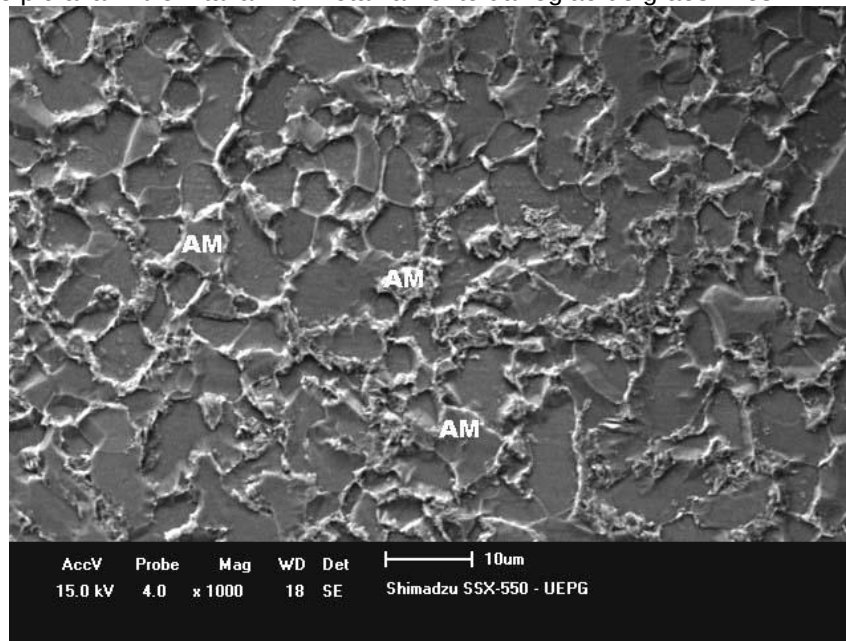


Fonte: o autor.

Na figura 5.2 observam-se as regiões de grãos grosseiros e de grãos finos, característicos de ZTA.

A figura 5.3 mostra a microscopia eletrônica de varredura da região de grãos finos da ZTA. Observa-se que a microestrutura consiste de uma mistura de ferrita equiaxial e microconstituintes.

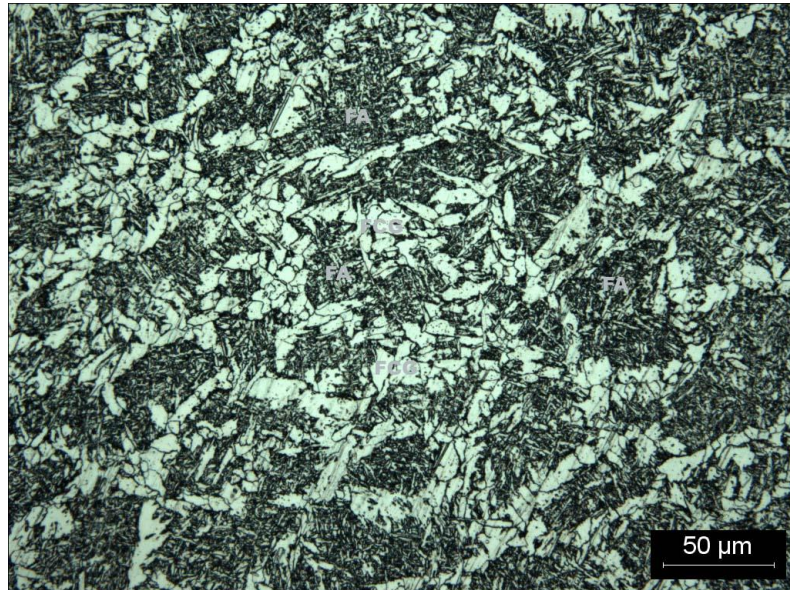
Figura 5.3 — Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da ZTA do eletrodo E 7018 sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%. Detalhamento da região de grãos finos.



Fonte: o autor.

A figura 5.4 apresenta as regiões do metal de solda para o eletrodo E 7018 sem tratamento térmico. A micrografia exhibe basicamente o mesmo tipo de microestrutura, típicas de metais de solda de aços estruturais [47]: colônias de ferrita acicular (FA), rodeadas por ferritas alotriomórficas ou ferritas de contorno de grão (FCG), com formações de Widmanstätten (FW).

Figura 5.4 — Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E 7018 sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%.

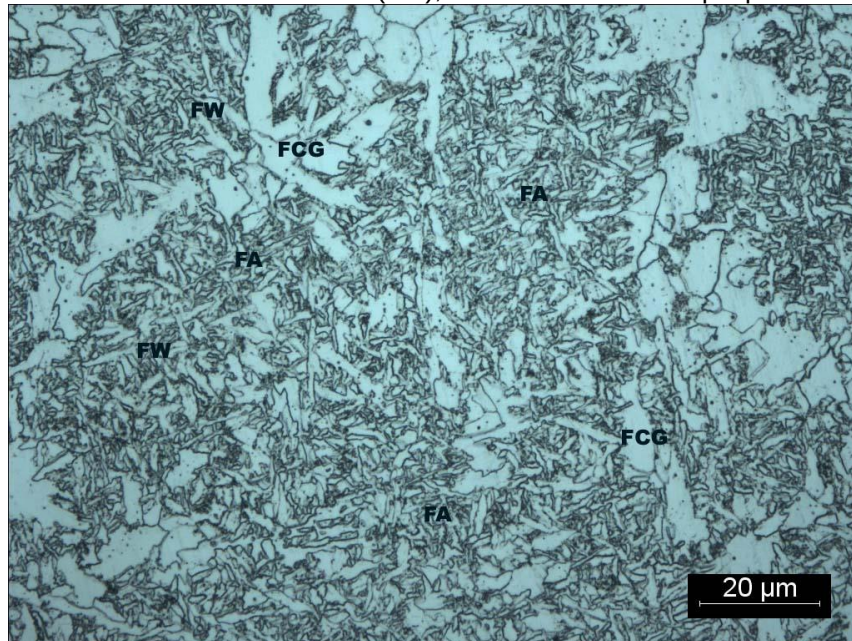


Fonte: o autor.

Observa-se uma fração de 44,5 % de ferrita de contorno de grão (ou ferrita proeutetóide) em relação a ferrita acicular.

A figura 5.5 mostra a micrografia para o metal de solda E 7018, com aumento maior, observando-se as colônias de ferrita acicular (FA), em um arranjo entrelaçado, de ripas finas, orientadas aleatoriamente. Observam-se também a presença de ferrita de contorno de grão (FCG) e ferrita Widmanstätten (FW).

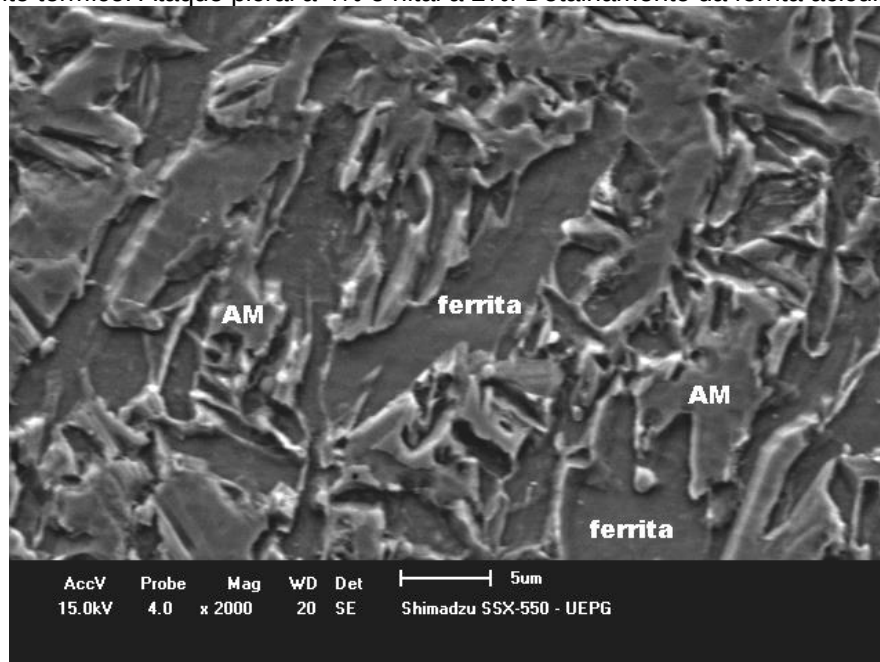
Figura 5.5 — Microestrutura do metal de solda (MS), eletrodo E 7018. Ataque picral a 4% e nital a 2%.



Fonte: o autor.

A figura 5.6 apresenta em detalhe as colônias de ferrita acicular do MS E 7018, realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura.

Figura 5.6 — Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do metal de solda (MS), eletrodo E 7018, sem tratamento térmico. Ataque picral a 4% e nital a 2%. Detalhamento da ferrita acicular.



Fonte: o autor.

Observam-se as regiões de ferrita acicular (regiões escuras em baixo relevo) e os microconstituintes (regiões claras em alto relevo) na forma de ilhas.

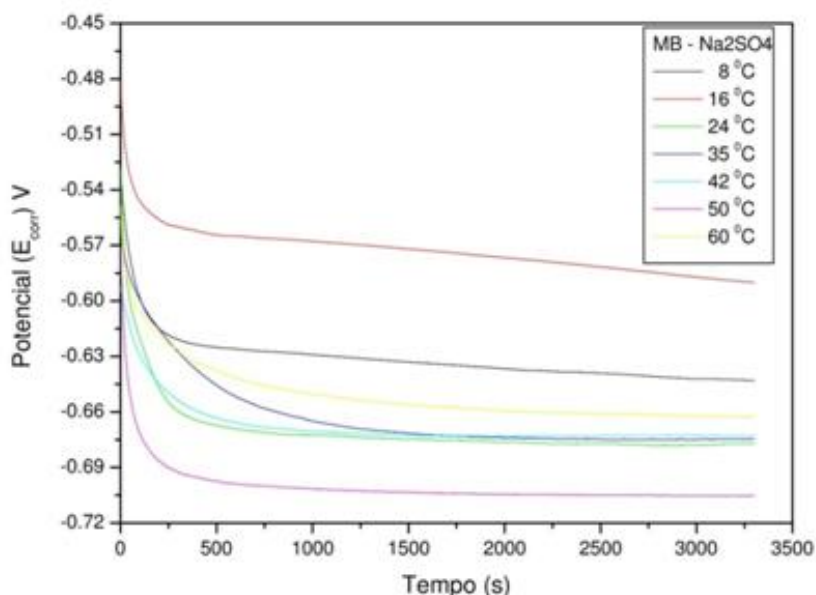
5.2. ESTUDO DAS TAXAS DE CORROSÃO DO MB, ZTA E MS EM DIFERENTES ELETRÓLITOS E A DIFERENTES TEMPERATURAS

Neste item, estaremos apresentando o comportamento e os parâmetros eletroquímicos do MB, ZTA e MS nas seguintes soluções eletrolíticas: 0,1 mol/L de Na_2SO_4 ; 2,276 mol/L de NaOH; 0,126 mol/L de Na_2S ; 0,128 mol/L de Na_2CO_3 ; licor branco simulado e licor branco industrial, nas temperaturas de 8, 16, 24, 35, 42, 50 e 60°C. Os parâmetros eletroquímicos determinados são os potenciais de corrosão (E_{corr}), a resistência de polarização (R_p) e as constantes de Tafel anódicas (β_a) e catódicas (β_c) determinadas segundo a norma da ASTM G59-97. [44]

5.2.1. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada de 0,1 mol/L de Na_2SO_4

A figura 5.7 apresenta o comportamento dos potenciais de circuito aberto do metal base (MB) em função do tempo em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 em diferentes temperaturas.

Figura 5.7 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).



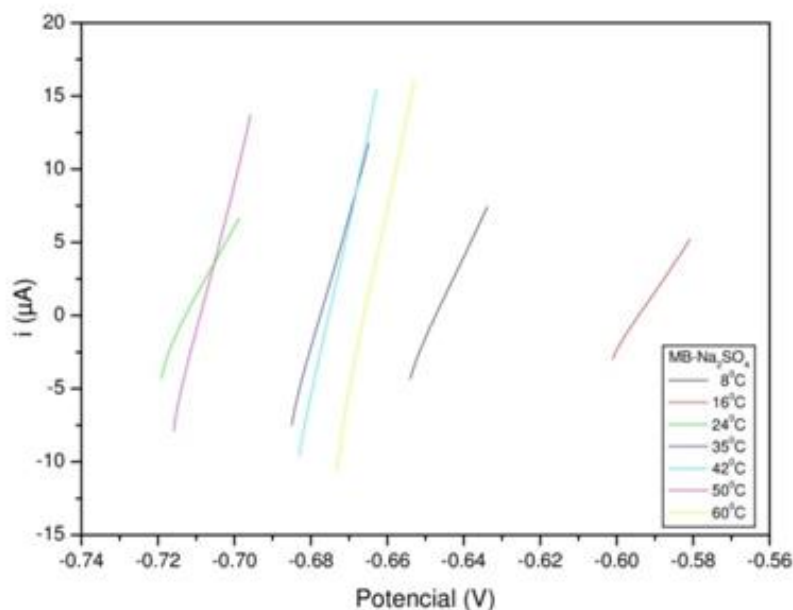
Fonte: o autor.

Observa-se que os potenciais apresentam uma queda acentuada nos seus valores nos primeiros segundos de contato com a solução em diferentes temperaturas, e estabilizando-se os potenciais, na maioria dos casos, a partir de 500 segundos nos seus valores finais após 55 minutos.

Os potenciais de corrosão variam em seus valores finais no intervalo de -0,591 V a -0,677 V, exceto para a temperatura de 50°C que assumiu um potencial de corrosão de -0,705 V.

A figura 5.8 apresenta o comportamento das polarizações lineares aplicada ao MB em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 em diferentes temperaturas.

Figura 5.8: — Curvas de polarização linear do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).

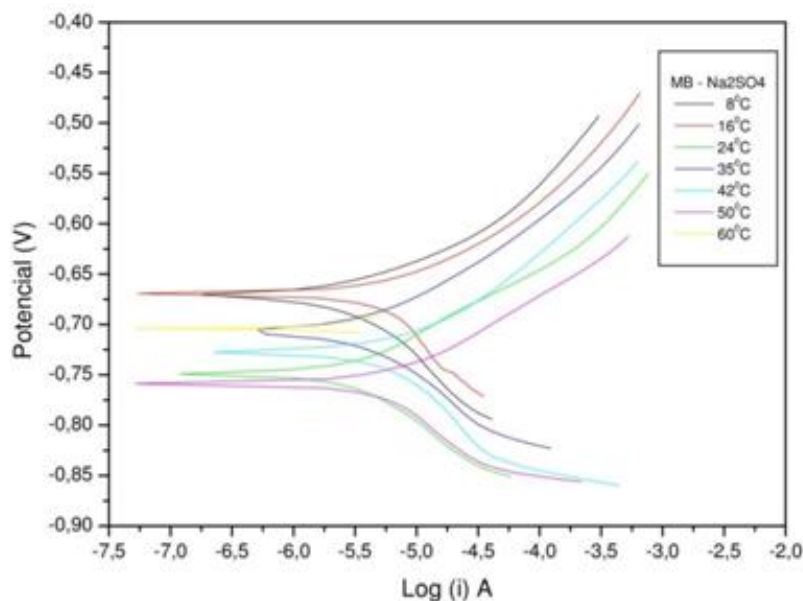


Fonte: o autor.

Observa-se na relação linear entre o potencial aplicado de +/- 20 mV e a corrente obtida para a polarização em torno do potencial de corrosão. A resistência de polarização (R_p) é calculada pelo inverso da inclinação da reta da figura 5.8. Desta forma, quanto maior a inclinação da reta menor é R_p , constata-se que, entre 16 a 60°C, a resistência de polarização diminui com o acréscimo da temperatura, indicando que o processo de transferência de carga na interface metal/solução é facilitado.

A figura 5.9 apresenta as curvas de polarização do MB em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 em diferentes temperaturas.

Figura 5.9 — Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).



Fonte: o autor.

Na região catódica da figura 5.9, as inclinações das curvas de E (V) versus $\log i$ está associada com a cinética da reação catódica sobre o MB e expressada em termos das constantes de Tafel catódica (β_c). Observa-se uma tendência das constantes β_c diminuir com o acréscimo da temperatura da solução. A reação catódica mais provável para este meio, em que o pH é próximo de neutro, seria a reação de redução do oxigênio dissolvido na solução segundo a equação(5.1):



Por outro lado, as constantes de Tafel anódica (β_a) encontram-se entre 0,057 V/dec a 0,126 V/dec e associadas com a reação anódica de dissolução ativa do ferro em meio de sulfato de sódio.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de circuito aberto de potenciais, das polarizações lineares e das polarizações anódicas e catódicas, em torno dos potenciais de corrosão, podem ser visto na tabela 5.1 e a corrente de corrosão e taxa de corrosão podem ser calculadas utilizando as formulas 3.24 e 3.25.

Tabela 5.1: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).

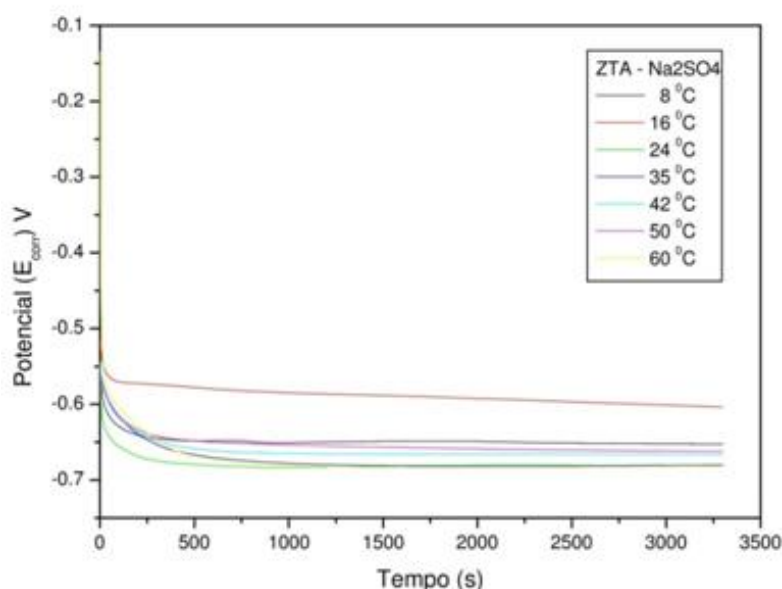
Temperatura	E_{corr} (V)	R_p ($\text{k}\Omega$)	β_a	β_c	i_{corr} (A)	T_{xcorr} (mm/ano)
8	-0,644	1,837	0,071	0,133	1,094E-05	0,065
16	-0,591	2,664	0,057	0,165	6,905E-06	0,041
24	-0,677	1,565	0,058	0,130	1,112E-05	0,066
35	-0,675	1,470	0,073	0,090	1,190E-05	0,070
42	-0,673	1,388	0,127	0,070	1,411E-05	0,083
50	-0,705	1,005	0,072	0,102	1,823E-05	0,108
60	-0,663	1,183	0,126	0,079	1,782E-05	0,105

Fonte: o autor.

Observa-se que as taxas de corrosão aumentam com o acréscimo da temperatura, apresentando um valor de 0,065 mm/ano a 16°C e atingindo 0,105 mm/ano a 60°C.

A figura 5.10 apresenta o comportamento dos potenciais de circuito aberto da ZTA em função do tempo em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 em diferentes temperaturas.

Figura 5.10 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).

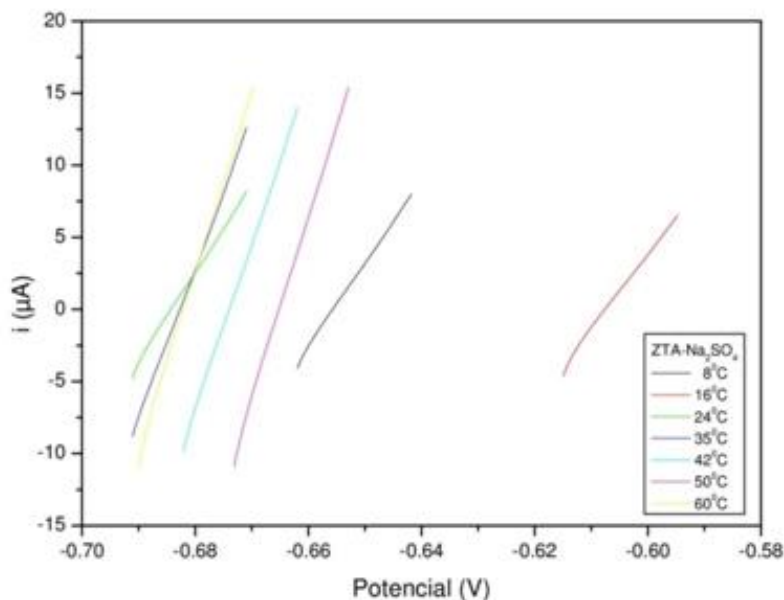


Fonte: o autor.

Observa-se que os potenciais de corrosão da ZTA em Na_2SO_4 a diferentes temperaturas atingiram os seus valores estabilizados em aproximadamente 500 segundos em contato com a solução, apresentando comportamento semelhante ao MB.

A figura 5.11 apresenta o comportamento das polarizações lineares aplicada a ZTA em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 em diferentes temperaturas.

Figura 5.11 — Curvas de polarização linear para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).

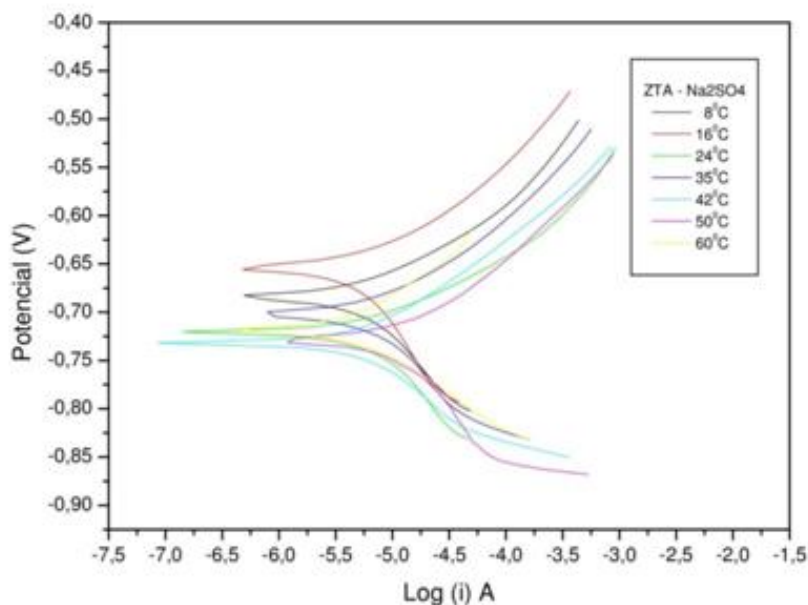


Fonte: o autor.

Observa-se uma relação linear entre o potencial aplicado (V) e a corrente medida em torno do potencial de corrosão (E_{corr}), e que a R_p diminui com o acréscimo da temperatura de forma mais definida que o MB.

A figura 5.12 apresenta as curvas de polarização da ZTA em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 em diferentes temperaturas.

Figura 5.12 — Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).



Fonte: o autor.

Observa-se na região anódica uma maior inclinação das retas em comparação ao MB. Os valores de β_a encontram-se acima de 0,100 V/dec. para quase que a totalidade das medidas; já as constantes catódicas permaneceram mais constantes em torno de 0,104 V/dec. , em média, para as sete temperaturas ensaiadas.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de circuito aberto de potenciais, das polarizações lineares e das polarizações anódicas e catódicas, em torno dos potenciais de corrosão, podem ser visto na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).

Temperatura	Ecorr (V)	Rp (kΩ)	β_a	β_c	icorr (A)	Txcorr (mm/ano)
8	-0,652	1,798	0,079	0,139	1,216E-05	0,072
16	-0,604	2,409	0,177	0,079	9,845E-06	0,058
24	-0,681	1,694	0,069	0,155	1,223E-05	0,072
35	-0,680	1,478	0,147	0,088	1,617E-05	0,095
42	-0,666	1,084	0,103	0,086	1,877E-05	0,111
50	-0,662	0,955	0,171	0,093	2,738E-05	0,162
60	-0,681	0,841	0,151	0,089	2,891E-05	0,171

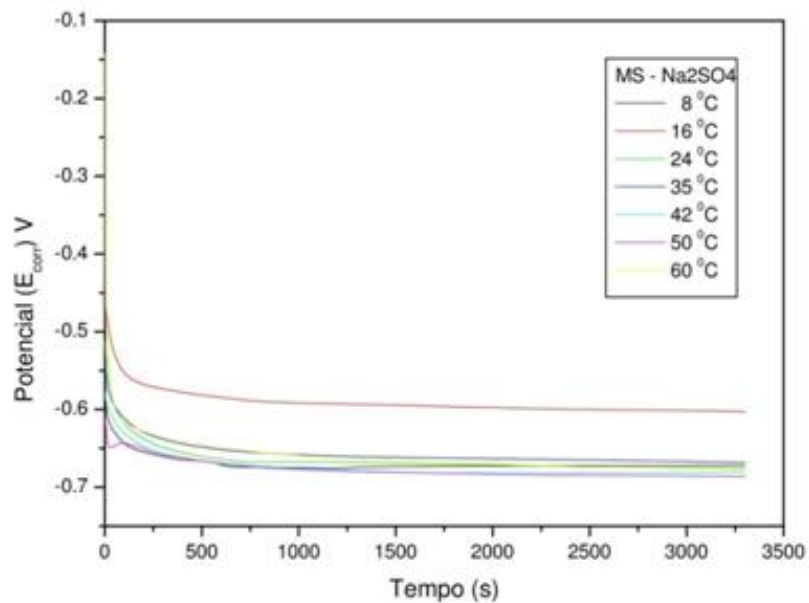
Fonte: o autor.

Observa-se que as taxas de corrosão aumentam com o acréscimo da temperatura e quando comparado ao MB a 35°C, constata-se um aumento na taxa de corrosão, passando de 0,070 mm/ano no MB para 0,095 mm/ano na ZTA. O

aumento da taxa de corrosão da ZTA deve estar relacionado, possivelmente, ao efeito do tratamento térmico do material durante o processo de soldagem. Uma análise mais completa será feita no final deste item do trabalho.

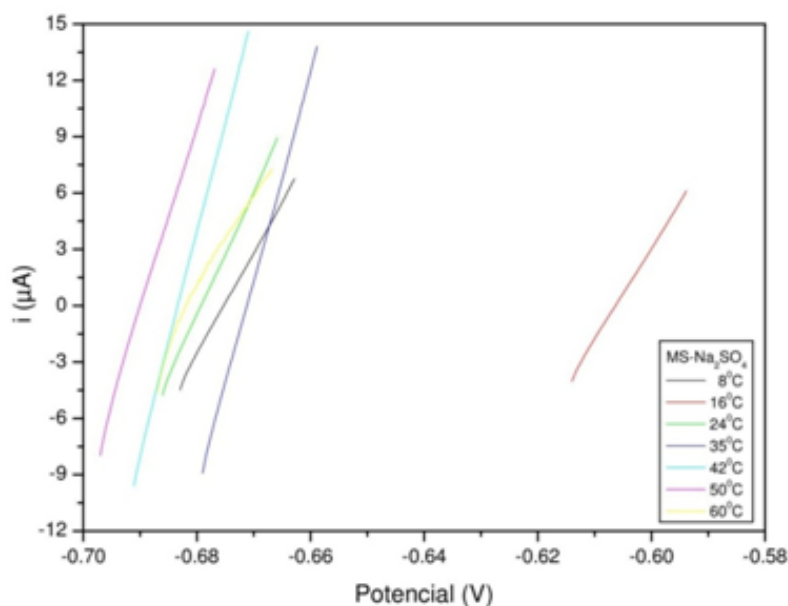
As figuras 5.13 e 5.14 apresentam o comportamento dos potenciais de corrosão do MS em função do tempo em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 e as polarizações lineares neste meio em diferentes temperaturas.

Figura 5.13 – Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).



Fonte: o autor.

Figura 5.14 — Curvas de micro polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).

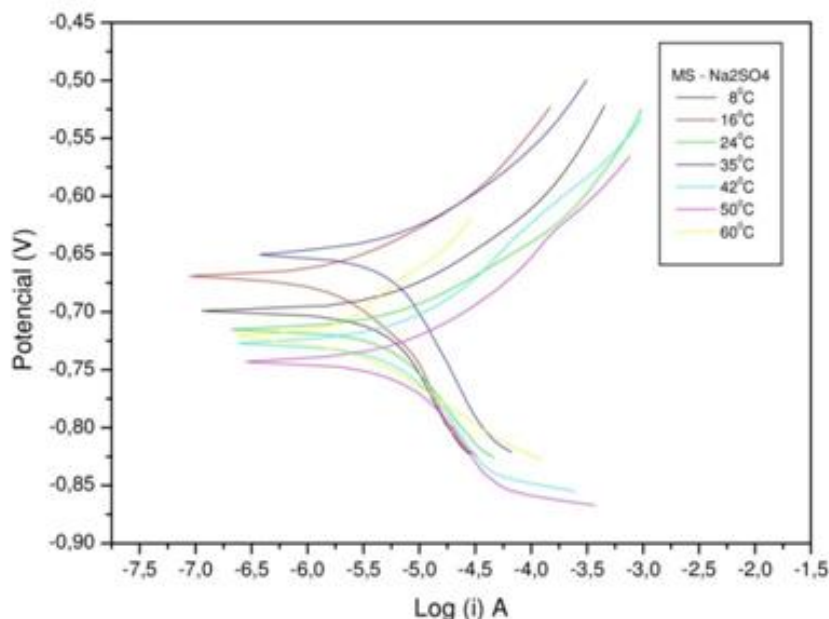


Fonte: o autor.

Observa-se que os potenciais de corrosão tornam-se estáveis a partir de 1000 segundos em circuito aberto. Para as curvas de polarizações lineares, constata-se uma boa linearidade entre a tensão aplicada e as correntes anódicas e catódicas medidas em torno do potencial de corrosão.

A figura 5.15 e a tabela 5.3 apresentam as curvas de polarização do MS em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 em diferentes temperaturas e os parâmetros eletroquímicos destes ensaios respectivamente.

Figura 5.15 — Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).



Fonte: o autor.

Tabela 5.3: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).

Temperatura	Ecorr (V)	Rp (kΩ)	β_a	β_c	icorr (A)	Txcorr (mm/ano)
8	-0,673	1,915	0,070	0,190	1,159E-05	0,0684
16	-0,503	2,631	0,078	0,149	8,449E-06	0,0498
24	-0,676	1,565	0,058	0,130	1,112E-05	0,0656
35	-0,668	1,612	0,177	0,066	1,294E-05	0,0764
42	-0,680	1,640	0,141	0,080	1,351E-05	0,0797
50	-0,687	1,070	0,071	0,146	1,938E-05	0,1143
60	-0,677	0,909	0,125	0,092	2,531E-05	0,1493

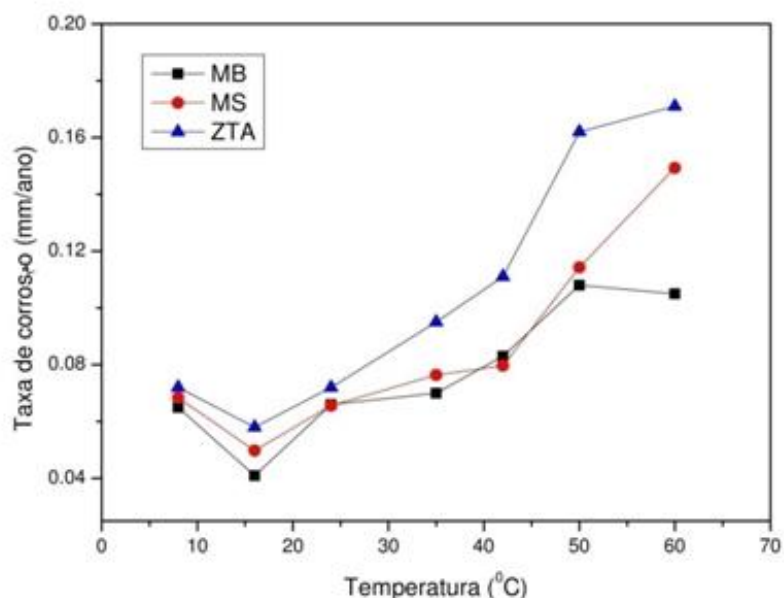
Fonte: o autor.

Observa-se que as resistências de polarização diminuem com o aumento da temperatura, e que as taxas de corrosão aumentam significativamente a partir de 50°C, em que seus valores encontram-se acima de 0,1 mm/ano.

Analisando as taxas de corrosão a 24°C, das três regiões metálicas, foi obtida uma taxa de corrosão de 0,066 mm/ano para o MB, 0,072 mm/ano para a ZTA e 0,065 mm/ano no MS. Observamos que a ZTA apresenta taxas de corrosão maiores que a do MB e do MS em cerca de 10% superiores. Para a temperatura de 50°C, a taxa de corrosão na ZTA passa a ser de 50% maior que a taxa do metal base, mostrando que a região da ZTA é mais vulnerável à corrosão do que o MB e MS em solução de sulfato de sódio.

