

CELESTE RABAÇAL ALENTEJANO

**ESTUDO DOS OXIÂNIONS TUNGSTATO E MOLIBDATO COMO
INIBIDORES DE CORROSÃO PARA AÇO INOXIDÁVEL 304 EM ÁGUA
TÍPICA DE CIRCUITOS DE GERAÇÃO DE VAPOR DE REATORES
NUCLEARES**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

**CONSULTA
FD-3327**

São Paulo
2003

OK

CELESTE RABAÇAL ALENTEJANO

**ESTUDO DOS OXIÂNIONS TUNGSTATO E MOLIBDATO COMO
INIBIDORES DE CORROSÃO PARA AÇO INOXIDÁVEL 304 EM ÁGUA
TÍPICA DE CIRCUITOS DE GERAÇÃO DE VAPOR DE REATORES
NUCLEARES**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientadora:
Profa. Doutora
Idalina Vieira Aoki

São Paulo
2003

Aos meus pais, Alberto e Helena, pelo amor e por tudo que fizeram para que eu atingisse esse objetivo , as minhas irmãs, Odete e Ana Cristina e ao meu tio Belmiro pelo constante apoio.

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki, pela excelente orientação e permanente incentivo.

Aos Técnicos, Tereza, Antonio Carlos e Sr. Ailton do DEQ e ao Seu Paulinho do IQ pelo auxílio na preparação de amostras, na confecção dos corpos de prova e na tarefa de fotografar os ensaios.

Ao colega Osmar, pelo auxílio na execução de alguns ensaios.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realizam deste trabalho.

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a eficiência dos oxianions tungstato e molibdato como inibidores de corrosão localizada para aço inoxidável 304 em água pura desaerada típica de circuitos de geração de vapor de reatores nucleares na presença e ausência de cloretos (Cl^-).

Para esta finalidade foram realizados dois tipos de ensaios: o ensaio estático que consiste em estudar os efeitos corrosivos da solução de trabalho em um sistema totalmente parado e o ensaio de eletrodo de disco rotativo que tem por finalidade o estudo da corrosividade do meio em um sistema cuja solução encontra-se em movimento relativo em relação ao eletrodo para verificar a influência das condições hidrodinâmicas desta no comportamento eletroquímico do aço inox 304.

As técnicas eletroquímicas estudadas nesse trabalho foram: monitoramento do potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão, medida da resistência à polarização linear e curvas de polarização potenciodinâmica.

Os ensaios foram realizados em meios contendo somente água pura desaerada (cuja desaeração foi realizada por borbulhamento de nitrogênio durante aproximadamente 50 minutos) e água pura contendo cloretos, na concentração de 200 ppm, na ausência e na presença dos inibidores de corrosão molibdato de amônio e tungstato de sódio, nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-3}M , em temperatura ambiente ($26 \pm 2^\circ\text{C}$) e a 90°C , a fim de estudar o comportamento desses inibidores nesses meios e caracterizar a sua eficiência para o aço inox 304.

O aço inox 304 imerso em água pura permanece passivo, já que o meio não é agressivo, entretanto, a adição de cloreto ao meio, na concentração de 200ppm, tornou o aço inox susceptível a corrosão por pite, pois os íons Cl^- atacam localizadamente a camada passiva do aço inox.

A adição de molibdato e tungstato melhoraram a qualidade da camada passiva do aço inox 304 em água pura em ambas as temperaturas, entretanto, a 90°C , os potenciais de circuito aberto observados foram mais negativos em relação aos potenciais à temperatura ambiente, evidenciando a fragilidade da camada passiva, nessas condições.

A adição dos inibidores, em meio contendo cloreto, elevou o potencial de pite (E_{pite}) para valores mais positivos, diminuindo ou atenuando o processo corrosivo. O

aumento do potencial de pite ocorreu com o aumento das concentrações de molibdato e tungstato. O aumento da temperatura diminuiu o E_{pite} , isto é, a eficiência do inibidor tungstato diminuiu significativamente com o aumento da temperatura.

Em todas as situações o ânion molibdato sempre apresentou maior eficiência que o ânion tungstato.

Abstract

The aim of this work is to study the efficiency of the oxyanions tungstate and molybdate as pitting corrosion inhibitors for 304 SS in deaerated pure water typical of a steam generation system in a nuclear reactors in presence and in absence of chloride ions (Cl⁻).

Two kinds of experiments were carried out: the experiment with static electrode and experiments with rotating disc electrode whose aim was to study the corrosivity of a solution in relative movement to check the influence of hydrodynamic conditions at 304SS electrochemical behaviour.

The following were employed the electrochemical techniques were employed: open circuit potential monitoring, linear polarization resistance and potentiodynamic polarization curves. The experiments were performed in pure water with and without 200ppm sodium chloride (NaCl) in absence and in presence of 10⁻⁴M and 10⁻³M ammonium molybdate [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O] or sodium tungstate (Na₂WO₂.2H₂O) at 90°C and room temperature, with static and rotating disk electrodes in order to study these corrosion inhibitors behaviour and characterize their efficiency.

The addition of molybdate and tungstate improved the quality of 304 SS passive layer in pure water at both temperatures, but at 90°C the potentials observed were more negative than at room temperature.

In the presence of chloride ions, the corrosion inhibitors raised the 304 SS pitting potential to more positive values. The increase of pitting potentials occurred for increasing concentrations of tungstate and molybdate. Otherwise, the increase of temperature decreased the pitting potential, that is, the efficiency of the oxyanions decreased with temperature increase.

It was observed that molybdate oxyanion have always showed better efficiency than tungstate.

Página	Linha	Onde se lê	Leia-se
9	4 ^a	podendo	podem
16	7 ^a	0,6 de NaCl	0,6M de NaCl
18	31 ^a	210mV (SCE)	-210mV (SCE)
18	31 ^a	140mV (SCE)	-140mV (SCE)
19	1 ^a	140mV (SCE)	-140mV (SCE)
19	1 ^a	150mV (SCE)	-150mV (SCE)
19	16 ^a	concentração tungstato	concentração de tungstato
23	22 ^a	por exemplo a água	presente por exemplo na água
23	23 ^a	adicionada	adicionado
29	25 ^a	cloreto de sódio (NaCl)	cloreto na forma de cloreto de sódio (NaCl)
30	3 ^a	consistem	consiste
32	10 ^a	À temperatura ambiente	A temperatura ambiente
34	7 ^a	aquecida	aquecido
60	3 ^a	de óxido protetor.	de óxido protetor, além de facilitar a adsorção dos ânions inibidores na camada passiva.
65	3 ^a	com o eletrodo estático	com o eletrodo de disco rotativo
68	2 ^a	tornou o comportamento geral da curva com menores	resultou em curvas com menores
76	13 ^a	associado à presença de	associado à presença de
82	16 ^a	por Sugimoto; Sawada (1976).	por Sugimoto; Sawada (1976), que foi de +1,0V (EPH).
83	2 ^a	com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto	com o eletrodo estático, em água pura
95	8 ^a	flutuação de potencia ou	flutuação de potencial ou
98	6 ^a	as curvas de polarização cíclicas do aço inox 304	as curvas de polarização cíclica do aço inox 304
105	20 ^a	no ensaio com o eletrodo estático	no ensaio com o eletrodo de disco rotativo
108	4 ^a	dados de resistência a polarização linear incoerente	dados de resistência à polarização linear incoerentes
108	5 ^a	está	esta
108	8 ^a	Não tentado o	Não foi tentado o
109	2 ^a	ensaio estático,	ensaio estático, à temperatura ambiente,
110	4 ^a	Observando-se a Figuras	Observando-se as Figuras
113	17 ^a	também dói verificada	também foi verificada
114	10 ^a	A Figura 93 mostra	A Figura 94 mostra
116	11 ^a	mostra que na em potenciais bastante negativo,	mostra que em potenciais bastante negativos,
118	1 ^a	potencial de circuito aberto (E_{ca}),	potencial de oxidação dos íons hidroxila a oxigênio,
120	10 ^a	Figura 100, em ambos os ensaios	Figura 98, em ambos os ensaios

123	11 ^a	cessando assim o processo de corrosão por pite.	além disso, melhorou a homogeneização da solução no interior do pite, resultando no fim do processo de corrosão por pite.
126	9 ^a	cessando assim o processo de corrosão por pite.	além disso, melhorou a homogeneização da solução no interior do pite, resultando no fim do processo de corrosão por pite.
128	19 ^a	Cessando assim o processo de corrosão por pite,	além disso, melhorou a homogeneização da solução no interior do pite, resultando no fim do processo de corrosão por pite,
130	7 ^a	negativos	positivos
145	3 ^a	camada passiva fica mais	camada passiva fica mais
145	6 ^a	-0,0,712V	-0,712V
145	16 ^a	observa-se o aumento da	observa-se que o aumento da
149	13 ^a	As curvas da Figuras 121	As curvas da Figura 121
150	4 ^a	de sódio e mostrado	de sódio é mostrado
154	10 ^a	é mostrado nas curvas da Figuras 126.	é mostrado nas curvas da Figura 126.
156	11 ^a	para temperatura maiores,	para temperaturas maiores,
161	12 ^a	A variação do potencial a 90°C de	A variação do potencial a 90°C se
164	1 ^a	potencial de circuito do aço inox 304	potencial de circuito aberto do aço inox 304
177	14 ^a	No ensio de	No ensaio de
180	2 ^a	íon hidroxila a oxigênio de só é	íon hidroxila a oxigênio só é
202	12 ^a	na mesma ordem de grandeza. O aumento	Na mesma ordem de grandeza. Observa-se o aumento
204	8 ^a	Resalta-se	Ressalta-se
207	2 ^a	para mais positivos	para valores mais positivos

Na página 53, após o 1º parágrafo acrescentar o seguinte parágrafo: Os resultados dos ensaios de monitoramento do E_{ca} , para o aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻, com o tempo de imersão, com eletrodo de disco rotativo, podem ser observados nas Figuras 31 a 35. Cada ensaio foi repetido pelo menos duas vezes para cada condição empregada.

Na página 108, após o 1º parágrafo citando as micrografias da superfície dos eletrodos estáticos de aço inox acrescentar o seguinte parágrafo: A Figura 88 mostra a micrografia da superfície lixada do aço inox 304 antes da realização dos ensaios.

Na página 210 incluir na conclusão o seguinte item: O aumento da temperatura causou a fragilização da camada passiva, tornando-a menos protetora.

SUMÁRIO

1.0. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. INIBIDORES DE CORROSÃO	3
2.1.1. <i>Generalidades</i>	3
2.1.2. <i>Classificação dos inibidores</i>	4
2.2. AÇOS INOXIDÁVEIS	6
2.2.1. <i>Generalidades</i>	6
2.2.2. <i>Classificação dos aços inoxidáveis</i>	7
2.2.3. <i>Corrosão por pite</i>	10
2.2.4. <i>Influência de cloretos (Cl⁻) na corrosão de aços inoxidáveis</i>	12
2.2.5. <i>Ação dos oxiânions molibdato e tungstato como inibidores de corrosão em meio contendo cloreto</i>	17
2.3. ÁGUA DE CIRCUITOS DE GERAÇÃO DE VAPOR DE REATORES NUCLEARES	22
2.3.1. <i>Funcionamento de um PWR</i>	23
2.3.2. <i>Principais tipos de corrosão em um PWR</i>	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. CARACTERÍSTICAS DO AÇO INOX 304.....	26
3.2. CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA PURA UTILIZADA.....	26
3.3. CARACTERÍSTICAS DOS INIBIDORES DE CORROSÃO	27
3.4. TÉCNICAS EMPREGADAS	27
3.4.1. <i>Ensaio em água pura</i>	27
3.4.1.1. <i>Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão</i>	28
3.4.1.2. <i>Curvas de polarização potenciodinâmicas</i>	28
3.4.1.3. <i>Resistência à polarização linear</i>	29
3.4.2. <i>Ensaio em água pura + cloretos</i>	29
3.4.2.1. <i>Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão</i>	30
3.4.2.2. <i>Curvas de polarização cíclica</i>	30
3.5. MONTAGEM DOS CORPOS-DE-PROVA	30
3.5.1. <i>Ensaio com eletrodo estático</i>	30
3.5.2. <i>Ensaio com eletrodo de disco rotativo</i>	31
3.6. TRATAMENTO SUPERFICIAL DOS CORPOS-DE-PROVA.....	31
3.7. ESQUEMA DA MONTAGEM DOS ENSAIOS COM ELETRODO ESTÁTICO	31
3.8. ESQUEMA DE MONTAGEM DOS ENSAIOS COM ELETRODO DE DISCO ROTATIVO (EDR).....	32
3.9. PURIFICAÇÃO DO GÁS NITROGÊNIO UTILIZADO NA DESAERAÇÃO DO ELETRÓLITO	34
3.10. OBTENÇÃO DAS MICROGRÁFICAS DA SUPERFÍCIES DOS ELETRODOS DE AÇO INOX 304.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1. MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO AÇO INOX COM O ELETRODO ESTÁTICO, À TEMPERATURA AMBIENTE.....	35
4.1.1. <i>Em água pura</i>	35
4.1.2. <i>Em água pura - 200ppm de cloreto</i>	40

4.2. MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO AÇO INOX 304 COM O ELETRODO ESTÁTICO, A 90°C	44
4.2.1. <i>Em água pura</i>	45
4.2.2. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	49
4.3. MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO AÇO INOX 304 COM O ELETRODO DE DISCO ROTATIVO, À TEMPERATURA AMBIENTE	53
4.3.1. <i>Em água pura</i>	53
4.3.2. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	57
4.4. MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO AÇO INOX 304 COM O ELETRODO DE DISCO ROTATIVO, A 90°C	61
4.4.1. <i>Em água pura</i>	61
4.4.2. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	65
4.5. LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO COM O ELETRODO ESTÁTICO, DO AÇO INOX 304 À TEMPERATURA AMBIENTE	68
4.5.1. <i>Em água pura</i>	69
4.5.2. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	73
4.6. LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO COM O ELETRODO ESTÁTICO, DO AÇO INOX 304, A 90°C.....	79
4.6.1. <i>Em água pura</i>	79
4.6.2. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	83
4.7. LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO AÇO INOX COM O ELETRODO DE DISCO ROTATIVO, À TEMPERATURA AMBIENTE	88
4.7.1. <i>Em água pura</i>	89
4.7.2. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	93
4.8. LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO AÇO INOX 304 COM O ELETRODO DE DISCO ROTATIVO, A 90°C	98
4.8.1. <i>Em água pura</i>	98
4.8.2. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	101
4.9. MEDIDAS DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR, COM O ELETRODO ESTÁTICO, DO AÇO INOX 304, À TEMPERATURA AMBIENTE	106
4.10. MEDIDAS DE RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR, COM O ELETRODO DE DISCO ROTATIVO, DO AÇO INOX 304, À TEMPERATURA AMBIENTE.....	107
4.11. MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DOS ELETRODOS ESTÁTICOS DE AÇO INOX 304	108
4.12. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS NAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO AÇO INOX 304, À TEMPERATURA AMBIENTE	111
4.12.1. <i>Em água pura</i>	111
4.12.1.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	111
4.12.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	112
4.12.2. <i>Em água pura + molibdato de amônio</i>	114
4.12.2.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	114
4.12.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	117
4.12.3. <i>Em água pura + tungstato de sódio</i>	118
4.12.3.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	118
4.12.3.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	119
4.12.4. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	121
4.12.4.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	121
4.12.4.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	122
4.12.5. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto + molibdato de amônio</i>	123

4.12.5.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	123
4.12.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	125
4.12.6. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto + tungstato de sódio</i>	126
4.12.6.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	126
4.12.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	128
4.13. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS NO COMPORTAMENTO DO AÇO INOX 304, A 90°C	129
4.13.1 <i>Em água pura</i>	129
4.13.1.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	129
4.13.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	130
4.13.2. <i>Em água pura + molibdato de amônio</i>	132
4.13.2.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	132
4.13.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	133
4.13.3. <i>Em água pura + tungstato de sódio</i>	134
4.13.3.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	134
4.13.3.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	135
4.13.4. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	137
4.13.4.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	137
4.13.4.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	138
4.13.5. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto - molibdato de amônio</i>	139
4.13.5.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	139
4.13.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	140
4.13.6. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto - tungstato de sódio</i>	142
4.13.6.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	142
4.12.6.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	143
4.14. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO DO AÇO INOX 304, COM O ELETRODO ESTÁTICO	144
4.14.1. <i>Em água pura</i>	144
4.14.1.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	144
4.14.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	145
4.14.2. <i>Em água pura + molibdato de amônio</i>	146
4.14.2.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	146
4.14.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	147
4.14.3. <i>Água pura + tungstato de sódio</i>	149
4.14.3.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	149
4.14.3.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	150
4.14.4. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	151
4.14.4.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	151
4.14.4.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	152
4.14.5. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto + molibdato de amônio</i>	153
4.14.5.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	153
4.14.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	154
4.14.6. <i>Água pura + 200ppm de cloreto + tungstato de sódio</i>	155
4.14.6.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	155
4.14.6.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas	156
4.14. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO DO AÇO INOX 304, COM O ELETRODO DE DISCO ROTATIVO	157
4.14.1. <i>Em água pura</i>	158
4.14.1.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	158