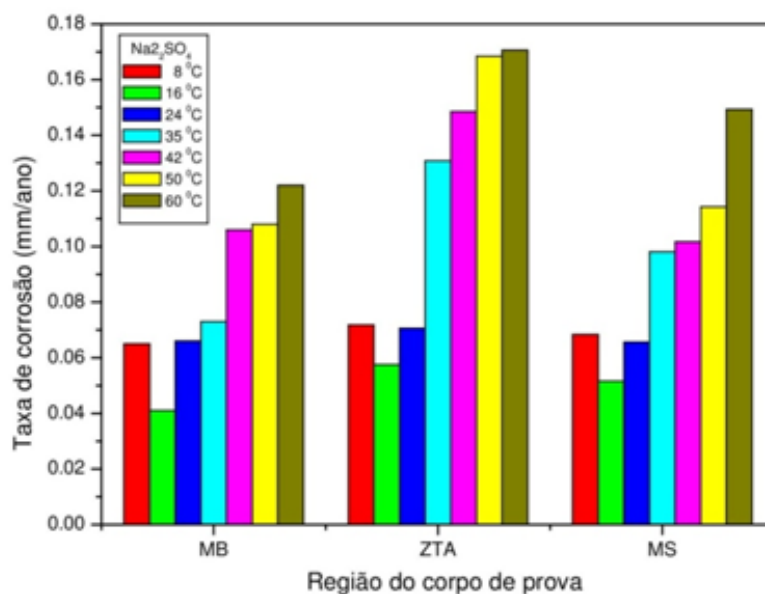
As figuras 5.16 e 5.17 apresentam de forma diferenciada o comportamento das taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 em diferentes temperaturas.

Figura 5.16 — Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4).



Fonte: o autor.

Figura 5.17 — Comportamento da taxa de corrosão para diferentes regiões dos corpos de prova do aço ASTM A 285 Grau C: metal base (MB), região termicamente afetada (ZTA), e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em solução aerada de sulfato de sódio (Na_2SO_4) a diferentes temperaturas.



Fonte: o autor.

Observa-se nas figuras acima, que as taxas de corrosão aumentam com o acréscimo da temperatura a partir de 16°C. As taxas de corrosão a 8, 16 e 24°C nas regiões do MB, ZTA e MS são próximas, porém para temperaturas superiores a 24°C, a corrosão sobre a ZTA torna-se maior do que no MB e no MS.

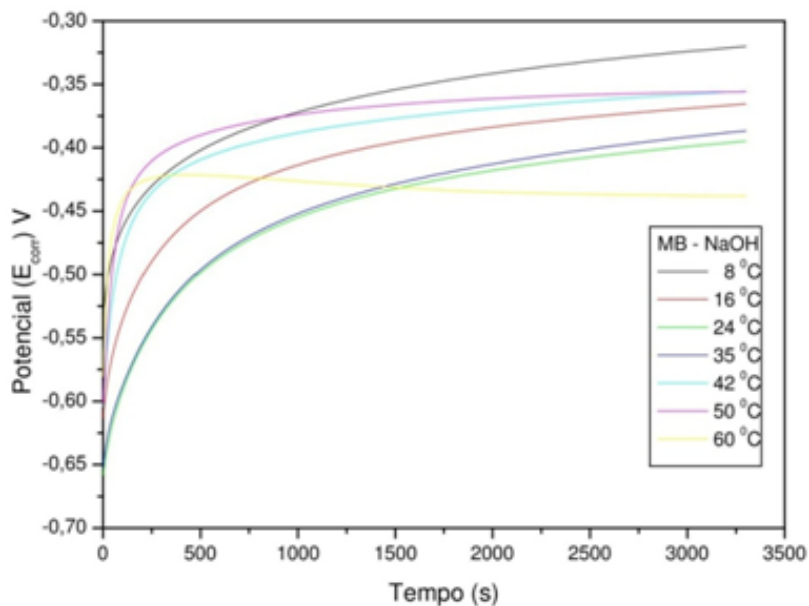
Para a temperatura de 8°C, as taxas de corrosão são maiores nas três regiões devido a maior concentração de oxigênio na solução. É conhecido [48] que a concentração do oxigênio em água pura a 8°C é de 11,8 mg/L e de 10,0 mg/L a 15°C, e que a concentração de oxigênio diminui com o aumento da temperatura, visto que em 40°C a concentração de O₂ decai para 6,4 mg/L.

Desta forma, a 8°C a taxa de corrosão é maior pela oferta de O₂ para a reação catódica de redução de oxigênio (reação (5.1)), enquanto que para 16°C a concentração é menor e consequentemente as taxas de corrosão nas três regiões são menores. Para temperaturas maiores as concentrações de oxigênio diminuem, porém as taxas de corrosão aumentam devido à ativação da cinética das reações anódicas e catódicas pelo efeito térmico.

5.2.2. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada de 2,276 mol/L de NaOH

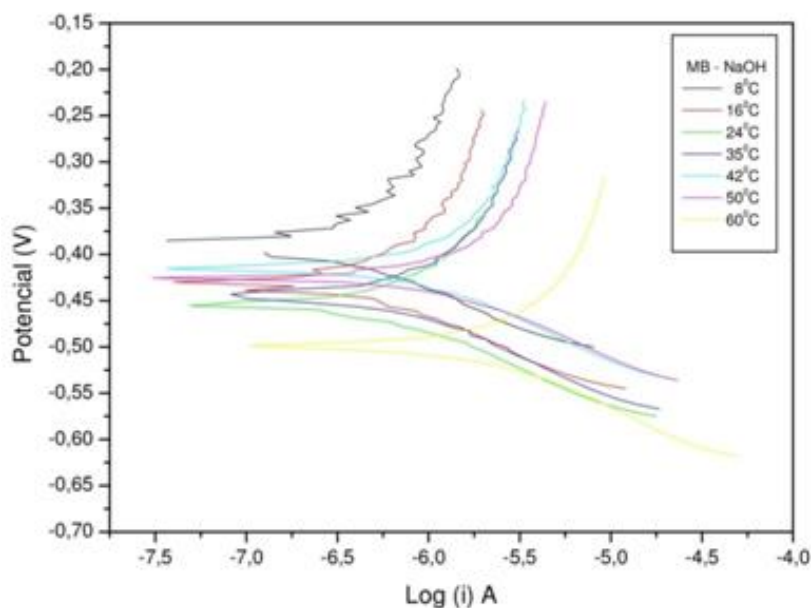
A figura 5.18 e 5.19 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto do MB em solução de 2,276 mol/L de NaOH em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.18 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).



Fonte: o autor.

Figura 5.19 — Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).



Fonte: o autor.

Observa-se que os potenciais de corrosão a mais baixas temperaturas apresentaram valores mais anódicos até -0,320 V, enquanto que a 60°C, E_{corr} atingiu o valor mais catódico de -0,438 V. Os demais potenciais de corrosão apresentaram-se entre estes dois valores limites.

As curvas de polarizações apresentaram inclinações anódicas muito próximas, assim como, as inclinações catódicas. A curva que apresentou o potencial de corrosão dinâmico mais anódico foi para temperatura de 8°C.

A partir deste instante não será mais apresentado a representação das curvas de polarizações lineares dos eletrodos de MB, ZTA e MS nas diferentes soluções devido ao grande conjunto de figuras que seria apresentado neste trabalho. Portanto, o comportamento das resistências de polarização e os demais parâmetros serão discutidos a partir dos valores tabelados. Somente para o caso do licor branco industrial é que será apresentando as curvas de polarizações lineares para as três regiões metálicas.

A tabela 5.4 apresenta os parâmetros eletroquímicos dos ensaios do MB em 2,276 mol/L de NaOH a diferentes temperaturas.

Tabela 5.4: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).

Temperatura	Ecorr (V)	R _p (kΩ)	β _a	β _c	i _{corr} (A)	Txcorr (mm/ano)
8	-0,320	36,57	0,118	0,090	6,062E-07	0,0036
16	-0,365	22,13	0,224	0,097	1,328E-06	0,0078
24	-0,395	16,86	0,172	0,091	1,532E-06	0,0090
35	-0,387	14,82	0,179	0,096	1,830E-06	0,0108
42	-0,355	12,45	0,165	0,095	2,102E-06	0,0124
50	-0,356	10,59	0,181	0,094	2,536E-06	0,0150
60	-0,438	5,398	0,148	0,099	4,771E-06	0,0282

Fonte: o autor.

Observa-se que a resistência de polarização diminui com o acréscimo da temperatura, passando de 36,57 kΩ (188,58 kΩ/cm²) a 8°C para 5,39 kΩ (27,50 kΩ/cm²) a 60°C, para temperatura de 24°C, a resistência de polarização é de 16,86 kΩ e uma corrente de corrosão de 1,532 μA em meio de NaOH. Quando comparado com os valores de R_p e de i_{corr} do MB em 0,1 mol/L de Na₂SO₄ (solução referência), observa-se que a resistência de polarização apresenta um valor de 1,565 kΩ e um corrente de corrosão de 11,12 μA. A comparação dos parâmetros da tabela 5.4 com as demais tabelas pode ser direta pois os eletrodos do MB, ZTA e MS apresentam a mesma área geométrica, não sendo necessário normalizar os parâmetros R_p e i_{corr} função das áreas dos eletrodos.

Uma comparação entre as resistências de polarização do MB a 24°C em meio de NaOH e Na₂SO₄ mostra que a resistência de polarização em NaOH é de 10,8 vezes maior que em Na₂SO₄. O aumento da R_p indica que o processo de

transferência de carga na interface metal/solução ficou dificultado, possivelmente pela presença de um filme passivante entre a superfície do metal e o eletrólito. É conhecido que aços de baixo carbono sofrem passivação em meios alcalinos, sendo esta a condição deste ensaio, pois o pH medido foi superior a 14. [2-4]

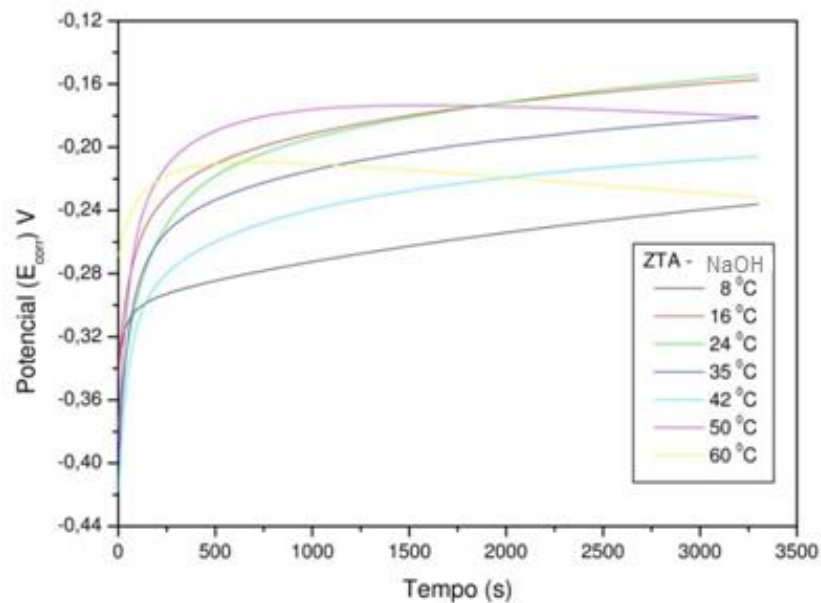
A presença deste filme dificulta a transferência de carga na interface metal/solução, aumentando a R_p em todas as temperaturas quando comparado com a solução de Na_2SO_4 em pH entre 6,0 - 6,5. Nesta condição, o metal base encontra-se ativo sem a presença de um filme passivante e protetor.

Observa-se que as constantes de Tafel catódicas em NaOH apresentam valores menores e praticamente invariáveis com o aumento da temperatura, quando comparado com as β_c da solução de Na_2SO_4 . A 24°C , a β_c em NaOH foi de 0,091 V/dec e em meio de Na_2SO_4 foi de 0,130 V/dec. Isto é indicativo de que a reação catódica de redução de oxigênio é facilitada sobre o filme passivante em relação ao MB com a ausência do filme.

O comportamento das constantes de Tafel anódicas não apresenta uma definição de tendência com o aumento da temperatura do eletrólito. O valor médio das constantes anódicas foi de 0,169 V/dec., enquanto que a média das constantes em Na_2SO_4 foi de 0,083 V/dec., isto é, o processo anódico de dissolução do ferro necessita de uma maior ativação se consideramos que o mecanismo de oxidação seja o mesmo nas duas superfícies. Este aumento na ativação deve estar associado com o filme sobre a superfície do MB em NaOH.

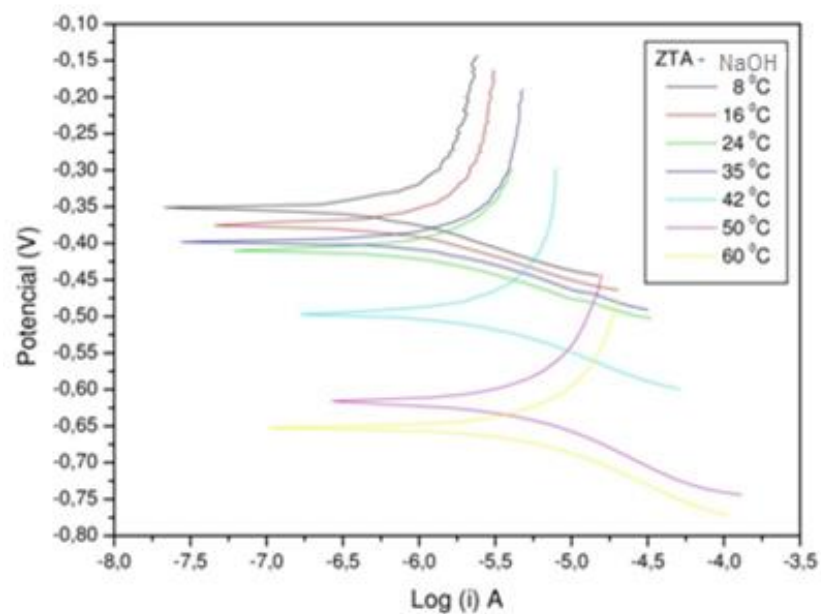
As figuras 5.20 e 5.21 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto da ZTA em solução de 2,276 mol/L de NaOH em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.20 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).



Fonte: o autor.

Figura 5.21 — Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).



Fonte: o autor.

Observa-se na figura 5.21 que as curvas de polarização apresentam um comportamento diferenciado em relação as curvas de ZTA em Na_2SO_4 . As curvas em meio de sulfato de sódio apresentam-se mais agrupadas, enquanto que em meio de NaOH, os potenciais de inversão das correntes catódicas para anódicas

(potenciais de corrosão dinâmicos), deslocaram-se para valores catódicos com o acréscimo da temperatura.

A tabela 5.5 apresenta os parâmetros eletroquímicos dos ensaios da ZTA em 2,276 mol/L de NaOH a diferentes temperaturas.

Tabela 5.5: Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).

Temperatura	Ecorr (V)	R _p (kΩ)	β _a	β _c	icorr (A)	Txcorr (mm/ano)
8	-0,264	15,74	0,165	0,067	1,314E-06	0,0078
16	-0,284	12,78	0,162	0,068	1,627E-06	0,0096
24	-0,323	8,527	0,119	0,065	2,140E-06	0,0126
35	-0,311	8,322	0,075	0,210	2,883E-06	0,0170
42	-0,419	5,847	0,195	0,085	4,396E-06	0,0259
50	-0,564	3,336	0,166	0,103	8,273E-06	0,0488
60	-0,592	2,432	0,173	0,098	1,116E-05	0,0659

Fonte: o autor.

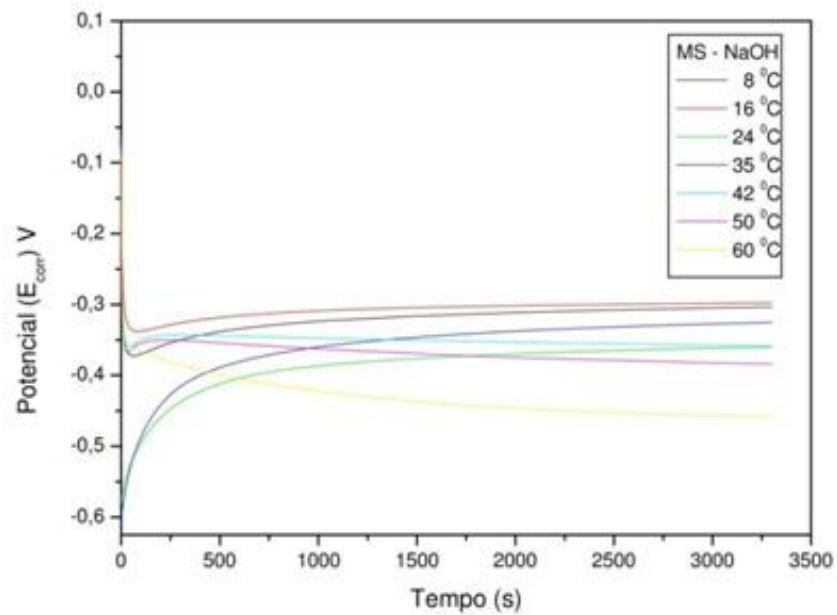
As resistências de polarização apresentada na tabela 5.5, mostram que a mesma diminui com o aumento da temperatura e que apresentam valores superiores que a ZTA em meio de Na₂SO₄.

A ZTA também sofreu passivação em NaOH porém os valores das resistências de polarização são inferiores ao do MB em todas as temperaturas ensaiadas. A R_p do MB a 24°C foi de 16,86 kΩ contra 8,52 kΩ para a ZTA, praticamente o dobro do valor. Esta proporção foi observada para as demais temperaturas.

Este fato indica que a passivação da ZTA é menos eficiente que a do metal, visto que as taxas de corrosão a 24°C do MB foi de 0,009 mm/ano contra 0,0126 mm/ano da ZTA.

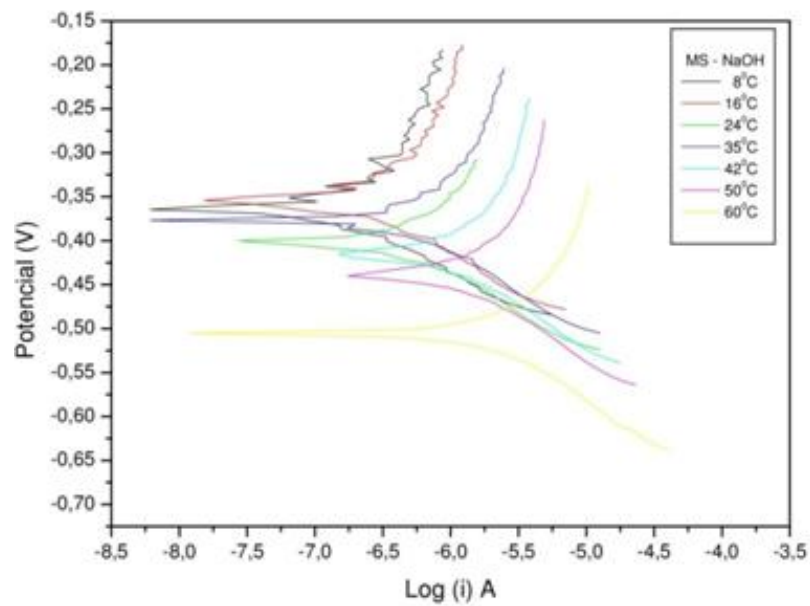
A figura 5.22 e 5.23 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto do MS em solução de 2,276 mol/L de NaOH em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.22 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).



Fonte: o autor.

Figura 5.23 — Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).



Fonte: o autor.

A tabela 5.6 apresenta os parâmetros eletroquímicos para o MS em 2,276 mol/L de NaOH a diferentes temperaturas.

Tabela 5.6: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).

Temperatura	Ecorr (V)	Rp (kΩ)	Ba	βc	icorr (A)	Txcorr (mm/ano)
8	-0,304	57,02	0,263	0,090	5,106E-07	0,0030
16	-0,298	44,67	0,236	0,105	7,063E-07	0,0042
24	-0,360	24,12	0,186	0,104	1,200E-06	0,0071
35	-0,325	21,67	0,163	0,109	1,308E-06	0,0077
42	-0,359	14,64	0,234	0,109	2,205E-06	0,0130
50	-0,384	10,56	0,210	0,113	3,020E-06	0,0178
60	-0,458	6,017	0,147	0,118	4,723E-06	0,0279

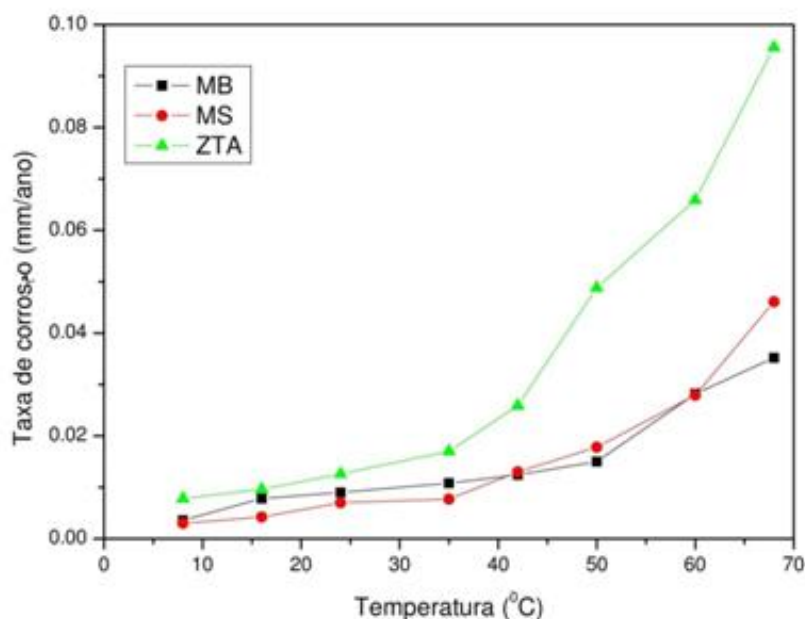
Fonte: o autor.

Observa-se que a Rp diminui com o acréscimo da temperatura, assim como, os valores das constantes de Tafel anódicas, porém as constantes catódicas sofreram aumento com o acréscimo da temperatura.

A Rp a 24°C do MS foi de 24,12 kΩ enquanto que a do MB e da ZTA foram de 16,86 kΩ e 8,52 kΩ respectivamente. Isto indica que o processo de transferência de carga sobre o MS é mais dificultado que MB e ZTA, devido a formação de um filme de passivação mais protetor que os demais, fazendo que as taxas de corrosão no MS seja inferior do que no MB e na ZTA. Estes resultados ficam evidenciados pelas taxas de corrosão, pois a 24°C, a taxa de corrosão do MS foi de 0,0071 mm/ano contra 0,0126 mm/ano da ZTA e de 0,0090 mm/ano do MB respectivamente.

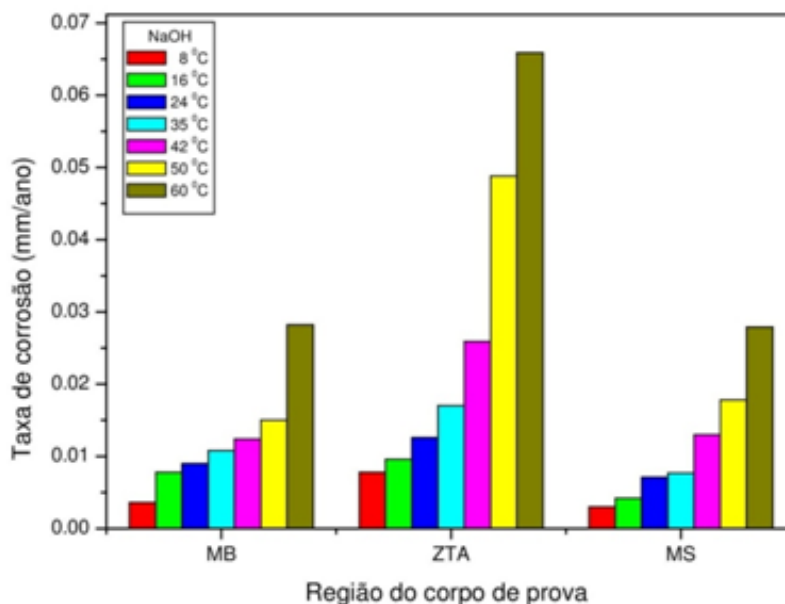
As figuras 5.24 e 5.25 apresentam de forma diferenciada o comportamento das taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em solução de 2,276 mol/L de NaOH em diferentes temperaturas.

Figura 5.24 — Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).



Fonte: o autor.

Figura 5.25 — Comportamento da taxa de corrosão versus região do corpo de prova, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de hidróxido de sódio (NaOH).



Fonte: o autor.

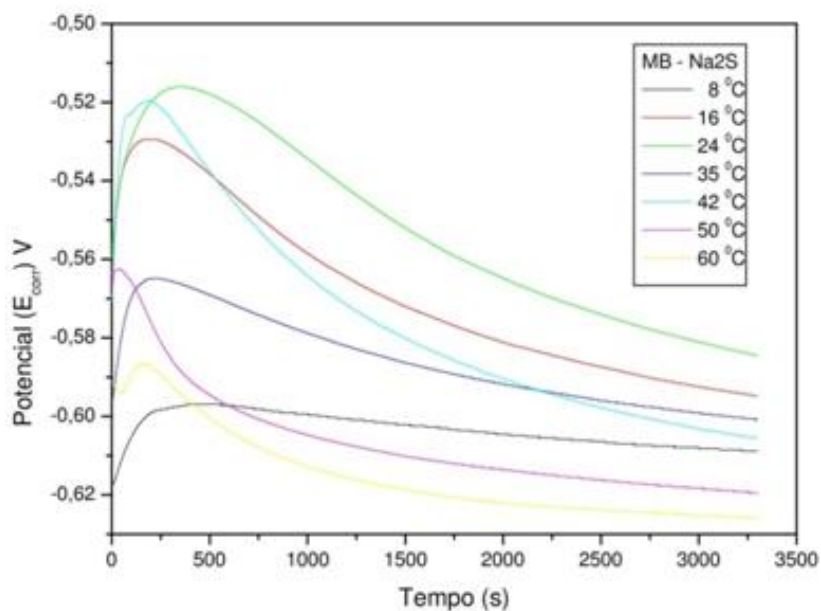
Observa-se pela figura 5.24 que as taxas de corrosão do MB e MS estão próximas entre si até a temperatura de 60°C. As taxas de corrosão da ZTA são superiores as demais, e a partir de 35°C, observa-se um aumento significativo nos seus valores. Apesar de que as três regiões encontrarem-se passivadas em NaOH,

o filme de passivação sobre a ZTA é menos protetor que aqueles formados sobre o MB e sobre o MS.

5.2.3. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada de 0,126 mol/L de Na₂S

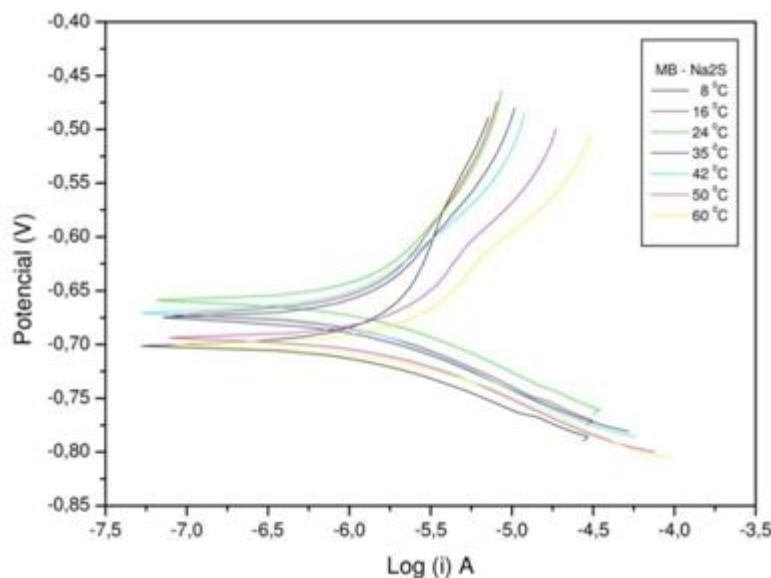
As figuras 5.26 e 5.27 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto do MB em solução de 0,126 mol/L de Na₂S em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.26 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de sulfeto de sódio (Na₂S).



Fonte: o autor.

Figura 5.27 — Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).



Fonte: o autor.

As figuras 5.26 e 5.27 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto do MB em solução de Na_2S em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas e que as inclinações das curvas de polarizações catódicas apresentam-se próximas (figura 5.27), porém as inclinações do ramo anódico estão influenciadas pelo efeito da temperatura.

A tabela 5.7 apresenta os parâmetros eletroquímicos para o MB em 0,126 mol/L de Na_2S a diferentes temperaturas.

Tabela 5.7: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).

Temperatura	E_{corr} (V)	R_p (k Ω)	β_a	β_c	i_{corr} (A)	T_{xcorr} (mm/ano)
8	-0,610	9,542	0,222	0,064	2,260E-06	0,0133
16	-0,595	8,417	0,170	0,075	2,685E-06	0,0158
24	-0,585	7,71	0,174	0,073	2,896E-06	0,0171
35	-0,601	6,324	0,174	0,067	3,321E-06	0,0196
42	-0,606	5,631	0,125	0,074	3,584E-06	0,0212
50	-0,620	4,502	0,139	0,067	4,360E-06	0,0257
60	-0,626	3,840	0,160	0,068	5,395E-06	0,0318

Fonte: o autor.

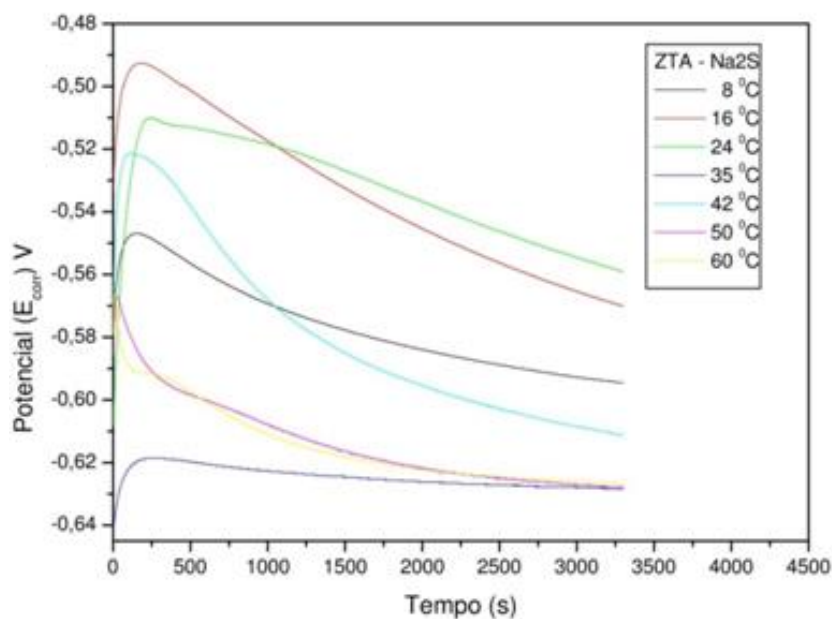
Observa-se que houve um aumento nas resistências de polarização do MB em Na_2S quando comparado ao Na_2SO_4 , porém estes valores são inferiores a do meio de NaOH . Para o MB a 24°C em Na_2S , o valor da R_p foi de 7,71 k Ω , enquanto que em NaOH foi de 16,86 k Ω e de 1,69 k Ω em Na_2SO_4 . A taxa de corrosão do MB em sulfeto de sódio ficou em 0,017 mm/ano, valor intermediário entre as taxas em

NaOH (0,009 mm/ano) e em Na_2SO_4 com 0,066 mm/ano, isto é, entre uma superfície não passivada do aço em Na_2SO_4 e uma superfície passivada em uma solução de NaOH concentrada.

O comportamento das constantes de Tafel catódicas é semelhante as observadas em solução de NaOH, com valores mais constantes no intervalo de temperatura ensaiado. Isto indica que houve passivação do MB em Na_2S , uma vez que as resistências de polarização sofreram um aumento nos seus valores e pelo fato da solução de 0,126 mol/L de Na_2S apresentar um pH alcalino próximo a 14.

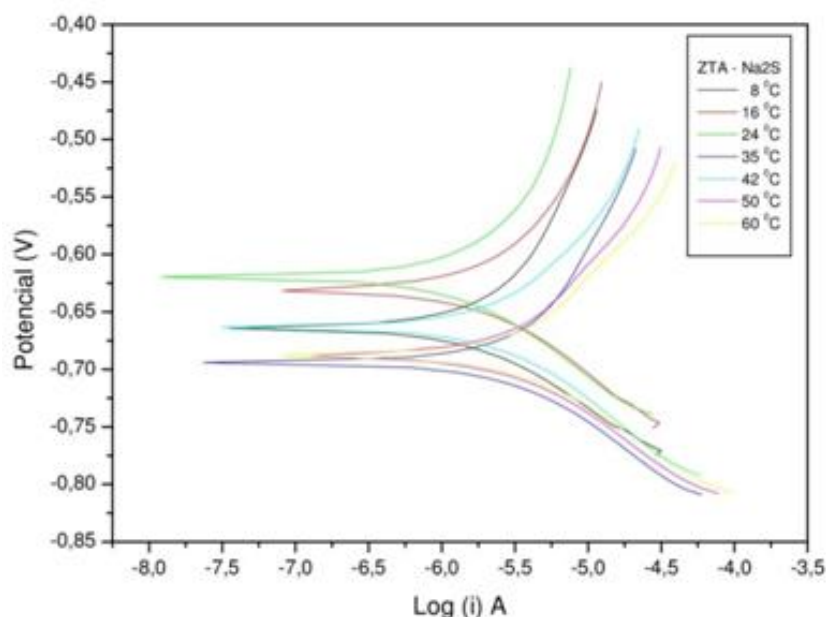
As figuras 5.28 e 5.29 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto da ZTA em solução de 0,126 mol/L de Na_2S em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.28 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).



Fonte: o autor.

Figura 5.29 — Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).