4.14.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	159
4.14.2. <i>Em água pura + molibdato de amônio</i>	160
4.14.2.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	160
4.14.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	162
4.14.3. <i>Água pura + tungstato de sódio</i>	163
4.14.3.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	163
4.14.3.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	164
4.15.4. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	165
4.15.4.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	165
4.15.4.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	166
4.15.5. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto + molibdato de amônio</i>	167
4.15.5.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	167
4.15.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	168
4.15.6. <i>Água pura + 200ppm de cloreto + tungstato de sódio</i>	169
4.15.6.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	170
4.15.6.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	171
4.16. INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE CLORETO NO COMPORTAMENTO DO AÇO INOX 304, EM DIVERSAS TEMPERATURAS.....	172
4.16.1. <i>Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão</i>	172
4.16.2 <i>Curvas de polarização potenciodinâmicas</i>	174
4.17. INFLUÊNCIA DO INIBIDOR MOLIBDATO DE AMÔNIO NO COMPORTAMENTO DO AÇO INOX 304, À TEMPERATURA AMBIENTE.....	176
4.17.1. <i>Em água pura</i>	176
4.17.1.1. Influência do ânion molibdato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	176
4.17.1.2. Influência do ânion molibdato nas curvas de polarização potenciodinâmicas.....	178
4.17.2. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	180
4.17.2.1. Influência do ânion molibdato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	180
4.17.2.2. Influência do ânion molibdato nas curvas de polarização potenciodinâmicas.....	182
4.18. INFLUÊNCIA DO INIBIDOR MOLIBDATO DE AMÔNIO NO COMPORTAMENTO DO AÇO INOX 304, A 90°C.....	184
4.18.1. <i>Em água pura</i>	184
4.18.1.1. Influência do ânion molibdato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	184
4.18.1.2. Influência do ânion molibdato nas curvas de polarização potenciodinâmicas.....	186
4.18.2. <i>Em água pura + 200ppm de cloreto</i>	188
4.18.2.1. Influência do ânion molibdato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	188
4.18.2.2. Influência do ânion molibdato nas curvas de polarização potenciodinâmicas.....	189
4.19. INFLUÊNCIA DO INIBIDOR TUNGSTATO DE SÓDIO NO COMPORTAMENTO DO AÇO INOX 304, À TEMPERATURA AMBIENTE	191
4.19.1. <i>Em água pura</i>	191
4.19.1.1. Influência do ânion tungstato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	192

4.19.1.2. Influência do anion tungstato nas curvas de polarização potenciodinâmicas.....	193
4.19.2. <i>Em água pura – 200ppm de cloreto</i>	195
4.19.2.1. Influência do ânion tungstato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, com o eletrodo estático.....	195
4.19.2.2. Influência do ânion tungstato nas curvas de polarização potenciodinâmicas.....	197
4.20. INFLUÊNCIA DO INIBIDOR TUNGSTATO DE SÓDIO NO COMPORTAMENTO DO AÇO INOX 304, A 90°C	199
4.20.1. <i>Em água pura</i>	199
4.20.1.1. Influência do ânion tungstato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	199
4.20.1.2. Influência do ânion tungstato nas curvas de polarização potenciodinâmicas.....	200
4.20.2. <i>Em água pura – 200ppm de cloreto</i>	202
4.20.2.1. Influência do anion tungstato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão	202
4.20.2.2. Influência do anion tungstato nas curvas de polarização potenciodinâmicas.....	204
4.21. COMPARAÇÃO GERAL DO DESEMPENHO DOS INIBIDORES MOLIBDATO DE AMÔNIO E TUNGSTATO DE SÓDIO.....	206
5.0. CONCLUSÕES	209
6.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	211

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo autocatalítico do pite.....	13
Figura 2 – Detalhe do porta-eletrodo para ensaios estáticos.....	31
Figura 3 – Esquema dos ensaios eletroquímicos com eletrodo estático.....	33
Figura 4 – Esquema dos ensaios eletroquímicos com eletrodo de disco rotativo..	33
Figura 5 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura, com o tempo de imersão, com o eletrodo estático.....	36
Figura 6 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato, com o tempo de imersão, com o eletrodo estático.....	36
Figura 7 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.....	37
Figura 8 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.....	37
Figura 9 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.....	38
Figura 10 – Esquema de Evans.....	39
Figura 11 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304, em água pura + 200ppm de cloreto com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.....	40
Figura 12 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.....	41
Figura 13 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.....	41
Figura 14 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.....	42
Figura 15 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.....	42
Figura 16 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.....	45

Figura 17 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.....	46
Figura 18 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.....	46
Figura 19 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.....	47
Figura 20 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.....	47
Figura 21 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.....	49
Figura 22 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.....	50
Figura 23 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.....	50
Figura 24 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.....	51
Figura 25 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.....	51
Figura 26 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), à temperatura ambiente.....	53
Figura 27 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo	

	(1000rpm), à temperatura ambiente.....	54
Figura 28 –	Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), à temperatura ambiente.....	54
Figura 29 –	Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), à temperatura ambiente.....	55
Figura 30 –	Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), à temperatura ambiente.....	55
Figura 31 –	Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), à temperatura ambiente.....	57
Figura 32 –	Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), à temperatura ambiente.....	58
Figura 33 –	Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), à temperatura ambiente.....	58
Figura 34 –	Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), à temperatura ambiente.....	59
Figura 35 –	Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), à temperatura ambiente.....	59
Figura 36 –	Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C	61
Figura 37 –	Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C	62
Figura 38 –	Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato, com o tempo de imersão, com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C	62

Figura 39 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C	63
Figura 40 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C	63
Figura 41 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^{-} com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C	65
Figura 42 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^{-} + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C	66
Figura 43 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^{-} + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C	66
Figura 44 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^{-} + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C	67
Figura 45 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^{-} + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C	67
Figura 46 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura com o eletrodo estático, à temperatura ambiente.....	69
Figura 47 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato com o eletrodo estático, à temperatura ambiente.....	70
Figura 48 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com o eletrodo estático, à temperatura ambiente.	70
Figura 49 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com o eletrodo estático, à temperatura ambiente.....	71
Figura 50 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água	

<p>pura + 10^{-3}M de tungstato com o eletrodo estático, à temperatura ambiente.....</p>	71
<p>Figura 51 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com o eletrodo estático, à temperatura ambiente.....</p>	74
<p>Figura 52 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4}M de molibdato com o eletrodo estático, à temperatura ambiente.....</p>	74
<p>Figura 53 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3}M de molibdato com o eletrodo estático, à temperatura ambiente.....</p>	75
<p>Figura 54 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4}M de tungstato com o eletrodo estático, à temperatura ambiente.....</p>	75
<p>Figura 55 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3}M de tungstato com o eletrodo estático, à temperatura ambiente.....</p>	76
<p>Figura 56 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura com o eletrodo estático, a 90°C.....</p>	80
<p>Figura 57 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4}M de molibdato com o eletrodo estático, a 90°C.....</p>	80
<p>Figura 58 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3}M de molibdato com o eletrodo estático, a 90°C.....</p>	81
<p>Figura 59 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4}M de tungstato com o eletrodo estático, a 90°C.....</p>	81
<p>Figura 60 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3}M de tungstato com o eletrodo estático, a 90°C.....</p>	82
<p>Figura 61 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com o eletrodo estático, a 90°C.....</p>	84
<p>Figura 62 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4}M de molibdato com o eletrodo estático, a 90°C..</p>	84
<p>Figura 63 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm</p>	

de cloreto + 10^{-3} M de molibdato com o eletrodo estático, a 90°C ..	85
Figura 64 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de tungstato com o eletrodo estático, a 90°C	85
Figura 65 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de tungstato com o eletrodo estático, a 90°C	86
Figura 66 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente.....	89
Figura 67 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente.....	90
Figura 68 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente.....	90
Figura 69 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente.	91
Figura 70 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente.....	91
Figura 71 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura+ 200ppm Cl^{-} com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente.....	93
Figura 72 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^{-} + 10^{-4} M de molibdato com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente.....	94
Figura 73 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^{-} + 10^{-3} M de molibdato com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente.....	94
Figura 74 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^{-} + 10^{-4} M de tungstato com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente.....	95
Figura 75 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^{-} + 10^{-3} M de tungstato com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente.....	95

Figura 76 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	98
Figura 77 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10 ⁻⁴ M de molibdato com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	99
Figura 78 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10 ⁻³ M de molibdato com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	99
Figura 79 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10 ⁻⁴ M de tungstato com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	100
Figura 80 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10 ⁻³ M de tungstato com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	100
Figura 81 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	102
Figura 82 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻⁴ M de molibdato com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	102
Figura 83 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻³ M de molibdato com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	103
Figura 84 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻⁴ M de tungstato com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	103
Figura 85 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻³ M de tungstato com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	104
Figura 86 – Curva de resistência à polarização linear para o aço inox 304 em água pura + 10 ⁻⁴ M de molibdato - Eletrodo estático.....	107
Figura 87 – Curva de resistência à polarização linear para o aço inox 304 em água pura – Eletrodo de disco rotativo.....	107
Figura 88 – Micrografia da superfície lixada do aço inox 304.....	108
Figura 89 – Micrografia da superfície do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto – ensaio estático.....	109
Figura 90 – Micrografia da superfície do aço inox 304 em água pura + 200ppm	

de cloreto – ensaio estático, a 90°C.....	110
Figura 91 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão, em água pura.....	111
Figura 92 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura.....	112
Figura 93 - Curvas de polarização potenciodinâmicas do eletrodo de platina à temperatura ambiente, com o eletrodo estático.....	114
Figura 94 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão, em água pura na presença de molibdato.....	115
Figura 95 – Diagrama de Evans mostrando a influência da rotação do eletrodo na elevação do E_{ca} do metal.....	116
Figura 96 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de molibdato.....	117
Figura 97 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão, em água pura na presença de tungstato.....	118
Figura 98 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de tungstato.....	120
Figura 99 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl^-	121
Figura 100 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^-	122
Figura 101 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl^- na presença de molibdato.....	124
Figura 102 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- na presença de molibdato.....	125
Figura 103 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl^- na presença de tungstato.....	127

Figura 104 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de tungstato.....	128
Figura 105 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão, em água pura, a 90°C.....	130
Figura 106 – Influência das condições hidrodinâmicas no comportamento do aço inox 304 em água pura, a 90°C.....	131
Figura 107 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão, em água pura na presença de molibdato, a 90°C.....	132
Figura 108 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de molibdato, a 90°C.....	133
Figura 109 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão, em água pura na presença de tungstato, a 90°C.....	135
Figura 110 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de tungstato, a 90°C.....	136
Figura 111 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl ⁻ , a 90°C.....	137
Figura 112 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ , a 90°C.....	138
Figura 113 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de molibdato, a 90°C.....	139
Figura 114 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de molibdato, a 90°C.....	141
Figura 115 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito	

aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de tungstato, a 90°C.....	142
Figura 116 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de tungstato, a 90°C.....	143
Figura 117 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura, com o eletrodo estático.....	144
Figura 118 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo estático.....	145
Figura 119 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura na presença de molibdato, com o eletrodo estático.....	146
Figura 120 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de molibdato, com o eletrodo estático.....	148
Figura 121 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura na presença tungstato, com o eletrodo estático.....	149
Figura 122 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de tungstato, com o eletrodo estático.....	150
Figura 123 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl ⁻ , com o eletrodo estático.....	151
Figura 124 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ , com o eletrodo estático.....	151
Figura 125 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de molibdato, com o eletrodo estático.....	153
Figura 126 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de molibdato, com o eletrodo estático.....	154

Figura 127 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de tungstato, com o eletrodo estático.....	156
Figura 128 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de tungstato, com o eletrodo estático.....	157
Figura 129 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura, com o eletrodo de disco rotativo.....	158
Figura 130 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo de disco rotativo	159
Figura 131 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura + na presença de molibdato, com o eletrodo de disco rotativo	161
Figura 132 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de molibdato, com o eletrodo de disco rotativo.....	162
Figura 133 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura na presença de tungstato, com o eletrodo de disco rotativo	163
Figura 134 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de tungstato, com o eletrodo de disco rotativo.....	164
Figura 135 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl ⁻ , com o eletrodo de disco rotativo.....	166
Figura 136 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ , com o eletrodo de disco rotativo..	167
Figura 137 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de molibdato, com o eletrodo de disco rotativo.....	168
Figura 138 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de molibdato, com o	

eletrodo de disco rotativo.....	169
Figura 139 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de tungstato, com o eletrodo de disco rotativo.....	170
Figura 140 – Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl ⁻ na presença de tungstato, com o eletrodo de disco rotativo	171
Figura 141 – Curvas do potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença de íon cloreto.....	172
Figura 142 – Curvas do potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença de íon cloreto.....	173
Figura 143 – Curvas de polarização do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo estático, em diferentes temperaturas.....	174
Figura 144 – Curvas de polarização do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo de disco rotativo, em diferentes temperaturas.....	175
Figura 145 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença de molibdato.....	176
Figura 146 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo estático, em água pura com e sem a presença de molibdato.....	177
Figura 147 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor molibdato.....	178
Figura 148 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor molibdato.....	179
Figura 149 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença de molibdato.....	180
Figura 150 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm	

de cloreto com e sem a presença de molibdato.....	181
Figura 151 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor molibdato.....	182
Figura 152 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor molibdato.....	183
Figura 153 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença de molibdato, a 90°C.....	185
Figura 154 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo estático, em água pura com e sem a presença de molibdato, a 90°C.....	185
Figura 155 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor molibdato, a 90°C.....	186
Figura 156 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor molibdato, a 90°C.....	187
Figura 157 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença de molibdato, a 90°C.....	188
Figura 158 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença de molibdato, a 90°C.....	189
Figura 159 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor molibdato, a 90°C.....	190
Figura 160 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor molibdato, a 90°C.....	190
Figura 161 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo	

de imersão e com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença de tungstato.....	192
Figura 162 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo estático, em água pura com e sem a presença de tungstato.....	193
Figura 163 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor tungstato.....	194
Figura 164 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor tungstato.....	194
Figura 165 – Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença de tungstato.....	196
Figura 166 – Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença de tungstato.....	196
Figura 167 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor tungstato.....	197
Figura 168 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor tungstato.....	198
Figura 169 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença de tungstato, a 90°C.....	199
Figura 170 – Curva de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo estático, em água pura com e sem a presença de tungstato, a 90°C.....	200
Figura 171 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor tungstato, a 90°C.....	201
Figura 172 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor	

tungstato, a 90°C.....	201
Figura 173 – Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença de tungstato, a 90°C.....	203
Figura 174 – Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença de tungstato, a 90°C.....	203
Figura 175 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor tungstato, a 90°C.....	204
Figura 176 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor tungstato, a 90°C.....	205

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificação do aço inox 304	26
Tabela 2 – Características físico químicas das amostras de água pura utilizadas..	26
Tabela 3 – Valores de E_{ca} do aço inox 304 após trinta min. de imersão no eletrólito (água pura com e sem a adição de inibidores), com o eletrodo estático.....	39
Tabela 4 – Valores do E_{ca} do aço inox 304 após 33 min. de imersão no eletrólito (água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de oxianions), com o eletrodo estático.....	44
Tabela 5 – Valores de E_{ca} do aço inox 304 após trinta min. de imersão no eletrólito (água pura com e sem a adição de inibidores), com o eletrodo estático, a 90°C.....	48
Tabela 6 – Valores do E_{ca} do aço inox 304 após 33 min. de imersão no eletrólito (água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de oxianions), com o eletrodo estático, a 90°C.....	52
Tabela 7 – Valores de E_{ca} do aço inox 304 após trinta min. de imersão no eletrólito (água pura com e se m a adição de inibidores), com o eletrodo de disco rotativo.....	56
Tabela 8 – Valores de E_{ca} do aço inox 304 após 33 min. de imersão no eletrólito (água pura + 200ppm de cloreto com e se m a adição de inibidores), com o eletrodo de disco rotativo.....	60
Tabela 9 – Valores de E_{ca} do aço inox 304 após trinta min. de imersão no eletrólito (água pura com e se m a adição de inibidores), com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	64
Tabela 10 – Valores de E_{ca} do aço inox 304 após 33 min. de imersão no eletrólito (água pura + 200ppm de cloreto com e se m a adição de inibidores), com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.....	68
Tabela 11 – Dados do i_{corr} (i_{pass}) e E_{ca} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a adição de inibidores de corrosão.....	72
Tabela 12 – Dados do i_{corr} (i_{pass}) e E_{ca} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de	

1.0. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são ligas em que o ferro aparece como principal elemento e apresenta um teor de cromo superior a 12%.

O cromo é responsável pela formação espontânea de um filme de óxido protetor, fenômeno este que recebe o nome de passivação.

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, os aços inoxidáveis podem receber adições de outros elementos de liga, tais como: molibdênio, carbono, níquel, manganês, nióbio, tântalo, tungstênio, nitrogênio, etc.

Os aços inoxidáveis apresentam melhor desempenho, isto é, maior resistência mecânica e à corrosão que outros metais em ambientes agressivos, tais como: ambientes contendo compostos orgânicos e ambientes extremamente ácidos. São muito utilizados na indústria alimentícia, farmacêutica, na produção de gás e óleo na indústria petrolífera, na indústria de papel e celulose, em sistemas de geração de vapor tanto na indústria convencional como na nuclear e na estocagem e transporte, de diversos produtos.

Entretanto, os aços inoxidáveis são suscetíveis à corrosão por pite em meios contendo altas concentrações de cloreto.