Fonte: o autor.

De maneira análoga ao comportamento do MB, as curvas de polarização do ramo catódico apresentaram as constantes de Tafel próximas, como podem ser vistos na figura 5.29 e tabela 5.8, e variando as inclinações no ramo anódico das polarizações.

A tabela 5.8 apresenta os parâmetros eletroquímicos para a ZTA em 0,126 mol/L de Na_2S a diferentes temperaturas.

Tabela 5.8: Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).

Temperatura	Ecorr (V)	Rp (kΩ)	β_a	β_c	icorr (A)	Txcorr (mm/ano)
8	-0,595	6,461	0,177	0,091	4,039E-06	0,0238
16	-0,571	6,505	0,193	0,106	4,567E-06	0,0270
24	-0,560	4,963	0,166	0,095	5,286E-06	0,0312
35	-0,629	4,485	0,196	0,093	6,106E-06	0,0360
42	-0,612	3,907	0,142	0,100	6,521E-06	0,0385
50	-0,628	3,524	0,137	0,091	6,737E-06	0,0398
60	-0,627	2,842	0,135	0,090	8,250E-06	0,0487

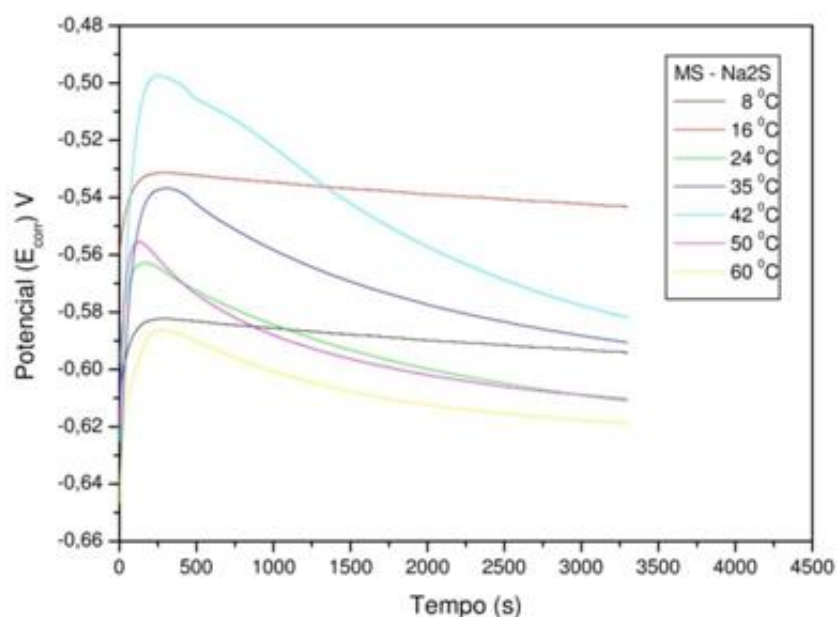
Fonte: o autor.

Observa-se que a ZTA também sofreu passivação, sendo que a resistência de polarização a 24 °C foi de 4,96 kΩ e inferior ao do MB de 7,71 kΩ. Isto indica que o filme de passivação é mais vulnerável e menos protetor que a do MB, e também menos efetivo na proteção contra a corrosão daquele filme formado na ZTA do meio de NaOH.

As taxas de corrosão aumentam com o acréscimo da temperatura, sendo que a 24°C, a taxa de corrosão do MB foi de 0,017 mm/ano contra 0,0312 mm/ano da ZTA em Na₂S. Portanto, o filme formado sobre o MB proporciona mais proteção que o filme formado sobre a ZTA em Na₂S.

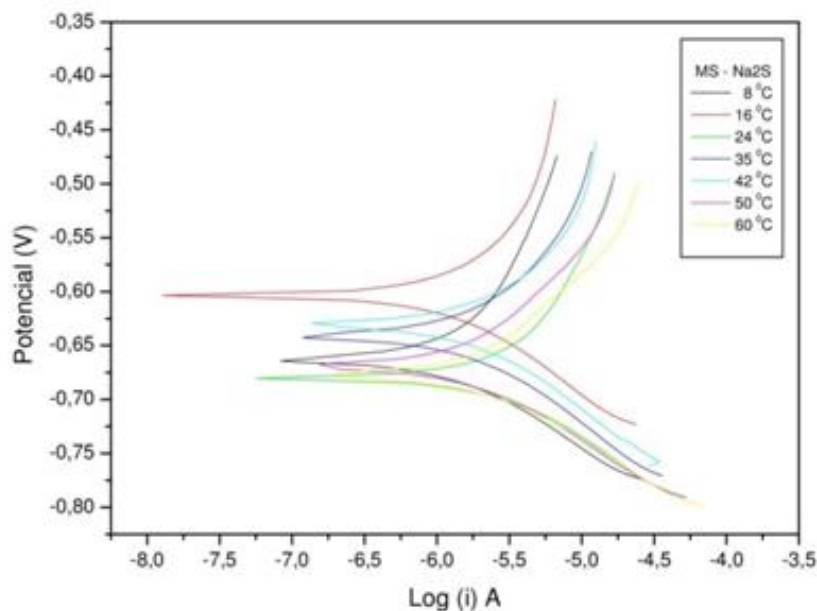
As figuras 5.30 e 5.31 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto do MS em solução de 0,126 mol/L de Na₂S em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.30 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de sulfeto de sódio (Na₂S).



Fonte: o autor.

Figura 5.31 — Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).



Fonte: o autor.

Observa-se na figura 5.30 que os potenciais de corrosão sobre o MS, quando comparado com o MB e a ZTA não se estabilizaram rapidamente, e para algumas temperaturas os potenciais continuaram a se deslocar para potenciais mais catódicos em função do tempo de contato do eletrodo com a solução.

As curvas de polarização apresentam inclinações catódicas mais próximas entre elas, porém o ramo anódico variou mais devido ao efeito da temperatura.

A tabela 5.9 apresenta os parâmetros eletroquímicos para o MS em 0,126 mol/L de Na_2S a diferentes temperaturas.

Tabela 5.9: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).

Temperatura	Ecorr (V)	Rp (kΩ)	β_a	β_c	icorr (A)	Txcrr (mm/ano)
8	-0,595	10,93	0,182	0,092	2,427E-06	0,0143
16	-0,543	11,11	0,175	0,102	2,518E-06	0,0149
24	-0,611	9,485	0,145	0,099	2,693E-06	0,0159
35	-0,591	7,169	0,149	0,105	3,730E-06	0,0220
42	-0,582	6,275	0,151	0,105	4,285E-06	0,0253
50	-0,611	4,496	0,126	0,086	4,936E-06	0,0291
60	-0,619	3,542	0,119	0,086	6,119E-06	0,0361

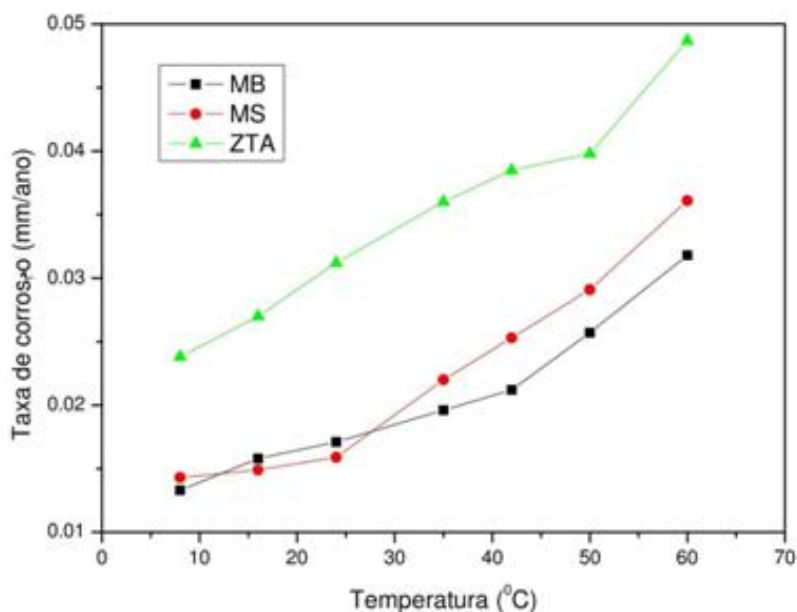
Fonte: o autor.

Observa-se que os valores das resistências de polarização foram maiores que a do MB e maiores que a da ZTA, isto é a R_p do MS foi de 9,48 kΩ contra 4,96 kΩ da ZTA e de 7,71 kΩ no metal base.

Por outro lado, as constantes de Tafel catódicas foram maiores no MS que nos demais eletrodos, o que afetou nas taxas de corrosão. A taxa de corrosão do MS foi de 0,0159 mm/ano, enquanto que a do MB foi de 0,017mm/ano, portanto, embora a resistência de polarização do filme seja maior no MS do que no MB, as taxas de corrosão apresentaram valores muito próximos.

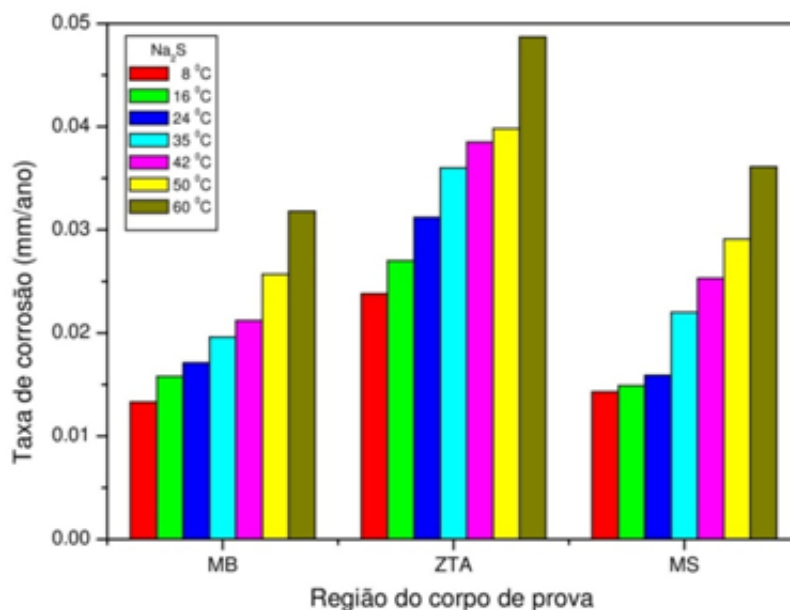
As figuras 5.32 e 5.33 apresentam de forma diferenciada o comportamento das taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em solução de 0,126 mol/L de Na_2S em diferentes temperaturas.

Figura 5.32 — Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S).



Fonte: o autor.

Figura 5.33 — Comportamento da taxa de corrosão para diferentes regiões dos corpos de prova do aço ASTM A 285 Grau C: metal base (MB), região termicamente afetada (ZTA), e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em solução aerada de sulfeto de sódio (Na_2S) a diferentes temperaturas.



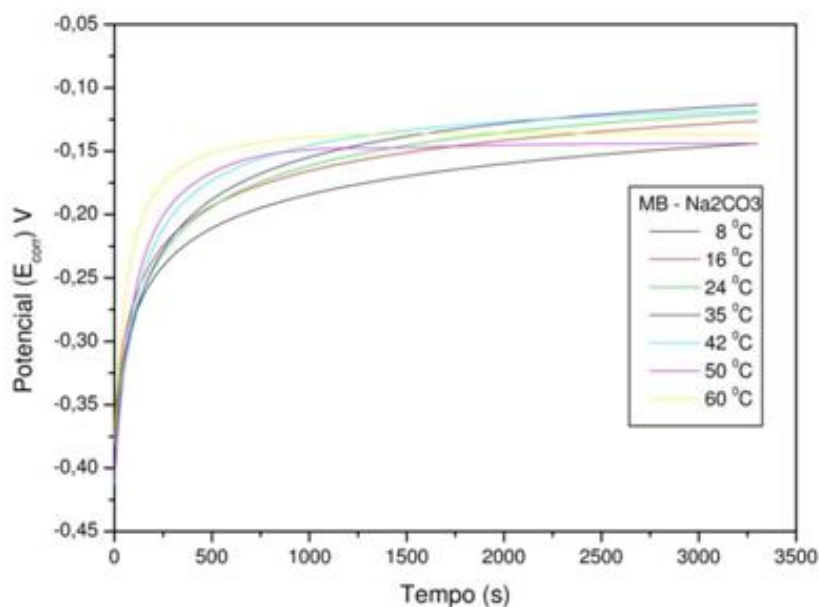
Fonte: o autor.

Observa-se nas figuras 5.32 e 5.33, que as taxas de corrosão da ZTA são superiores que a do MB e do MS em meio de Na_2S . As taxas de corrosão do MB e MS estão próximas até 24°C, passando a ter um aumento significativo a partir de 30°C, com o aumento da taxa de corrosão do metal de solda em relação ao MB. Por outro lado, as taxas de corrosão da ZTA foram maiores que as demais regiões em todas as temperaturas ensaiadas.

5.2.4. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada de 0,128 mol/L de Na_2CO_3

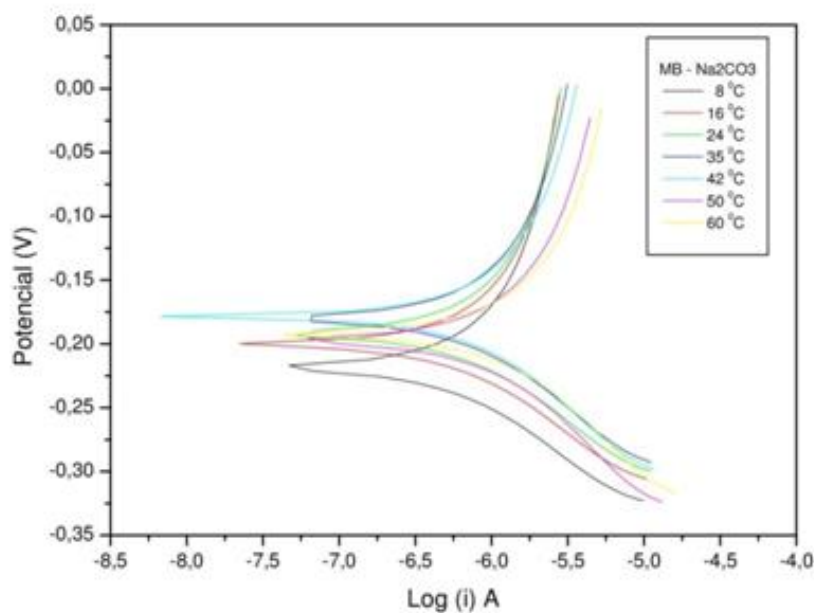
As figuras 5.34 e 5.35 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto do MB em solução de 0,128 mol/L de Na_2CO_3 em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.34 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).



Fonte: o autor.

Figura 5.35 — Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).



Fonte: o autor.

Pode ser observado que os potenciais de corrosão e as curvas de polarização no MB em Na_2CO_3 são semelhantes aos obtidos sobre MB em Na_2S (figuras 5.26 e 5.27), isto é, a uma demora para estabilizar os E_{corr} e nas inclinações das curvas de polarização, tanto anódicas como catódicas.

A tabela 5.10 apresenta os parâmetros eletroquímicos para o MB em 0,128 mol/L de Na_2CO_3 a diferentes temperaturas.

Tabela 5.10: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).

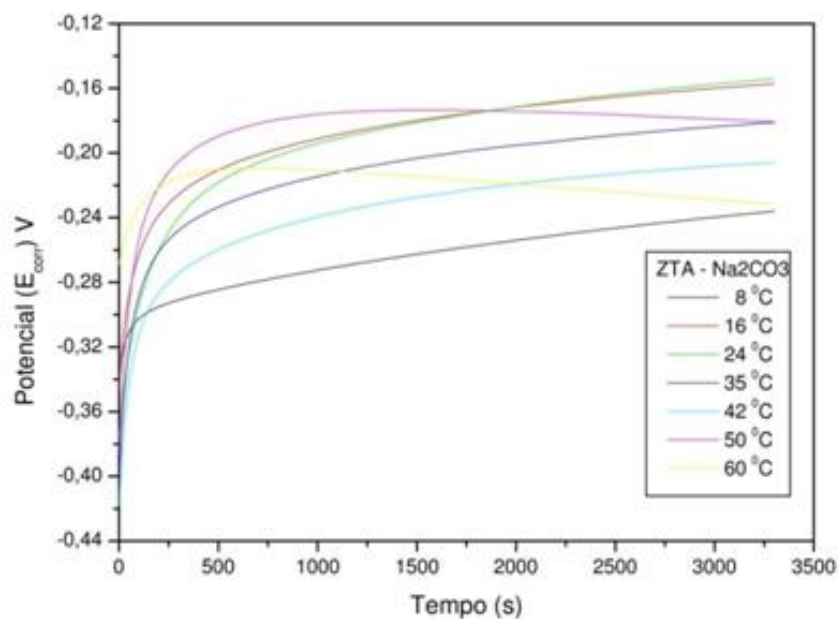
Temperatura	Ecorr (V)	R _p (kΩ)	β _a	β _c	icorr (A)	Txcorr (mm/ano)
8	-0,143	19,63	0,154	0,088	1,238E-06	0,0073
16	-0,126	18,63	0,186	0,090	1,413E-06	0,0083
24	-0,120	17,44	0,18	0,092	1,515E-06	0,0089
35	-0,113	14,92	0,167	0,098	1,797E-06	0,0106
42	-0,118	14,24	0,155	0,105	1,908E-06	0,0113
50	-0,144	13,73	0,172	0,118	2,213E-06	0,0131
60	-0,137	12,87	0,177	0,117	2,376E-06	0,0140

Fonte: o autor.

Observa-se que as resistências de polarização apresentam valores elevados em todo intervalo de temperatura. A 24°C, R_p em Na_2CO_3 é de 17,44 kΩ, com taxa de corrosão de 0,0089 mm/ano, enquanto que em NaOH este valor foi de 16,86 kΩ e com taxa de corrosão de 0,0090 mm/ano, praticamente iguais. Isto indica que o MB sofre passivação em meio de carbonato de sódio, mesmo em pH próximo de 11. As taxas de corrosão sofrem um aumento com o acréscimo da temperatura, porém os seus valores estão muito próximos ao do MB em solução de NaOH, fortemente alcalina, com pH superior a 14 e na maioria das temperaturas ensaiadas. Os resultados das taxas de corrosão do MB em carbonato indica que o filme formado apresenta característica protetora semelhante ao filme formado em NaOH.

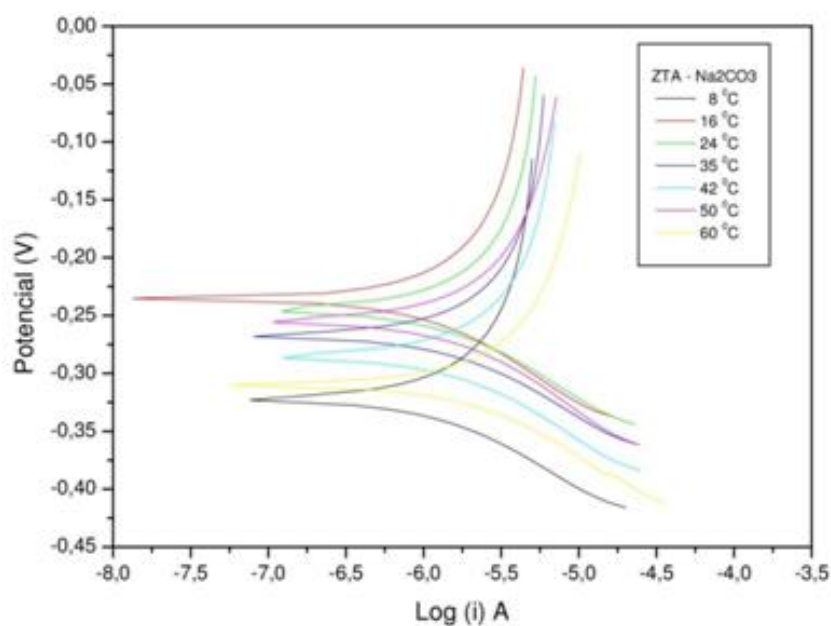
As figuras 5.36 e 5.37 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto da ZTA em solução de 0,128 mol/L de Na_2CO_3 em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.36 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).



Fonte: o autor.

Figura 5.37 — Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).



Fonte: o autor.

Observa-se que as curvas de polarizações são mais dispersas na ZTA do que as do MB.

A tabela 5.11 apresenta os parâmetros eletroquímicos para o ZTA em 0,128 mol/L de Na_2CO_3 a diferentes temperaturas.

Tabela 5.11: Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).

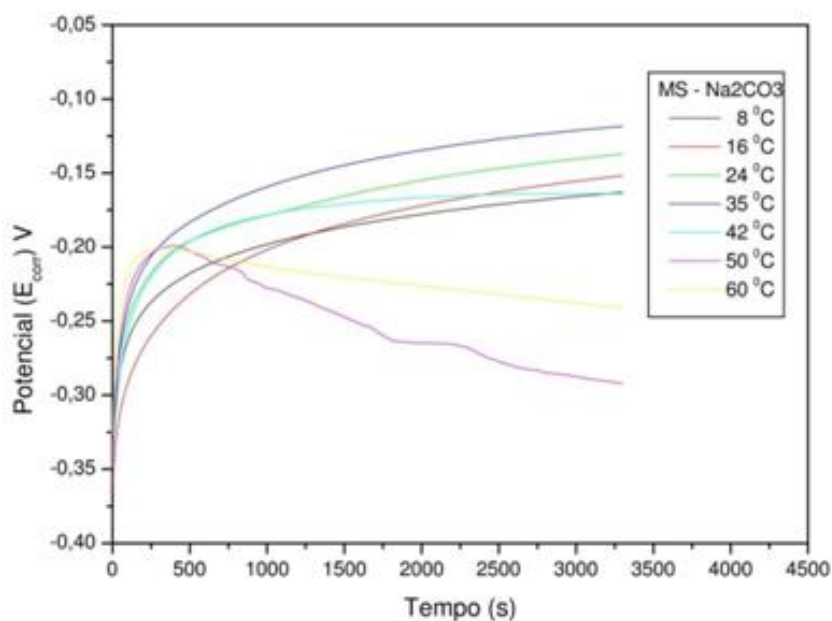
Temperatura	Ecorr (V)	Rp (k Ω)	β_a	β_c	icorr (A)	Txcorr (mm/ano)
8	-0,236	9,998	0,134	0,08	2,175E-06	0,0128
16	-0,157	11,56	0,188	0,088	2,251E-06	0,0133
24	-0,154	8,593	0,169	0,085	2,857E-06	0,0169
35	-0,181	7,654	0,196	0,083	3,307E-06	0,0195
42	-0,204	7,515	0,181	0,088	3,421E-06	0,0202
50	-0,182	6,742	0,161	0,095	3,847E-06	0,0227
60	-0,232	5,627	0,154	0,079	4,029E-06	0,0238

Fonte: o autor.

É constatado que as resistências de polarização apresentam valores inferiores ao do MB e que as constantes de Tafel catódicas foram menores e mais constantes que a do metal base. A taxa de corrosão a 24°C foi de 0,0169 mm/ano, superior em 1,9 vezes a taxa de corrosão no metal base; indicando que o filme passivante sobre a ZTA é menos protetor do que aquele formado sobre o aço ASTM 285.

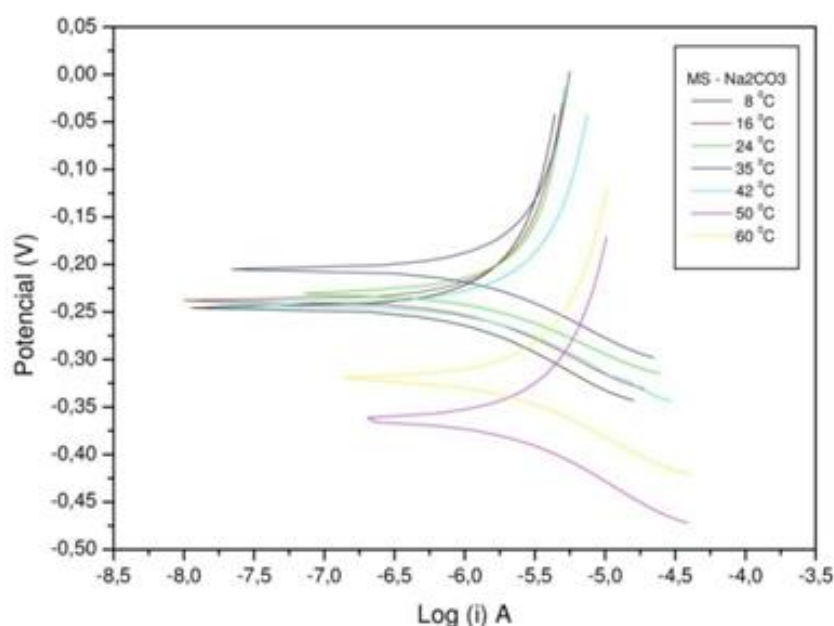
As figuras 5.38 e 5.39 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto do MS em solução de 0,128 mol/L de Na_2CO_3 em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.38 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).



Fonte: o autor.

Figura 5.39 — Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).



Fonte: o autor.

Nas temperaturas de 50 e 60°C, observa-se uma mudança acentuada nos potenciais de corrosão sobre o MS neste meio. Os potenciais deslocam-se para valores mais catódicos do que nas demais temperaturas ensaiadas, e as curvas de polarização tiveram os potenciais de inversão das correntes catódicas para anódicas, durante a varredura de potencial de 1 mV/s, também em potenciais mais catódicos que as demais curvas.

A tabela 5.12 apresenta os parâmetros eletroquímicos para o MS em 0,128 mol/L de Na_2CO_3 a diferentes temperaturas.

Tabela 5.12: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).

Temperatura	Ecorr (V)	Rp (kΩ)	β_a	β_c	icorr (A)	Txcrr (mm/ano)
8	-0,163	11,15	0,173	0,082	2,166E-06	0,0128
16	-0,151	9,045	0,157	0,077	2,480E-06	0,0146
24	-0,135	7,018	0,140	0,067	2,803E-06	0,0165
35	-0,118	8,212	0,186	0,077	2,879E-06	0,0170
42	-0,164	6,510	0,181	0,087	3,919E-06	0,0231
50	-0,292	5,757	0,169	0,087	4,331E-06	0,0255
60	-0,241	4,581	0,152	0,075	4,760E-06	0,0281

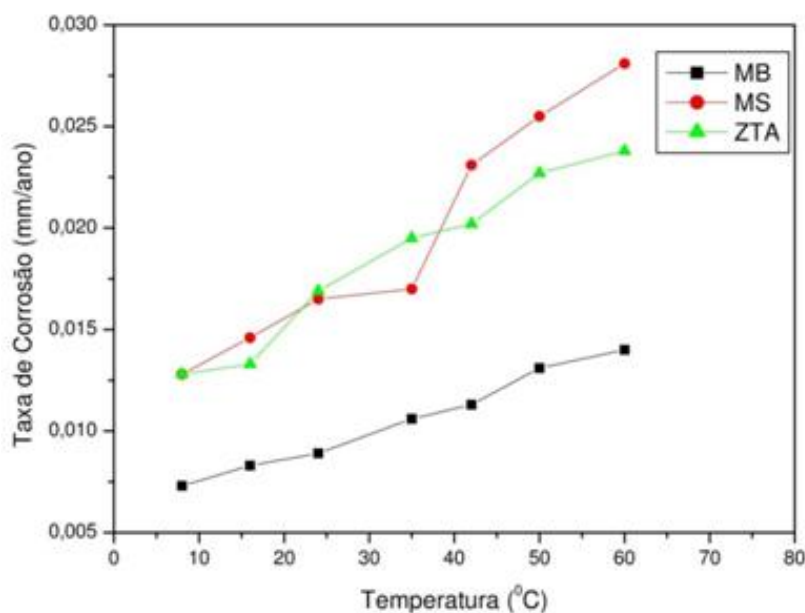
Fonte: o autor.

Observa-se que as resistências de polarização apresentam valores muito próximos das obtidas sobre a ZTA nesta solução como, em taxas de corrosão até a temperatura de 24°C. Acima deste valor as taxas de corrosão são no MS. Este fato

indica que o filme passivante sobre a ZTA apresenta uma proteção semelhante ao do metal de solda.

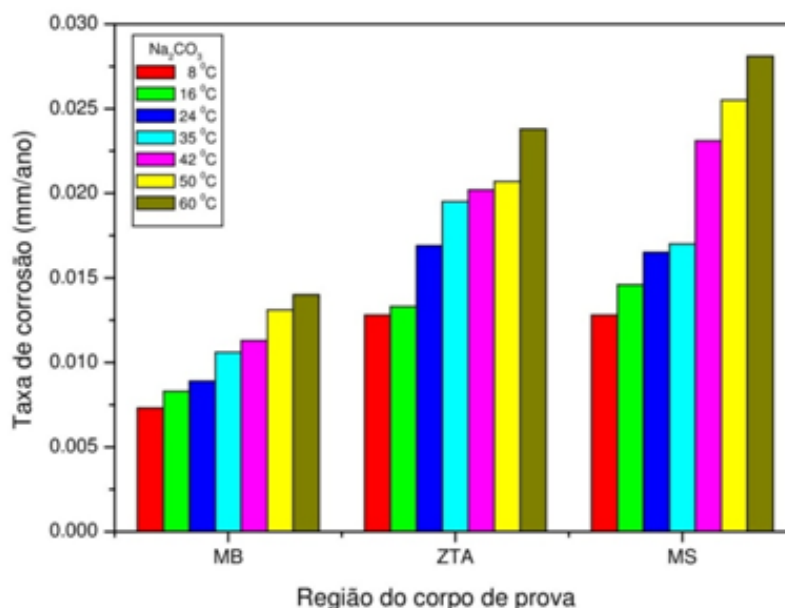
As figuras 5.40 e 5.41 apresentam de forma diferenciada o comportamento das taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em solução de 0,126 mol/L de Na_2CO_3 em diferentes temperaturas.

Figura 5.40 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3).



Fonte: o autor.

Figura 5.41 – Comportamento da taxa de corrosão para diferentes regiões dos corpos de prova do aço ASTM A 285 Grau C: metal base (MB), região termicamente afetada (ZTA), e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em solução aerada de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a diferentes temperaturas.



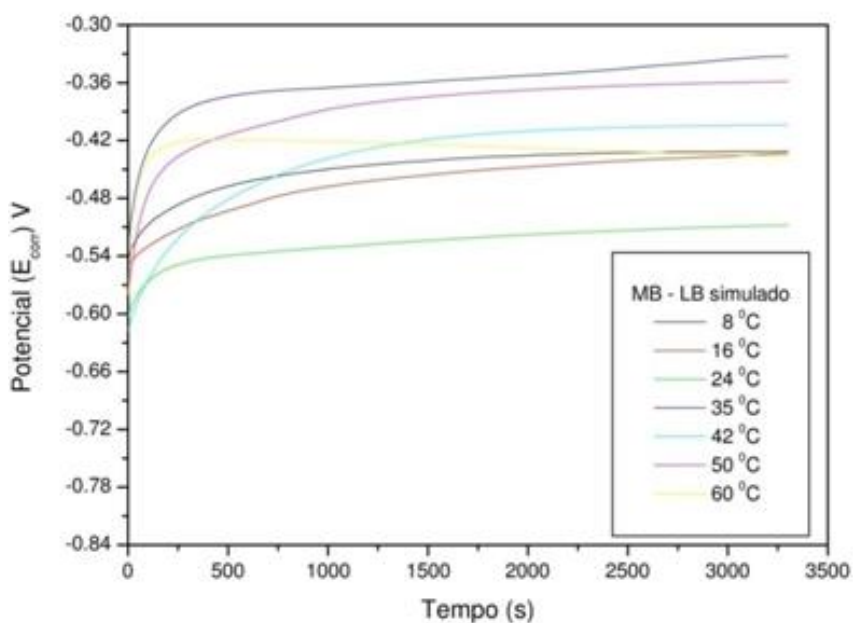
Fonte: o autor.

Observa-se na figura 5.40 que as taxas de corrosão do aço ASTM 285 (MB) são inferiores ao da ZTA e do MS em carbonato de sódio. Neste meio a corrosão da ZTA e do MS estão próximos até a temperatura de 35°C. Para temperaturas superiores, as taxas de corrosão do metal de solda passam a serem maiores na região termicamente afeta pelo calor da solda.

5.2.5. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada de licor branco simulado

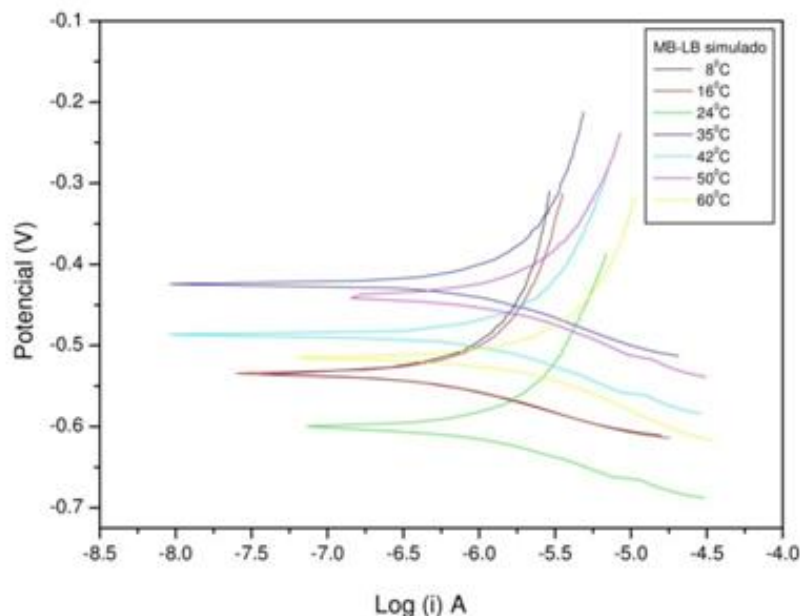
As figuras 5.42 e 5.43 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto do MB em solução de licor branco simulado em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.42 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor branco simulado.