A detecção da corrosão por pite é extremamente difícil, pois durante o processo de corrosão a perda de massa de metal é muito pequena, por isso, o problema só é detectado quando ocorre o vazamento de gases ou líquidos em tubulações ou quando é necessária a paralisação de um equipamento devido ao aparecimento de trincas que tiveram seu início em um pite.

Essa paralisação acarreta em prejuízos financeiros para a empresa não só com a troca do equipamento ou peças danificadas como também devido à paralisação da produção.

Porém, esse problema é mais sério na indústria nuclear, já que os produtos de corrosão podem ser transportados através do núcleo do reator nuclear onde se tornam radioativos. Depois, eles podem ser depositados em áreas fora do núcleo onde o acúmulo excessivo destes produtos pode por em perigo a vida dos operadores. Além disso, por causa da radioatividade torna-se inviável a parada periódica do circuito

para a sua manutenção, pois haveria a necessidade de manter o circuito parado durante vários dias até os níveis de radiação atingirem valores seguros para os operadores realizarem a sua manutenção.

Com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão do aço inoxidável e assim aumentar a vida útil de equipamentos e tubulações tem sido necessária a utilização de inibidores de corrosão.

Estudos realizados mostraram que os aços inoxidáveis contendo molibdênio na sua composição possuem maior resistência à corrosão por pite que os aços sem essas adições com no caso do aço inoxidável 304.

Tem sido largamente estudada a ação de compostos contendo molibdênio e tungstênio na sua composição, tais como, os ânions molibdato e tungstato na inibição dos processos corrosivos em aços inoxidáveis.

Este trabalho tem como objetivo estudar e comparar a eficiência dos inibidores de corrosão molibdato de amônio e tungstato de sódio para o aço inoxidável 304 em água pura desaerada típica de circuito de geração de vapor de reatores nucleares na presença e ausência de cloretos em temperatura ambiente e 90°C.

As técnicas eletroquímicas estudadas nesse trabalho foram: monitoramento do potencial de circuito aberto com o tempo, medida da resistência à polarização linear e curva de polarização potenciodinâmica e algumas medidas de resistência á polarização linear.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Inibidores de corrosão

2.1.1 Generalidades

Segundo Fontana (1986), Gentil (1996), Sastri (1998) e Ramanathan (1990), são denominados inibidores de corrosão as substâncias ou mistura de substâncias que quando presentes no meio corrosivo, em que o metal se encontra, em quantidades adequadas são capazes de reduzir ou até mesmo inibir completamente o processo corrosivo.

Segundo Sastri (1998), a ação dos inibidores de corrosão envolve dois processos, sendo que o primeiro envolve o transporte do inibidor até a superfície do metal seguido de um segundo que envolve a interação química entre o inibidor e a superfície do metal.

Dependendo da natureza do inibidor, do ponto de vista eletroquímico, este pode agir diminuindo a intensidade das reações catódicas (redução), reações anódicas (oxidação) ou ainda agir sobre as duas reações ao mesmo tempo (Trabanelli, 1978).

A inibição, portanto, é uma medida preventiva contra o ataque corrosivo nos materiais metálicos.

Garnsey (1978) afirma que a adição de uma determinada quantidade de um inibidor pode reduzir drasticamente a corrosão de um metal em particular, em um determinado meio agressivo, em um certo intervalo de temperatura, porém qualquer mudança nas características do meio (mudança de temperatura, mudança na composição do meio, adição de outro componente, etc.) pode não somente mudar a eficiência do inibidor como este pode passar a atuar como um acelerador da corrosão. Além disso, um inibidor de corrosão pode ser eficiente na inibição de apenas alguns tipos de corrosão ou determinados tipos de aços e não apresentar a mesma eficiência em outros casos.

Por isso, há a necessidade de estudar profundamente a ação dos inibidores antes da sua utilização.

O mecanismo de ação dos inibidores de corrosão acontece de maneira diferente em meios ácidos e neutros.

Sastri (1998) afirma que em meios ácidos, o inibidor é adsorvido na superfície metálica livre de óxido e impede as reações de evolução do hidrogênio nos sítios catódicos, porém, em meios neutros, o inibidor aumenta as qualidades protetoras do filme de óxido (camada passiva) impedindo a ação dos íons agressivos.

O principal processo envolvido na inibição é a substituição das moléculas de água pré-adsorvidas na superfície metálica por moléculas do inibidor seguida por reações químicas de adsorção na superfície do metal.

2.1.2. Classificação dos inibidores

Os inibidores de corrosão podem ser classificados quanto à natureza da substância (orgânicos ou inorgânicos), em função das suas características oxidantes ou não oxidantes ou de acordo com o seu mecanismo de atuação. Esta última classificação (mecanismo de atuação) será detalhada a seguir (Gentil, 1996); (Ramanathan, 1990):

Inibidores anódicos: Os inibidores anódicos têm por função inibir as reações anódicas, ou seja, retardar ou mesmo impedir as reações de oxidação (dissolução anódica do metal).

A inibição do processo corrosivo proporcionada por essas substâncias se deve à formação de um filme sobre o metal, originado, em geral, da reação entre o inibidor e os produtos de corrosão inicialmente formados e que o isola do meio corrosivo. O processo de formação de um película protetora é chamado de passivação.

Quando um inibidor consegue passivar o metal, o valor da densidade de corrente de corrosão apresenta valor inferior ao da densidade de corrente crítica de passivação (i_{crit}).

No caso dos inibidores anódicos, uma das preocupações é determinar a concentração crítica do inibidor, isto é, a quantidade mínima acima da qual não se observa a corrosão em um determinado meio. Se a concentração de inibidor não for adequada não haverá a formação de produto insolúvel suficiente para desenvolver

uma película protetora uniforme em toda a extensão da superfície do metal, resultando na corrosão localizada das áreas não protegidas.

É comum o uso de uma mistura de dois ou mais inibidores com o objetivo de se obter o efeito sinérgico, isto é, a ação combinada da mistura é muito maior do que a soma das suas contribuições individuais.

Podemos destacar dentre os inibidores anódicos, os cromatos, os molibdatos, os tungstos e os nitratos.

Os inibidores anódicos alteram o potencial de corrosão (E_{corr}) para valores mais positivos (Trabanelli, 1987).

Inibidores catódicos: Os inibidores catódicos atuam reprimindo as reações catódicas das espécies capazes de se reduzirem.

São substâncias que fornecem íons metálicos que reagem com os íons hidroxila (OH⁻) presentes no meio produzindo compostos insolúveis que se depositam, formando uma película impermeável sobre a área catódica da superfície do metal.

Essa película impede a difusão do oxigênio (O₂) e a condução de elétrons, já que esta é pouco condutora, inibindo assim o processo catódico (Gentil, 1996); (Sastri, 1998).

No caso dos inibidores catódicos, não existe a preocupação da determinação da sua concentração crítica, pois como agem sobre a área catódica do metal, mesmo que esta não esteja completamente envolvida pelo inibidor, não haverá a dissolução do metal e portanto, corrosão localizada nessa região.

Os inibidores catódicos alteram o potencial de corrosão (E_{corr}) para valores mais negativos (Trabanelli, 1987).

Podemos destacar dentre os inibidores catódicos, o sulfato de zinco e de magnésio, bicarbonatos, silicatos e polifosfatos.

Inibidores mistos: Os inibidores mistos agem retardando tanto as reações anódicas de dissolução como as reações catódicas de uma ou mais espécies presentes no meio corrosivo.

O mecanismo de atuação desses inibidores é por adsorção, isto é, as moléculas são adsorvidas sobre a superfície do metal originando um filme impermeável e uniforme em toda a extensão da superfície, responsável pela alteração tanto das curvas de polarização catódicas como das anódicas. Esse processo pode resultar em uma variação muito pequena no potencial de corrosão (Gentil, 1996).

São classificados como inibidores mistos compostos orgânicos contendo heteroátomos como oxigênio (alguns aldeídos), nitrogênio (aminas alifáticas e aromáticas) e enxofre (tiouréia e seus derivados).

2.2. Aços inoxidáveis

2.2.1. Generalidades

São denominados aços inoxidáveis, as ligas que contém predominantemente ferro e um teor de cromo superior a 12%.

Davinson et. al. (1985) e Panossian (1993b) afirmam que quanto maior a percentagem de cromo presente na liga, maior é a sua resistência à corrosão. Isso se deve ao fato que o cromo é responsável pela formação de uma camada de óxido protetora também denominada camada de passivação. Essa camada é percebida em aços com teores de cromo superiores a 12% e quanto maior for esse teor mais estável é a camada. Além de melhorar a resistência à corrosão, o cromo também apresenta influência na melhoria das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis para teores de até 29%; acima dessa percentagem o cromo pode apresentar efeito negativo sobre as propriedades mecânicas.

Além do cromo, o aço inoxidável pode receber a adição de outros elementos de liga com a finalidade de melhorar as suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, tais como: (Davinson et. al., 1985); (Panossian, 1993b).

- Níquel: A presença de níquel na composição do aço inoxidável favorece a formação de austenita, aumentando o campo de existência dessa fase, se estendendo até à temperatura ambiente, além de melhorar as suas propriedades mecânicas, tais como dureza, limite de escoamento, resistência à redução por ácidos e resistência ao calor.

O níquel também se mostra eficiente no processo de repassivação dos aços, principalmente em meios redutores.

- Molibdênio: O molibdênio quando combinado com o cromo possui um papel importante na estabilização do filme protetor, na presença de meios contendo cloreto, aumentando a resistência à corrosão por pite e em frestas. A adição de molibdênio ao aço inoxidável melhora bastante a resistência do aço inoxidável à corrosão por pite em meios contendo cloretos. Alhajji (1997) e Sugimoto; Sawada (1975) realizaram estudos que confirmam que aços inoxidáveis austeníticos e aços inoxidáveis duplex com altos teores de molibdênio apresentam valores de potencial de pite mais positivos que os aços com teores menores ou com ausência de molibdênio na sua composição.

- Carbono: No caso dos aços inoxidáveis martensíticos, o carbono tem por função promover a sua resistência mecânica.

Por outro lado, o teor de carbono em aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos deve ser rigorosamente controlado, já que este reage com o cromo formando carbeto de cromo, levando à sensitização do aço, causando o empobrecimento de cromo na liga, tornando o aço inoxidável austenítico mais suscetível à corrosão intergranular e causando a diminuição da dureza, no caso dos aços inoxidáveis ferríticos.

- Manganês: Pequenas quantidades de manganês associadas à presença de níquel melhoram, substancialmente as funções atribuídas ao níquel.

O manganês reage com o enxofre presente no aço formando sulfeto de manganês que tem efeito importante deletério na resistência à corrosão, principalmente na corrosão por pite.

2.2.2 Classificação dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são classificados em 5 categorias distintas, aços inoxidáveis ferríticos, martensíticos, austeníticos, duplex e endurecíveis por precipitação, definidas pelas estruturas cristalográficas.

Portanto, deve-se considerar as condições a que o aço será submetido, tais como o esforço mecânico e a resistência à corrosão na escolha de um determinado tipo de aço.

Aços inoxidáveis ferríticos (Davinson et. al., 1985); (Fontana, 1986); (Panossian, 1993b): São denominados aços inoxidáveis ferríticos aqueles que

apresentam teores de cromo que variam entre 14,5% e 27%, resultando numa boa resistência à corrosão, em geral, superior a dos martensíticos, porém inferior a dos austeníticos.

É o mais simples dos aços inoxidáveis contendo apenas ferro e cromo.

Possuem microestrutura constituída de ferrita e o cromo, presente no aço, é responsável pela estabilização da ferrita, portanto quanto maior o teor de cromo, mais estável é a estrutura ferrítica.

Apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.

Os aços inoxidáveis ferríticos não podem ser endurecidos por tratamento térmico.

Ser ferromagnético, possuir limite de escoamento relativamente alto, ser altamente resistente à corrosão e apresentar baixa ductilidade são algumas características do aço inoxidável ferrítico.

Aços inoxidáveis martensíticos (Davinson et. al., 1985); (Fontana, 1986); (Panossian, 1993b): São classificados como aços inoxidáveis martensíticos aqueles constituídos basicamente por ferro e cromo (teor máximo de cromo 14%), podendo receber ou não pequenas adições de outros elementos de liga com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas e as de resistência à corrosão.

Esses aços podem ser endurecidos, contendo na sua estrutura um teor de carbono suficiente para promover o endurecimento.

O processo de endurecimento é realizado da seguinte maneira:

Na condição recozida, o aço apresenta microestrutura ferrítica, porém quando sofre a têmpera, processo que corresponde ao aquecimento do aço a temperaturas suficientemente elevadas capazes de transformar a microestrutura de ferrítica para austenítica seguido de um resfriamento rápido, esse passa a apresentar microestrutura martensítica.

Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, e o aumento da dureza do aço causa o aumento da tensão e a diminuição da ductilidade.

O motivo para esses aços não possuírem altos teores de cromo se deve ao fato que o cromo é um grande estabilizador de ferrita, sendo impossível à obtenção de estruturas martensíticas com teores elevados de cromo.

Aços inoxidáveis austeníticos (Davinson et. al., 1985); (Fontana, 1986); (Panossian, 1993b): Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam uma percentagem de cromo mínima de 16%, de níquel mínima de 8% e teor de carbono entre 0,02% e 0,15% e podendo receber a adição de outros elementos de liga a fim de melhorar as suas características.

Assim como os aços inoxidáveis ferríticos não podem ser endurecidos por tratamento térmico e a sua dureza só pode ser obtida por tratamento mecânico a frio.

Apresentam estrutura cristalina de austenita cúbica de face centrada e a adição de níquel, manganês e nitrogênio ao aço tem por objetivo garantir a estabilidade da austenita.

Esses aços possuem como características: baixo limite de escoamento em relação aos martensíticos, alta ductilidade, excelente dureza e não são ferromagnéticos.

A adição de molibdênio ao aço aumenta a resistência à corrosão em ambientes com cloretos.

Os aços inoxidáveis austeníticos são aqueles denominados de família 300 e destacam-se os aços inoxidáveis 304 e 316. A composição básica do aço inox 304 é 18%Cr, 8%Ni e o restante Fe. O aço inox 316 se diferencia do aço 304 por possuir 2% de molibdênio.

Existem classes especiais de aços inoxidáveis austeníticos como os com altos teores de cromo para aplicações em altas temperaturas e os com altos teores de níquel para aplicações em meios de ácidos inorgânicos.

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem resistência à corrosão superior a dos ferríticos e martensíticos, por isso, são muito utilizados em condições corrosivas severas como as encontradas em alguns processos industriais.

Porém, esses aços podem sofrer corrosão intergranular devido ao fenômeno de sensitização que pode ocorrer durante a soldagem, nas regiões próximas ao cordão de solda ou devido a uma exposição térmica prolongada.

Segundo Panossian (1993a), quando os aços são aquecidos e mantidos a temperaturas entre 425°C e 815°C ocorre a formação de carbeto de cromo resultando na sua precipitação nos contornos de grãos e o empobrecimento de

cromos nas regiões adjacentes aos contornos, podendo o teor de cromo nessas regiões alcançar valores inferiores a 12% e por isso, mais suscetíveis à corrosão.

A sensibilização pode ser evitada através da adição de nióbio (teores 5 a 10 vezes maiores que os de C) ou de titânio (teores 5 a 10 vezes maiores que os de C), cujos carbeto se precipitam antes dos carbeto de cromo.

Aços inoxidáveis duplex (Davinson et. al., 1985); (Fontana, 1986): Os aços inoxidáveis duplex possuem microestrutura constituída de um balanço de estruturas austenítica-ferrítica, aproximadamente 60% de ferrita e 40% de austenita.

Tais aços apresentam a excelente resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos (devido aos altos teores de cromo e molibdênio) e as propriedades mecânicas favoráveis dos aços inoxidáveis austeníticos.

Apresentam melhor resistência à corrosão por pite, corrosão intergranular e corrosão sob tensão fraturante.

Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (Davinson et. al., 1985); (Fontana, 1986); (Panossian, 1993b): Essa classe de aços inoxidáveis é obtida através do seu endurecimento, utilizando um tratamento térmico a temperaturas relativamente elevadas.

Esses aços são subdivididos em martensíticos, semi-austeníticos e austeníticos e foram desenvolvidos devido à necessidade da utilização de aços com alta resistência mecânica, com melhor resistência à corrosão e maior soldabilidade do que o grupo dos aços com 13% de cromo.

2.2.3. Corrosão por pite

Um dos tipos de corrosão localizada que ocorre com grande frequência e causa os maiores danos à superfície metálica é a corrosão por pite.

Panossian (1993a) afirma que a corrosão por pite se caracteriza por apresentar pequenas perfurações no material metálico, ou seja, ocorre o ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica que permanece praticamente intacta.

Esse tipo de corrosão ocorre em metais que se passivam, isto é, possuem uma fina camada de produtos de corrosão, em geral óxidos, sobre a sua superfície e que

possui características protetoras capazes de impedir o progresso da corrosão, tais como aços inoxidáveis, ligas de alumínio, ligas de níquel, etc.

Segundo Uhlig (1953), na corrosão por pite ocorre o rompimento localizado da camada passiva do metal, resultando na formação de uma célula eletrolítica onde o ânodo é uma pequena área de metal ativo (desprotegido) e o cátodo uma grande área de metal passivado. Como a razão entre a área catódica e a área anódica é muito grande ocorrerá a corrosão rápida da região anódica.

Um dos principais fatores para a ocorrência da corrosão por pite é a presença, no meio, de ânions agressivos capazes de atacar localizadamente a camada passiva dos metais. Dentre esses ânions se destacam os cloretos, brometos, fluoretos, sendo o cloreto o mais comum.

Ramanthan (1990) e Uhlig (1953) afirmam que outros fatores, tais como, velocidade, pH, temperatura e aeração do meio também podem interferir na propagação dos pites.

Um dos maiores problemas da corrosão por pite é a dificuldade em detectá-la, já que durante o seu progresso, praticamente não há perda de peso, além das perfurações serem, em geral, pequenas e portanto de difícil visualização, quando não estão cobertas por produtos de corrosão.

Em vista de o pite, em geral, crescer verticalmente, muitas vezes o problema só é detectado quando ocorre o vazamento de gases ou líquidos em tubulações ou quando é necessária a paralisação de um equipamento devido às trincas que tiveram seu início em um pite (Panossian, 1993a).

A realização de estudos para determinar o potencial de pite (E_{pite} – potencial acima do qual se inicia a corrosão por pite e é determinado, em medidas potenciodinâmicas, quando ocorre um aumento drástico na densidade de corrente de corrosão) do metal em um determinado meio é muito importante para caracterizar a sua suscetibilidade à corrosão por pite naquele ambiente. Além da determinação do E_{pite} , a estimativa da suscetibilidade do metal a esse tipo de corrosão pode ser realizada através da determinação da temperatura crítica de pite (T_{crit}), da medida do número de pites formados e da determinação da concentração mínima do íon agressivo presente no meio necessária para iniciar a corrosão por pite (Szkłarska-Smialowska, 1986).

Szklarska-Smialowska (1986) afirma que através de medidas potenciodinâmicas é possível determinar o valor do potencial de proteção do metal (E_{prot} – potencial onde se observa a repassivação do metal) que corresponde ao valor no qual abaixo dele o metal está protegido contra a corrosão por pite. O ponto de interseção entre a curva de polarização anódica e a curva de polarização inversa determina o E_{prot} .

O potencial de pite (E_{pite}) depende da composição do meio corrosivo e da condição superficial do metal, enquanto que o potencial de proteção (E_{prot}) depende da composição da solução no interior do pite.

2.2.4. Influência de cloretos (Cl) na corrosão de aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são suscetíveis à corrosão por pite em meios contendo cloretos.

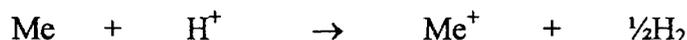
Segundo Ürgen; Çakir (1991), a formação e propagação do pite ocorre basicamente em três etapas:

1. Iniciação do pite: onde acontece o rompimento localizado da camada protetora;
2. Propagação do pite: corresponde aos primeiros estágios do crescimento do pite;
3. Formação da célula oclusa: corresponde aos últimos estágios do crescimento do pite.

A propagação do pite em aços inoxidáveis em meio contendo cloretos ocorre devido a um processo chamado auto-sustentável ou autocatalítico, responsável pela produção no seu interior das condições necessárias para estimular o seu crescimento.

Quando o aço inoxidável é imerso numa solução aerada contendo íons cloreto (Cl^-) pode ocorrer a formação de pites. No interior do pite (ânodo) há uma dissolução rápida do metal, enquanto que nas superfícies adjacentes ao pite (óxido protetor - cátodo) ocorre a redução rápida de oxigênio. Essa dissolução rápida gera um excesso de cargas positivas no interior do pite, resultando na migração de íons cloreto (carga negativa) nessa direção com a finalidade de manter a neutralidade de cargas. Então, acontece no interior do pite um aumento na concentração de cloreto do metal (MeCl)

que posteriormente sofrerá hidrólise resultando na formação de MeOH, H^+ , Cl^- . A formação de H^+ resultará na diminuição do pH no interior do pite, tornando o mecanismo autocatalítico, já que o ataque ao metal torna-se mais intenso sob maior acidez, através da reação (Fontana, 1986); (Ernst; Newman, 2202a):



A Figura 1 ilustra o processo descrito anteriormente.

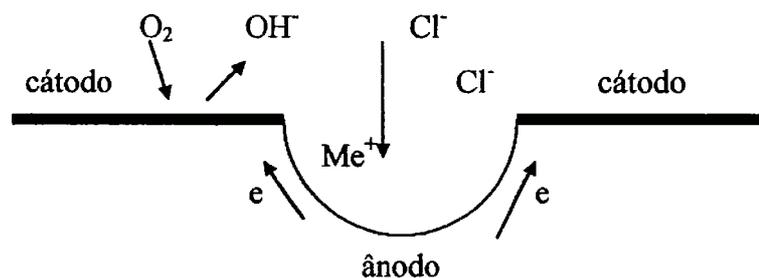


Figura 1. Mecanismo autocatalítico do pite

Vários estudos confirmaram que o aumento na concentração de cloreto (Cl^-) causa a diminuição nos valores do potencial de pite (E_{pite}) dos aços inoxidáveis.

Abd el Meguid et. al. (1997) durante o estudo do comportamento do aço inox 904L (com 6%Mo) em meio contendo diversas concentrações de cloreto a $30^\circ C$, identificaram os seguintes valores de potencial de pite: 375 mV (SCE) em meio de NaCl $10^{-2}M$ e 200 mV (SCE) em meio de NaCl 0,6M.

Man; Gabe (1981) observaram que o potencial de pite (E_{pite}) do aço inoxidável 304 diminuiu com o aumento da concentração de cloreto até o valor de 5%. Acima desse valor o potencial se mostrou independente da concentração de cloreto, caracterizando que o metal foi completamente despassivado. O E_{pite} do aço inox 304 em meio contendo 1% de NaCl foi +0,43V (SCE) e em 5% de NaCl foi +0,1V (SCE), já o E_{pite} do aço inox 316 foi +0,57V (SCE) em meio de 1% de NaCl e +0,3V em 5% de NaCl.

O efeito da concentração de cloreto também foi estudado por Carroll; Howley (1990). Foram observados os seguintes E_{pite} para o aço inox 316L em meio contendo cloreto a $20^\circ C$ e $pH=9$: +322mV(SCE) com 0,5M Cl^- e +250mV (SCE) com 2M Cl^- .

Azambuja et. al. (2001) constataram que o aumento da concentração de cloreto no meio causou uma diminuição no potencial de corrosão do aço inox 304.

Estudos realizados por Cragnolino; Mcdonald (1982) mostraram que o aço inox 304 sensitizado apresentou grande suscetibilidade à corrosão sob tensão fraturante em solução neutra ou levemente ácida contendo menos de 5ppm de cloreto no intervalo de 75°C a 100°C. Além disso, em todos os casos, observaram a formação de inúmeros pites na superfície do aço inox e também constataram que o potencial crítico para que a falha no aço inox ocorresse foi extremamente dependente da concentração de cloreto presente no eletrólito.

Ernst; Newman (2002b) mostraram através da análise da superfície de uma folha de aço inox 304 de 50µm de espessura imersa em meio contendo cloreto a 10°C, que o aumento na concentração de cloreto causa a formação de pites mais largos e mais profundos na superfície do metal. Outro estudo feito pelos mesmos autores (2202a) mostrou que a largura do pite do mesmo aço em meio de 1N NaCl aumenta linearmente com o tempo e a sua profundidade cresce de acordo com $(\text{tempo})^{1/2}$.

Alguns autores citam em seus trabalhos que o potencial de pite é uma função logarítmica da concentração de cloreto de acordo com a seguinte expressão (Abd el Meguid; et. al., 1997); (Cragnolino, 1987); (Szkłarska-Smialowska, 1986):

$$E_{\text{pite}} = A - B \log [Cl]$$

Onde: A e B são constantes que dependem do sistema metal/solução.

No caso dos aços inoxidáveis B pode variar de 0,04 a 0,68V.

Já Wang; et. al. (1998) também afirmaram que o potencial de pite é uma função logarítmica da concentração de cloreto, porém as constantes presentes na equação são dependentes da temperatura.

$$E_{\text{pite}} = A + B \log [Cl]$$

Entre 20°C e 80°C, B = -0,15V/década e entre 150°C e 200°C, B = -0,1V/década.

A corrosão por pite em aço inoxidável, devido à presença de cloretos, pode ocorrer tanto em meios ácidos quanto neutros (Aljahhi, 1997).

Alhajji (1997) confirmou que a utilização de métodos de espectroscopia de elétrons Auger e de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X para a análise do

comportamento do filme de óxido em meios neutros e ácidos contendo cloretos é bastante eficiente. Análises realizadas em aços inoxidáveis ferríticos contendo 18% de Cr e 0-5% de Mo, em meio contendo 1M de HCl, a potenciais superiores a 200mV (SCE), mostraram que os aços sofreram corrosão por pite e que o filme apresentava altos teores de cloretos e que a quantidade de cloreto incorporada ao filme aumentou com o aumento do potencial. Porém, a incorporação de cloreto ao filme protetor não foi observada em aços inoxidáveis polarizados anodicamente em soluções neutras contendo cloreto.

Outros fatores, tais como, pH, temperatura e adição de outras substâncias podem afetar o comportamento dos aços inoxidáveis em meios de cloreto.

Abd el Meguid et. al. (1997) constataram que no intervalo de pH de 3 a 7,5 o potencial de pite do aço inox 904L em meio de NaCl 0,6M, a 60°C, comportou-se independentemente do pH, entretanto, no intervalo de pH alcalino observaram uma relação linear entre o pH e o potencial de pite (E_{pite}) com um aumento de 40 mV/unidade de pH. Portanto, pH ácidos e neutros têm pouca influência no E_{pite} , já em pH alcalino, a medida que o pH aumenta o E_{pite} também aumenta, isto é, o aço torna-se mais resistente à corrosão por pite.

Segundo Lu et. al. (1989) o aumento da resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis em meio alcalino ocorre devido ao aumento da competição entre os íons hidroxila (OH⁻) e os íons cloreto (Cl⁻) pela adsorção nos sítios ativos (anódicos).

No caso da corrosão por tensão fraturante, O'Dell et. al. (1990) observaram que o pH no intervalo de 1 a 6,2 não interferiu significativamente no potencial de corrosão e tampouco no tempo de início da corrosão por tensão fraturante, em solução de NaCl 4N, a 100°C, sendo que o potencial de corrosão (E_{corr}) permaneceu na faixa de -0,379mV (SCE) para pH = 1 e -0,367mV (SCE) para pH = 6,2.

A adição de compostos ao meio pode causar efeitos positivos ou negativos no comportamento corrosivo dos aços inoxidáveis.

A presença de tiosulfato de sódio e de sulfeto de sódio em meio de NaCl 0,6M causou efeitos negativos, já que houve uma diminuição nos valores do potencial de pite (E_{pite}) dos aços 316L e 904L, resultado do aumento da concentração desses íons. No caso do aço inox 316L, o E_{pite} observado em meio neutro de NaCl

0,6M à 30°C foi: 220 mV (SCE), 200 mV (SCE) ($\text{Na}_2\text{S } 3 \times 10^{-4}\text{M}$) e 170 mV (SCE) ($\text{Na}_2\text{S } 3 \times 10^{-2}\text{M}$) (Abd el Meguid et. al., 1998).

Já para o aço inox 904L em meio de NaCl 0,6M, a 60°C, esses valores foram: 220 mV (SCE), 210mV (SCE) ($\text{Na}_2\text{S } 3 \times 10^{-4}\text{M}$) e 200 mV (SCE) ($\text{Na}_2\text{S } 3 \times 10^{-2}\text{M}$) (Abd el Meguid et. al., 1997).

Abd el Meguid et. al. (1998) observaram que a ação de sulfato de sódio em meio contendo 0,6 de NaCl mostrou-se benéfica na inibição da corrosão por pite do aço inox 316L. Os valores de E_{pite} observados foram: 220 mV (SCE), 275 mV (SCE) (Na_2SO_4 0,1M) e 390 mV (Na_2SO_4 0,25M).

O aumento da temperatura acelera o processo corrosivo dos aços inoxidáveis em meios contendo cloretos.

Wang et. al. (1998) observaram uma queda mais acentuada nos valores do potencial de pite (E_{pite}) entre as temperaturas de 20°C e 80°C. Em solução neutra de 1000ppm de Cl^- , os autores observaram uma queda no potencial de pite de aproximadamente 0,35V (SCE) entre 20°C e 80°C. Já a queda no E_{pite} em temperaturas mais elevadas, entre 150°C e 200°C foi de apenas 0,07V (SCE).

Carroll; Howley (1990) registraram um potencial de pite para o aço inox 316L de 340mV (SCE) em solução 0,1M Cl^- a 20°C e de 322mV a 30°C, mostrando assim que o E_{pite} diminui com o aumento da temperatura.

Cragolino (1987) realizou uma revisão sobre a corrosão por pite em altas temperaturas e constatou que em meio de NaCl 0,01M, o potencial de pite do aço inox 304 diminui com o aumento da temperatura até 150°C, porém este permaneceu praticamente constante em temperaturas mais elevadas.

Man; Gabe (1981) também verificaram a queda do E_{pite} do aço inox 304 em meio contendo 3% de NaCl entre 20°C e 80°C. Já no caso do aço inox 316, acima de 60°C o E_{pite} se manteve praticamente constante.

O aumento da temperatura causa uma mudança nas propriedades protetoras do filme passivo resultando na diminuição da sua resistência ao rompimento (Wang et. al., 1998).

A elevação da temperatura acarreta em mudanças na morfologia do ataque localizado. Até 100°C foram observados no aço inox 304 em NaCl 0,01M, através do microscópio, pites profundos localizados principalmente nas inclusões, enquanto que

em temperaturas superiores a 150°C os pites eram largos e superficiais. Essa mudança na morfologia do ataque acontece porque em baixas temperaturas o filme protetor é fino, porém homogêneo, entretanto, em altas temperaturas o filme protetor torna-se mais fino e apresenta diversas imperfeições e isso facilita o início do pite em um número maior de sítios seguido por um ataque superficial e com pites mais largos (Cragnolino, 1987); (Gebert et. al., 1997).

A mudança na morfologia do ataque localizado também pode ser observada através da diferença entre o potencial de pite (E_{pite}) e o potencial de proteção (E_{prot}). Se em temperaturas baixas essa diferença é muito grande, isso indica que a morfologia típica do pite (pite profundo) nas condições de temperatura ambiente é mantida. Por outro lado, em temperaturas superiores à 200°C a diferença é muito pequena e indica que houve a mudança na morfologia do pite (superficiais e largos) (Cragnolino, 1987).

Estudos realizados em uma folha de aço inox 304 de 50 μm de espessura imersa em solução de 1M de NaCl mostraram que o aumento da temperatura resultou na formação de pites mais largos e mais profundos na sua superfície (Ernst; Newman, 2002b).

2.2.5. Ação dos oxianions molibdato e tungstato como inibidores de corrosão em meio contendo cloreto

Estudos realizados mostraram que os aços inoxidáveis contendo molibdênio nas suas composições possuem maior resistência à corrosão por pite em meios contendo cloreto que os aço sem essas adições, caso do aço inox 304 (Sugimoto; Sawada, 1976) e (Man; Gabe, 1981).

Nos últimos anos, foram realizados estudos com a finalidade de estudar se a adição dos íons molibdato e tungstato no meio agressivo também causam efeitos positivos na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis com ausência desses elementos de liga na sua composição.

Além disso, a restrição ao uso de cromato como inibidor de corrosão devido à sua alta toxicidade, acarretou na restrição do seu uso como inibidor e tornou necessário o estudo de compostos capazes de exercer o mesmo papel do cromato.

O molibdato (MoO_4^{2-}) e o tungstato (WO_4^{2-}) por apresentarem estrutura eletrônica similar a do cromato são considerados bons substitutos para a inibição de corrosão (Gentil, 1996).

O molibdato tem apresentado resultados positivos na inibição tanto da corrosão generalizada como da corrosão localizada de aços de baixa liga, muito utilizados em sistemas de resfriamento de água (Vukasovich; Farr, 1986); (Rozenfeld, 1981); (Bentley et. al., 1986); (Sastri, 1998); (Jefferies; Bucher, 1992); (Vukasovich, 1990); (Virtanen et. al., 2001).

O molibdato também tem apresentado resultados semelhantes na inibição de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em meio de cloreto tanto em temperaturas baixas como elevadas. Isso pode ser constatado graças ao grande número de trabalhos publicados sobre o assunto (Cansever et. al., 2000); (Devasenapathi, Raja, 1996); (El Dahan, 1999a); (El Dahan, 1999b); (El Hosary et. al., 1990); (Lu et. al., 1989); (O'Dell et. al., 1980); (Ruijini; Ives, 1989); (Saleh, 1988); (Sugimoto; Sawada, 1976); Tsuge et. al., 1984); (Ürgen; Çakir, 1991); (Yashiro, et. al., 1997) e (Nishimura; Sundjono, 2000).

No caso do tungstato, a sua ação na inibição da corrosão de aços inoxidáveis também tem sido satisfatória apesar de o número de trabalhos publicados sobre a sua ação como inibidor de corrosão ser bastante reduzido (El Dahan, 1999a); (El Dahan, 1999b); (El Hosary et. al., 1990); (O'Dell et. al., 1980); (Saleh, 1988) e (Bui et. al., 1983).