Fonte: o autor.

Figura 5.43 — Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.



Fonte: o autor.

Observa-se na figura 5.43 que os potenciais de corrosão dinâmicos apresentaram-se dispersos e com as inclinações das curvas de Tafel catódicas e anódicas dependente da temperatura.

A tabela 5.13 apresenta os parâmetros eletroquímicos para o MB em licor branco simulado a diferentes temperaturas.

Tabela 5.13: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.

Temperatura	E _{corr} (V)	R _p (kΩ)	β _a	β _c	i _{corr} (A)	T _{xcorr} (mm/ano)
8	-0,431	12,77	0,135	0,055	1,329E-06	0,008
16	-0,434	9,594	0,152	0,056	1,852E-06	0,011
24	-0,508	7,857	0,123	0,069	2,443E-06	0,014
35	-0,333	7,864	0,122	0,070	2,456E-06	0,014
42	-0,404	6,414	0,140	0,082	3,501E-06	0,021
50	-0,359	6,370	0,178	0,084	3,890E-06	0,023
60	-0,437	5,449	0,168	0,088	4,602E-06	0,027

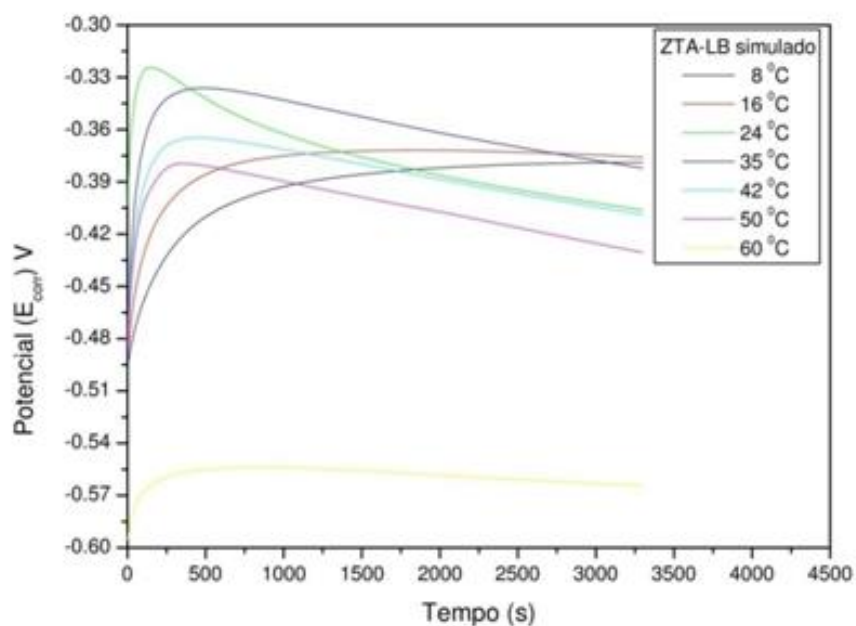
Fonte: o autor.

Observa-se que os valores das resistências de polarização do MB apresentam valores menores que os obtidos em solução de NaOH e Na₂CO₃. A resistência de polarização em Na₂CO₃ a 24°C e a 50°C apresentaram valores de 17,44 kΩ e 13,73 kΩ respectivamente, para a solução de Na₂S foi determinado como sendo de 7,71 kΩ e 4,50 kΩ e finalmente em NaOH como sendo de 16,86 kΩ e 10,57 kΩ.

As resistências de polarização do MB no licor branco simulado apresentaram valores de 7,85 k Ω a 24°C e de 6,37 k Ω a 50°C. Estes valores estão mais próximos da solução de Na₂S. Por outro lado, na temperatura de 24°C, a taxa de corrosão foi de 0,014 mm/ano em licor branco simulado, enquanto que para Na₂CO₃ foi de 0,0089 mm/ano; 0,0171 mm/ano em Na₂S e 0,009 mm/ano em NaOH. Isto mostra que, possivelmente, o filme de passivação formado em licor branco simulado apresenta uma natureza físico-química mais próxima daquele formado em Na₂S.

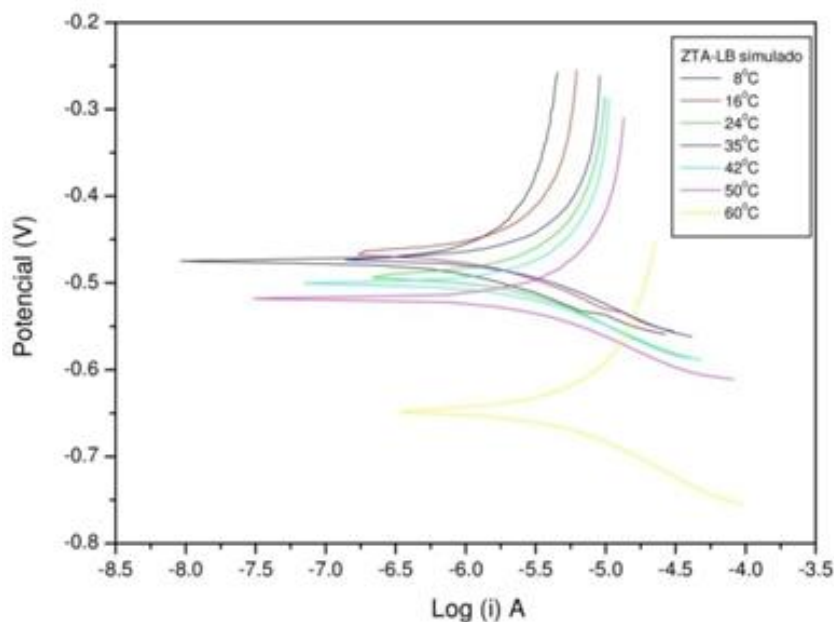
As figuras 5.44 e 5.45 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto da ZTA em solução de licor branco simulado em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.44 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor simulado.



Fonte: o autor.

Figura 5.45 — Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.



Fonte: o autor.

Observa-se que as curvas de polarizações encontram-se mais agrupadas e com potenciais de corrosão dinâmicos mais próximos, exceto para a de 60°C.

A tabela 5.14 apresenta os parâmetros eletroquímicos para a ZTA em licor branco simulado a diferentes temperaturas.

Tabela 5.14: Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.

Temperatura	Ecorr (V)	Rp (kΩ)	β_a	β_c	icorr (A)	Txcorr (mm/ano)
8	-0,379	8,590	0,143	0,065	2,259E-06	0,013
16	-0,376	7,257	0,179	0,076	3,192E-06	0,019
24	-0,407	5,276	0,126	0,079	3,996E-06	0,024
35	-0,382	5,010	0,138	0,075	4,211E-06	0,025
42	-0,409	4,567	0,144	0,072	4,564E-06	0,027
50	-0,431	3,497	0,125	0,074	5,772E-06	0,034
60	-0,565	2,570	0,158	0,086	9,409E-06	0,056

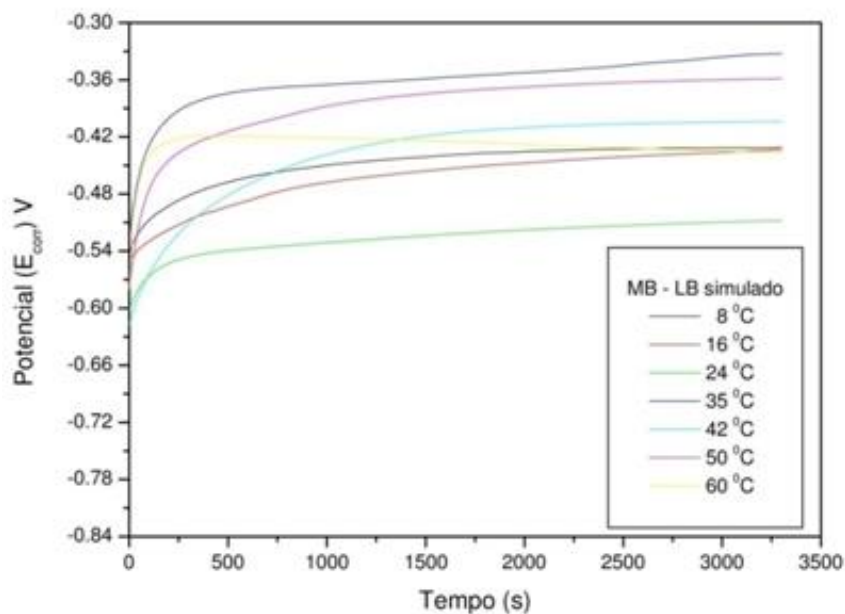
Fonte: o autor.

Observa-se que as constantes de Tafel catódicas variaram pouco com a temperatura, ficando entre 0,065 V/dec. a 0,086 V/dec. e não apresentaram uma tendência de variação bem definida; isto também foi observado para as constantes anódicas. As resistências de polarização são menores que as determinadas sobre o metal base em licor branco simulado, como por exemplo, na temperatura de 24°C, em que a taxa de corrosão da ZTA foi de 0,024 mm/ano e sobre o MB foi de 0,014 mm/ano, praticamente o duplo da velocidade de corrosão.

O filme de passivação formado sobre a ZTA apresenta característica de menor proteção que aquele formado sobre o metal base.

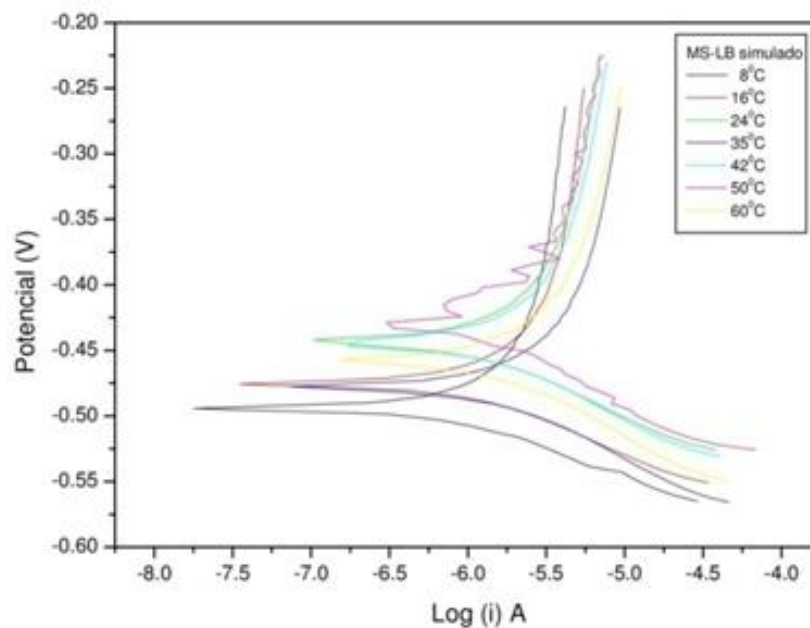
As figuras 5.46 e 5.47 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto do MS em solução de licor branco simulado em função do tempo e as curvas de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.46 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o metal base (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor branco simulado.



Fonte: o autor.

Figura 5.47 — Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.



Fonte: o autor.

Observa-se que as curvas de polarização apresentam inclinações diferentes no ramo anódico, enquanto que o comportamento das inclinações no ramo catódico foi mais uniforme.

A tabela 5.15 apresenta os parâmetros eletroquímicos para a MS em licor branco simulado a diferentes temperaturas.

Tabela 5.15: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco simulado.

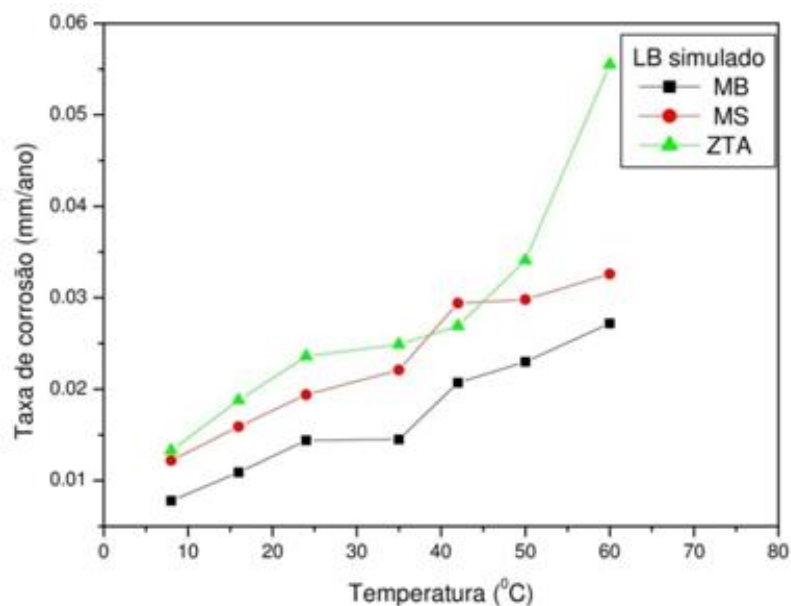
Temperatura	Ecorr (V)	Rp (kΩ)	β_a	β_c	icorr (A)	Txcorr (mm/ano)
8	-0,385	8,092	0,158	0,051	2,069E-06	0,012
16	-0,371	6,106	0,134	0,053	2,701E-06	0,016
24	-0,346	5,538	0,145	0,059	3,288E-06	0,019
35	-0,386	4,761	0,115	0,064	3,750E-06	0,022
42	-0,351	3,887	0,159	0,062	4,983E-06	0,029
50	-0,341	3,687	0,119	0,067	5,048E-06	0,030
60	-0,370	3,469	0,138	0,065	5,531E-06	0,033

Fonte: o autor.

Observa-se que as resistências de polarização apresentam comportamento semelhante a da ZTA, porém com taxas de corrosão menores que a ZTA (tabela 5.14) e menores que a do metal base (tabela 5.13).

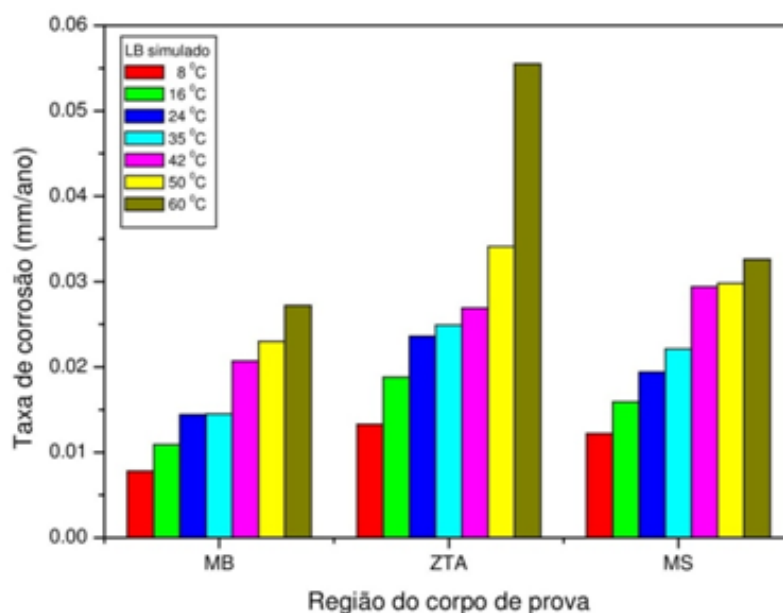
As figuras 5.48 e 5.49 apresentam de forma diferenciada o comportamento das taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em solução de licor branco simulado em diferentes temperaturas.

Figura 5.48 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de licor branco simulado.



Fonte: o autor.

Figura 5.49 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de licor branco simulado.



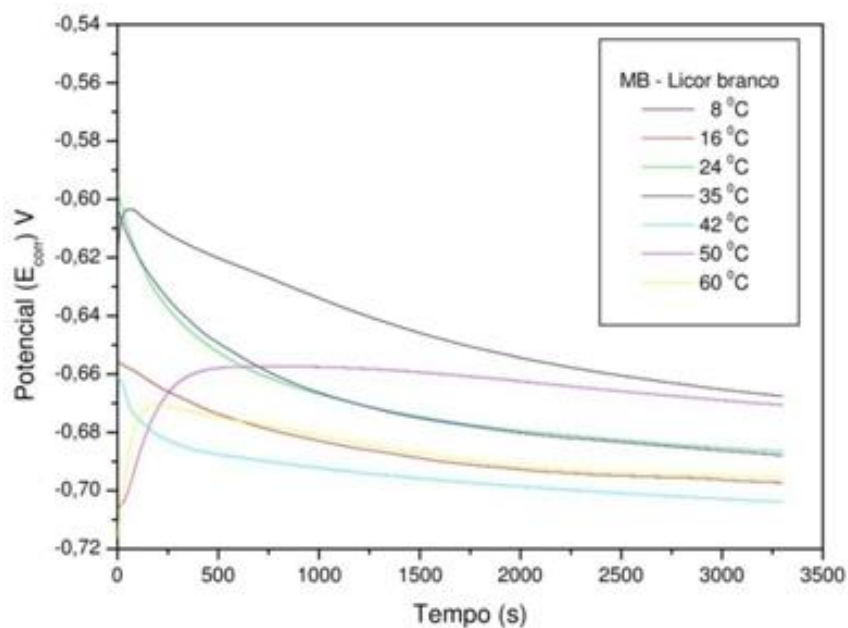
Fonte: o autor.

Observa-se que as taxas de corrosão aumentam com a temperatura os três eletrodos, sendo que as menores taxas de corrosão são sobre o MB. As taxas no licor branco simulado são maiores na ZTA, e o metal de solda apresenta taxas de corrosão são intermediárias entre a ZTA e o MB no intervalo de temperatura de 8°C a 60°C.

5.2.6. Comportamento Eletroquímico do MB, ZTA e MS em solução aerada do licor branco industrial

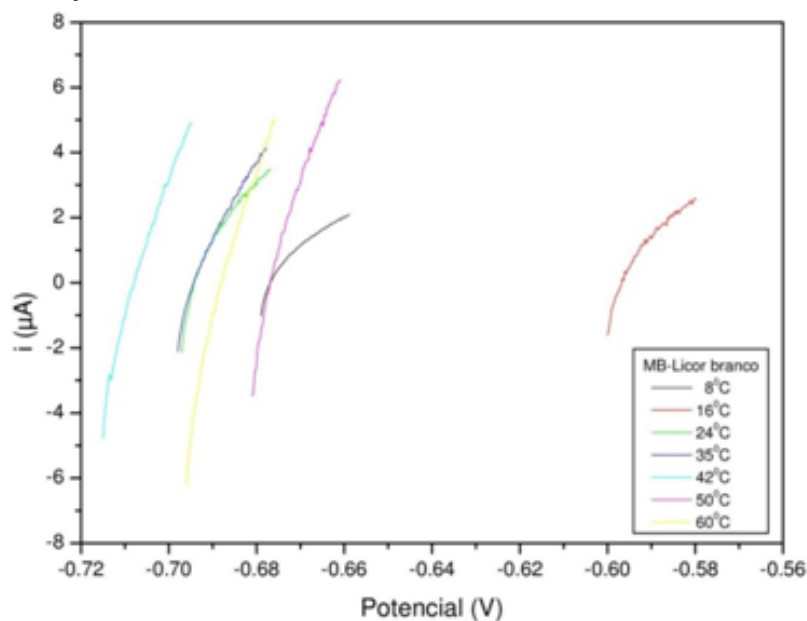
As figuras 5.50, 5.51 e 5.52 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto do MB em solução de licor branco industrial em função do tempo, as curvas de polarizações lineares e as curva de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.50 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o aço ASTM A 285 Grau C (MB), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor branco industrial.



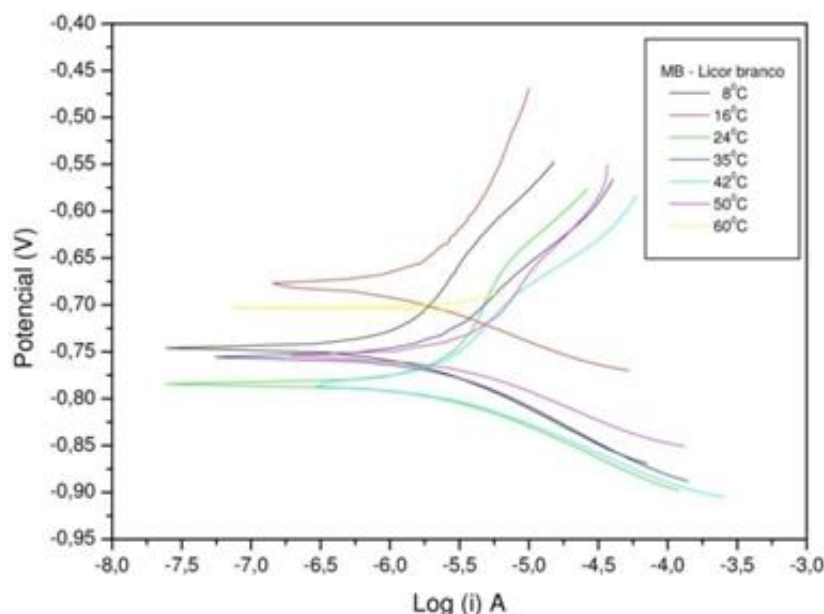
Fonte: o autor.

Figura 5.51 — Curvas de polarização linear do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.



Fonte: o autor.

Figura 5.52 — Curvas de polarização do aço ASTM A 285 Grau C (MB), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.



Fonte: o autor.

Os potenciais de corrosão (E_{corr}) variam de, na faixa de temperatura de 8 a 60°C, 0,017 a 0,046 m/ano. De um modo geral ocorreu uma estabilização dos potenciais de corrosão a partir de 2000 s de ensaio.

Observa-se que as curvas de polarização linear apresentaram uma pequena não linearidade para polarizações catódicas, entretanto foi possível determinar as resistências de polarização nas regiões lineares das curvas de polarização apresentas na figura 5.50.

As regiões anódicas das curvas de polarização apresentam inclinações definidas com o acréscimo da temperatura, porém o ramo catódico indica uma tendência das constantes de Tafel catódica diminuir com o aumento da temperatura.

A tabela 5.16 apresenta os parâmetros eletroquímicos para a MB em licor branco industrial a diferentes temperaturas.

Tabela 5.16: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MB, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.

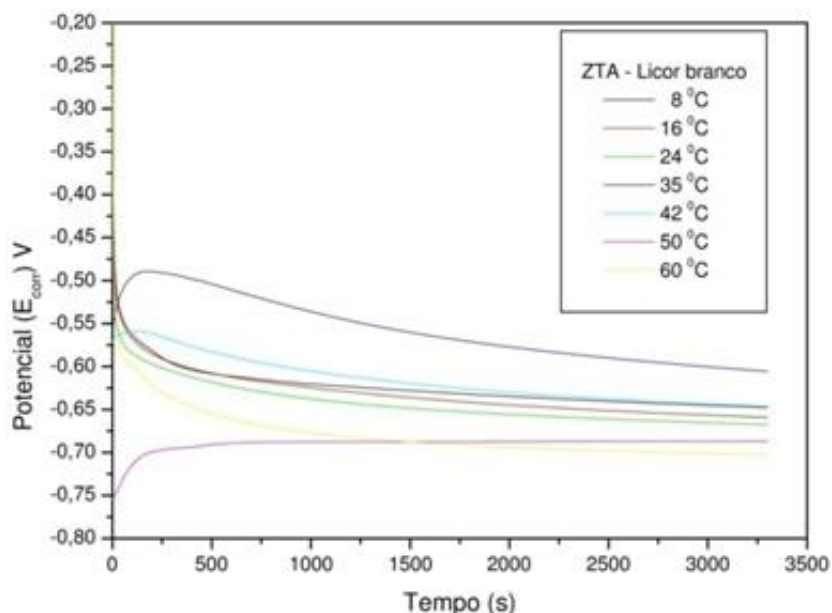
Temperatura	E_{corr} (V)	R_p (k Ω)	β_a	β_c	i_{corr} (A)	T_{xcorr} (mm/ano)
8	-0,667	7,862	0,071	0,215	2,947E-06	0,017
16	-0,697	5,822	0,124	0,057	2,912E-06	0,017
24	-0,687	5,897	0,068	0,188	3,677E-06	0,022
35	-0,688	4,164	0,079	0,127	5,078E-06	0,030
42	-0,704	3,578	0,063	0,181	5,671E-06	0,033
50	-0,671	2,386	0,102	0,058	6,728E-06	0,040
60	-0,696	2,309	0,105	0,069	7,830E-06	0,046

Fonte: o autor.

Os valores das resistências de polarização apresentam comportamento semelhante ao do licor branco simulado, entretanto as resistências de polarizações apresentam valores menores. A 24°C, a R_p em licor branco industrial foi de 5,89 k Ω e com taxa de corrosão de 0,022 mm/ano, enquanto que em licor simulado a resistência de polarização foi de 7,85 k Ω e apresentou taxa de corrosão de 0,014 mm/ano. As taxas de corrosão do MB é maior no licor industrial do que em licor branco simulado. Uma análise das resistências de polarização do MB em licor branco industrial mostra que os seus valores são inferiores ao do MB em soluções em licor branco simulado e os seus valores são próximos dos valores do MB em meio de Na₂S. Isto é, as resistências de polarização do licor industrial foram superiores ao da solução de Na₂SO₄, em que a superfície do eletrodo não sofreu a passivação em pH próximo de 6,5.

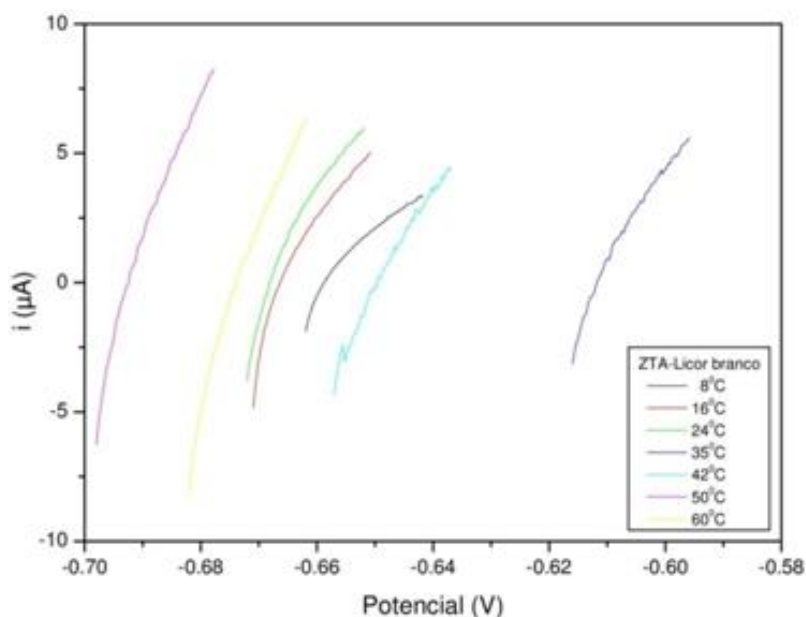
As figuras 5.53, 5.54 e 5.55 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto da ZTA em solução de licor branco industrial em função do tempo, as curvas de polarizações lineares e as curva de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.53 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para região termicamente afetada (ZTA), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor branco industrial.



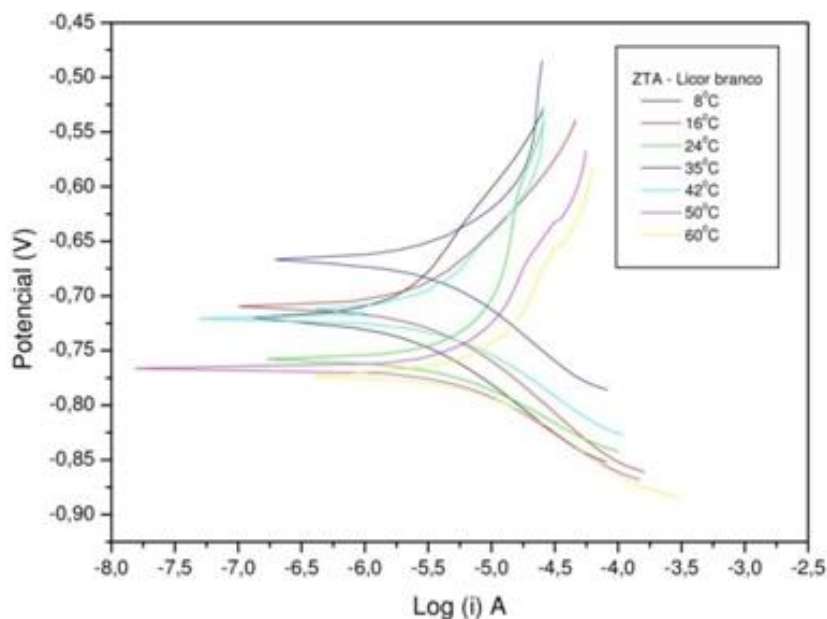
Fonte: o autor.

Figura 5.54 — Curvas de polarização linear para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.



Fonte: o autor.

Figura 5.55 — Curvas de polarização para a região termicamente afetada (ZTA), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.



Fonte: o autor.

Os potenciais de corrosão (E_{corr}) variam de, na faixa de temperatura de 8 a 60°C, 0,026 a 0,088 m/ano. De um modo geral ocorreu uma estabilização dos potenciais de corrosão a partir de 1500 s de ensaio.

Novamente foi observada uma não linearidade entre a tensão aplicada e a corrente catódica para o início da varredura de -20 mV a +20 mV em torno do

potencial de corrosão a 1 mV/s. Entretanto foi possível determinar as resistências de polarização nas regiões lineares.

A tabela 5.17 apresenta os parâmetros eletroquímicos para a ZTA em licor branco industrial a diferentes temperaturas.

Tabela 5.17: Parâmetros eletroquímicos obtidos para ZTA, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.

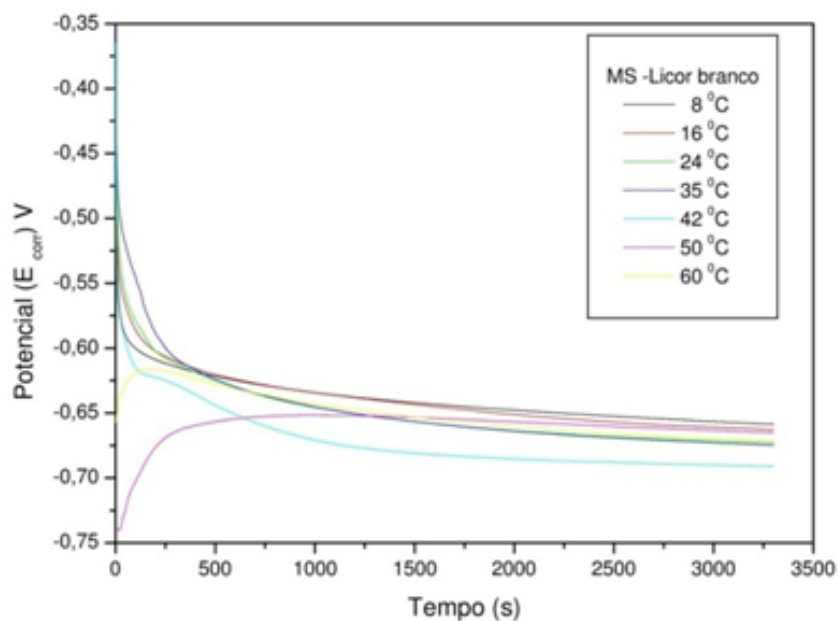
Temperatura	Ecorr (V)	Rp (kΩ)	β_a	β_c	icorr (A)	Txcorr (mm/ano)
8	-0,647	5,455	0,090	0,145	4,420E-06	0,026
16	-0,659	3,237	0,102	0,125	7,534E-06	0,044
24	-0,667	2,673	0,161	0,066	7,604E-06	0,045
35	-0,606	2,844	0,125	0,097	8,338E-06	0,049
42	-0,647	2,559	0,172	0,084	9,576E-06	0,057
50	-0,688	1,652	0,103	0,077	1,158E-05	0,068
60	-0,704	1,442	0,129	0,080	1,486E-05	0,088

Fonte: o autor.

Observa-se que as resistências de polarização são menores que as do MB, isto é, a 24°C, a R_p da ZTA é de 2,67 kΩ e do MB é de 5,89 kΩ. As constantes de Tafel catódica diminuem acentuadamente a 50 e a 60°C, assim como, as resistências de polarização nestas temperaturas, contribuindo para o aumento das taxas de corrosão. As taxas de corrosão no MB a 50 e a 60°C foram de 0,040 mm/ano e 0,046 mm/ano respectivamente, passando para 0,068 mm/ano a 50°C e 0,088 mm/ano a 60°C. Para a temperatura de 60°C constatou-se um aumento de 100% na taxa de corrosão da ZTA em relação ao MB.