Gireesh; Shibli (2001) e Abd el Kader et. al. (1998a) realizaram estudos para determinar a ação do tungstato de sódio sobre o potencial de circuito aberto do aço de baixa liga em água pura. Também foi realizado o mesmo estudo para o aço de baixa liga em meio contendo cloreto (Abd el Kader et. al., 1998b). Tanto na ausência quanto na presença de cloreto, a adição de tungstato elevou o E_{ca} para valores mais positivos, confirmando que este é um inibidor anódico. Em relação a temperatura, o seu aumento diminuiu o E_{ca} do aço de baixa liga na presença de tungstato em ambos os meios.

Após 2 dias de imersão, os E_{ca} do aço de baixa liga em água pura, a 30°C, foram 210mV (SCE) na presença de 1000ppm de tungstato e 140mV (SCE) na presença de 10000ppm de tungstato. Já os potenciais registrados para o aço de baixa

liga na presença de 10000ppm de tungstato foram 140mV (SCE) a 30°C e 150mV (SCE) a 80°C (Gireesh; Shibli, 2001).

Abd el Kader et. al. (1998b) constataram que os valores do potencial de circuito aberto do aço de baixa liga em água pura + 10^{-2} M de NaCl a 25°C, após 22 horas de imersão, foram -720mV (SCE) na presença de 10^{-6} M de tungstato e -590mV (SCE) na presença de $2 \cdot 10^{-4}$ M de tungstato. Já os potenciais registrados em água pura + 10^{-3} M de NaCl na presença de 10^{-4} M de tungstato foram -530mV (SCE) a 60°C e -590mV (SCE) a 70°C.

Saleh et. al. (1988) verificaram que a adição de 8000ppm de molibdato e de tungstato foi suficiente para inibir completamente a corrosão por pite do aço inox 304 em meio de H_3PO_4 30% contendo 12000ppm de cloreto.

El Dahan (1999a) observou que no caso do aço inox 316, em solução de H_3PO_4 30% contendo 15000ppm de cloreto, o processo de corrosão por pite foi completamente inibido com a adição de 5500ppm de tungstato e 5800ppm de molibdato.

O aumento da concentração tungstato em uma solução de 0,1M de NaCl a 60°C de 0 para 0,1M resultou na elevação do potencial de corrosão do aço inox 16Cr-14Ni de -360mV (SCE) para -230mV (SCE), ao mesmo tempo em que diminuiu a densidade de corrosão do metal (Bui et. al., 1983).

Devasenapathi; Raja (1996) estudaram a ação de molibdato em meio contendo 1M HCl e constataram que os valores E_{corr} do aço inox 304 foram mais positivos para concentrações crescentes do inibidor.

Bui et. al. (1983) afirmaram que íons à base de tungstênio não protegem o aço inox através da formação de uma camada estável de óxido mas sim, pela sua interação com outros óxidos. Os autores também constataram que o aumento da resistência do aço inox 16Cr-14Ni pelo tungstato resulta da presença de W (VI) na camada passiva devido à adsorção do tungstato (WO_2^{-2}) dissolvido na solução.

Análises das superfícies dos aços inoxidáveis 304 e 316 através da técnica de espectroscopia de elétrons Auger confirmaram que tanto o molibdato como o tungstato aumentaram a resistência à corrosão dos aços através da sua incorporação na camada passiva, já que foi detectada a presença de altas concentrações de molibdênio e de tungstênio na película passiva. Para os aços imersos em meio

contendo molibdato, o enriquecimento de molibdênio foi verificado na superfície e no interior do filme protetor. Já no caso dos aços em meio contendo tungstato, o tungstênio foi o elemento mais abundante na superfície e o segundo, após o ferro, dentro da película protetora (Hosary et. al, 1990); (El Dahan, 1999b).

Lu et. al. (1989) também constataram a presença de molibdato adsorvido na película protetora do aço inox Fe-19Cr-9Ni em meio de 0,3M de NaCl + 0,16M de molibdato de sódio em pH = 9.

Saleh et. al (1988) e El Dahan (1999a) levam em consideração duas hipóteses para explicar o efeito positivo do molibdato e do tungstato na inibição da corrosão por pite em aços inoxidáveis. Eles acreditam que acontece uma adsorção competitiva entre os íons agressivos e os íons inibidores sendo que predomina a adsorção do inibidor, resultando na proteção do aço e no aumento do E_{pite} e que a incorporação das moléculas de inibidor na camada passiva resulta no aumento da estabilidade dessa camada contra o ataque dos íons agressivos.

Davensenapathi; Raja (1996) concluíram que o molibdato inibe a dissolução localizada através da sua presença no interior dos sítios ativos (anódicos) presentes na camada passiva.

Já Ruijini; Ives (1989) verificaram que o molibdato foi efetivo somente nos estágios iniciais do crescimento do pite e não oferece a mesma inibição uma vez que o meio para a propagação do pite, processo auto-sustentável, está estabelecido.

Estudos mostraram que o aumento na concentração de tungstato deslocou o potencial de pite para valores mais positivos. O E_{pite} do aço inox 16Cr-14Ni em meio contendo 0,1M de NaCl a 60°C foi 0,08V (SCE), 0,15V (SCE) na presença de 0,025M de tungstato e 0,22V (SCE) na presença de 0,1M de tungstato (Bui et. al., 1983).

O'Dell et. al. (1980) verificaram que a utilização de tungstato como inibidor da corrosão sob tensão fraturante do aço inox 304 sensibilizado em meio ácido contendo cloreto (NaCl 4N), a 100°C, numa concentração de 0,005M foi moderadamente satisfatória já que o aparecimento de trincas só foi observado após 80 horas de teste, enquanto que o aço apresentou trincas após 15 horas de teste no meio sem inibidor. O desempenho do tungstato foi superior ao do molibdato (0,005M) que apresentou trincas após 24 horas de teste.

O tungstato e o molibdato também inibem satisfatoriamente a corrosão intergranular e transgranular do aço inox 304 em altas temperaturas.

Tsuge et. al. (1984) realizaram estudos sobre a ação do tungstato e do molibdato como inibidores da corrosão intergranular e transgranular do aço inox 304 em meio de NaCl 1000ppm, a 250°C, e observaram que o molibdato inicia a inibição da corrosão intergranular a partir de $3 \times 10^{-5} \text{M}$ e que acima de $3 \times 10^{-2} \text{M}$ a inibição foi completa tanto para o molibdato como para o tungstato. No caso da corrosão transgranular, a inibição foi completa a partir de $2 \times 10^{-2} \text{M}$ para os dois inibidores. Os autores concluíram que a ação do molibdato na inibição da corrosão intergranular ocorre porque os íons molibdatos retardam a dissolução de cromo evitando o seu empobrecimento nas zonas adjacentes ao contorno de grãos e auxiliam na formação de uma camada passiva contendo predominantemente Cr_2O_3 e uma pequena quantidade de MoO_3 ou porque ocorre a adsorção na superfície do metal de molibdato na forma de HMoO_4^- (íons resultantes da reação entre MoO_4^{2-} e água que acontece a altas temperaturas).

Cansever et. al. (2000) realizaram estudos sobre o papel do molibdato na corrosão sob tensão fraturante sob uma crosta de sal que se desenvolveu sobre a superfície aquecida do aço inox 304, em meio neutro de cloreto, e verificaram que em ambientes com baixa concentração de cloreto, este desempenhou satisfatoriamente a sua função. Ensaio estáticos em meio contendo 1500 ppm de cloreto, a 100°C, mostraram que após 24 horas de ensaio ocorreu o aparecimento de trincas, porém a adição de molibdato retardou o seu aparecimento, sendo que quando a relação molar molibdato/cloreto foi superior a 1 não foi possível determinar o aparecimento de pites nem trincas no aço após 48 horas de ensaio.

Sugimoto; Sawada (1976) concluíram após a realização de ensaios para o aço inoxidável 20Cr-25Ni em meio neutro de NaCl 0,1M, a 70°C, que a corrosão por pite foi completamente inibida quando a concentração de molibdato foi superior a 0,2M. Quando o processo corrosivo foi completamente inibido, o aço manteve a passividade até 1,15V (EPH) e então ocorreu a dissolução da camada passiva na região transpassiva, acompanhando a evolução do oxigênio.

Devasenapathi; Raja (1996) através da técnica de microscopia eletrônica de varredura verificaram que o molibdato aumenta a resistência à corrosão sob tensão fraturante devido à precipitação de produtos de MoO_4^{2-} sobre as trincas.

Nishimura; Sundjono (2000) também constataram que o aumento na concentração de molibdato diminui a suscetibilidade à corrosão sob tensão fraturante do aço inox 304 sensitizado, em meio contendo ácido clorídrico.

A temperatura causa variações no comportamento inibidor do molibdato.

A adição de molibdato numa solução de cloreto 0,1N inibe a corrosão por pite em aço inox 304 e o seu efeito torna-se mais pronunciado com o aumento da temperatura. O deslocamento positivo do potencial (ΔE_{ps} = diferença entre os potenciais de pites da solução de cloreto e molibdato + cloreto) tornou-se maior com o aumento da temperatura ($\Delta E_{ps} = 35\text{mV}$ à 25°C e $\Delta E_{ps} = 50\text{mV}$ à 70°C em meio neutro de 0,1N de Cl^- + 0,01M de MoO_4^{2-}) (Ürgen; Çakir, 1991).

O molibdato mostrou-se mais efetivo em temperaturas mais elevadas e esse fato sugere que algumas reações químicas envolvidas na ação inibidora do molibdato ocorrem mais rapidamente a altas temperaturas (Yashiro et. al., 1997).

Jefferies; Bucher (1992) estudaram a ação do molibdato como inibidor de corrosão em sistemas de resfriamento de água e concluíram que o molibdato funciona melhor em sistemas desaerados contrariando a hipótese consagrada que o molibdato necessita da presença de oxigênio (O_2) ou um agente oxidante para agir como inibidor.

2.3. Água de circuitos de geração de vapor de reatores nucleares

Os circuitos de geração de vapor de reatores nucleares do tipo PWR trabalham com água pura devido à necessidade do meio apresentar a menor quantidade de íons possível, já que esses elementos podem sofrer, no interior do reator nuclear, fissões nucleares, originando elementos radioativos que em alguns casos, possuem meia-vida longa (tempo necessário para que a radioatividade do elemento caia pela metade).

Os elementos de meia-vida longa são indesejáveis, pois no caso de manutenção do sistema, há a necessidade de deixá-lo parado durante muitos dias até

a radioatividade atingir um nível seguro para os operadores. Além disso, esses elementos geram diversos problemas ambientais, já que o tratamento dos rejeitos radioativos é extremamente trabalhoso.

Em geral, a água utilizada em circuitos de geração de vapor em reatores nucleares deve apresentar as seguintes características: condutividade ($<2\mu\text{S/cm}$), pH a 25°C ($>8,0$), oxigênio ($<5\text{ppb}$), cloreto ($<0,15\text{ppm}$), fluoreto ($<0,15\text{ppm}$), sílica ($<5\text{ppb}$) e sólidos totais dissolvidos ($<50\text{ppm}$).

Os materiais metálicos mais empregados nesses circuitos de geração de vapor são: Inconel 600, Inconel 690 e os aços inoxidáveis 304 e 347.

2.3.1. Funcionamento de um PWR

Já foram desenvolvidos nos últimos 50 anos diversos tipos de reatores nucleares, tais como BWR (Boiling Water Reactor), o reator à grafite, entre outros. Entretanto, o reator que se mostrou mais seguro e eficiente foi o PWR (Pressurized Water Reactor) e que hoje existe em maior número em todo o mundo.

O circuito nuclear PWR consiste basicamente de um circuito primário e um circuito secundário. O circuito primário é formado pelo reator nuclear, gerador de vapor, bomba de refrigerante do reator e pressurizador.

Água desmineralizada é utilizada como refrigerante do reator, moderador de nêutrons (os neutrons gerados no núcleo do reator são bastante energéticos e não são adequados para provocar fissões nucleares, para torná-los mais lentos, e portanto, mais efetivos na fissão nuclear, deve-se utilizar substâncias hidrogenadas, pois o hidrogênio, por exemplo a água, barra os neutrons tornando-os mais lentos). e solvente do ácido bórico (adicionada ao circuito primário para o controle da reatividade).

A água é aquecida ao passar através do reator, flui até os geradores de vapor, onde o calor é transferido ao sistema de vapor (ciclo secundário) e em seguida retorna as bombas de refrigerante do reator para repetir o ciclo. A pressão no ciclo primário é controlada pelo pressurizador onde água e vapor são mantidos em equilíbrio em condições de saturação.

O circuito secundário é formado pelo gerador de vapor, reaquecedores/separadores de umidade, condensador e turbina.

O funcionamento básico deste circuito é o seguinte: o gerador de vapor recebe água à alta pressão e temperatura vinda do circuito primário e troca calor com a água proveniente do circuito secundário e após bombeamento é transformada em vapor que vai atuar nas turbinas girando-as, depois a água é condensada no condensador e volta para o gerador de vapor. As turbinas giram os geradores elétricos que, assim, produzem energia elétrica.

No circuito primário a pressão e a temperatura podem alcançar até 169 bar e 350°C e no circuito secundário 65 bar e 275°C.

2.3.2. Principais tipos de corrosão em um PWR

Ensaio realizados anteriormente mostraram que dentre os tipos de corrosão localizada existentes os que mais atacam os circuitos nucleares são a corrosão por pite e a corrosão sob tensão fraturante (Stress Corrosion Cracking - SCC) (Danko, 1985).

A corrosão por pite se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica que se mantêm praticamente intacta. Ocorrem em metais que se passivam e/ ou mantêm em sua superfície uma camada uniforme de produtos de corrosão de caráter protetor. Os aços inoxidáveis, o incoloy e o inconel são exemplos de metais passiváveis e utilizados em grande quantidade nos circuitos nucleares.

A corrosão por pite pode causar a perfuração prematura dos metais e ocasionar vazamento de gás ou líquido. No caso dos reatores nucleares não é desejável que ocorra este tipo de corrosão, pois se ela ocorrer e causar vazamentos haverá problemas de queda de pressão e a perda de água no sistema. Se essa água for proveniente do circuito primário esta estará ativada devido aos radioisótopos formados pelas reações de fissão que acontecem no interior do reator. Se os operadores tiverem contato com essa água poderão ter problemas de saúde, além disso, haverá a necessidade de desligar o reator e esperar vários dias para que ocorra o decaimento da atividade até níveis seguros à saúde humana e assim poder realizar a manutenção do sistema. Por esses motivos, é muito importante a escolha dos inibidores de corrosão adequados para os circuitos nucleares.

A corrosão sob tensão fraturante é um processo destrutivo do metal ou liga, resultante da ação simultânea de um meio agressivo e de tensões de tração estáticas residuais ou aplicadas sobre o metal ou liga. A falha resultante da corrosão sob tensão fraturante é o aparecimento de trincas sobre a superfície metálica aparentemente intacta. Este tipo de corrosão não é desejável pelos mesmos motivos descritos anteriormente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Características do aço inox 304

O aço inoxidável 304 é um aço inoxidável austenítico e foi adquirido de um lote comercial e obedece às especificações seguintes:

Tabela 1 – Especificações do aço inoxidável 304

Elemento de liga	Composição (% em massa)
Carbono (C) máx.	0,08
Manganês (Mn) máx.	2,00
Fósforo (P) máx.	0,035
Enxofre (S) máx.	0,02
Silício (Si) máx.	0,75
Cromo (Cr)	18,0 – 20,0
Níquel (Ni)	8,0 – 11,0
Ferro (Fe)	balanço

3.2. Características da água pura utilizada

A água empregada neste estudo tem um conjunto de características que a classifica como água pura. As amostras foram tiradas do sistema de purificação de água do circuito de geração de vapor do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo. As características físico-químicas da água se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 – Características físico-químicas das amostras de água pura utilizadas

Parâmetro	Valor
Condutividade	$< 2\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
pH (25 ^o C)	$> 8,5$
Oxigênio	$< 5\text{ppb}$
Cloreto	$< 0,15\text{ppm}$

Fluoreto	< 0,15ppm
SiO ₂	< 5ppb
Sólidos totais dissolvidos	< 50ppm

3.3. Características dos inibidores de corrosão

Os oxianions usados como inibidores inorgânicos foram o tungstato de sódio e o molibdato de amônio, que foram adicionados à água pura em quantidade necessária para se obterem as soluções de concentração $10^{-3}M$ e $10^{-4}M$.

O molibdato de amônio apresenta-se na forma de cristais incolores, levemente esverdeados ou amarelados de fórmula molecular $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Apresenta massa molecular igual a 1163,80 e sua composição é: Mo = 57,71%, O = 32,99%, N = 7,22%, H = 2,08% (The Merck index, 1996).

O tungstato de sódio apresenta-se na forma de cristais incolores ou brancos e fórmula molecular $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$. Apresenta massa molecular igual a 293,82 e sua composição é: W = 62,75%, O = 27,78%, N = 15,65% (The Merck index, 1996).

3.4. Técnicas empregadas

3.4.1. Ensaio em água pura

O trabalho foi iniciado utilizando técnicas eletroquímicas com a finalidade de caracterizar o grau de agressividade da água pura para o aço 304, à temperatura ambiente e a 90°C, na presença e ausência dos inibidores inorgânicos, os oxianions molibdato e tungstato. As técnicas utilizadas foram: o monitoramento do potencial de circuito aberto com o tempo, o levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas (técnica que consiste no levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio na direção anódica, a partir de um certo potencial e com uma velocidade de varredura padronizada (Kelly, 1995)) e algumas medidas de resistência à polarização linear. Todas as técnicas foram empregadas com o eletrodo estático e com o eletrodo de disco rotativo, para que se verificasse a influência das

condições hidrodinâmicas sobre o comportamento eletroquímico do aço com e sem os inibidores.

3.4.1.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

O potencial em circuito aberto foi monitorado por trinta a sessenta minutos de imersão e os valores registrados. Foi escolhido esse período de tempo para realizar as medidas de potencial, independente de atingir o seu estado estacionário ou não, por causa da necessidade de manter o fornecimento de nitrogênio sob a solução durante todo o ensaio resultando num consumo muito alto de gás.

Além disso, estudos realizados mostraram que o potencial de circuito aberto do aço em água pura, na ausência e na presença de cloreto, demorou entre 18 e 24 horas para atingir o seu estado estacionário (Abd el Kader et. al., 1998a) e (Abd el Kader et. al., 1998b).

O potencial do eletrodo de referência de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) é de +0,615V à 25°C.

A transformação da medida de potencial da escala $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ para a escala de Ag/AgCl e para a do calomelano saturado (ECS), que são as mais conhecidas é a seguinte:

$$E_{ECS} = E_{HG / Hg_2SO_4} + 0,373 (V)$$

$$E_{Ag / AgCl} = E_{HG / Hg_2SO_4} + 0,418 (V)$$

3.4.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

Após o monitoramento do potencial de circuito aberto, E_{ca} , do aço inox 304 por trinta a sessenta minutos, iniciava-se o levantamento da curva de polarização no intervalo de 0,3V abaixo do E_{ca} até 2V acima do E_{ca} , com a velocidade de varredura de 1,5mV/s. Uma placa de platina foi utilizada como contra eletrodo. As curvas foram levantadas, sendo uma série de medidas com o eletrodo estático e outra com o eletrodo de disco rotativo.

3.4.1.3. Resistência à polarização linear

A resistência à polarização linear, é uma técnica de media de velocidade de corrosão, i_{corr} , para evitar os inconvenientes que ocorrem com a extrapolação das retas de Tafel, para ΔE pequeno. Com isso, $i_{resultante}$ fica proporcional a η (polarização linear).

$$\Delta i_{aplicado} = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{b_c}\right) \right]$$

$$\frac{d(\Delta i)}{d(\Delta E)} = i_{corr} \left[\frac{2,303}{b_a} \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{b_a}\right) - \frac{2,303}{b_c} \exp\left(\frac{2,303 \cdot \Delta E}{b_c}\right) \right]$$

$$\left(\frac{d(\Delta i)}{d(\Delta E)} \right)_{\Delta E=0} = i_{corr} \left(\frac{2,303}{b_a} - \frac{2,303}{b_c} \right)$$

$$\frac{1}{Rp} = \frac{1}{\left(\frac{d(\Delta E)}{d(\Delta i)} \right)_{\Delta i=0}} = i_{corr} \cdot \frac{2,303 \cdot (b_a + |b_c|)}{b_a \cdot |b_c|}$$

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot |b_c|}{2,3(b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{Rp}$$

Eq. de Stern-Geary ou de Polarização Linear

Rp é chamada de resistência de polarização linear.

É preciso conhecer b_a e b_c .

Para $\Delta E < 10\text{mV}$,

Rp é a tangente do gráfico de $E_{aplicado} \times \Delta i_{medida}$

3.4.2. Ensaio em água pura + cloretos

O trabalho foi iniciado utilizando técnicas eletroquímicas com a finalidade de caracterizar o grau de agressividade do íon cloreto, na concentração de 200 ppm de cloreto de sódio (NaCl), para o aço 304, à temperatura ambiente e a 90°C, na

presença e ausência dos inibidores inorgânicos, os oxianions molibdato e tungstato. As técnicas utilizadas foram: o monitoramento do potencial de circuito aberto com o tempo e o levantamento de curvas de polarização cíclica (técnica que consistem na varredura de potencial no sentido anódico até o potencial final estipulado e a posterior varredura de potencial no sentido contrário até a interseção das duas curvas (Kelly, 1995)). Todas as técnicas foram empregadas com o eletrodo estático e com o eletrodo de disco rotativo, cuja finalidade era verificar a influência das condições hidrodinâmicas no comportamento corrosivo do aço inoxidável 304.

O levantamento das curvas de polarização cíclica só foi utilizado nos meios contendo cloreto para que se pudesse determinar o E_{pite} e o E_{prot} .

3.4.2.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

O potencial em circuito aberto foi monitorado por trinta e três minutos de imersão e os valores registrados. O potencial do eletrodo de referência de Hg/Hg₂SO₄ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) é de +0,615V à 25⁰C.

3.4.2.2. Curvas de polarização cíclica

Após o monitoramento do potencial de circuito aberto, E_{ca} , do aço inox por trinta e três minutos, iniciava-se o levantamento da curva de polarização cíclica em 0,3V abaixo do E_{ca} até que a densidade de corrente atingisse um valor limite de 10⁻² A/cm² com velocidade de varredura de 1,5mV/s. Quando a densidade de corrente atingia 10⁻² A/cm² iniciava-se a varredura da curva no sentido inverso (catódico) até o E_{ca} .

3.5. Montagem dos corpos-de-prova

3.5.1. Ensaio com eletrodo estático

Os corpos-de-prova utilizados como eletrodos estáticos foram cortados em forma de discos a partir de uma chapa de aço inoxidável 304. Estes eram colocados num porta-eletrodo de trabalho feito de polivinilidenodifluorado com contato interno

elétrico de aço inox e a vedação para a não entrada de eletrólito foi feita com o'ring de borracha. A montagem é tal que a área exposta do eletrodo de trabalho é sempre de 1cm^2 , como pode ser visto a seguir.



Figura 2. Detalhe do porta-eletrodo para ensaios estáticos

3.5.2. Ensaio com eletrodo de disco rotativo

Os corpos-de-prova utilizados na montagem dos eletrodos de disco rotativo foram cortados a partir de um tarugo de aço inox 304 com diâmetro de $1/8''$ e embutidos em resina poliéster a frio. O contato elétrico é feito rosqueando-se um outro tarugo de latão ao tarugo de aço inox. Esse tarugo de latão serve de contato e de eixo para a rotação do eletrodo durante o ensaio, encaixando-o no sistema de acionamento do eletrodo de disco rotativo da EG&G PARC modelo 636. A área total exposta desse eletrodo de disco rotativo é de $0,316\text{cm}^2$.

3.6. Tratamento superficial dos corpos-de-prova

Os eletrodos, em todos os ensaios eletroquímicos, foram primeiramente lixados numa politriz, com lixas d'água de granas 320, 400 e 600, nessa seqüência, e lavados com água destilada, etanol, acetona e secos em corrente de ar quente.

3.7. Esquema da montagem dos ensaios com eletrodo estático

Todas as medidas eletroquímicas feitas com o eletrodo de trabalho parado, estático, foram realizadas em célula eletroquímica de vidro, com três eletrodos,

sendo o eletrodo de trabalho de aço inox, que é o metal a ser estudado. O eletrodo de referência foi sempre o eletrodo de mercúrio/sulfato mercurioso, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, com solução de sulfato de potássio saturada, como eletrólito interno. Esse eletrodo foi escolhido, para evitar a contaminação do eletrólito com íons cloreto, presentes em eletrodos de referência como o eletrodo de calomelano saturado e no eletrodo prata/cloreto de prata. O contra-eletrodo utilizado foi uma folha de platina de área total de 15cm^2 . A Figura 3 mostra o esquema com todos os equipamentos, célula, eletrodos e sistema de desaeração do eletrólito por borbulhamento de N_2 durante uma hora e manutenção de um fluxo desse gás sobre a solução, durante as medidas, impedindo o contato do eletrólito com o ar e a dissolução de O_2 nele. À temperatura ambiente esteve sempre na faixa de $(26\pm 2)^\circ\text{C}$. As medidas eletroquímicas foram feitas com o potenciostato PC4 da Gamry Instruments, acoplado a um microcomputador, e o seu controle é feito por um software, o CMS100.

Nos ensaios realizados a 90°C , o conjunto (célula e os eletrodos) foram introduzidos num banho termostatizado modelo B da Lauda, com a finalidade de determinar as medidas na temperatura desejada.

3.8. Esquema de montagem dos ensaios com eletrodo de disco rotativo (EDR)

Os ensaios com o eletrodo de disco rotativo foram realizados segundo esquema da Figura 4. No esquema são mostrados: a cela, os eletrodos, o sistema acionador e controlador da rotação do eletrodo, o sistema de desaeração da solução e o potenciostato. Os eletrodos de referência e o contra-eletrodo, foram os mesmos utilizados nos ensaios com eletrodo estático. Nesses ensaios, utilizou-se uma ponte salina e um capilar de Luggin com solução saturada de sulfato de potássio para evitar uma grande queda ôhmica, que afetaria o potencial do eletrodo de trabalho durante a polarização deste, no levantamento das curvas de polarização. A velocidade de rotação do eletrodo de disco rotativo (EDR) foi sempre de 1000rpm.

Utilizou-se um banho termostatizado de recirculação de água na camisa de uma cela de vidro encamizada marca MLW modelo U2C, nos ensaios com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C .

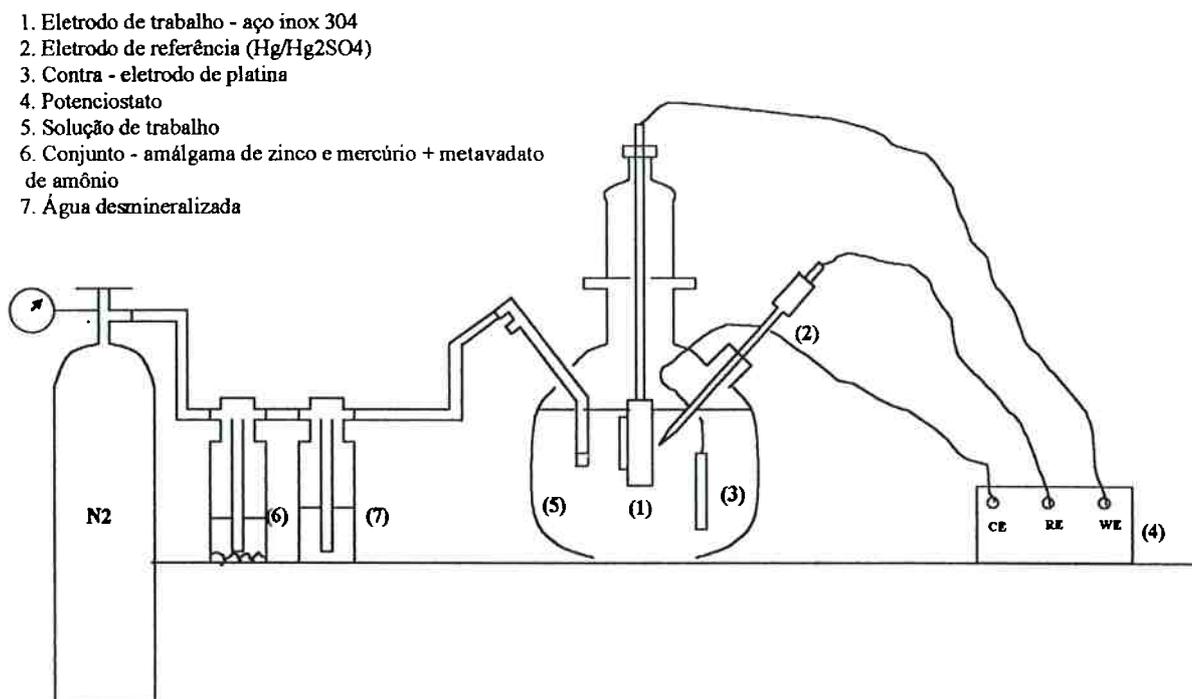


Figura 3. Esquema dos ensaios eletroquímicos com o eletrodo estático

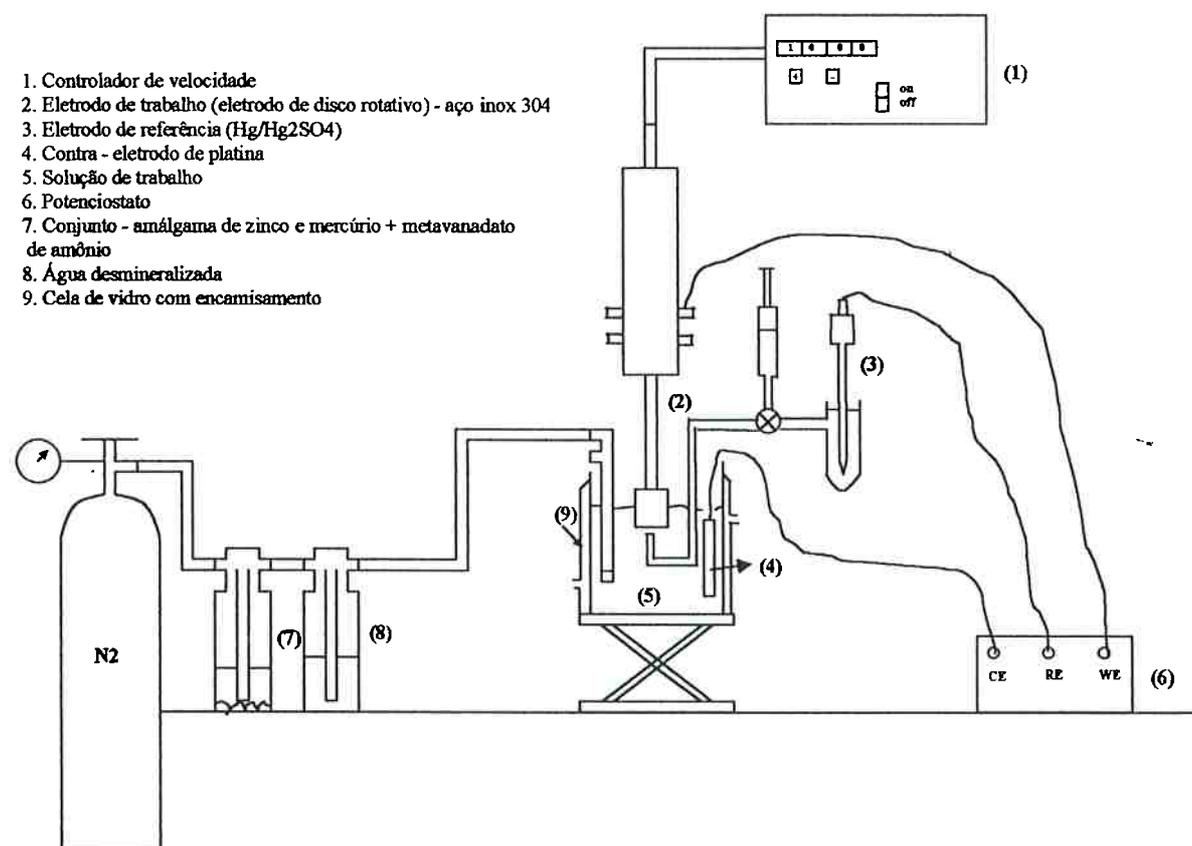


Figura 4 – Esquema dos ensaios eletroquímicos com eletrodo de disco rotativo (EDR)

3.9. Purificação do gás nitrogênio utilizado na desaeração do eletrólito

O gás era borbulhado num frasco lavador contendo uma solução de metavanadato de amônio, em contato com amálgama de zinco e mercúrio. Essa solução absorve o oxigênio que porventura esteja contaminando o gás. Em seguida, o gás passava por outro frasco lavador contendo água pura.

A solução de metavanadato de amônio foi preparada pesando-se 4g de metavanadato de amônio que posteriormente foi aquecida com 50ml de ácido clorídrico concentrado. Após o aquecimento, foi adicionada água desmineralizada até completar 500ml de solução.

3.10. Obtenção das micrografias das superfícies dos eletrodos de aço inox 304

Foram obtidas micrografias dos eletrodos estáticos com superfície preparada antes e após o levantamento das curvas de polarização cíclicas utilizando um microscópio óptico marca Olympus modelo BX60M com vídeo câmera colorida marca Sony modelo CCD-IRIS/RGB

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Medidas de potencial de circuito aberto do aço inox com o eletrodo estático , à temperatura ambiente

Os resultados dos ensaios de monitoramento do E_{ca} , para o aço inox 304 em água pura, com o tempo de imersão, com eletrodo estático, podem ser observados nas Figuras 5, 6, 7, 8 e 9. Cada ensaio foi repetido pelo menos duas vezes para cada condição empregada.

Para o aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto os resultados dos ensaios de monitoramento do E_{ca} , com o tempo de imersão, com eletrodo estático, podem ser observados nas Figuras 11, 12, 13, 14 e 15.

Cada ensaio foi repetido pelo menos duas vezes para cada condição empregada.

4.1.1. Em água pura

A Figura 5 apresenta a curva de potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente.

As Figuras 6 e 7 mostram o potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, na presença do inibidor molibdato, nas concentrações de $10^{-4}M$ e $10^{-3}M$, respectivamente.