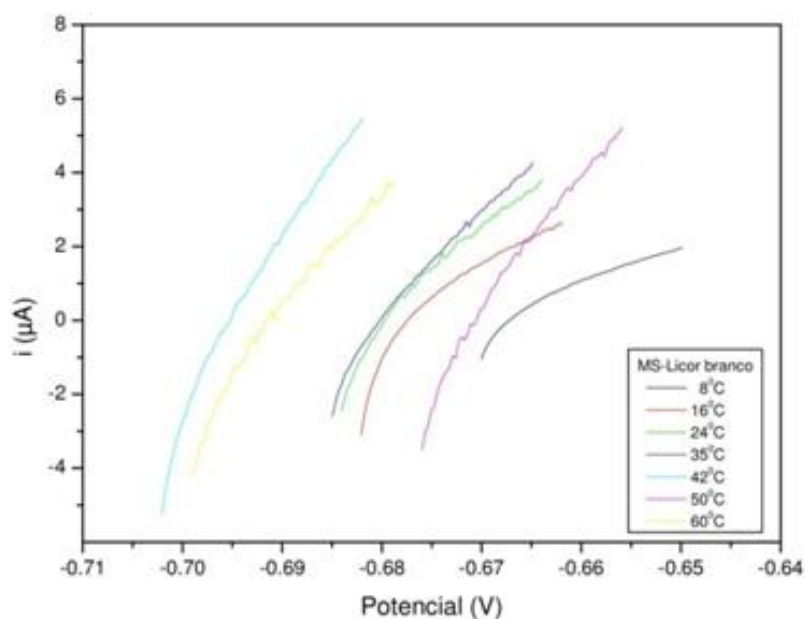
As figuras 5.56, 5.57 e 5.58 apresentam o comportamento dos potenciais de circuito aberto do MS em solução de licor branco industrial em função do tempo, as curvas de polarizações lineares e as curva de polarizações neste meio a diferentes temperaturas respectivamente.

Figura 5.56 — Comportamento do potencial (E_{corr}) versus tempo, a diferentes temperaturas, para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), até aos 55 minutos de contato na solução aerada de licor branco industrial.



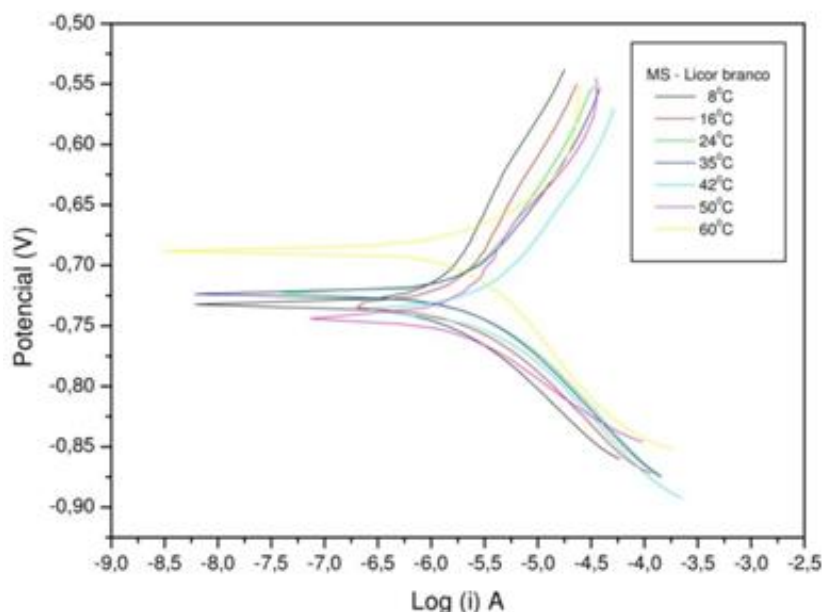
Fonte: o autor.

Figura 5.57 — Curvas de polarização linear para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.



Fonte: o autor.

Figura 5.58 — Curvas de polarização para o eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), em diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.



Fonte: o autor.

Os potenciais de corrosão (E_{corr}) variam de, na faixa de temperatura de 8 a 60°C, 0,012 a 0,047 m/ano. De um modo geral ocorreu uma estabilização dos potenciais de corrosão a partir de 1000 s de ensaio.

Observa-se o comportamento de não linearidade no início da polarização catódica no MS. Por outro lado, as curvas de polarização anódicas e catódicas apresentam-se mais agrupadas sobre o MS quando comparadas com as demais regiões.

A tabela 5.18 apresenta os parâmetros eletroquímicos para o MS em licor branco industrial a diferentes temperaturas.

Tabela 5.18: Parâmetros eletroquímicos obtidos para MS, a diferentes temperaturas, na solução aerada de licor branco industrial.

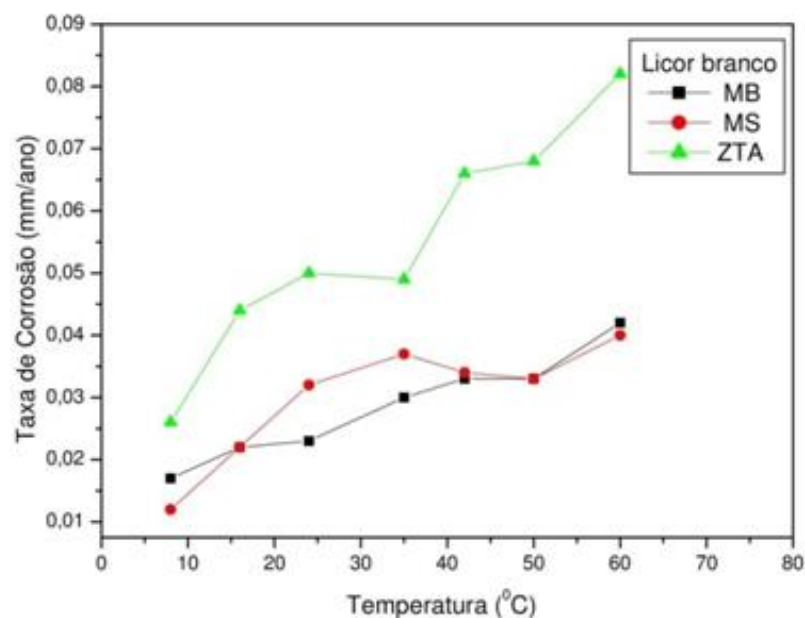
Temperatura	E_{corr} (V)	R_p (k Ω)	β_a	β_c	i_{corr} (A)	T_{xcorr} (mm/ano)
8	-0,659	12,17	0,085	0,180	2,060E-06	0,012
16	-0,662	6,665	0,088	0,165	3,739E-06	0,022
24	-0,673	4,436	0,095	0,135	5,458E-06	0,032
35	-0,674	3,730	0,094	0,126	6,267E-06	0,037
42	-0,691	2,380	0,099	0,124	1,004E-05	0,039
50	-0,666	2,750	0,120	0,064	6,590E-06	0,039
60	-0,671	2,107	0,094	0,066	7,990E-06	0,047

Fonte: o autor.

Observa-se que as constantes de Tafel catódica diminuem com o acréscimo da temperatura, assim como, as resistências de polarização. As taxas de corrosão são menores que as da ZTA em todo intervalo de temperatura ensaiado. Estes valores encontram-se em até 100% menores em MS quando comparado a ZTA, como por exemplo, nas temperaturas de 8 e 16°C.

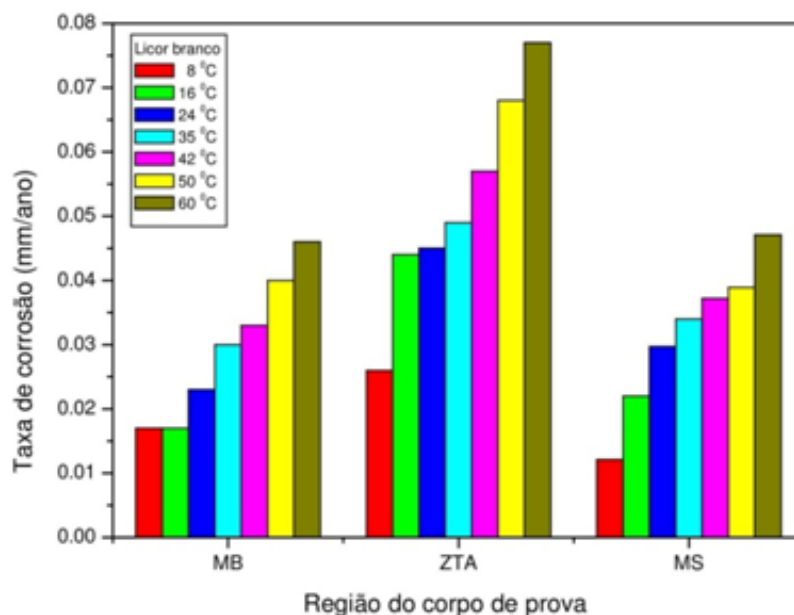
As figuras 5.59 e 5.60 apresentam de forma diferenciada o comportamento das taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em solução de licor branco industrial em diferentes temperaturas.

Figura 5.59 – Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de licor branco industrial.



Fonte: o autor.

Figura 5.60 — Comportamento da taxa de corrosão versus região do corpo de prova, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), eletrodo de solda AWS E 7018 (MS) e região termicamente afetada (ZTA), na solução aerada do licor branco industrial.



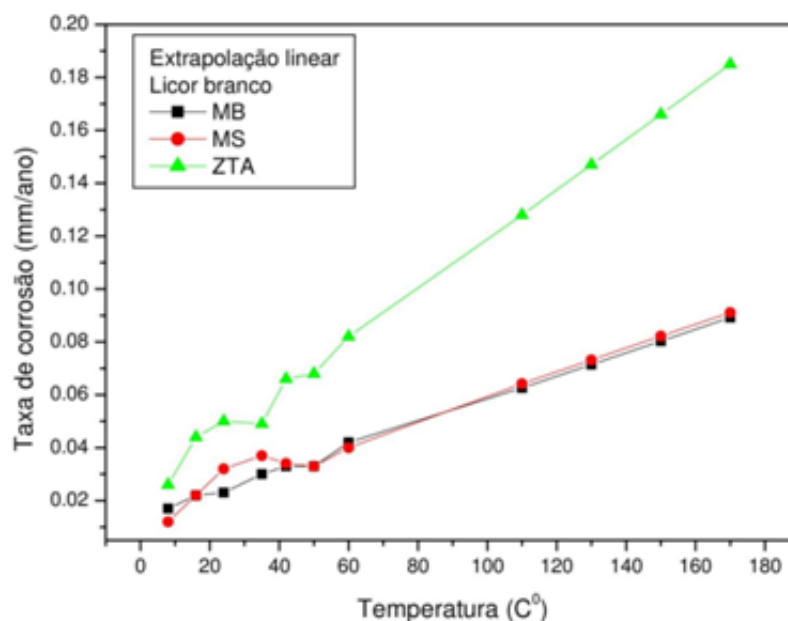
Fonte: o autor.

Observa-se que as taxas de corrosão aumentam com o acréscimo da temperatura para as três regiões estudadas. A corrosão é maior na ZTA do que no MB e no metal de solda. Em licor branco simulado foi observado a mesma tendência vista no licor branco industrial, assim como, nas soluções de Na_2S , NaOH e Na_2SO_4 . As taxas de corrosão da ZTA em carbonato sódio estão próximas do MS, porém superiores ao do metal de base.

As taxas de corrosão nas três regiões em Na_2S , figuras 5.32 e 5.33 apresentam-se muito semelhante com as taxas de corrosão em licor branco industrial, como pode ser visto nas figuras 5.59 e 5.60.

A figura 5.61 apresenta o comportamento das taxas de corrosão nas três regiões em licor branco industrial a diferentes temperaturas a extrapoladas para 170°C.

Figura 5.61 — Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura, para aço ASTM A 285 Grau C (MB), região termicamente afetada (ZTA) e eletrodo de solda AWS E 7018 (MS), na solução aerada de licor branco industrial quando extrapolado linearmente para a temperatura de 170°C.



Fonte: o autor.

Esta figura acima representa as possíveis taxas de corrosão nas três regiões assumindo que as taxas de corrosão da figura 5.60 comportam-se linearmente com o acréscimo da temperatura acima das ensaiadas neste trabalho, extrapolando para as temperaturas de 110, 130, 150 e 170°C. Desta forma, foi possível estimar as taxas de corrosão das três regiões na temperatura de operação dos digestores de madeira, isto é, 170°C.

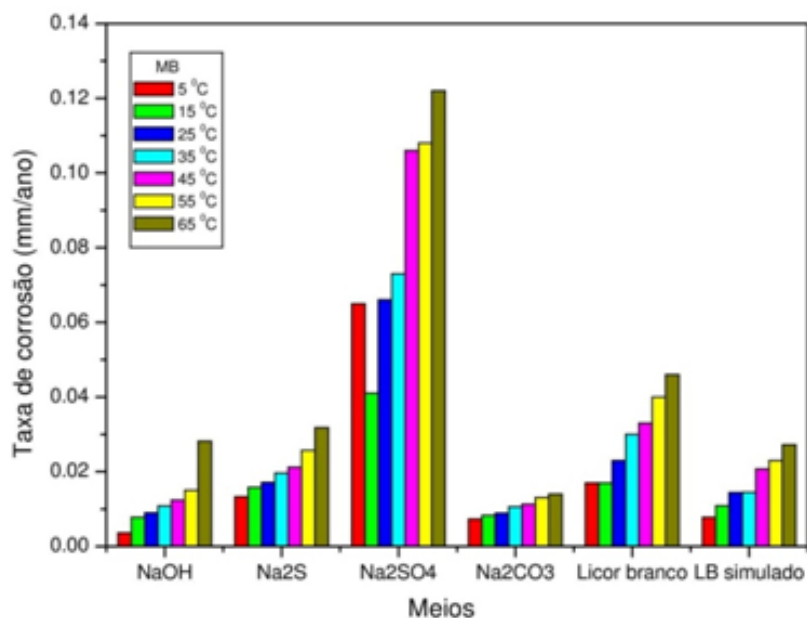
A taxa de corrosão estimada para o MB a 170°C no licor branco industrial foi de aproximadamente 0,085 mm/ano, muito próxima do MS. Entretanto, a taxa da ZTA nestas mesmas condições foi estimada em 0,185 mm/ano, isto é, em torno de 2,1 vezes maior.

Regis Junior [13] realizou ensaios de corrosão com aço ASTM 285 Grau C *in situ* para o MB, no anel superior dos digestores da Iguaçu Papel e Celulose em Pirai do Sul-PR, em licor branco industrial contendo 30% de licor negro.

O ensaio utilizou o método de perda de massa segundo a norma NBR 6210, anexo C: método A. Após 1522 ciclos de cargas e descargas de madeira, a taxa de corrosão média, nos diversos cupons de ensaio, foi de 0,088 mm/ano. Este valor encontra-se próximo ao estimado para o MB neste trabalho, utilizando o método eletroquímico.

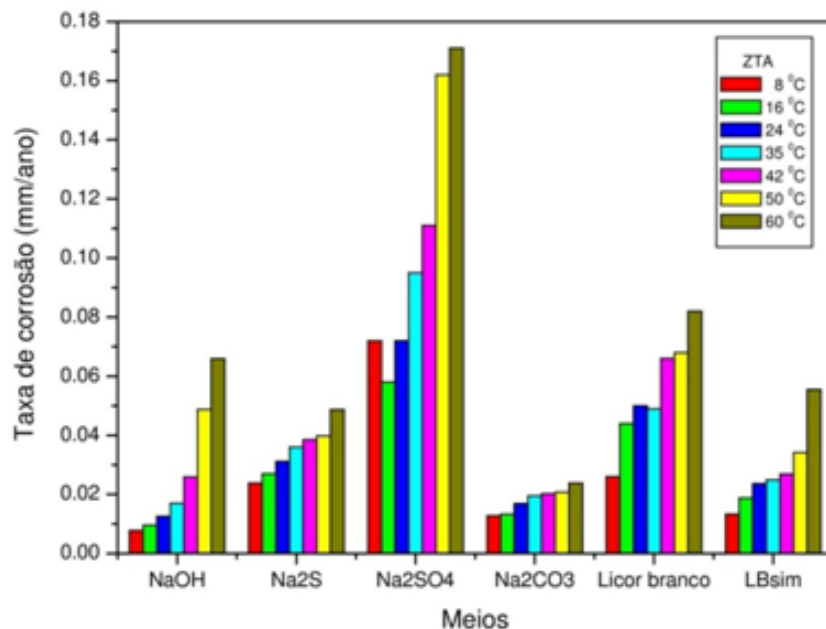
As figuras 5.62, 5.63 e 5.64 apresentam o comportamento das taxas de corrosão do MB, ZTA e MS em diferentes soluções eletrolíticas ensaiadas e a diferentes temperaturas.

Figura 5.62 — Comportamento da taxa de corrosão versus meios (soluções) estudados para o aço ASTM A 285 Grau C (MB) em diferentes temperaturas.



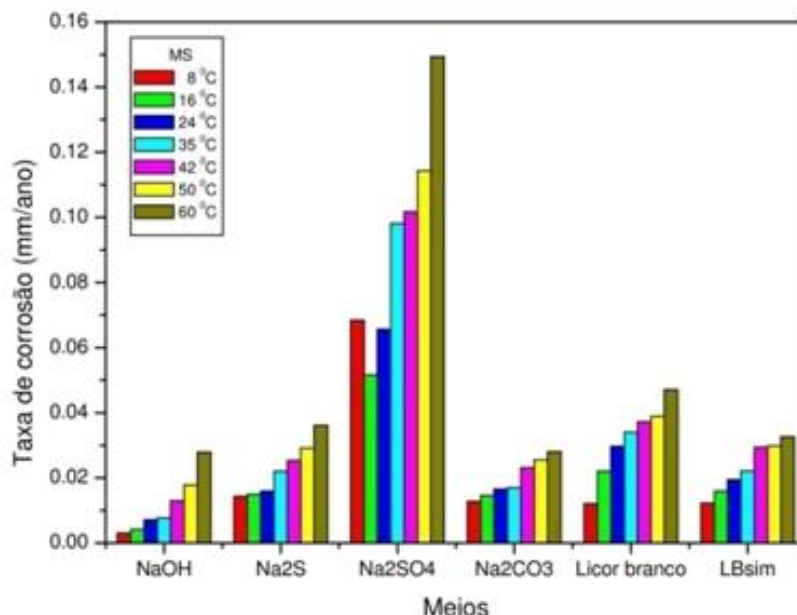
Fonte: o autor.

Figura 5.63 — Comportamento da taxa de corrosão versus meios (soluções) estudados para a região termicamente afetada (ZTA) em diferentes temperaturas.



Fonte: o autor.

Figura 5.64 — Comportamento da taxa de corrosão versus meios (soluções) estudados para o cordão de solda (MS) em diferentes temperaturas.



Fonte: o autor.

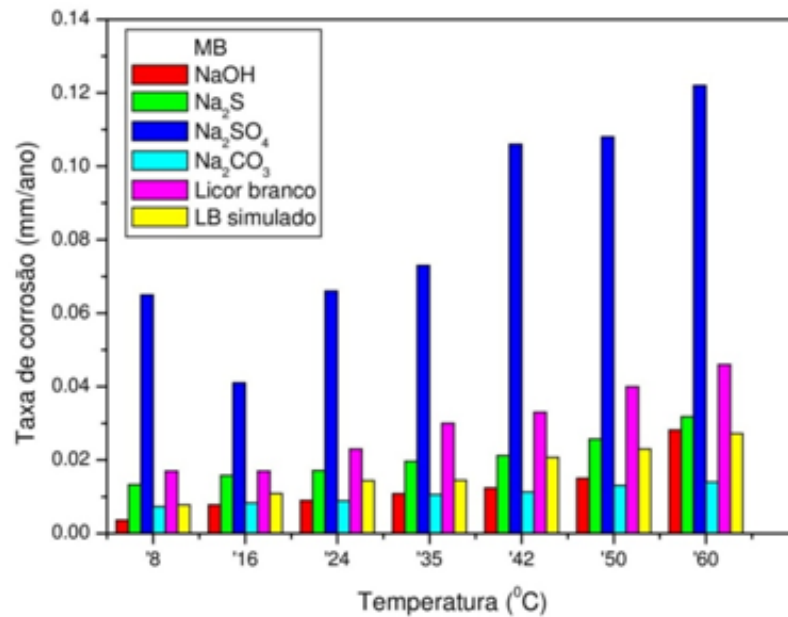
Observa-se que o MB, ZTA e MS apresentam as mesmas taxas de corrosão em Na_2SO_4 em relação as demais soluções. Isto se deve a ausência de um filme de passivação sobre as três regiões em pH entre 6,0 a 6,5. As superfícies encontram-se ativas nas três regiões sofrendo dissolução neste meio. Para as demais soluções, todas em pH entre 11 a superiores a 14, observa-se a passivação das três superfícies proporcionando uma proteção do aço nestes meios alcalinos.

Observa-se que as taxas de corrosão do MB, ZTA e MS são menores em NaOH até 35°C, aumentando para temperaturas superiores. Entretanto, o filme formado em carbonato de sódio apresenta menores taxas de corrosão nas três regiões para temperaturas superiores a 35°C. As taxas de corrosão da ZTA são maiores em todas as soluções alcalinas.

Observa-se que as taxas de corrosão do licor branco industrial são maiores do que no licor branco simulado nas três regiões e nas diferentes temperaturas.

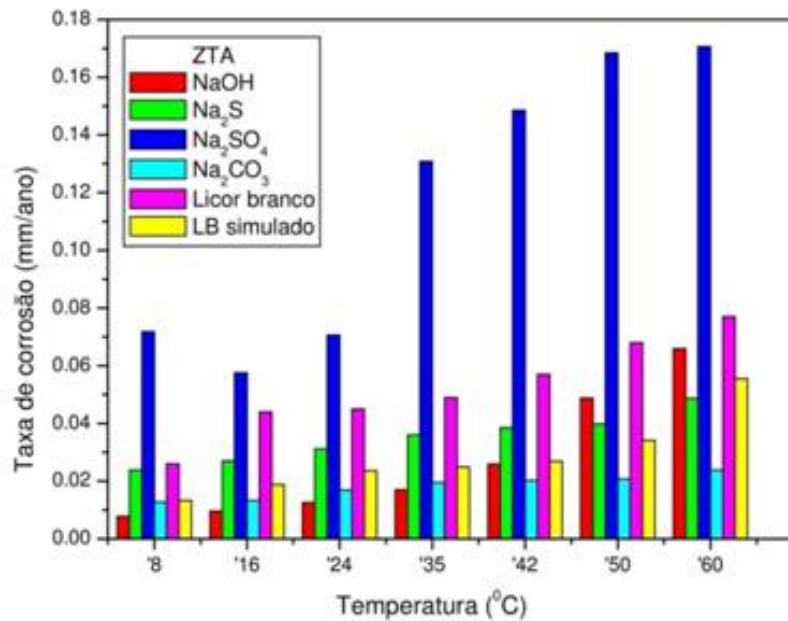
As figuras 5.65, 5.66 e 5.67 apresentam as taxas de corrosão do MB, ZTA e MS a diferentes temperaturas e em soluções eletrolíticas ensaiadas.

Figura 5.65 — Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura estudada para o aço ASTM A 285 Grau C (MB) em diferentes meios.



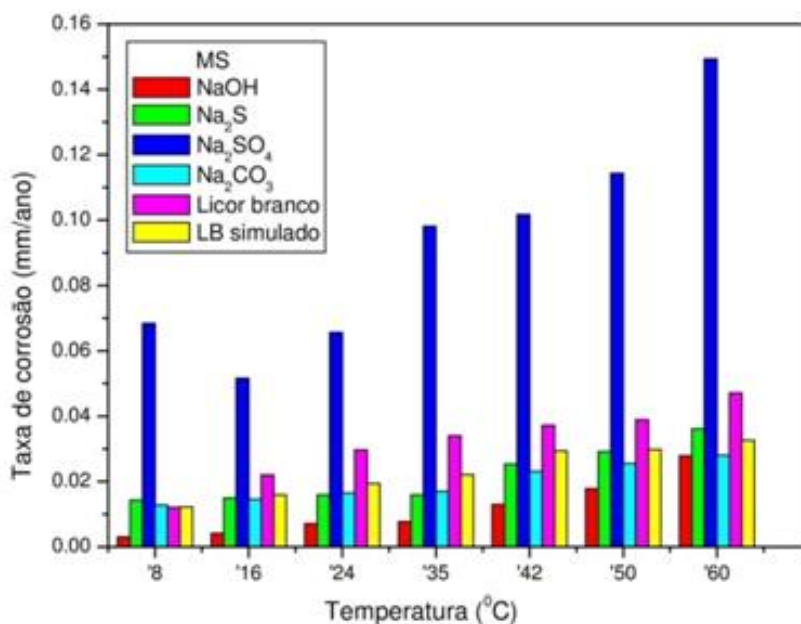
Fonte: o autor.

Figura 5.66 — Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura estudada para a região termicamente afetada (ZTA) em diferentes meios.



Fonte: o autor.

Figura 5.67 — Comportamento da taxa de corrosão versus temperatura estudada para o cordão de solda (MS) em diferentes meios.



Fonte: o autor.

Observa-se que as taxas de corrosão do MB em sulfato de sódio são maiores que as demais soluções e por este motivo foi utilizada como referência na comparação com as regiões passivadas.

As taxas de corrosão do MB em NaOH ficaram inferiores do que em carbonato de sódio até a 35°C, aumentando para temperaturas superiores como discutido anteriormente. As taxas de corrosão em licor branco simulado são menores que na solução de Na₂S e por sua vez menores que a do licor branco industrial.

Comportamento semelhante pode ser observado para a ZTA, porém os valores das taxas de corrosão são maiores que a do MB.

Observa-se que as taxas de corrosão do MS são menores em meio de NaOH, quando comparadas a ZTA e ao MB. Desta forma, as taxas de corrosão aumentam na ZTA e no MB segundo a sequência: as mais baixas em Na₂CO₃, assumindo valores maiores em NaOH, Na₂S, licor branco simulado e finalmente em licor branco industrial.

As três regiões sofrem passivação com intensidades diferentes e com filmes, possivelmente, com propriedades físico-químicas diferentes e influenciadas pela presença dos íons CO₃²⁻ e S²⁻ durante a sua formação.

A ZTA sofreu passivação, porém o filme formado sobre esta superfície metálica, assim como nas do MB e do MS, tenha sido influenciado pela microestrutura e pelas quantidades de perlita e ferrita nas três regiões, com

mostrado nas figuras 5.1, 5.2 e 5.4. A característica dos filmes formados sobre a ZTA produz menor proteção à corrosão nestes meios alcalinos.

A análise feita pela extrapolação da taxa de corrosão da ZTA em licor branco industrial a 170°C, indicando que a taxa de corrosão é maior nesta região que as do MB e do MS. Este fato é observado nos digestores de aço ASTM 285 Grau C da Iguaçu Papel e Celulose, pois durante a manutenção anual dos digestores observa-se uma dissolução da ZTA e do MS, sendo necessário o preenchimento com massa de eletrodos nestas regiões.

5.3. ESTUDOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO AÇO ASTM 285 GRAU C EM DIFERENTES MEIOS ELETROLÍTICOS

Neste item serão estudados os comportamentos eletroquímicos do aço ASTM 285 Grau C, metal base (MB), no licor branco utilizado na indústria de papel e celulose, assim como, nos principais eletrólitos que constituem este licor e, também em licor simulado confeccionado em laboratório.

Estes eletrólitos são: Na_2CO_3 (0,128 mol/L) com pH próximo de 11; Na_2S (0,126 mol/L) com pH próximo de 14; licor simulado de $\text{pH} \geq 14$ e do licor branco industrial, também com $\text{pH} \geq 14$. Da mesma forma que os estudos das taxas de corrosão nos diferentes eletrólitos, será utilizado uma solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 , de pH entre 6,0 a 6,5, portanto próximo do neutro, para comparação (referência) com os demais eletrólitos para os estudos de polarizações dinâmicas em potenciais catódicos e anódicos do metal base nestes diferentes eletrólitos.

Todos os voltamogramas cíclicos foram realizados a temperatura de 24°C e com as soluções aeradas naturalmente. Para cada varredura de potenciais, o eletrodo do MB foi polido com lixa número 600, lavado e seco com papel absorvente e, introduzido nos diferentes eletrólitos estudado neste trabalho.

O potencial inicial de varredura foi o potencial de repouso (E_{rep}) ou de corrosão (E_{corr}) do MB, a 24°C nos diferentes eletrólitos determinados no item 5.2, estão apresentados na tabela 5.19.

Tabela 5.19: Potenciais de repouso (E_{rep}) do MB em diferentes eletrólitos a 24°C versus ECS.

Meio	E_{rep}
Na ₂ SO ₄ , 0,1 mol/L	-0,677 V
NaOH, 2,276 mol/L	-0,395 V
Na ₂ S, 0,128 mol/L	-0,585 V
Na ₂ CO ₃ , 0,126 mol/L	-0,120 V
Licor branco simulado	-0,508 V
Licor branco industrial	-0,687 V

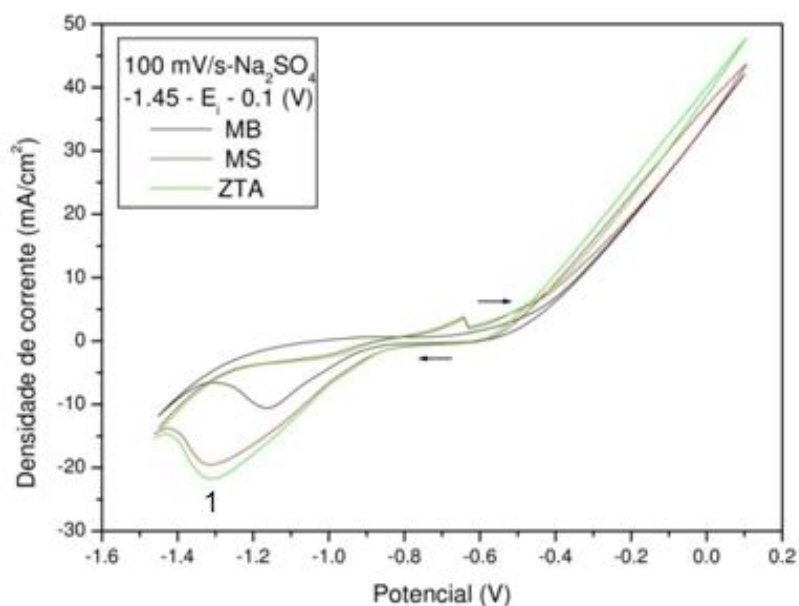
Fonte: o autor.

Inicialmente, partindo do potencial de repouso, as polarizações foram varridas para valores mais anódicos com objetivo de facilitar a oxidação do MB; em seguida a varredura de potenciais foi invertida para valores mais catódicos, favorecendo as reações de redução e, posteriormente, os potenciais voltaram aos de repouso, completando um ciclo de varredura de potenciais.

O estudo de voltametria cíclica envolveu diferentes velocidades de varreduras, assim como, mais de um ciclo consecutivo de varredura de potenciais.

A figura 5.68 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB, ZTA e MS em solução sulfato de sódio.

Figura 5.68 — Voltamogramas cíclicos do MB, ZTA e MS em 0,1 mol/L de Na₂SO₄, aerada, a 24°C e a velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s.



Fonte: o autor.

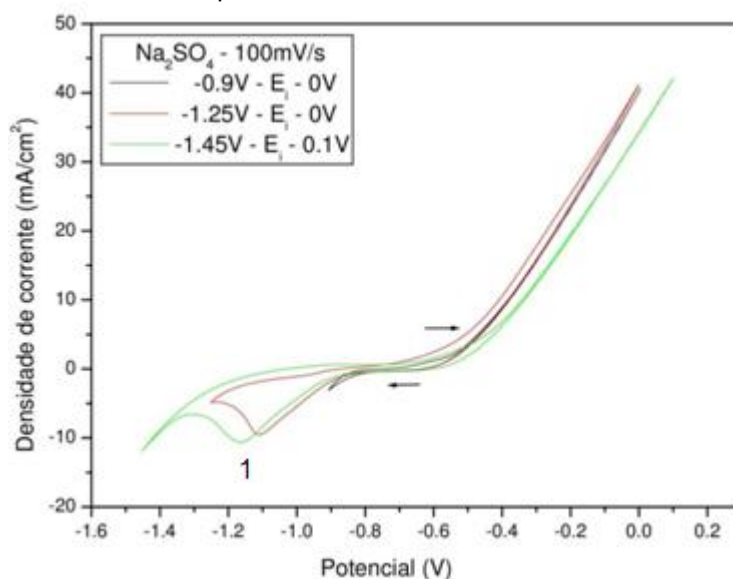
Os potenciais de varredura partiram de -0,681 V versus ECS em direção anódica até +0,1 V, a 100 mV/s, quando a varredura de potencial foi invertida para valores catódicos até -1,45 V, e terminando o ciclo em -0,681 V. Observa-se na varredura anódica que a corrente aumenta acentuadamente até o potencial de +0,1 V, atingindo neste potencial, uma densidade de corrente de 40 mA/cm² para o MB, um pouco superior para o MS e de aproximadamente 48 mA/cm² para a ZTA. Isto é, a ZTA apresenta uma corrente anódica de dissolução do ferro superior ao do MB, no potencial de +0,1 V.

Durante a varredura catódica, constata-se um pico de redução do Fe⁺² sobre o MB a -1,17 V e os picos de redução sobre o MS e ZTA em -1,30 V. O processo de redução dos íons de ferro necessita de potenciais mais catódicos sobre a superfície do MS e da ZTA; isto está relacionado com a microestrutura e com as fases nestas duas regiões. As intensidades dos picos catódicos apresentam-se maiores devido à quantidade de cargas anódicas serem superiores para o MS e ZTA.

Como pode ser visto na figura acima, as regiões do MS e ZTA podem apresentar resultados diferenciados ao do MB. Desta forma, optou-se neste trabalho, por realizar os estudos voltamétricos somente no aço ASTM 285 Grau C, para trabalharmos com um número menor de variáveis. Os estudos voltamétricos no MS e ZTA poderão ser estudados em trabalhos posteriores.

A figura 5.69 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em Na₂SO₄, em diferentes intervalos de varredura de potenciais.

Figura 5.69 — Voltamogramas cíclicos do MB em 0,1 mol/L de Na₂SO₄, aerada, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura de potenciais a 100 mV/s.