As curvas do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, do aço inox em água pura à temperatura ambiente, na presença do inibidor tungstato, nas concentrações de $10^{-4}M$ e $10^{-3}M$, são mostradas nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

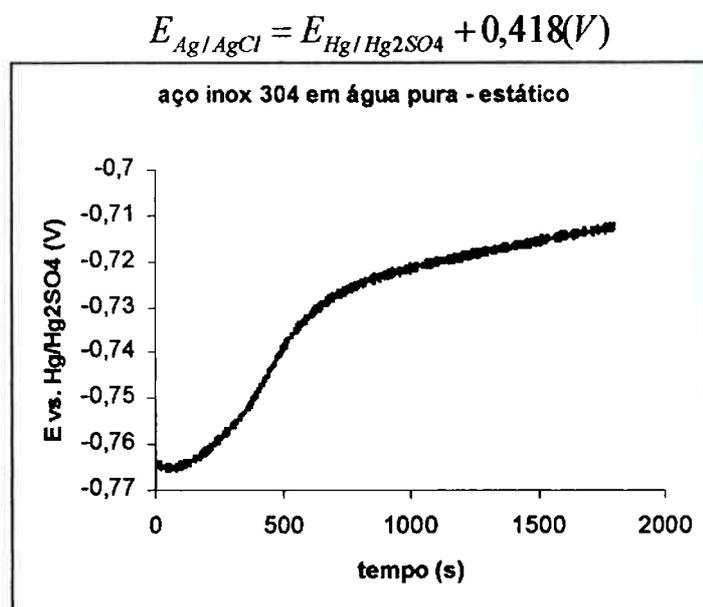


Figura 5 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.

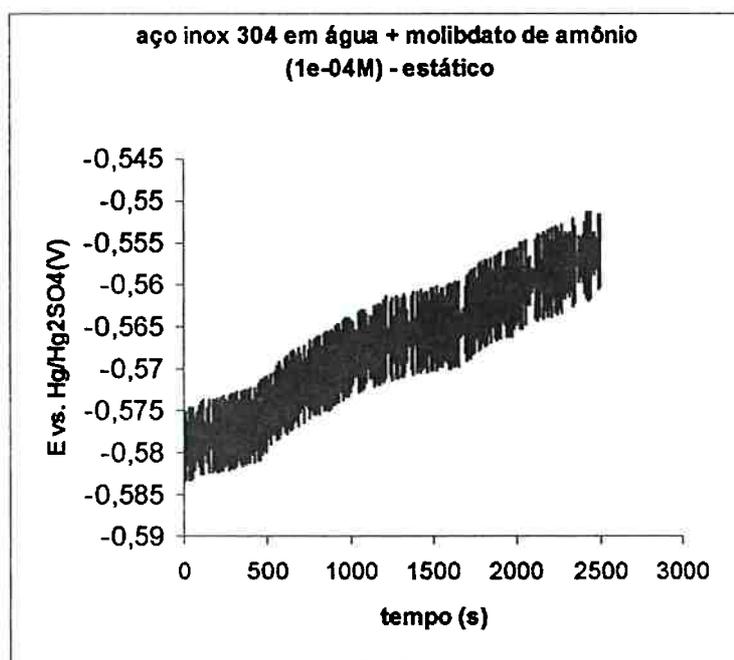


Figura 6 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.

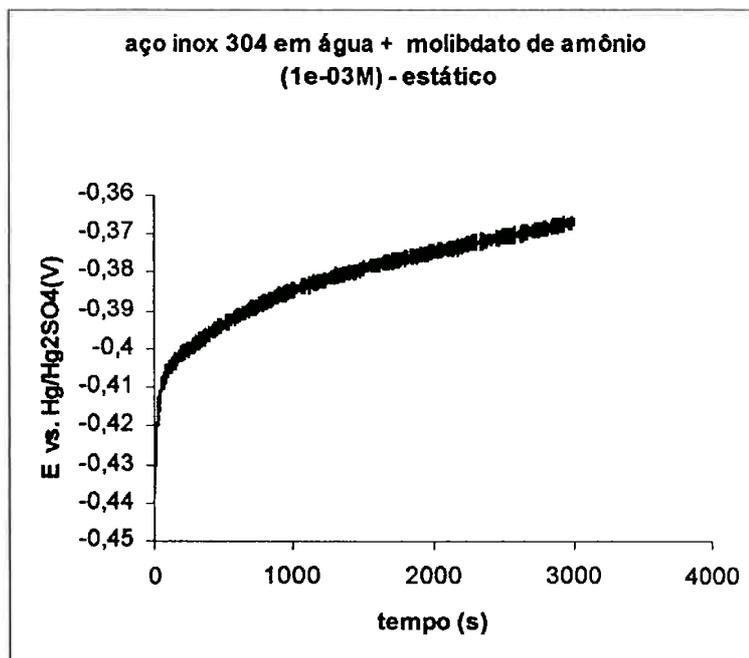


Figura 7 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.

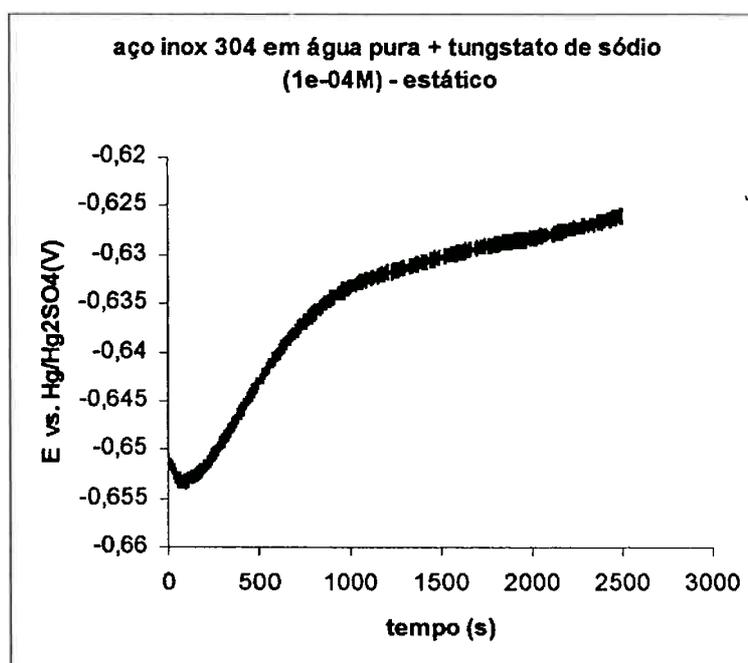


Figura 8 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.

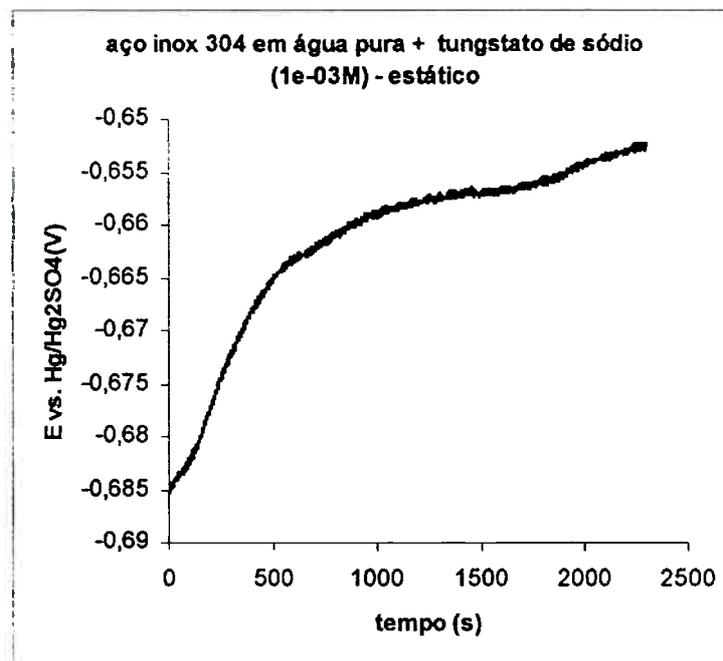


Figura 9 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático.

A análise das Figuras 5 a 9 revela que o potencial de circuito aberto do aço inox em água pura sempre evoluiu para valores mais positivos, com o tempo de imersão. Esse comportamento é típico de metais e ligas que têm uma camada passivadora na sua superfície, quando imersos em meio não agressivo a esses materiais metálicos, como é o caso do aço inoxidável 304 em meio de água pura. A elevação do potencial de circuito aberto obtida nos ensaios em água pura na presença dos inibidores concorda com os resultados obtidos Devasenapathi; Raja (1996) e Bui et. al. (1983).

Em todos os casos o potencial ainda não havia atingido o seu estado estacionário, após o tempo de imersão total, pois a curva revela tendência a atingir valores mais positivos que os registrados, para tempos de imersão maiores.

A análise da Tabela 3 revela que após 30 minutos de imersão em água pura o valor do E_{ca} foi $-0,712$ V (Hg/Hg₂SO₄).

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 3 é possível concluir que os potenciais tornaram-se mais positivos com o aumento da concentração de

molibdato de amônio. Após 30 minutos de imersão, os valores do E_{ca} para o aço inox em água pura + $10^{-4}M$ de molibdato e $10^{-3}M$ de molibdato foram $-0,565V$ (Hg/Hg₂SO₄) e $-0,377V$ (Hg/Hg₂SO₄) respectivamente.

O ânion inibidor molibdato pode ser classificado como inibidor anódico.

Esse comportamento pode ser explicado por um esquema simples das curvas de polarização de processo anódico e catódico, o chamado esquema de Evans. Segundo ele, vê-se que quanto mais polarizada for a reação anódica, (curva anódica a_1 , no esquema acima), mais positivo será o potencial de corrosão ou de circuito aberto. Deve-se lembrar que os inibidores anódicos atuam no sentido de polarizar as reações anódicas do processo de corrosão.

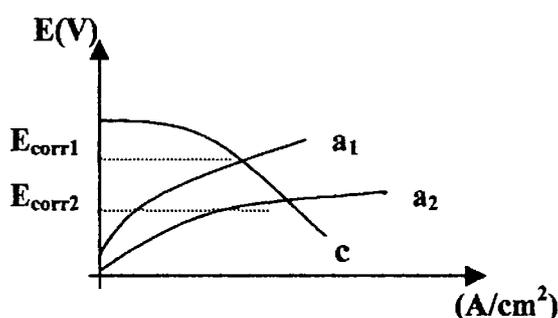


Figura 10. Esquema de Evans

Após 30 minutos de imersão, o E_{ca} para o aço inox em água pura + $10^{-4}M$ de tungstato e $10^{-3}M$ de tungstato foram $-0,629V$ (Hg/Hg₂SO₄) e $-0,656V$ (Hg/Hg₂SO₄) respectivamente (vide Tabela 3).

Assim como o molibdato, o tungstato pode ser classificado como um inibidor anódico.

Segundo Muller et. al. (2001), Gireesh; Shibli (2001) e Azambuja et. al. (2001), a adsorção do tungstato segue uma cinética lenta e o seu efeito inibidor é favorecido com o aumento do tempo de imersão.

Tabela 3 – Valores de E_{ca} do aço 304 após trinta minutos de imersão no eletrólito (água pura com e sem a adição de inibidores), com o eletrodo estático.

Eletrólito	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)
	Eletrodo estático
Água pura	-0,712

Água + 10 ⁻⁴ M molibdato	-0,565
Água + 10 ⁻³ M molibdato	-0,377
Água + 10 ⁻⁴ M tungstato	-0,629
Água + 10 ⁻³ M tungstato	-0,656

4.1.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A curva de potencial de circuito aberto (E_{ca}) com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, do aço inox 304 em água pura na presença de 200ppm de cloreto à temperatura ambiente é mostrada na Figura 11.

A Figura 12 apresenta a curva de potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, do aço inox 304 em água pura + 10⁻⁴M de molibdato de amônio à temperatura ambiente. A curva do aço inox 304 em água pura + 10⁻³M de molibdato de amônio à temperatura ambiente, para a mesma técnica, é mostrada na Figura 13.

As Figuras 14 e 15 mostram as curvas do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, com a adição de 10⁻⁴M e 10⁻³M de molibdato, respectivamente.

$$E_{Ag/AgCl} = E_{Hg/Hg_2SO_4} + 0,418(V)$$

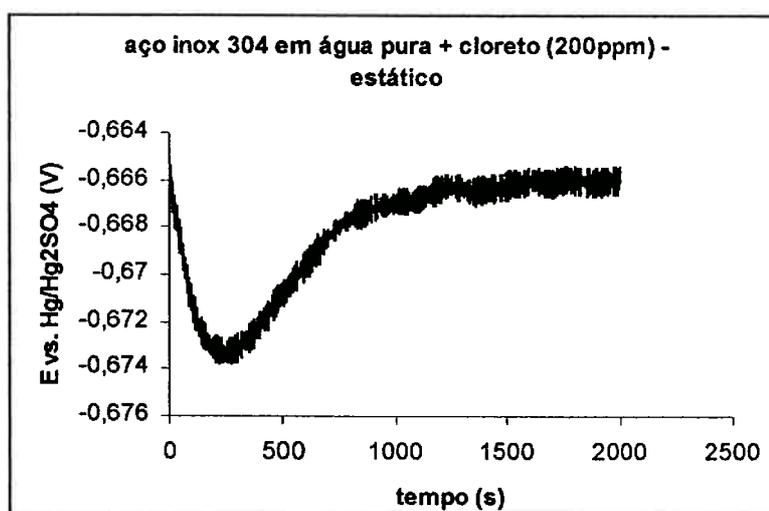


Figura 11 – Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com o tempo de imersão e com eletrodo estático

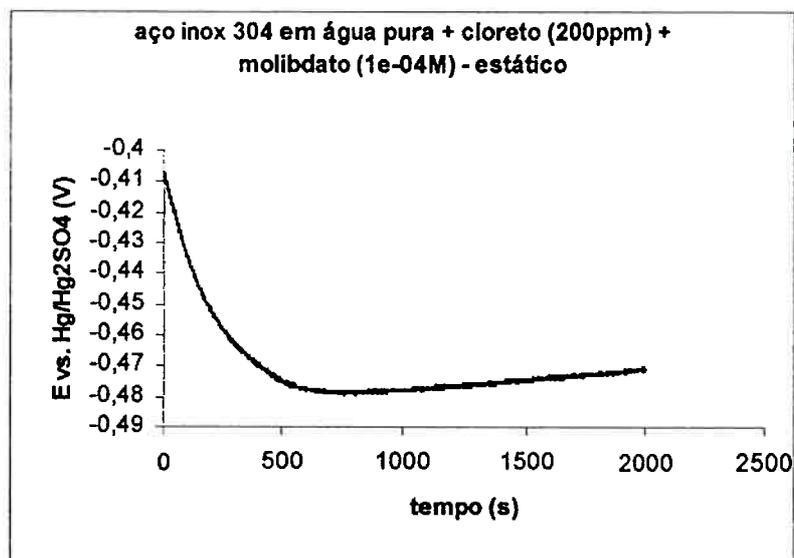


Figura 12. Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático

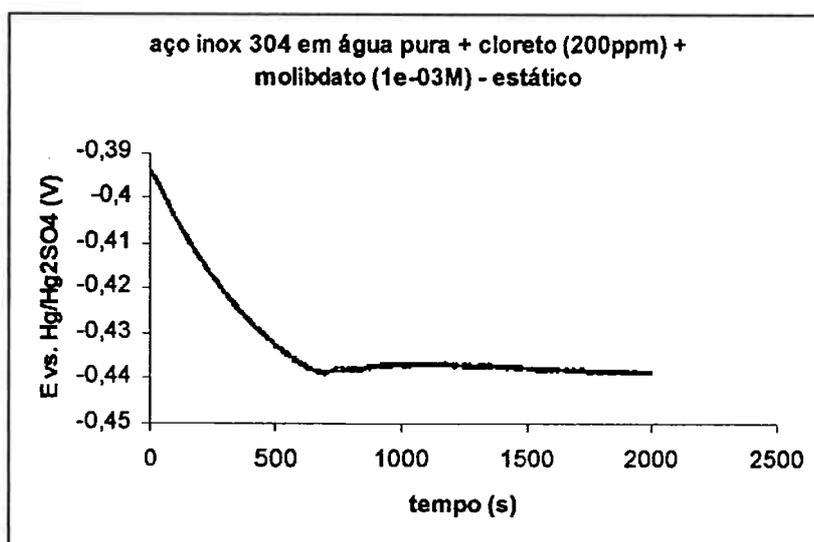


Figura 13. Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático

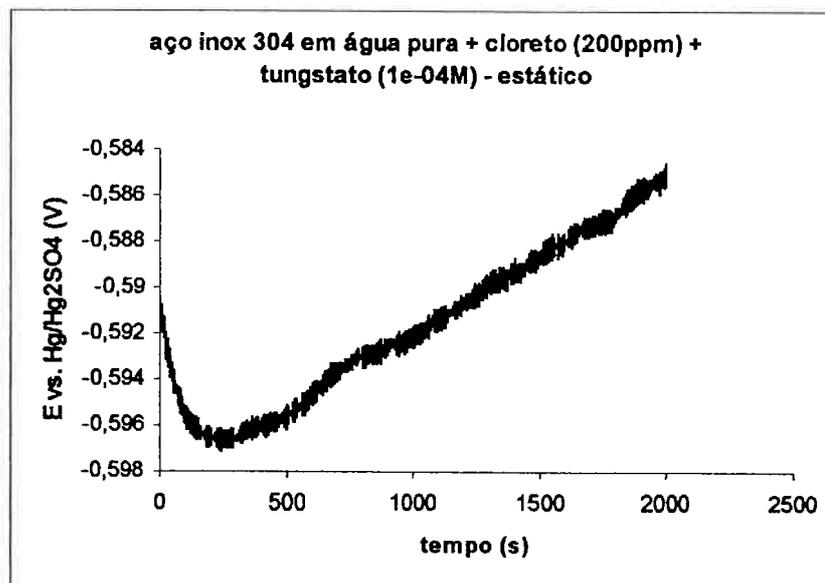


Figura 14. Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com eletrodo estático

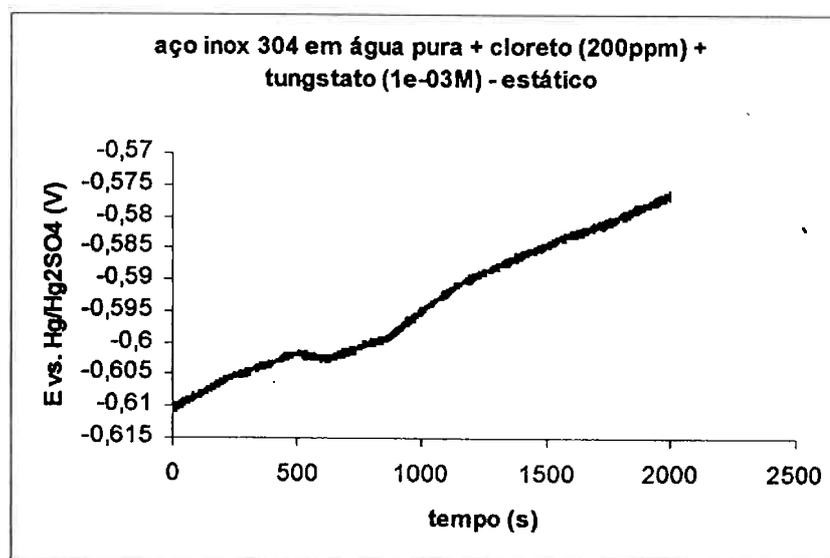


Figura 15. Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático

A análise da Figura 11 revela que o potencial de circuito aberto sofreu uma pequena queda, cerca de 10mV nos primeiros 300 segundos (5 min.) e após esse

período houve uma evolução para valores mais positivos. Esse comportamento foi típico quando na presença de íons cloreto. Isto se deve à adsorção de Cl^- na camada do óxido passivador até a estabilização desse processo. O potencial praticamente havia atingido o seu estado estacionário, após o tempo de imersão total, pois entre 1000 e 2000 segundos a variação do potencial de circuito aberto foi muito pequena.