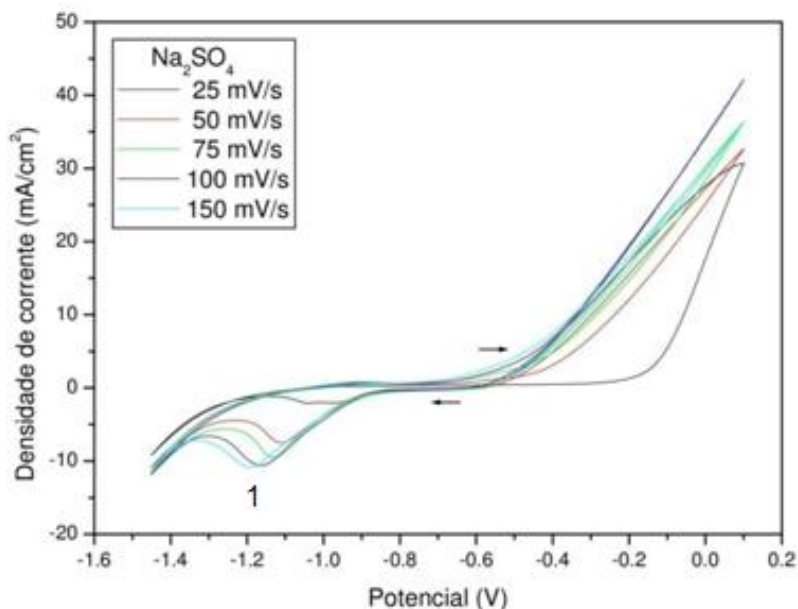


Fonte: o autor.

Observa-se que na varredura anódica uma corrente de dissolução do ferro até 0,0 V, seguido pela varredura catódica até -0,9 V, onde se observa o início do pico catódico (1). Quando a varredura catódica atingiu -1,25 V, observa-se o pico de redução do íon de ferro (pico (1)), em aproximadamente -1,1 V. Para varreduras catódicas até -1,45V o pico catódico se desloca para -1,15 V e com maior intensidade, uma vez que para esta polarização anódica foi polarizado até o potencial de +0,1 V.

A figura 5.70 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em Na₂SO₄, em diferentes velocidades de varreduras de potenciais.

Figura 5.70 — Voltamogramas cíclicos do MB em 0,1 mol/L de Na₂SO₄, aerada, a 24°C e em diferentes velocidades de varredura.

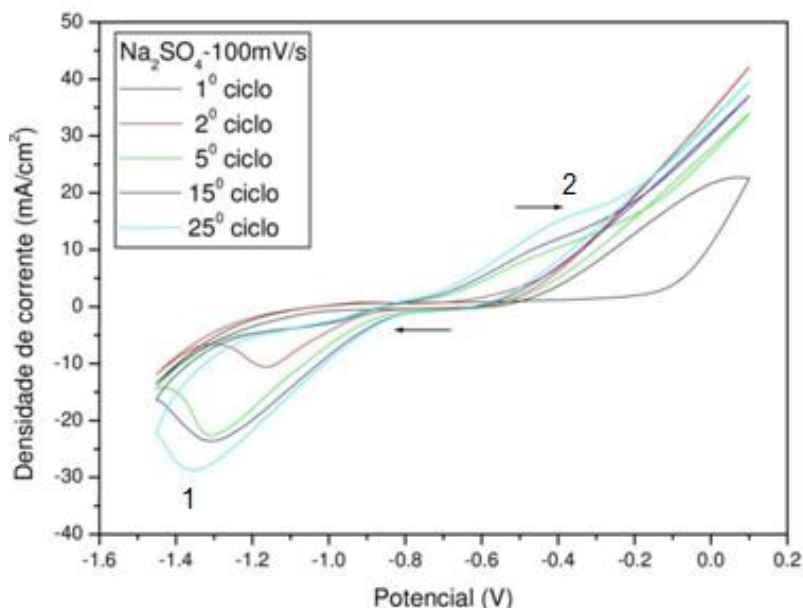


Fonte: o autor.

Observa-se que o pico de redução (1) aumenta com a velocidade de varredura de potenciais e desloca-se para potenciais mais catódicos. Para a velocidade de 25 mV/s, o pico não está tão evidente pois na volta da varredura catódica, a corrente anódica diminui acentuadamente a oxidação do ferro e produzindo, conseqüentemente, uma menor carga anódica e a pequena intensidade do pico (1) para a velocidade de varredura de 25 mV/s.

A figura 5.71 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em Na₂SO₄, em Na₂SO₄, com diferentes números de ciclos de varreduras de potenciais consecutivos.

Figura 5.71 — Voltamogramas cíclicos do MB em 0,1 mol/L de Na_2SO_4 , aerada, a 24°C e com diferentes números de ciclos de varredura de potenciais de corrosão consecutivos a 100 mV/s.



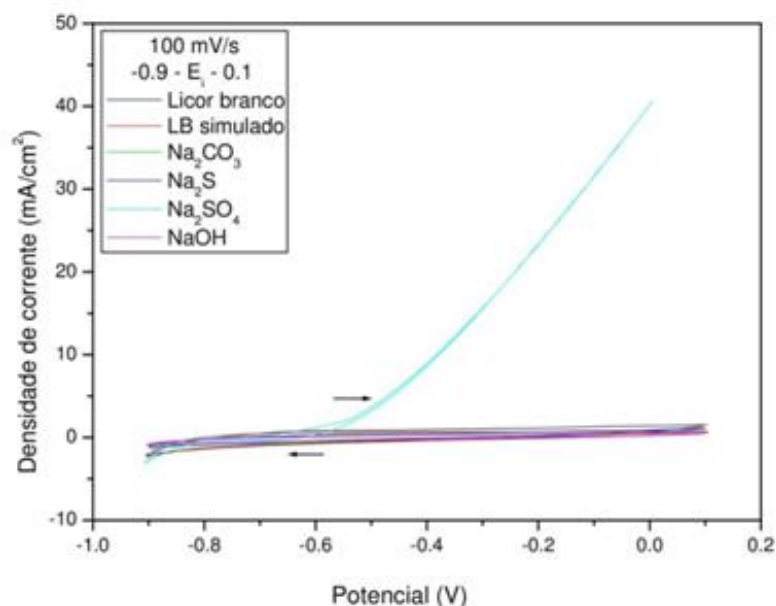
Fonte: o autor.

Observa-se durante a varredura de potenciais anódicos até +0,1 V, uma alta densidade de corrente anódica devido a dissolução do ferro no meio de sulfato de sódio, e seguido pelo pico catódico (1), durante a varredura catódica de potenciais, associado a redução do íon de ferro para Fe^0 . A medida que o número de ciclos aumenta a corrente catódica aumenta e o potencial de redução deslocam-se para mais negativos na varredura catódica.

Na inversão de potenciais em -1,45 V até +0,1 V, observa-se a formação de picos, em aproximadamente +0,4 V, que se tornam mais evidentes com o acréscimo do número de ciclos. Estes picos anódicos (2) podem estar associados a oxidação do ferro reduzido no pico catódico (1). Nesta região de potenciais, menos anódicos, indica que os átomos reduzidos sobre o MB apresentam potenciais de oxidação inferiores ou mais catódicos do que a do ferro contido na superfície do MB.

A figura 5.72 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em diferentes eletrólitos aerados a 24°C.

Figura 5.72 — Voltamogramas cíclicos do MB em diferentes eletrólitos, aerados, a 24°C e com varredura de potenciais de 100 mV/s, partindo do potencial de corrosão.



Fonte: o autor.

Observa-se que as varreduras de potenciais partiram dos potenciais de corrosão do MB em cada meio, como apresentado na tabela 5.19, em direção anódica até +0,1V e retornando para valores catódicos até -0,90 V; sem constatar a reação de redução do íon de ferro nos diferentes meios. No potencial de +0,1 V, a corrente de oxidação do MB em Na_2SO_4 atingiu aproximadamente 50 mA/cm^2 , indicando que o metal está ativo neste meio, sem a presença de um filme passivante nestas condições de pH entre 6,0 a 6,5.

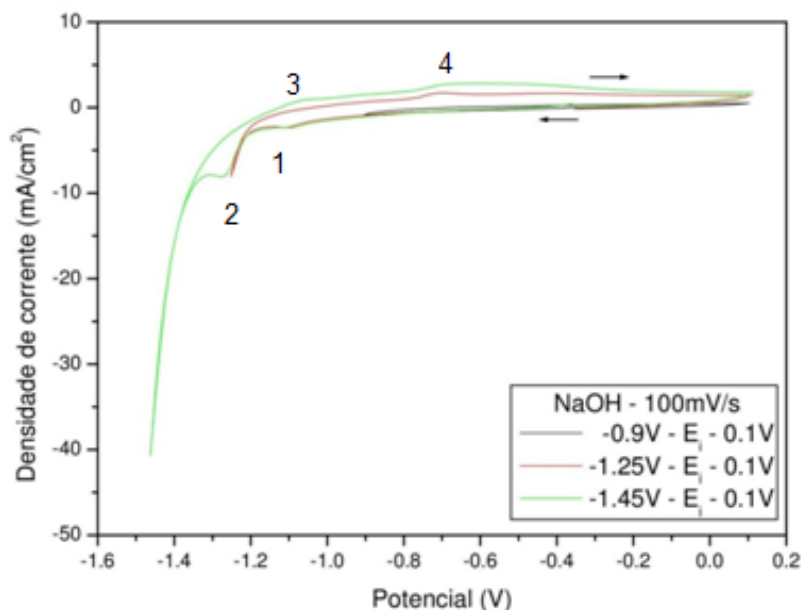
A polarização anódica foi de 0,781 V para valores mais anódicos e portanto bem superiores aos 150 mV aplicado próximo ao potencial de corrosão quando das medidas de determinação das taxas de corrosão. Nestas condições, observa-se uma intensa corrente de dissolução do Fe^0 passando a Fe^{+2} .

Para os demais voltamogramas cíclicos nos meios de NaOH, Na_2S , Na_2CO_3 e nos licores brancos simulado e industrial, as correntes anódicas no potencial de +0,1 V apresentam-se menores, em relação ao do sulfato de sódio, a não atingirem a 2 mA/cm^2 . Entretanto, 2 mA/cm^2 pode ser considerada uma corrente anódica relativamente alta e deveremos ter a dissolução do MB, também nestas condições, porém com menor intensidade, que provavelmente não estaria dissolvendo ferro totalmente na solução mas sim, utilizando os íons de ferro para a formação de um filme protetor que dificulta a dissolução do ferro e atuando como uma barreira no processo de transferência de carga anódico. Estes resultados estão em

concordância com as taxas de corrosão obtidas em torno do E_{corr} quando analisadas as resistências de polarização do MB nestes meios e apresentadas no item 5.2.

A figura 5.73 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em NaOH, em diferentes intervalos de varredura de potenciais.

Figura 5.73 – Voltamogramas cíclicos do MB em 2,276 mol/L de NaOH, aerada, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura de potenciais, segundo ciclo e a 100 mV/s partindo do potencial de corrosão.



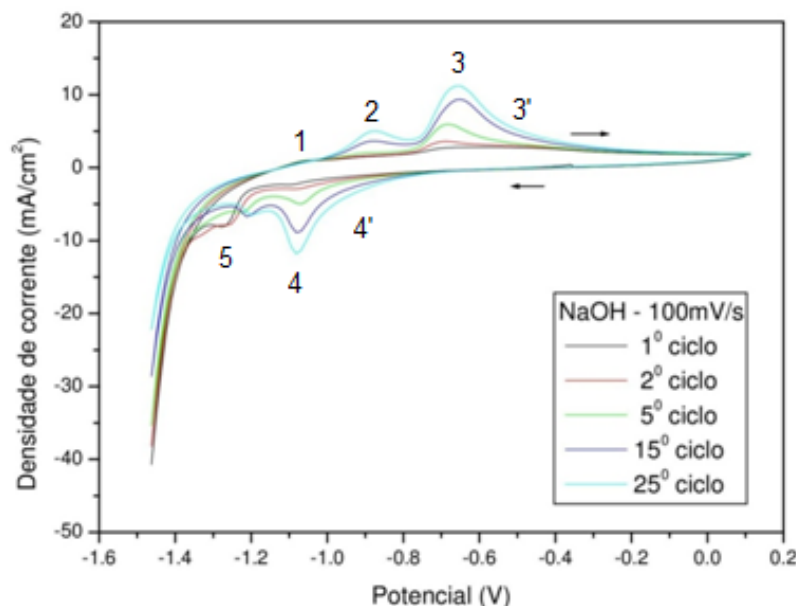
Fonte: o autor.

Na varredura anódica até +0,1 V, seguida pela varredura catódica até -0,9 V observam-se densidades de correntes baixas. Para a varredura catódica de +0,1 V até -1,25 V, constata-se um pequeno pico catódico em -1,1 V, pico (1) e outro pico catódico com maior intensidade em -1,2 V, pico (2), quando da varredura de potenciais foi até -1,45 V. A corrente catódica elevada a partir de -1,3 V até -1,45 V esta associada à reação de evolução de hidrogênio [48].

Na volta da varredura de potenciais mais anódicos é observado um pequeno pico catódico em -1,05 V, pico (3) e outro pico em -0,68 V e uma região de corrente anódica maiores no potencial próximo de -0,4 V, quando da varredura até -1,45 V.

Uma melhor definição a respeito destes picos pode ser visto na figura 5.74.

Figura 5.74 — Voltamogramas cíclicos do MB em 2,276 mol/L de NaOH, aerada, a 24°C e com diferentes números de ciclos de varredura de potenciais consecutivos a 100 mV/s partindo do potencial de corrosão.



Fonte: o autor.

Observa-se que o pico catódico (4) aumenta com o número de ciclos, assim como, os picos anódicos (2) e (3), enquanto que os picos (3') e (4') apresentam-se como um ombro, tanto no processo anódico (3'), como no processo catódico (4'). O pico anódico (1) permanece inalterado, enquanto que o pico (5) diminui com o número de ciclos e se deslocam para valores mais anódicos.

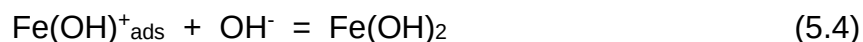
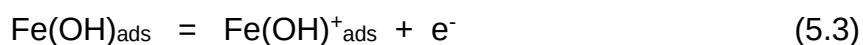
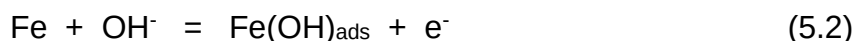
Volpi et. al. [49] estudaram aços em meio alcalino, desaerado com pH = 13, sendo observado a passivação do ferro em soluções básicas. A formação de um filme passivante não está totalmente compreendido e motivo de controversas.

Acredita-se que a camada de passivação é devido a oxidação anódica do ferro em solução alcalina e que este processo envolve dois passos. O primeiro é a conversão de Fe em Fe(OH)_2 e seguido pela formação de uma camada de óxido-hidróxido de Fe(III). Recentemente, vários trabalhos, segundo Volpi et. al. [49], tem investigado a estrutura destes filmes de óxidos, indicando a existência de uma camada densa interna formada por Fe_3O_4 e outra camada externa gelatinosa de FeOOH .

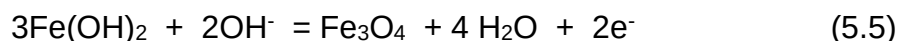
Os estudos de Volpi et. al. [49] apresentam voltamogramas cíclicos muito parecidos com os da figura 5.74, após vários cíclicos consecutivos, em que os picos (3') e (4') não são tão aparentes, exatamente como observado neste trabalho, e que a presença de oxigênio dissolvido na solução não modificou significativamente os voltamogramas cíclicos em relação os voltamogramas cíclicos obtidos por Volpi.

Segundo Volpi [49] et. al. a superfície metálica passa por dois sucessivos processos eletroquímicos durante a polarização, sendo que o primeiro processo está relacionado ao processo de mudança no estado de oxidação do Fe^0 a Fe(II) , e vice-versa, atribuído aos picos (1), (2) e (5) e o outro processo envolvendo as mudanças nos estados de oxidação do Fe(II) a Fe(III) e associados aos picos (3), (3'), (4) e (4').

Inicialmente, no pico anódico (1) é formado o Fe(OH)_2 , no potencial de -1,05 V a partir da reação:



Posteriormente, o hidróxido de ferro é eletro-oxidado a Fe_2O_3 na região de potenciais do pico (3), pela reação:



O produto formado na superfície passa por reações químicas ou estruturais segundo a reação:



uma camada gelatinosa de $\alpha\text{-FeOOH}$ ou também por $\beta\text{-FeOOH}$ e $\gamma\text{-FeOOH}$.

A dupla camada dos filmes foi confirmada a sua presença nos picos (3') e (4') seguidos dos picos (3) e (4) originada de um fenômeno redox na camada interna segundo a reação:



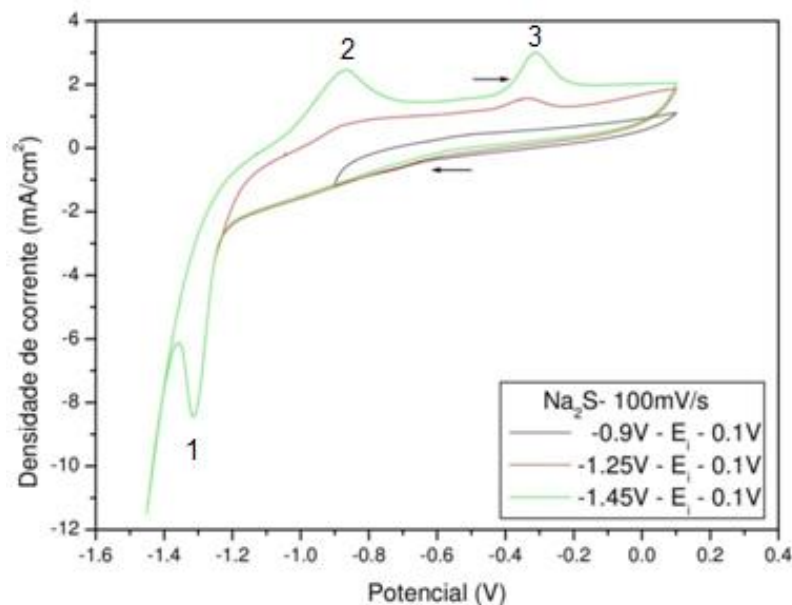
produzindo um filme poroso de gama- Fe_2O_3 sobre a superfície do metal.

Embora a solução estudada neste trabalho não foi aerado e a concentração de OH^- foi maior que o trabalho de Volpi [49] et. al., visto que o seu pH foi de 13 e deste trabalho foi pH maior que 14. Os resultados voltamétricos foram semelhantes. Como o pico (1) está em -1,05 V versus ECS e o potencial de corrosão determinado no item 4.2 foi de -0,681 V, a superfície do MB está polarizada mais anódico que o pico (1), no potencial de corrosão. Desta forma, é possível que o filme

passivante formado sobre o aço ASTM 285 Grau C em NaOH concentrado seja um filme fino de Fe_2O_3 , e que a esta película de óxido esteja sobre o MB no potencial de corrosão.

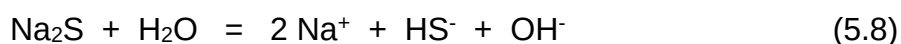
A figura 5.75 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em Na_2S em diferentes intervalos de varredura de potenciais.

Figura 5.75 – Voltamogramas cíclicos do MB em 0,126 mol/L de Na_2S , aerada, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura de potenciais a 100 mV/s partindo do potencial de corrosão.

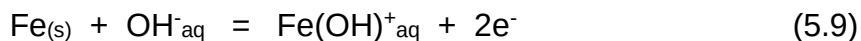


Fonte: o autor.

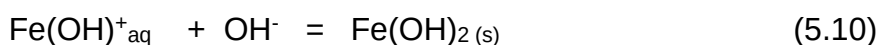
Betova et. al. [50] mostra que o sulfeto de sódio em água sofre a seguinte dissociação:



O que o torna uma solução alcalina, visto que o pH determinado para este trabalho esteve próximo de de PH 13. Nestas condições teremos a formação de um filme de hidróxido de ferro, como discutido anteriormente, isto é:



seguido pela formação do hidróxido de ferro (II) pela reação:

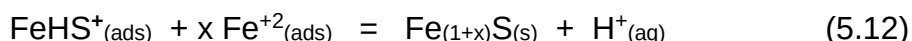


Segundo Perini et. al. [51] em estudo da corrosão de aço AISI 1005 em meio de baixas concentrações de S^{2-} , mostra que a espécie HS^- é mais absorvedora dos

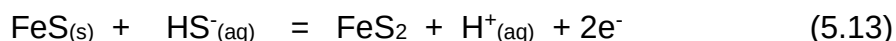
átomos de ferro quando comparado com OH^- , havendo uma troca do OH^- pelo HS^- de acordo com a reação:



Para concentrações de Na_2S variando de 0,19 mmol/L a 0,83 mmol/L. Perini [51] observou na varredura anódica dois picos, um em -0,40 V versus ECS e outro a 0,44 V atribuídos a formação de monossulfeto de ferro e a formação de bisulfeto de ferro respectivamente, segundo as reações;



A fase $\text{Fe}_{(1+x)}\text{S} (\text{s})$ é instável, sendo convertida para FeS e na presença na solução aquosa de HS^- , o monossulfeto de ferro sofre a reação:



no potencial mais anódico.

Para a solução deste trabalho, a concentração de S^{2-} é muito maior que ao estudo de Perini [51], porém podemos atribuir ao pico anódico em -0,3 V à reação de formação do bisulfeto de ferro sólido no pico (3).

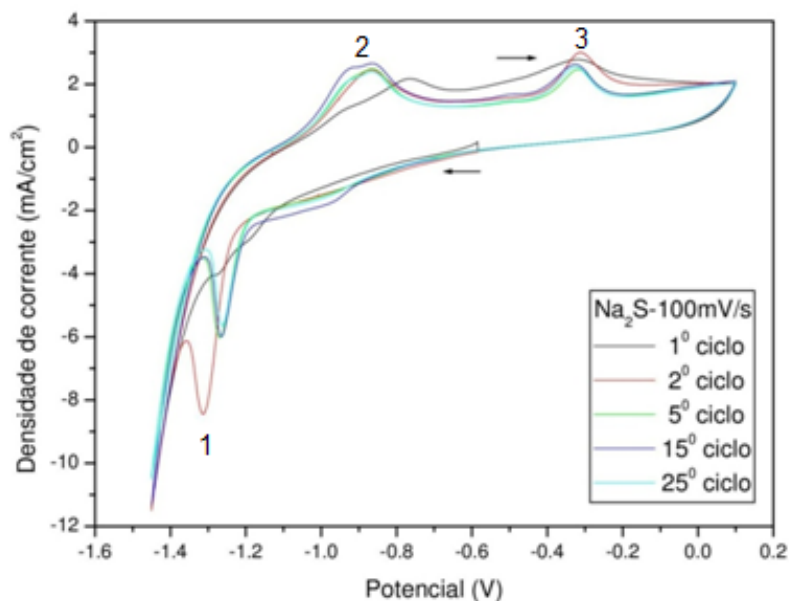
O pico catódico em -1,3 V, pico (1), está associado a redução do filme de hidróxido de ferro e na varredura anódica teremos o pico de oxidação do ferro em -0,85 V, pico (2). O pico (2) não foi observado pelo Perini, pois as concentrações de S^{2-} foram mais baixas e o pH encontravam-se entre 6,5 a 8,0.

Desta forma, é possível que em meio de 0,126 mol/L de Na_2S , o filme protetor seja composto por hidróxido de ferro e bisulfeto no potencial de corrosão.

Perini [51] identificou por difração de raios X e por espectroscopia de Mossbauer as fases de FeS , FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e outras fases sobre a superfície do aço AISI 1005.

A figura 5.76 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em Na_2S com diferentes números de ciclos consecutivos de varredura de potenciais.

Figura 5.76 — Voltamogramas cíclicos do MB em 0,126 mol/L de Na_2S , aerada, a 24°C e com diferentes números de ciclos de varredura de potenciais de corrosão consecutivos a 100 mV/s.

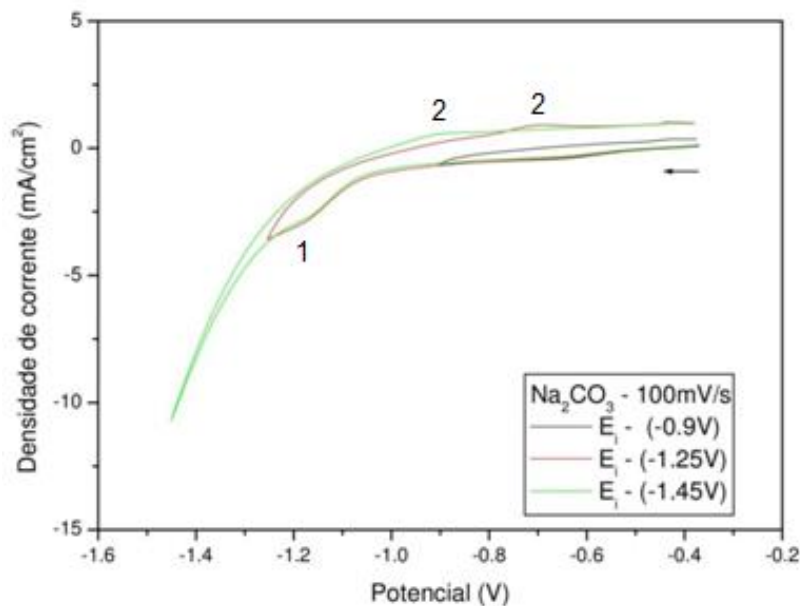


Fonte: o autor.

Observa-se que o pico catódico (1) diminui com o número de ciclos consecutivos. Já o pico anódico (3) aumenta com os ciclos indicando um possível aumento da fase de $\text{FeS}_{(s)}$.

A figura 5.77 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em 0,128 mol/L de Na_2CO_3 em diferentes intervalos de varredura de potenciais.

Figura 5.77 — Voltamogramas cíclicos do MB em 0,128 mol/L de Na_2CO_3 , aerada, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura de potenciais a 100 mV/s partindo do potencial de corrosão.



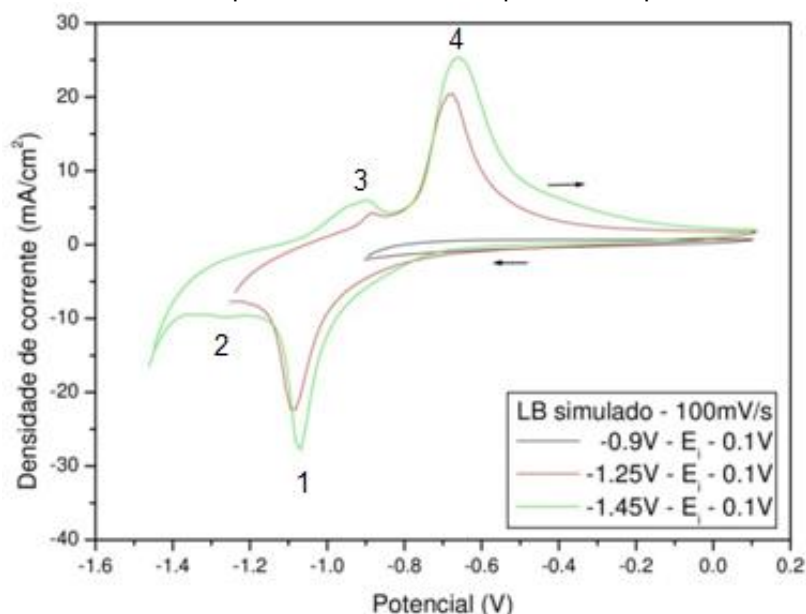
Fonte: o autor.

Observa-se que em meio de carbonato de sódio, o MB sofre passivação devido a formação de um filme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, visto que o pH é alcalino e próximo de 11.

Durante a varredura de potenciais catódicos, o pico (1) deve estar associado a redução do ferro no filme de hidróxido e o pico (2) encontra-se associado a oxidação do ferro reduzido no pico catódico (1).

A figura 5.78 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em licor branco simulado a diferentes intervalos de varredura de potenciais.

Figura 5.78 — Voltamogramas cíclicos do MB em licor branco simulado, aerado, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura e potenciais a 100 mV/s partindo do potencial de corrosão.



Fonte: o autor.

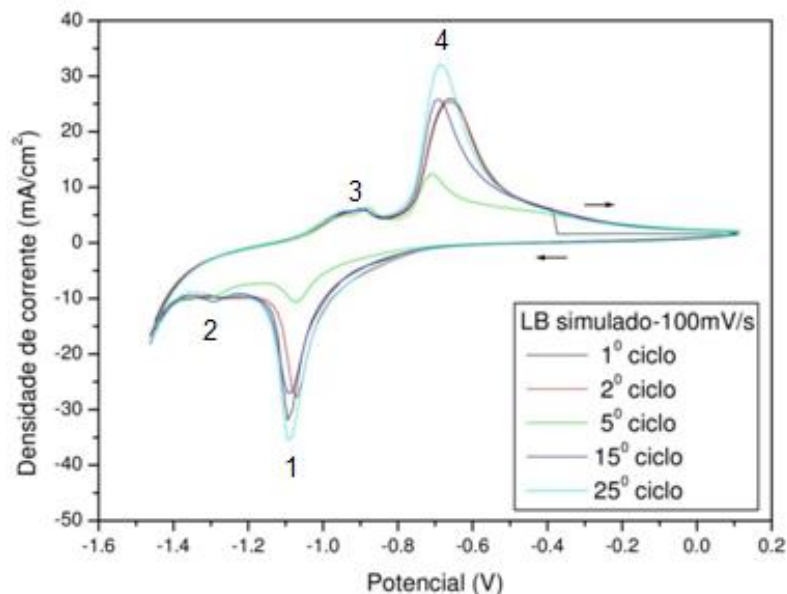
Observa-se que o comportamento do MB em licor branco simulado apresenta um comportamento semelhante a da solução de 2,276 mol/L de NaOH, como pode ser visto na figura 5.74; porém as intensidades dos picos (4) em aproximadamente -0,1 V e do pico (3) em -0,62 V são maiores.

O pico (5) aparece no potencial próximo a -1,3 V e o pico anódico largo na região de -0,9 V, associado ao pico (2). Não é observado, claramente, os picos (3') e (4') na figura acima, mas no potencial de -0,38 V. Observa-se um pequeno ombro, cuja corrente encontra-se próximo de 5 mA/cm², associado a formação do bisulfeto de ferro, como observado na figura 5.76, porém não muito evidente este processo, visto que a corrente é superior neste potencial, que aquela da figura 5.74.

O pico anódico, próximo de -0,9 V apresentam-se como um ombro, ou como sendo dois picos nesta região de potenciais, cujo comportamento é bastante análogo ao pico anódico da figura 5.76, em que o MB está em presença da solução de Na_2S .

A figura 5.79 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em licor branco simulado com diferentes números de ciclos consecutivos de varredura de potenciais.

Figura 5.79 — Voltamogramas cíclicos do MB em licor branco simulado, aerado, a 24°C e com diferentes números de ciclos de varredura de potenciais consecutivos a 100 mV/s.



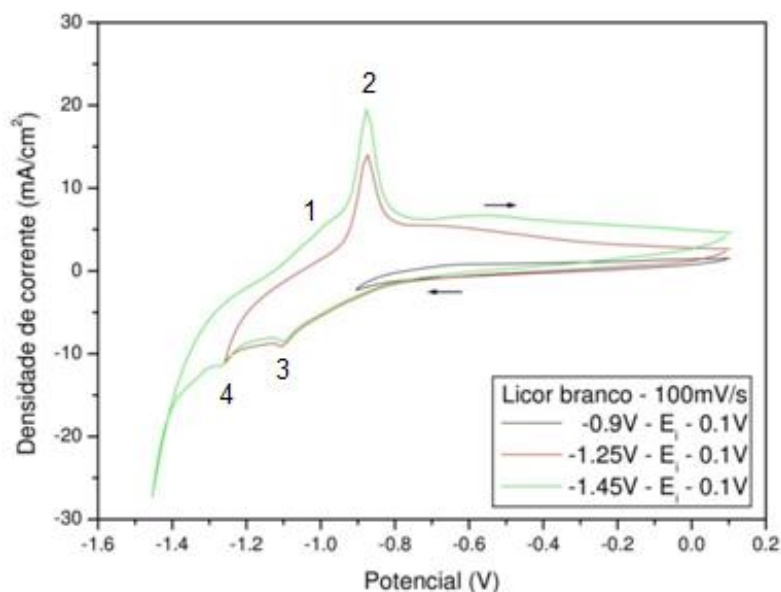
Fonte: o autor.

Observa-se que o pico catódico (4) aumenta com o número de ciclos, assim como, o pico (3), enquanto que o pico (2) e o pico (5) permanecem invariantes; porém, constata-se no potencial de -0,85 V o aumento da corrente catódica associado ao pico (4).

O comportamento do MB em licor branco simulado apresenta-se semelhante ao da solução de NaOH , porém é possível observar a participação do S^{2-} nos formatos dos picos anódicos.

A figura 5.80 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em licor branco industrial a diferentes intervalos de varredura de potenciais.

Figura 5.80 — Voltamogramas cíclicos do MB em licor branco industrial, aerado, a 24°C e em diferentes intervalos de varredura e potenciais a 100 mV/s partindo do potencial de corrosão.



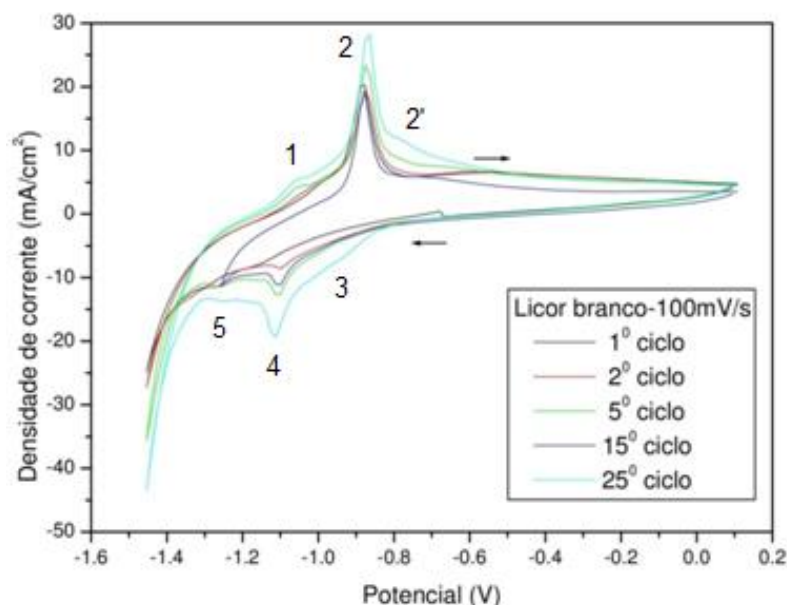
Fonte: o autor.

Observa-se que o comportamento do MB no licor industrial apresentou um comportamento diferente daquele da figura 5.78. Na varredura catódica de +0,1 V até -1,45 V, constata-se o pico (4), porém em menor intensidade no potencial de -1,1 V, com corrente catódica de aproximadamente de 10 mA/cm², contra 30 mA/cm² da figura 5.78.

Está presente nesta varredura o pico (5) e após a inversão de varredura de potenciais, observa-se um ombro atribuído ao pico (1) e o pico anódico (2), de grande intensidade de corrente (20 mA/cm²) e praticamente a ausência do pico catódico (3). Segundo Volpi [49], o processo envolvendo os picos (5), (1) e (2) estão associados a oxi-redução do Fe (0) a Fe (II), provavelmente a oxi-redução do filme de óxido-hidróxido de ferro nesta região de potenciais.

A figura 5.81 apresenta os voltamogramas cíclicos do MB em licor branco industrial com diferentes números de ciclos consecutivos de varredura de potenciais.

Figura 5.81 — Voltamogramas cíclicos do MB em licor branco industrial, aerado, a 24°C e com diferentes números de ciclos de varredura de potenciais de corrosão consecutivos a 100 mV/s.



Fonte: o autor.

Observa-se que o pico catódico (4) e os picos anódicos (1) e (2) aumentam com o número de ciclos e o surgimento de um pico anódico no formato de ombro em -0,75 V, e outro pico catódico, também na forma de ombro, no potencial de -0,9 V. Estes picos podem estar relacionados com mudanças químicas do filme de passivação, como a formação de óxido de ferro, entretanto, o pico anódico em -0,75 V encontram-se menos anódico do que os picos (3'), observado por Volpi, porém o pico anódico em -0,9 V está em conformidade, tanto no formato como no potencial, com o pico (4'), observado por Volpi em aço em meio alcalino [49].

Os estudos de voltametria cíclica mostrou que o MB encontra-se passivado nos meios de NaOH, Na₂S, Na₂CO₃ e nos licores branco simulado e industrial e que este filme de passivação é complexo pois envolve possíveis fases de óxido de ferro e FeOOH sobre a superfície do metal, proporcionando uma proteção ao metal e produzindo, no potencial de corrosão, menores correntes de corrosão, como constatado no item 5.2, quando comparado ao MB em Na₂SO₄.

Finalmente, a diferença do comportamento do MB nos licores branco simulado e industrial pode ter sido influenciado pela ausência do Na₂SO₃ no licor simulado.

5.4. CRONOAMPEROMETRIA DO AÇO ASTM 285 GRAU C EM DIFERENTES ELETRÓLITOS

O objetivo deste experimento é aplicar potenciais anódicos superiores ao +0,1 V aplicado nos ensaios voltamétricos e analisar o comportamento da corrente anódica em função do tempo.

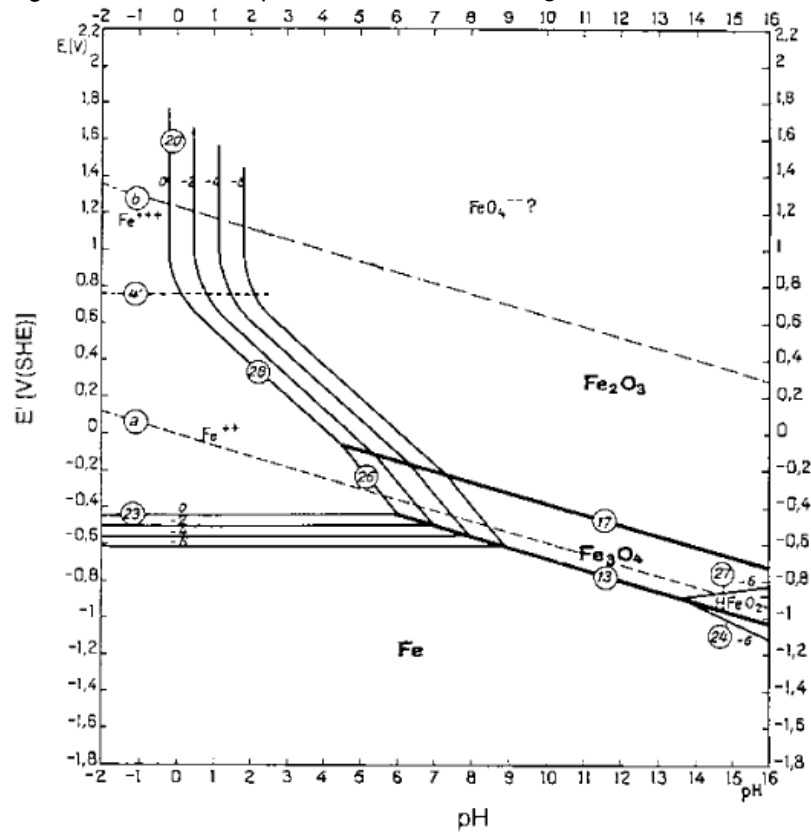
Como foi observado nos ensaios de polarizações e de voltametria cíclicas, as soluções de NaOH, Na₂S, Na₂CO₃ e dos licores brancos simulado e industrial sofreram passivação, isto é, a superfície do MB foi recoberto por um filme complexo de óxidos de ferro, sulfetos e outras fases.

Desta forma, faremos uma análise destes filmes no potencial de corrosão (ou de equilíbrio termodinâmico) e quando estes filmes sofrerem polarizações anódicas severas utilizando os potenciais de corrosão em cada solução e em potenciais mais anódicos dentro de potenciais contidos no diagrama de Pourbaix do ferro em água.

O diagrama é uma representação gráfica do equilíbrio eletroquímico de um elemento químico em solução aquosa, utilizando coordenadas de potencial (V) e o pH da solução. Este diagrama é essencialmente de fase a partir do qual podem ser determinadas as condições para a estabilidade termodinâmica de uma única fase em meio aquoso, ou mais fases sólidas.

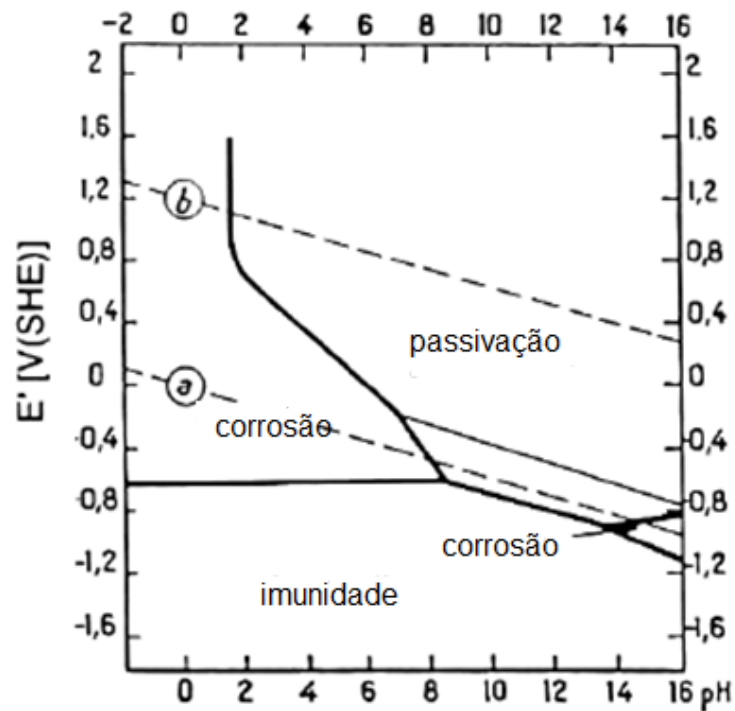
As figuras 5.82 e 5.83 apresentam o diagrama de Pourbaix do ferro em água e as regiões de corrosão, imunidade e passivadas respectivamente.

Figura 5.82 — Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro – água.



Fonte: Ahmad, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. Cap.2: Basic concepts in corrosion. 1 ed. Butterworth-Heinemann, 2006.

Figura 5.83 — Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro – água mostrando as regiões de corrosão, imunidade e possível passivação.



Fonte: adaptado de Ahmad, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. Cap.2: Basic concepts in corrosion. 1 ed. Butterworth-Heinemann, 2006.

Observa-se que o pH variou -2 a +16 e que os potenciais medidos em (V) estão referidos ao eletrodo de referência de hidrogênio. Todos os saltos de potenciais realizados a temperatura de 24°C e com as soluções aeradas naturalmente. Para cada salto de potenciais, o eletrodo do MB foi polido com lixa número 600, lavado e seco com papel absorvente e, introduzido nos diferentes eletrólitos estudados.

Para utilizarmos os diagramas das figuras 5.82 e 5.83, aplicado a este trabalho foi necessário fazer a conversão de potenciais de corrosão determinados no item 5.1, para potenciais de corrosão em função do hidrogênio. O potencial de calomelano saturado (ECS) utilizado neste trabalho apresenta um potencial de equilíbrio mais anódico em +0,242 V versus o potencial de referência do hidrogênio a 25°C [54].

A tabela 5.20 apresenta os potenciais de corrosão ou de equilíbrio em circuito aberto do MB versus ECS, eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) e os pH das soluções ensaiadas.

Tabela 5.20: Potenciais de corrosão do MB versus ECS e EPH em diferentes soluções e pH a 24°C.

Soluções	E_{corr} vs ECS	E_{corr} vs $2\text{H}^+/\text{H}_2$	pH
Na_2SO_4 : 0,1 mol/L	-0,677	-0,435	6,0 – 6,5
NaOH : 2,276 mol/L	-0,395	-0,153	> 14
Na_2S : 0,126 mol/L	-0,585	-0,343	11
Na_2CO_3 : 0,128 mol/L	-0,12	0,122	14
Licor branco simulado	-0,508	-0,266	> 14
Licor branco industrial	-0,687	-0,445	> 14

Fonte: o autor.

Analizando o potencial de corrosão do MB versus EPH para diferentes soluções com seu respectivos pH, observa-se que para a solução de Na_2SO_4 (0,1 mol/L), pH entre 6,0 a 6,5 e o E_{corr} de -0,439 versus EPH. O MB cuja composição química é de 98,75% de ferro (tabela 4.2) apresenta-se na região ativa de corrosão (figura 5.83), abaixo da linha “a” referente ao potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio em função do pH.

Para o MB em NaOH com pH maior que 14 e com potencial de corrosão de -0,153 V versus EPH, observa-se que o MB encontra-se na região de passivação com a formação de óxido de ferro (III), Fe_2O_3 sobre a superfície, segundo o diagrama da figura 5.83.

Em meio de Na_2S e Na_2CO_3 , ambos alcalinos, porém com íons em solução de CO_3^{2-} e segundo Betova et. al. [50], íons de HS^- , observamos que a superfície do MB encontram-se, ambos passivados, porém não necessariamente com a fase pura de Fe_2O_3 . Esta análise pode ser estendido ao filme de passivação do MB em meio de Na_2SO_4 .

Para os licores brancos simulado e o industrial, o MB encontra-se na região do diagrama de Pourbaix (figura 5.83) como passivados nestas soluções. Estes resultados foram observados no item 5.2 quando da análise dos valores das resistências de polarização.

A resistência de polarização do MB, a 24°C em Na_2SO_4 foi de $1,57 \text{ k}\Omega$ ou $7,96 \text{ K}\Omega/\text{cm}^2$, enquanto que em NaOH foi de $86,02 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ e para as demais soluções, observou-se aumentos significativos nas resistências de polarização.

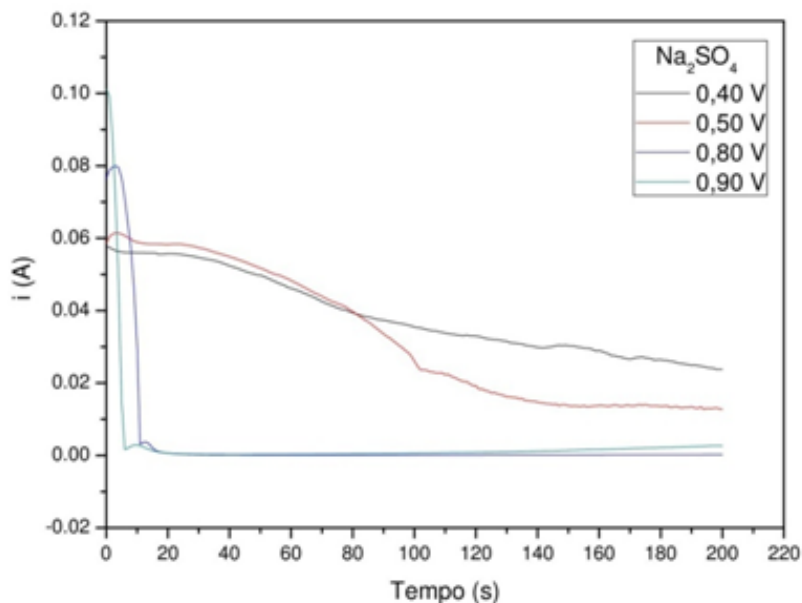
Este aumento da resistência de polarização foi atribuído a presença de um filme passivante que dificulta a transferência de carga na interface metal/solução. A sua natureza físico-química destes filmes são complexas podendo ser constituído por fases como Fe_2O_3 , FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeS e outras fases como discutido no item 5.2.

Para acrescentarmos maior informações a respeito destes filmes passivantes, o MB foi submetido a aplicação de saltos de potenciais para valores mais anódicos que os potenciais de repouso ou de corrosão versus ECS apresentados na tabela 5.20.

Para a solução de $0,1 \text{ mol/L}$ de Na_2SO_4 , os potenciais partiram do potencial de corrosão até os potenciais versus ECS de: $+0,4 \text{ V}$; $+0,5 \text{ V}$; $+0,8 \text{ V}$; $+0,9 \text{ V}$; $+1,0 \text{ V}$; $+1,25 \text{ V}$; $+1,35 \text{ V}$; $+1,5 \text{ V}$; $+1,75 \text{ V}$; $+2,0 \text{ V}$ e $+2,5 \text{ V}$ e para as demais soluções, os potenciais foram até $+1,0 \text{ V}$; $+1,1 \text{ V}$; $+1,25 \text{ V}$; $+1,35 \text{ V}$; $+1,5 \text{ V}$ e $+2,0 \text{ V}$, permanecendo nestes potenciais por 200 segundos, e a corrente anódica foi acompanhada com o tempo e a carga determinada pela unidade coulométrica do potenciostato.

A figura 5.84 apresenta os cronoamperogramas para o MB em sulfato de sódio em diferentes potenciais.

Figura 5.84 — Cronoamperogramas do MB em 0,1 mol/L de Na_2SO_4 , a 24°C, aerado para diferentes saltos de potenciais anódicos.



Fonte: o autor.

Observa-se que os saltos de potenciais até +0,4 V versus ECS (ou +0,158 V versus EPH) e +0,5 V (ou +0,258 V VS EPH). A corrente anódica está presentes durante o intervalo de tempo de polarização e as cargas foram de 7,76 C e 6,52 C respectivamente. Isto é, diminuíram com o acréscimo de potenciais anódicos. Constatou-se que a solução apresentou uma cor esverdeada devido a oxidação de ferro para ferro (II), sendo oxidado a ferro (III) pela presença de oxigênio na solução, uma vez que o oxigênio é um forte agente oxidante.

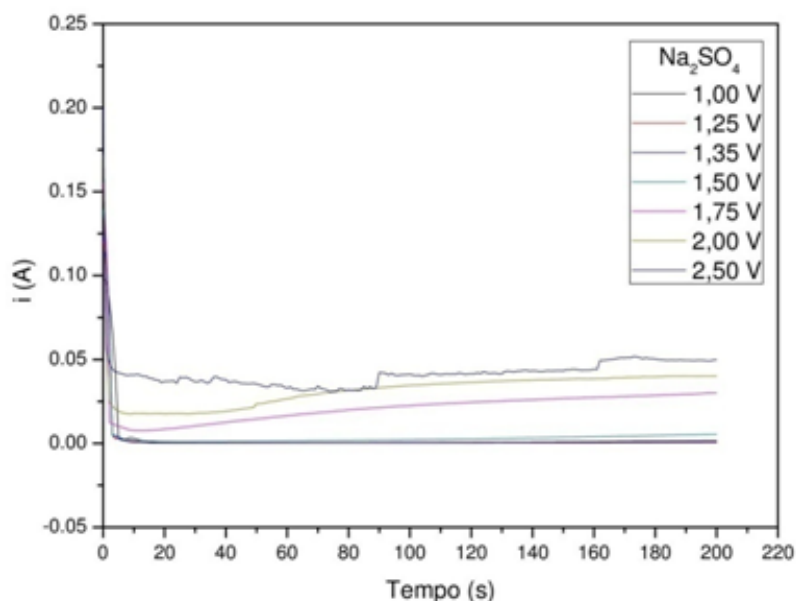
Para saltos de potenciais até +0,8 V (+0,558 vs EPH) e 0,9 V (+0,658 vs EPH), observa-se uma queda acentuada das correntes anódicas e nas cargas, determinadas para estes potenciais, em 0,752 C e 0,587 C respectivamente. Para estes potenciais não foram observadas uma coloração esverdeada para as soluções e as cargas diminuíram, em média, de 10 vezes com relação aos saltos em +0,4 V e +0,5 V.

Observa-se que nos potenciais de +0,4 V (+0,158 V VS EPH) e +0,5 V (+0,258 V VS EPH), em pH 6,0, o MB encontram-se na região ativa no diagrama de Pourbaix (figura 5.83), isto é, em condições de dissolução. Por outro lado, nos potenciais de +0,8 V (+0,558 V VS EPH) e +0,9 V (+0,658 V VS EPH), o MB encontram-se na região passivada na região passivada, pois no potencial de +0,8 V, observa-se a diminuição da corrente anódica com a passivação do MB. Desta forma,

no potencial de +0,8 V devemos estar acima do potencial de Flade para este sistema.

A figura 5.85 apresenta os cronoamperogramas para o MB em sulfato de sódio para potenciais superiores ao da figura 5.84.

Figura 5.85 — Cronoamperogramas do MB em 0,1 mol/L de Na_2SO_4 a 24°C, aerado para diferentes potenciais mais anódicos que da figura 5.84.

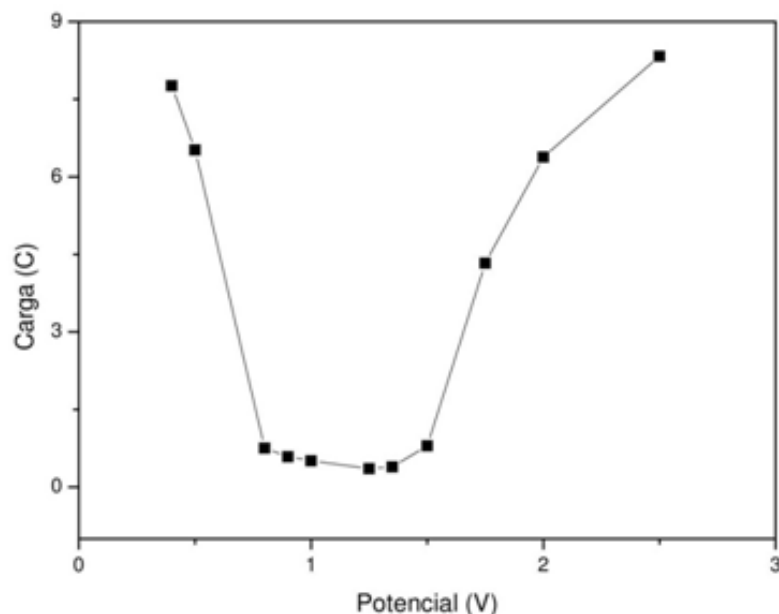


Fonte: o autor.

Observa-se para os saltos de potenciais de +1,0 V; +1,25 V; +1,35 V e +1,5 V, as correntes anódicas são baixas e as cargas diminuem com o acréscimo dos potenciais até o potencial de +1,25 V. Assim foi determinada uma carga de 0,509 C para o potencial de +1,0 V; 0,356 C para o +1,25 V. A partir do potencial de +1,35 V, as cargas são pequenas, porém os seus valores passam a aumentar com o acréscimo do potencial. Para +1,35 V, a carga determinada foi de 0,391 C; para +1,5 V foi de 0,799 C; 4,33 C para +1,75 V; 6,38 C para +2,0 V e finalmente de 8,33 C a +2,5 V.

A figura 5.86 apresenta o comportamento da carga anódica em função do potencial anódico aplicado ao MB em meio de Na_2SO_4 .

Figura 5.86 — Comportamento da carga anódica em função do potencial aplicado ao MB em 0,1 mol/L de Na_2SO_4 , a 24°C, aerado.



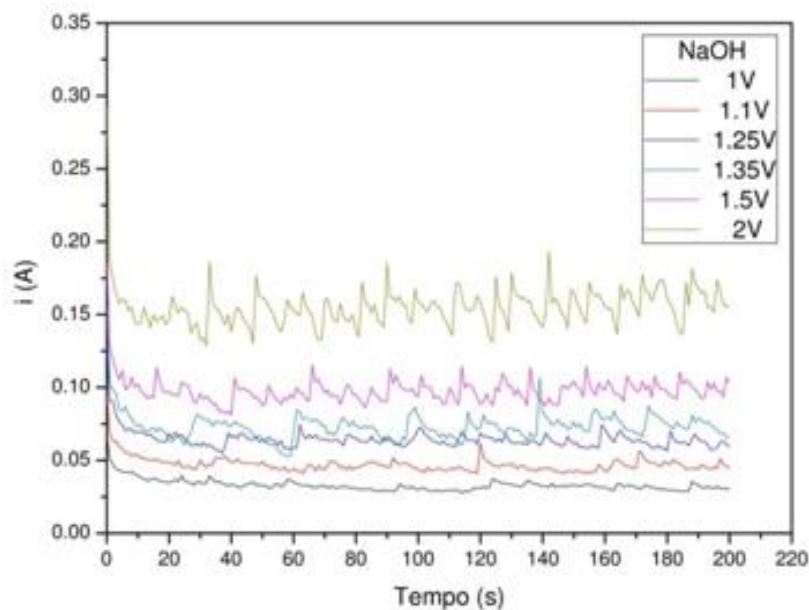
Fonte: o autor.

Para os potenciais aplicados em +1,0 V (+0,758 V VS EPH); +1,25 V (+1,008 V VS EPH) e +1,35 V (+1,108 V vs EPH), o MB encontra-se com um filme sobre a superfície e na região passivada no diagrama de Pourbaix, no pH 6,0, como pode ser visto na figura 5.83; sendo que no potencial de +1,35 V ou +1,108 V versus EPH, o MB encontra-se na região de transição de passivo para a região de dissolução ativa.

Para os potenciais anódicos de +1,5 V (+0,258 V VS EPH); +1,75 V (+1,508 V VS EPH); +2,0 V (+1,758 V VS EPH) e para +2,5 V (+2,258 V VS EPH), observa-se o aumento das correntes e nas cargas anódicas como pode ser visto nas figuras 5.85 e 5.86 respectivamente. Nestas condições o filme formado sofre uma dissolução e gerando, possivelmente, ânions do tipo FeO_2^{-2} , FeO_3^{-3} solúveis nesta solução e no pH entre 6,0 a 6,5.

A figura 5.87 apresenta os cronoamperogramas do MB em NaOH a diferentes potenciais anódicos.

Figura 5.87 — Cronoamperogramas do MB em 2,276 mol/L de NaOH, a 24°C, aerado e a diferentes potenciais anódicos.



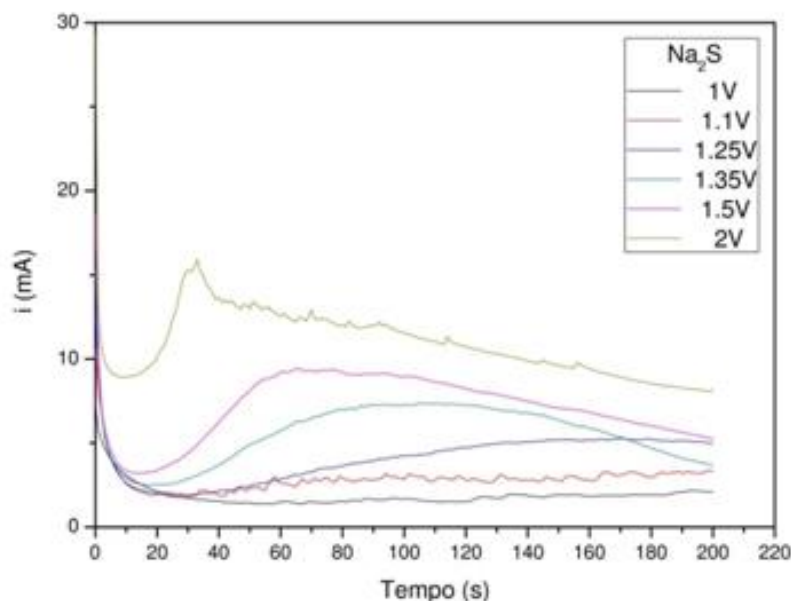
Fonte: o autor.

Observa-se que as correntes anódicas e as cargas aumentam com o acréscimo dos potenciais anódicos aplicados. As variações nas correntes em função do tempo, para cada potencial, deve-se a evolução de bolhas de oxigênio no contra-eletrodo de platina, o que provocou agitação do eletrólito e, conseqüentemente, nas condições estacionárias da solução.

As correntes anódicas da dissolução do MB são elevadas, visto que no potencial de +2,0 V, a corrente anódica média é de 0,15 A ou a densidade de corrente de 0,762 A/cm².

A dissolução do MB será discutida mais adiante neste item do trabalho. A figura 5.88 apresenta os cronoamperogramas do MB em Na₂S a diferentes potenciais anódicos aplicados.

Figura 5.88 — Cronoamperogramas do MB em 0,126 mol/L de Na_2S , a 24°C, aerado e a diferentes potenciais anódicos.



Fonte: o autor.

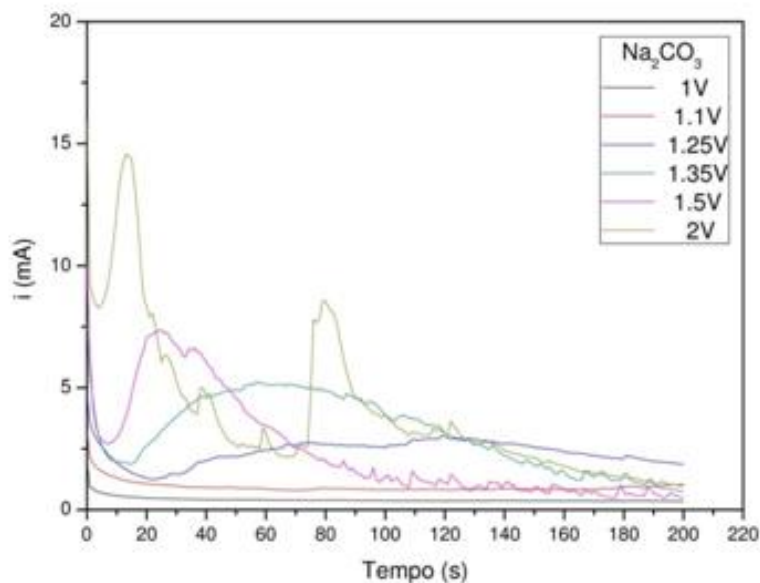
Observa-se que a corrente anódica diminui e mantendo-se constante para saltos de potenciais de +1,0 V e +1,1 V. A partir do potencial de +1,25 V, observa-se o aumento da corrente anódica. Para os potenciais subseqüentes de +1,35 V; +1,50 V e de +2,0 V, a corrente anódicas aumentam e passam por uma corrente máxima em determinados tempos. Este comportamento é típico de processos de nucleação de filmes sólidos sobre a superfície do eletrodo. Quanto maior o potencial de oxidação anódico, menor o tempo para a formação do pico de nucleação e maior será a corrente para nucleação.

À medida que se observa a formação do pico de nucleação, a corrente aumenta para a formação de núcleos e coalescência do precipitado na superfície do MB, seguido pela diminuição da corrente com o tempo. Nestas condições é estabelecido um estado estacionário e a corrente de dissolução passa a ser limitada pela difusão da espécie eletroativa, como observado nos cronoamperogramas dos potenciais de +1,35 V, +1,5 V e +2,0 V, como visto da figura 5.88.

Após estes saltos de potenciais observa-se a formação de um depósito negro e insolúvel em água. Este depósito foi removido, lavado e analisado por EDS, como veremos adiante.

A figura 5.89 apresenta os cronoamperogramas do MB em Na_2CO_3 a diferentes potenciais anódicos aplicados.

Figura 5.89 — Cronoamperogramas do MB em 0,128 mol/L de Na_2CO_3 , a 24°C, aerado e a diferentes potenciais anódicos.

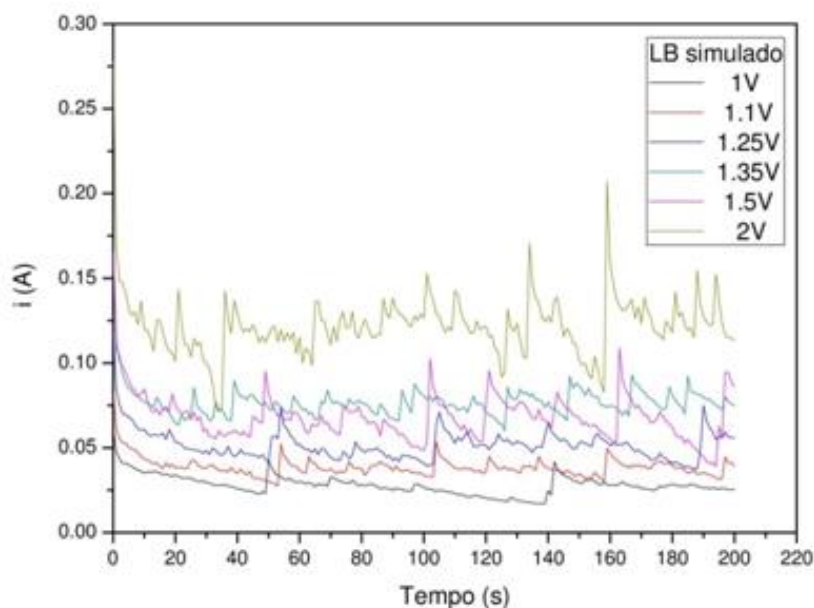


Fonte: o autor.

Observa-se que a corrente anódica aumenta a partir do potencial de +1,25 V e de forma semelhante a da solução de Na_2S , os picos de correntes máximas aparecem mais claramente para os demais potenciais mais anódicos. Após os saltos de potenciais acima de +1,25 V observa-se um depósito sobre o MB com tom marrom, que foi retirado, lavado e submetido a análise de EDS.

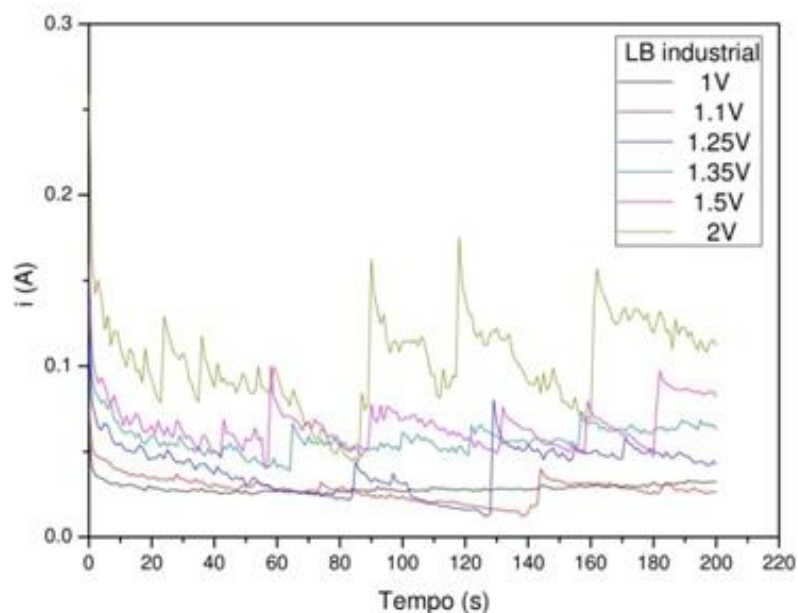
As figuras 5.90 e 5.91 apresentam os cronoamperogramas do MB em licor branco simulado e em licor branco industrial a diferentes potenciais anódicos respectivamente.

Figura 5.90 — Cronoamperogramas do MB em licor branco simulado, a 24°C, aerado e a diferentes potenciais anódicos.



Fonte: o autor.

Figura 5.91 — Cronoamperogramas do MB em licor branco industrial, a 24°C, aerado e a diferentes potenciais anódicos.



Fonte: o autor.

Observa-se que o comportamento do aço ASTM 285 Grau C nos licores são semelhantes, isto é, as correntes anódicas e as cargas aumentam com os potenciais anódicos aplicados. Não é constatada a formação de picos de possíveis fases nucleadas sobre o MB, mas as correntes somente o aumento das correntes de dissolução.

O comportamento do MB em licores brancos são análogos ao comportamento do MB em NaOH, mostrado na figura 5.87. Entretanto, a corrente anódica média no

potencial de +2,0 V foi de 0,12 A ($0,61 \text{ A/cm}^2$) em licor simulado e 0,10 A ($0,51 \text{ A/cm}^2$) para o licor branco industrial. Estas correntes são inferiores ao da solução de 2,276 mol/L de NaOH que ficou em 0,15 A ($0,76 \text{ A/cm}^2$). Portanto, a dissolução do MB, no potencial de +2,0 V é maior em NaOH, seguido pelo licor simulado e finalmente no licor branco industrial.

A tabela 5.21 apresenta as cargas anódicas dos cronoamperogramas nos diferentes potenciais anódicos nas diferentes soluções ensaiadas.

Tabela 5.21: Parâmetros eletroquímicos utilizados nos saltos de potenciais anódicos em diferentes soluções aeradas e a 24°C.

Solução	Potencial de corrosão (V)	Potencial aplicado (V)	Quantidade de carga (C)
Na ₂ SO ₄	-0,677	0,4	7,76
		0,5	6,52
		0,8	0,752
		0,9	0,587
		1	0,509
		1,25	0,356
		1,35	0,391
		1,5	0,799
		1,75	4,33
		2	6,38
		2,5	8,33
		3	10,36
NaOH	-0,395	1	6,59
		1,1	9,38
		1,25	12,84
		1,35	14,61
		1,5	19,55
		2	31,05
		1	0,378
Na ₂ S	-0,585	1,1	0,567
		1,25	0,806
		1,35	1,1
		1,5	1,42
		2	2,18
		1	0,082
Na ₂ CO ₃	-0,12	1,1	0,186
		1,25	0,472
		1,35	0,63
		1,5	0,486
		2	0,798
		1	5,59
LB simulado	0,508	1,1	7,69
		1,25	10,36
		1,35	15,34
		1,5	13,59
		2	24,29
		1	5,71
LB industrial	-0,687	1,1	6,61
		1,25	7,95
		1,35	11,49
		1,5	13,08
		2	20,54

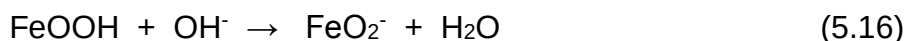
Fonte: o autor.

Observa-se que a carga anódica no MB em Na₂SO₄ diminui com o acréscimo do potencial anódico aplicado, devido a passagem pela região passivada no diagrama de Pourbaix (figura 4.83), e voltando a aumentar com o potencial devido a passagem para a região de dissolução no diagrama para potenciais anódicos acima de +1,5 V ou +1,258 V versus EPH.

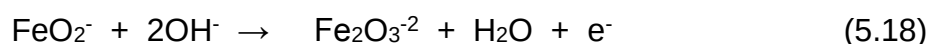
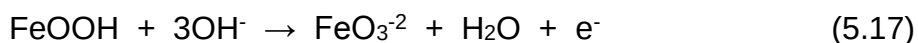
Para as soluções de NaOH e dos licores brancos simulado e industrial, as cargas anódicas são elevadas e aumentam com o acréscimo dos potenciais anódicos, indicando que o MB está sofrendo dissolução ativa para estes potenciais aplicados. Por outro lado, as cargas anódicas para as soluções de Na₂S e de Na₂CO₃ são baixas quando comparadas com as demais soluções, e associadas à formação dos depósitos sobre a superfície do MB nestes meios.

Como analisado anteriormente, o MB apresentou-se passivado nos potenciais de corrosão nas soluções de NaOH, Na₂S, Na₂CO₃ e nos licores brancos simulado e industrial, segundo o diagrama de Pourbaix (figura 5.83).

Quando o MB é polarizado nos potenciais anódicos de +1,0 V (+0,758 V vs EPH); +1,25 V (+1,008 V VS EPH); +1,35 V (+1,108 V VS EPH); +1,5 V (+1,258 V VS EPH) e +2,0 V (+1,758 V VS EPH), nas suas respectivas soluções e pH, estaremos na região de dissolução do MB, segundo o diagrama de Pourbaix, para as soluções de NaOH e para os licores, uma vez que o pH destas soluções são superiores a 14. Nesta região o ferro pode estar em solução na forma de ânions segundos as reações eletroquímicas e químicas:



Ou ainda:



o que explicaria as correntes de dissolução do MB nos nestes meios.

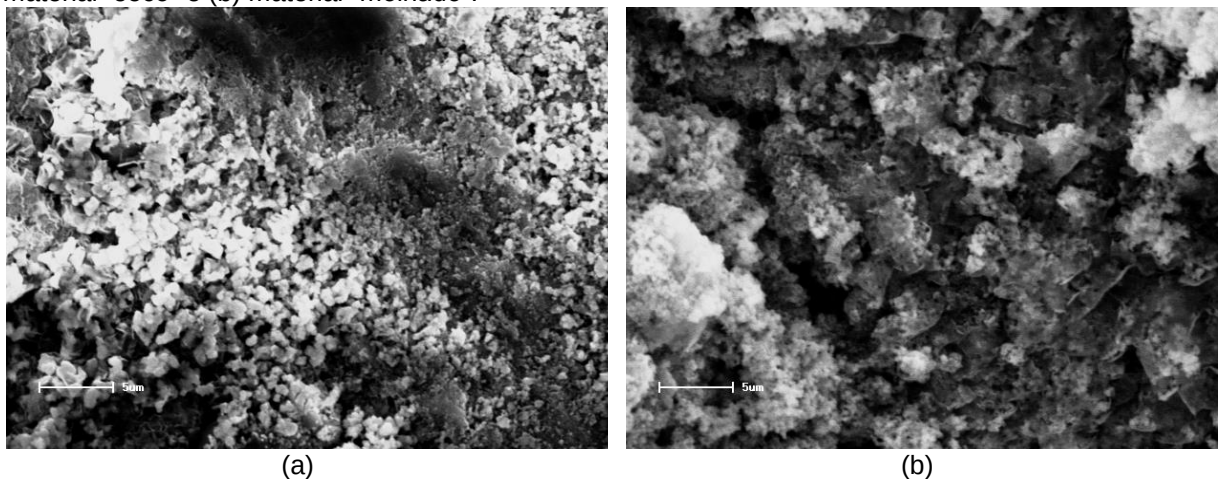
Para as soluções de Na_2S (pH próximo de 14) e para a solução de Na_2CO_3 (pH em torno de 11), as polarizações anódicas promoveram a formação de depósitos espessos sobre a superfície do metal de base.

5.4.1. Análise dos depósitos obtidos em Na_2S e em Na_2CO_3 por microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Os depósitos formados durante a técnica de cronoamperometria foram caracterizados pela microscopia de varredura eletrônica e por EDS. Os depósitos foram identificados de duas formas; a primeira o material encontraram-se “molhados”, isto é, os sólidos foram colocados para identificação no MEV logo após a realização dos ensaios de cronoamperometria, e a segunda forma consistiu em materiais “secos”. O material formado após a cronoamperometria no potencial de +2,0 V, foi lavado com água destilada e seco em estufa por 24 horas a 65°C.

A figura 5.92 apresenta as micrografias dos depósitos obtidos sobre o MB em solução de 0,126 mol/L de Na_2S , aerada e a 24°C.

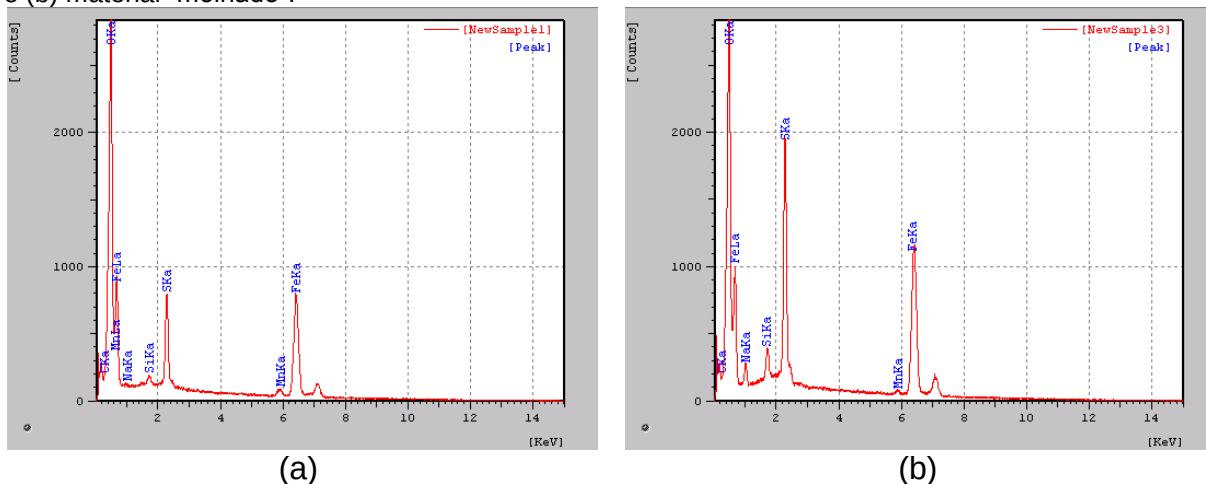
Figura 5.92 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura, mostrando os filmes formados durante uma cronoamperometria no potencial de +2,0 V após 200 segundos de polarização em Na_2S , do (a) material “seco” e (b) material “molhado”.



Fonte: o autor.

Observa-se que os depósitos apresentam-se porosos em ambas as condições. A figura 5.93 apresenta os EDSs dos filmes formados em sulfeto de sódio.

Figura 5.93 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS), do material formado após a cronoamperometria a +2,0 V após 200 segundos de polarização em Na_2S , a 24°C. (a) material “seco” e (b) material “molhado”.



Fonte: o autor.

As tabelas 5.22 e 5.23 apresentam os elementos e as suas quantidades obtidos por EDS dos filmes formados em Na_2S respectivamente.

Tabela 5.22: Elementos identificados por EDS referente ao filme “seco” formado em Na_2S .

Elemento	Intensidade	Peso %	AT %
C	2,54	3,991	7,195
O	41,236	55,332	74,888
Na	0,286	0,218	0,206
Si	0,991	0,419	0,323
S	10,013	6,432	4,345
Mn	0,761	1,814	0,715
Fe	10,926	31,794	12,328

Fonte: o autor.

Tabela 5.23: Elementos identificados por EDS referente ao filme “molhado” formados em Na_2S .

Elemento	Intensidade	Peso %	AT %
C	1,21	2,841	5,543
O	26,348	46,167	67,622
Na	1,451	1,301	1,326
Si	2,146	1,065	0,889
S	17,38	13,526	9,887
Mn	0,256	0,725	0,309
Fe	10,014	34,375	14,424

Fonte: o autor.

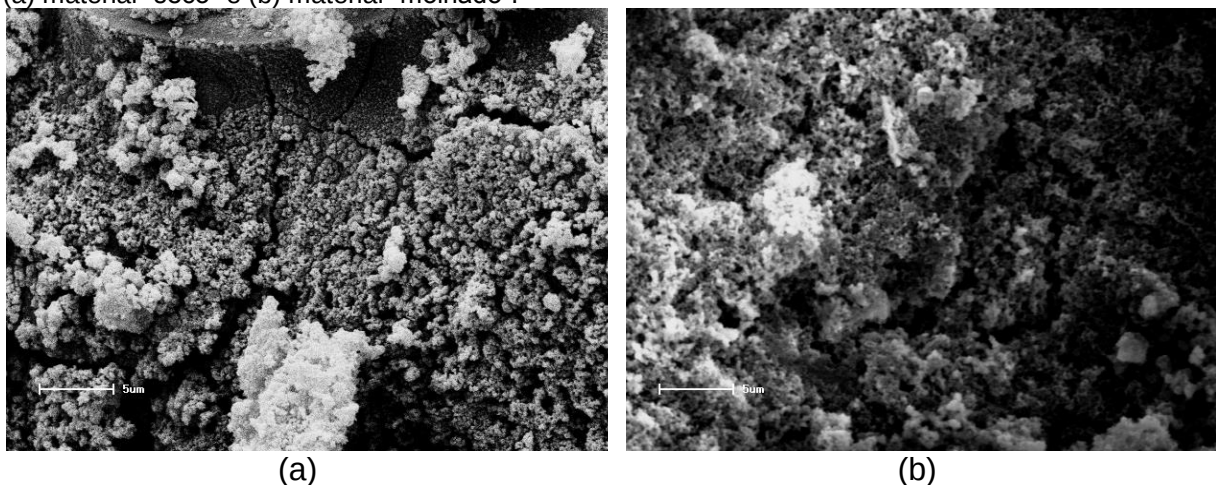
Observa-se que o enxofre foi encontrado nas duas amostras em quantidades significativas, sendo que a amostra “molhada”, a quantidade foi maior pois, o Na_2S ficou retido no material, enquanto que no material “seco” foi lavado e seco e portanto retirado o excesso de Na_2S contido no sólido “molhado”, isto é observado pela

queda do sódio no material “seco”. Foi identificado ferro em torno de 31 a 34% em peso e também quantidades de oxigênio entre 46 a 55% em peso. Este materiais sólidos podem estar na forma de óxidos de ferro (II) e ou (III), e nas formas de monossulfeto de ferro e bisulfeto de ferro, FeS e FeS₂ respectivamente.

Os precipitados a base de enxofre e ferro podem estar presente no sólido visto que seus K_{ps} são muito baixos, isto é 5×10^{-18} para o FeS e $6,3 \times 10^{-31}$ para o FeS₂ [55]. A presença de Mn e carbono está associada com os elementos contidos na composição química do aço ASTM 285 Grau C, com quantidades de 0,95 de Mn e de 0,26% de C respectivamente. As quantidades destes elementos são menores que as quantidades apresentadas nas tabelas 5.22 e 5.23; é possível que na dissolução do aço, estes elementos ficaram retidos de forma acumulativa nos depósitos formados na superfície do MB.

A figura 5.94 apresenta as micrografias dos depósitos obtidos sobre o MB em solução de 0,128 mol/L de Na₂CO₃, aerada e a 24°C.

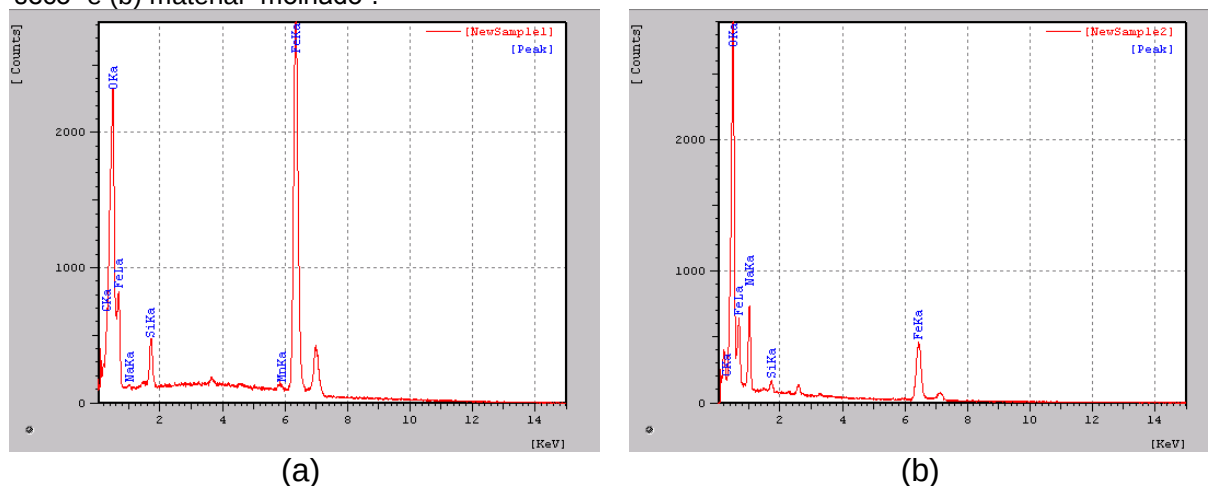
Figura 5.94 — Imagem de microscopia eletrônica de varredura, mostrando os filmes formados durante uma cronoamperometria no potencial de +2,0 V após 200 segundos de polarização em Na₂CO₃, do (a) material “seco” e (b) material “molhado”.



Fonte: o autor.

Observa-se que os depósitos apresentam morfologia semelhante aos apresentados na figura 5.92; isto é, apresentam-se porosos. A figura 5.95 apresenta os EDS dos filmes formados em carbonato de sódio.

Figura 5.95 — Espectroscopia de energia dispersiva (EDS), do material formado após a cronoamperometria a +2,0 V após 200 segundos de polarização em Na_2CO_3 , a 24°C. (a) material “seco” e (b) material “molhado”.



Fonte: o autor.

As tabelas 5.24 e 5.25 apresentam os elementos e as suas quantidades obtidos por EDS nos filmes formados em Na_2CO_3 respectivamente.

Tabela 5.24: Elementos identificados por EDS referente ao filme “seco” formado em Na_2CO_3 .

Elemento	Intensidade	Peso %	AT %
C	2,619	4,370	8,777
O	28,993	45,363	68,404
Na	0,304	0,333	0,349
Si	3,627	2,096	1,8
Mn	0,235	0,718	0,315
Fe	12,751	47,12	20,355

Fonte: o autor.

Tabela 5.25: Elementos identificados por EDS referente ao filme “molhado” formado em Na_2CO_3 .

Elemento	Intensidade	Peso %	AT %
C	1,493	3,104	5,687
O	29,12	54,505	74,98
Na	2,528	3,325	3,183
Si	2,617	1,923	1,507
Mn	0,226	0,894	0,358
Fe	7,376	36,249	14,285

Fonte: o autor.

Observa-se que a quantidade de sódio no filme “molhado” é maior que no filme “seco” devido a retenção do Na_2CO_3 no precipitado.

As quantidades de ferro na amostra “seco” são maiores que na amostra “molhado”; já as quantidades de oxigênio encontram com as mesmas quantidades em ambos os depósitos. Houve um acréscimo nas quantidades de carbono nos depósitos quando comparados aos valores obtidos em meio de Na_2S . Este fato pode

estar relacionado com a presença de carbonato de ferro (FeCO_3), visto que o produto de solubilidade é de $3,47 \times 10^{-11}$ e poderia estar presente no filme formado em Na_2CO_3 , conjuntamente com óxidos de ferro (II) e (III). O oxigênio e o ferro determinados nos filmes podem estar presentes na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e outras fases como FeOOH proposto por Volpi et al. [49].

Finalizando o presente trabalho, observou-se que o aço ASTM 285 Grau C utilizado em digestores de madeira para a produção de papel e celulose pelo método Kraft sofre passivação no licor branco empregado no processo.

As regiões termicamente afetadas pelas soldas das paredes dos digestores são protegidas pelos filmes passivados sobre a sua superfície, porém as correntes de corrosão são maiores que a do metal base, visto que a transferência de calor durante o processo de soldagem afeta a microestrutura e as fases formadas nesta região das paredes e influenciando diretamente nas taxas de corrosão, no intervalo de temperatura estudado neste trabalho.

O eletrodo de solda AWS E 7018 utilizado no procedimento de soldagem e de acabamento superficial das uniões das placas de aço sofrem passivação e o filme formado sobre a região da solda apresenta taxas de corrosão mais baixas que a ZTA e, portanto produz maior proteção ao material de solda.

As três regiões metálicas estudadas neste trabalho (MB, ZTA e MS) foram investigadas por técnicas eletroquímicas em soluções eletrolíticas dos principais componentes químicos que constitui, individualmente, o licor branco industrial. Sendo elas, o NaOH (2,276 mol/L); Na_2S (0,126 mol/L); Na_2CO_3 (0,128 mol/L) e em um licor branco simulado constituído pela mistura de componentes apresentado acima. Todas as soluções apresentaram pH alcalinos variando de 11 até valores superiores a 14.

Constatou-se que as três regiões metálicas sofrem passivação em cada solução individual, sendo que a ZTA apresentou as maiores taxas de corrosão nestas soluções, como foi observado também, no licor branco industrial.

As menores taxas de corrosão foram observadas para o NaOH e Na_2CO_3 , nas três regiões, seguido pelo licor branco simulado, Na_2S e finalmente pelo licor branco industrial.

Para analisarmos a passivação do aço ASTM 285 Grau C nestes meios foi utilizado uma solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4 , pH próximo de 6,0 a 6,5, como uma solução de referência para comparações com as demais soluções alcalinas. Nestas

condições, o aço ASTM 285 encontra-se não passivado e em condições ativas de dissolução anódicas. Este fato está fundamentado a partir dos resultados obtidos das resistências de polarização do MB em Na_2SO_4 a 24°C , que apresentaram valores de da resistência de polarização em torno de $1,56 \text{ k}\Omega$ ($7,96 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$), enquanto que para o MB em NaOH foi de $16,86 \text{ k}\Omega$ ($86,02 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$) e o mesmo ocorrendo para as demais soluções, em maior ou menor extensão.

Isto é, a resistência de polarização sofreu um aumento significativo em presença dos licores brancos e de suas soluções individuais; indicando a presença de um filme sobre a superfície do MB que dificulta o processo de transferência de carga na interface metal/solução. Este comportamento foi observado para as demais regiões metálicas, isto é, para a ZTA e para o MS.

A existência do filme de passivação sobre o MB foi analisado a partir do potencial de corrosão (potencial de equilíbrio no circuito aberto) e do diagrama de Pourbaix do ferro em água, uma vez que o aço ASTM 285 Grau C é constituído majoritariamente de ferro.

Para o MB em Na_2SO_4 foi constatado que o potencial de corrosão, no pH 6,0, o metal encontra-se na região ativa de corrosão e que para as demais soluções, o MB encontra-se na região de passivação. Polarizações anódicas do MB nestes meios mostraram que o filme passivante sobre NaOH , licor branco simulado e industrial pode sofrer dissolução quando submetido a polarizações anódicas cujo potenciais sejam mais anódicos que os potenciais de corrosão. Quando o MB é submetido a estas condições, observa-se a solubilização do filme e o ferro passa para a solução na forma de ânions solúveis neste meio.

O MB polarizado a potenciais mais anódicos que o de corrosão em meio de Na_2S e Na_2CO_3 proporciona a formação de depósitos sólidos na superfície do MB, associados às fases de sulfetos e de carbonato de ferro respectivamente.

Finalmente, os filmes passivantes formados em todas as soluções são de natureza complexa. Para soluções de NaOH , os filmes podem ser formados por misturas de óxidos de ferro (II) e (III), com oxi-hidróxidos de ferro. Quando da presença do íon de HS^- no meio de Na_2S , parece haver uma competição pelo átomo de ferro pelos íons de OH^- e o HS^- , o que leva a produzir filmes passivantes mais complexos sobre o MB.

As taxas de corrosão são maiores do MB em Na_2S e nos licores brancos que contém íons HS^- . Isto indica que o filme formado nos licores são menos resistentes à

corrosão devido às propriedades físico-químicas destes filmes. Desta forma, o filme passivante sobre as três regiões metálicas, que proporciona proteção à corrosão neste meio, está influenciado pela composição química do eletrólito e pelas microestruturas do material metálico.

Analisando a questão sob o ponto de vista prático, a região da ZTA para os digestores de madeira que utilizam o aço ASTM 285 Grau C como material estrutural das paredes do vaso de pressão, são as regiões mais suscetíveis à corrosão em meio do licor branco industrial empregado para produzir papel e celulose pelo método Kraft.

6. CONCLUSÕES

O aço ASTM 285 Grau C (MB) e nas regiões da ZTA e MS sofrem passivação no licor branco industrial e nas demais soluções, exceto em solução de sulfato de sólido, todas aeradas.

Este filme de passivação proporciona uma maior proteção à corrosão destes materiais, nestes meios, devido ao aumento da resistência de polarização na interface metal/solução o que dificulta o processo de transferência de carga.

A ZTA apresentou as maiores taxas de corrosão quando comparada ao MB e ao MS, em quase todas as temperaturas ensaiadas, devido possivelmente, a natureza físico-química do filme de passivação formado sobre a microestrutura do material modificado termicamente.

O filme de passivação é de natureza complexa e formado por composto à base de óxidos-hidróxidos de ferro II e III, e de FeS e FeS₂ na superfície metálica das três regiões estudadas em meio de licor branco industrial e no licor branco simulado.

7. TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos posteriores ao apresentado nesta dissertação, destaca-se a identificação por difração de raios X das fases formadas nos depósitos após as polarizações anódicas em Na_2S e Na_2CO_3 .

Dar continuidade nos estudos de voltametria cíclica nas regiões da ZTA e do MS sobre todas as soluções ensaiadas.

Serão complementados os estudos eletroquímicos dos filmes de passivação pela técnica de impedância faradáica, que teve início neste trabalho, mas não foi incorporado nesta dissertação.

8. REFERENCIAS

- [1] ASM – American Society for Metals Handbook. **Corrosion**. v. 13. 1992.
- [2] LEINONEN, H. **Corrosive Environments in Different Process Stages of Modern Kraft Batch Cooking**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 2000. Disponível em:
<<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/2000/00590.pdf>> Acesso em 10 fev. 2015.
- [3] WENSLEY, A. **Corrosion of Carbon and Stainless Steels in Kraft Digesters**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 2000. Disponível em:
<<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/2000/00589.pdf>>. Acesso em 10 fev. 2015.
- [4] RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus LTDA, 1979.
- [5] MACDONALD, R. G. **Pulp And Paper Manufacture**. McGraw-Hill. v. 1. 2 ed. 1970. p. 347-435.
- [6] JUDD, S. & JEFFERSON, B. **Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use**. Oxford: Elsevier. (2003)
- [7] POSCH, A. et al. Strategic energy management in energy-intensive enterprises: a quantitative analysis of relevant factors in the Austrian paper and pulp industry. **Journal of Cleaner Production**. (2015). Pag 291-299.
- [8] PENG, L. et al. Analysis of energy efficiency and carbon dioxide reduction in the Chinese pulp and paper industry. **Energy Policy** (2015). Pag 65-75.
- [9] Introdução ao processo de obtenção de celulose. Disponível em:
<http://www.crq4.org.br/sms/files/file/dc417.pdf>> Acesso em 15 abr. 2015.
- [10] SINGBEIL, D.; CLARKE, S. **Corrosion Of Carbon And Stainless Steels in Kraft Liquor Which Contains Polysulphides**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 1997. Disponível em:
<<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1997/97375.pdf>>. Acesso em 10 mai. 2015.
- [11] ÖSTLUND, S.; ERNERFELDT, B.; SANDBERG, and LINDER, M. **Investigations Regarding Corrosion in Batch Digesters**. International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Helsinki, pp. 48-59. 1989.
- [12] SINGBEIL, D.; CLARKE, S. **Corrosion Of Carbon And Stainless Steels in Kraft Liquor Which Contains Polysulphides**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 1997. Disponível em:
<<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1997/97375.pdf>>. Acesso em 10 mai. 2015.
- [13] REGIS JUNIOR, O. **Estudo da Corrosão Nos Aços ASTM A 285 Grau C e 516 Grau 60 Utilizados Na Construção De Digestores Descontínuos Para A Obtenção De Celulose Pelo Processo Kraft**. 2004. 114 f. Dissertação (Mestrado

em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

[14] CHAMPAGNE, P.; WENSLEY, A. **Effect Of Sulfidity On The Corrosivity Of White, Green, And Black Liquors**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 1999. Disponível em:
<<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1999/99281.pdf>>. Acesso em 11 mai. 2015.

[15] SHARP, W. B. A. **Changing Environments For Process Equipment Materials In The Pulp And Paper Industry**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 2000. Disponível em:
<<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/2000/00592.pdf>>. Acesso em 11 mai. 2015.

[16] ALFONSSON, E.; OLSSON, J. **Duplex Stainless Steel For The Pulp And Paper Industry**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 1999. Disponível em:
<<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1999/99278.pdf>>. Acesso em 11 mai. 2015.

[17] WENSLEY, A.; MOSKAL, M.; WILTON, W. **Materials Selection For Kraft Batch Digesters**. NACE International – Annual Conference and Exposition. 1997. Disponível em:<<http://www.nace.org/nacestore/assets/ConferencePapers/1997/97378.pdf>>. Acesso em 10 out. 2006.

[18] MOTOYAMA, V. **Corrosão nas soldas do aço ASTM A 285 Grau C empregados na obtenção de celulose pelo método Kraft**. 2007, 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

[19] PAOLIELLO, F. A. **Corrosão de digestores contínuos: influência dos processos de cozimento e análise das tecnologias protetoras**. 2010, 101 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

[20] JEFFUS, L. (1999). **Welding: Principles and Applications**. Albany: Thomson Delmar.

[21] EAGAR, T. W. **ASM Metals Handbook: Welding, Brazing, and Soldering**. ASM International, v. 6. 1993.

[22] SILVA, C. A. **Desenvolvimento de metodologia para a avaliação do procedimento de soldagem para recuperação de equipamentos de aço de baixo teor de carbono expostos a grande quantidade de hidrogênio**. 2001. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais.

[23] Lincoln, J.F. **The Procedure Handbook of Arc Welding**. Cleveland: Lincoln Electric. (1994).

- [24] Modenesi, P. J. **Técnica Operatória da Soldagem SMAW**. Disponível em:<http://www.demet.ufmg.br/grad/disciplinas/emt019/pratica_smaw.pdf>. Acesso em 06 jun. 2015.
- [25] ALCÂNTARA, N. G. **Tecnologia da Soldagem**. São Carlos: Gráfica da UFSCar. 1988.
- [26] Apostila ESAB. **Eletrodos Revestidos OK**. Disponível em:<<http://www.esab.com.br/literatura/apostilas/Apostila%20Eletrodos%20Revestidos.pdf>>. Acesso em 06 jun. 2015.
- [27] Catálogo **ESAB Eletrodos Revestidos**. Disponível em:<http://www.esab.com.br/literatura/pdf/1900295%20rev%2016_Catalogo%20Eletrodos_pt.pdf>. Acesso em 06 jun. 2015.
- [28] KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons. 2003.
- [29] THIELSCH, H.; CONE F. **Digester Safety**. American Papermaker. v. 57. n. 9. p. 54-57. 1994.
- [30] ASM - American Society for Metals Handbook. **Metallography and Microstructures**.v. 9. 2004.
- [31] ASTM A 285/A285M – 01, **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, Low- and Intermediate-Tensile Strength**, Annual Book of ASTM Standards.
- [32] EAGAR, T. W. **ASM Metals Handbook: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**.ASM International, v. 1. 1993.
- [33] GENTIL, V. **Corrosão**. 2. ed.Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S/A, 1982.
- [34] Bard, A.L., Faulkner, L.R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2 ed. John Wiley & Sons, 2001.
- [35] STERN, M.; GEARY, A. L., **Journal of Electrochemical Society**, v.104, pp. 56,1957.
- [36] Paré, J.R.J., Bélanger, J.M.R. **Instrumental Methods in Food Analysis**. Elsevier Science B.V. 1997.
- [37] PACHECO, W. F.et al.**Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos**. Revista Virtual de Química. Pag 516-537. 2013.
- [38] Herber, R.F.M. Stoeppler, M. **Trace Element Analysis in Biological Specimens**. Elsevier Science B.V. 1994.
- [39] Bamford, C.H., Tipper, C.F.H. Compton, R.G. **Electrode Kinetics: Principles and Methodology: Principles and Methodology**. Elsevier Science B.V. 1986.
- [40] WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc, 2006.
- [41] SAWYER, D.T., SOBKOWIAK, A., ROBERTS, J.L. **Electrochemistry for Chemists**. 2 ed. John Wiley & Sons, 1995.

- [42] ASTM A 285/A285M – 01, **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, Low- and Intermediate-Tensile Strength**, Annual Book of ASTM Standards.
- [43] RIBEIRO, H. O. **Soldagem do Aço ASTM A 516 Grau 60 Para Vaso de Pressão Sujeito à Corrosão Sob Tensão**. 2001. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [44] ASTM G59-97, **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**, Annual Book of ASTM Standards.
- [45] American Society For Testing Materials - ASTM E 562 **Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**. 2002.
- [46] CROSS, C. E.; GRONG, O.; LIU, S.; CAPES, J. F. Metallography And Welding Process Control. In: VANDER VOORT, G. F. **Applied Metallography**. New York: Van Nostrand Reinhold Company. 1986. p. 197-210.
- [47] HUTCHINSON, G. E. **A Treatise on Limnology**, Part: 1 Geography and Physics of Lakes. Vol. I. John Wiley – Interscience Publication, 1957.
- [48] YI-JIU, L., at al. **The voltammetry–photocurrent response study of passivation of carbon steel in slightly alkaline solutions containing the corrosion inhibitor phosphor-polymaleic acid–ZnSO₄**. Thin Solid Films. Pag. 153–161. 2002.
- [49] Volpi, E., at. al. **Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment**. Journal of Electroanalytical Chemistry. Pag. 38-46. 2015.
- [50] Betova, I., at. al. **Effect of sulphide on the corrosion behaviour of AISI 316L stainless steel and its constituent elements in simulated Kraft digester conditions**. Corrosion Science Pag. 1499-1507. 2010.
- [51] Perini, N., at. al. Characterization of AISI 1005 corrosion films grown under cyclic voltammetry of low sulfide ion concentrations. Corrosion Science. Pag. 214-222. 2013.
- [52] Ahmad, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. Cap.2: Basic concepts in corrosion. 1 ed. Butterworth-Heinemann, 2006.
- [53] Wolyneć, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, Editora USP, São Paulo, 2003.
- [54] Luris, J. **Handbook of Analytical Chemistry**. Mir Publishers, Moscow, 1975.