As curvas apresentadas nas Figuras 12 e 13 revelam que ocorreu uma queda no potencial de circuito aberto do aço inox, cerca de 70mV nos primeiros 700 segundos (12 min.) e 45mV nos primeiros 600 segundos (10 min.) de imersão respectivamente, sendo que após esse período houve uma evolução do E_{ca} para valores um pouco mais positivos com o tempo de imersão. No caso das curvas na presença de molibdato, os potenciais praticamente atingiram o seu estado estacionário, já que a variação do potencial entre 500 e 2000 segundos foi muito pequena.

A Figura 14 mostra que ocorreu uma pequena queda no potencial de circuito aberto do aço, cerca de 6,5mV, nos primeiros 250 segundos (4 min.) de imersão, sendo que após esse período houve uma evolução do E_{ca} para valores mais positivos com o tempo de imersão. Já a Figura 15 revela que o potencial sempre evoluiu para valores mais positivos com o tempo de imersão. No caso das curvas na presença de tungstato, os potenciais não haviam atingido o seu estado estacionário, após o tempo de imersão total, pois as curvas revelam uma tendência a atingir valores mais positivos que os registrados, para tempos de imersão maiores.

A elevação do potencial de circuito aberto obtida nos ensaios em água pura + cloreto na presença dos inibidores concorda com os resultados obtidos por Devasenapathi; Raja (1996) e Bui et. al. (1983).

A análise da Tabela 4 revela que após 33 minutos de imersão em água pura + 200ppm de cloreto, o valor do E_{ca} foi $-0,665\text{V}$ ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$).

Os resultados apresentados na Tabela 4 revelam que E_{ca} atingiu valores mais positivos com o aumento da concentração de molibdato de amônio no eletrólito, esse comportamento confirma que o molibdato é um inibidor anódico, pois inibe as reações anódicas que ocorrem na superfície do aço. Após 33 minutos de imersão, o E_{ca} para o aço inox em água pura + 200ppm de cloreto com a adição de 10^{-4}M de

molibdato e 10^{-3} M de molibdato foram $-0,471\text{V}$ (Hg/Hg₂SO₄) e $-0,439\text{V}$ (Hg/Hg₂SO₄) respectivamente.

No caso do inibidor tungstato, os resultados da Tabela 4 mostram que este pode ser classificado como um inibidor anódico, pois os valores do potencial de circuito aberto foram mais positivos com o aumento da concentração de tungstato de sódio no eletrólito. Após 33 minutos de imersão, o E_{ca} para o aço inox em água pura + 200ppm de cloreto com a adição de 10^{-4}M de tungstato e 10^{-3} M de tungstato foram $-0,585\text{V}$ (Hg/Hg₂SO₄) e $-0,576\text{V}$ (Hg/Hg₂SO₄) respectivamente.

Na presença de cloretos, também vale a teoria de cinética lenta do tungstato observada por Muller et. al. (2001), Gireesh; Shibli (2001) e Azambuja et. al. (2001) pela não obtenção do estado estacionário após 33 minutos de imersão.

Tabela 4 – Valores do E_{ca} do aço inox 304, após 33 minutos de imersão no eletrólito (água pura + cloreto com e sem a adição de oxiânions), com o eletrodo estático

Eletrólito	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)
	Eletrodo estático
Água pura + 200ppm Cl ⁻	-0,665
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10^{-4}M molibdato	-0,471
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10^{-3}M molibdato	-0,439
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10^{-4}M tungstato	-0,585
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10^{-3}M tungstato	-0,576

4.2. Medidas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o eletrodo estático, a 90°C

Podem ser observados nas Figuras 16, 17, 18, 19 e 20, os resultados dos ensaios de monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{ca}) com o tempo de imersão, do aço inox 304 em água pura com o eletrodo estático, a 90°C.

Os mesmos ensaios foram realizados para o aço inox 304 imerso em água pura + 200ppm de cloreto, cujos resultados podem ser observados nas Figuras 21, 22, 23, 24 e 25.

Cada ensaio foi repetido pelo menos duas vezes para cada condição empregada.

4.2.1. Em água pura

A Figura 16 apresenta a curva de potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo estático, a 90°C.

As curvas das Figuras 17 e 18 mostram a variação do E_{ca} com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, do aço inox 304 em água pura na presença do inibidor molibdato, nas concentrações de $10^{-4}M$ e $10^{-3}M$ respectivamente, a 90°C.

As curvas para o aço inox 304 em água pura na presença do inibidor tungstato, nas concentrações $10^{-4}M$ e $10^{-3}M$, nas mesmas condições descritas acima estão representadas nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

$$E_{Ag/AgCl} = E_{Hg/Hg_2SO_4} + 0,418(V)$$

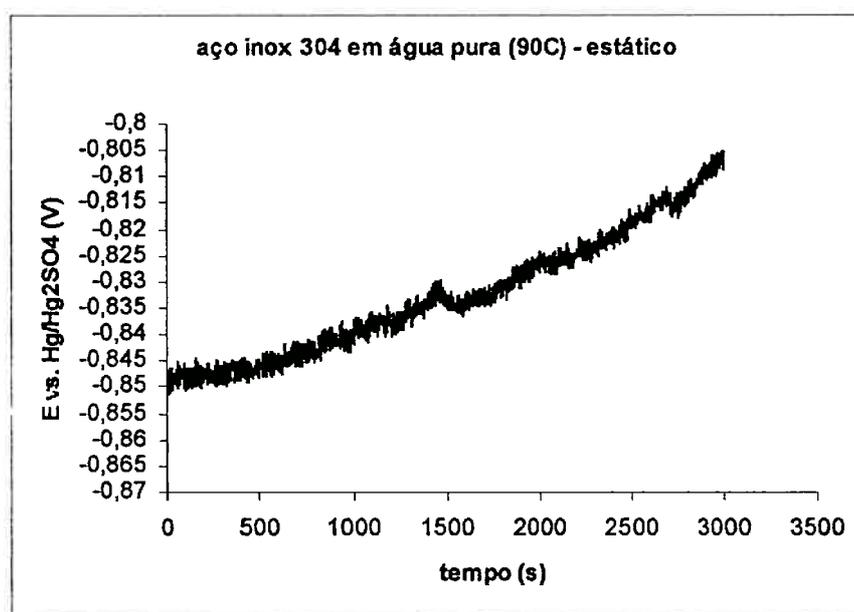


Figura 16 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.

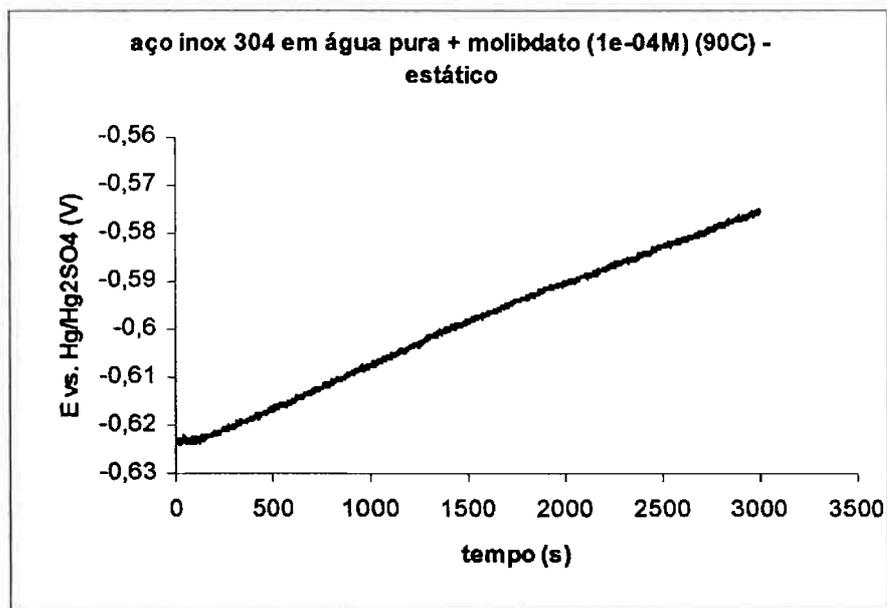


Figura 17 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C .

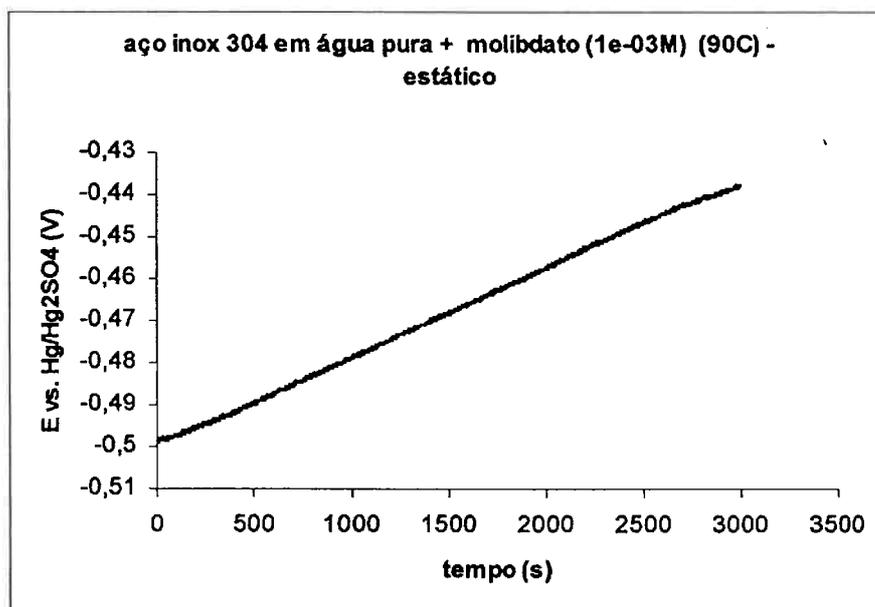


Figura 18 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C .

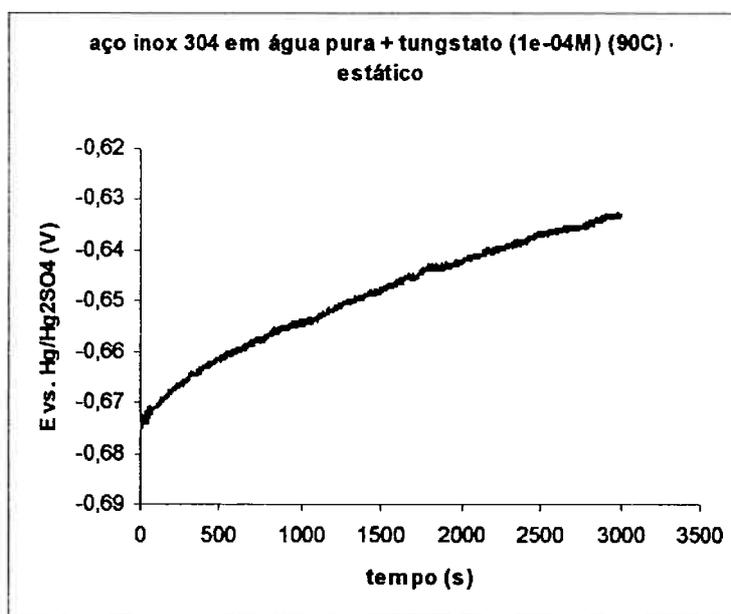


Figura 19 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.

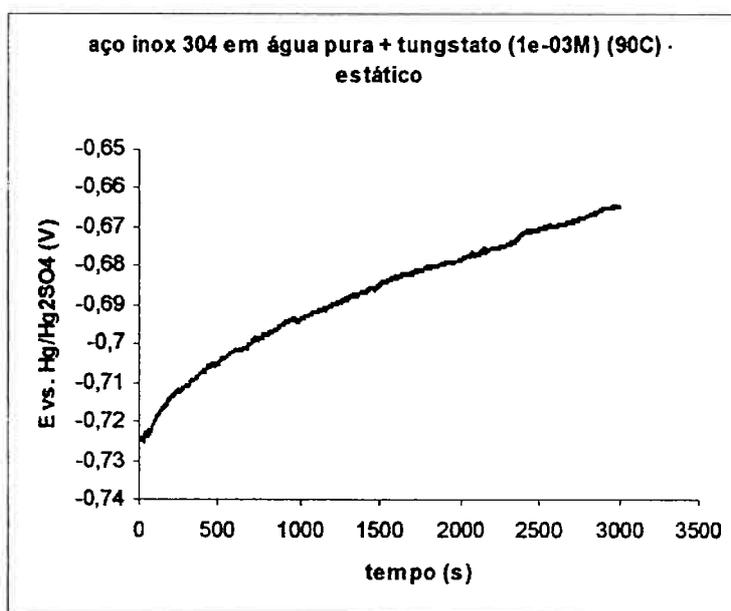


Figura 20 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.

A análise das Figuras 16 a 20 revela que o potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo estático, a 90°C, comportou-se de maneira semelhante tanto na ausência quanto na presença dos

inibidores molibdato e tungstato. Em todos os casos, na presença dos inibidores, houve uma evolução do potencial de circuito aberto para valores mais positivos, com o tempo de imersão, quando comparado com o E_{ca} do aço inox em água pura.

Após o tempo de imersão total, o potencial não havia atingido o seu estado estacionário, pois todas as curvas revelam tendência a atingir valores mais positivos para tempos de imersão maiores.

A análise da Tabela 5 confirma aquilo que já foi observado por Trabanelli (1987) e Gentil (1996) que o molibdato pode ser classificado como inibidor anódico, já que a adição de molibdato ao meio elevou o potencial para valores mais positivos, ou seja, o molibdato atuou no sentido de polarizar as reações anódicas do processo de corrosão. Os potenciais tornaram-se mais positivos com o aumento da concentração de molibdato.

O inibidor tungstato também é classificado como inibidor anódico, pois a sua adição também elevou o E_{ca} para valores mais positivos quando comparados ao meio, no caso água pura, sem inibidor. Esse comportamento também foi observado por Bui et. al. (1983).

Como é possível observar em meio de água pura, o potencial de circuito aberto apresenta valores um pouco mais negativos para valores crescentes da concentração de tungstato e isso se deve ao fato que o tungstato segue uma cinética lenta e o seu efeito inibidor é favorecido com o aumento do tempo de imersão, como foi observado por Muller et. al. (2001), Gireesh; Shibli (2001) e Azambuja (2001), portanto, acredita-se que, para tempos de imersão maiores, o tungstato apresente o mesmo comportamento do molibdato.

Tabela 5 – Valores de E_{ca} do aço 304 após trinta minutos de imersão no eletrólito (água pura com e sem a adição de inibidores), com o eletrodo estático, a 90°C.

Eletrólito	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)
	Eletrodo estático
Água pura	-0,830

Água pura + 10^{-4} M molibdato	-0,593
Água pura + 10^{-3} M molibdato	-0,462
Água pura + 10^{-4} M tungstato	-0,643
Água pura + 10^{-3} M tungstato	-0,681

4.2.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A curva do E_{ca} com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto, a 90°C é mostrada na Figura 21.

Já as curvas na presença do inibidor molibdato, nas concentrações 10^{-4} M e 10^{-3} M de molibdato, estão representadas nas Figuras 22 e 23 respectivamente.

As Figuras 24 e 25 apresentam as curvas do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato e 10^{-3} M de tungstato respectivamente.

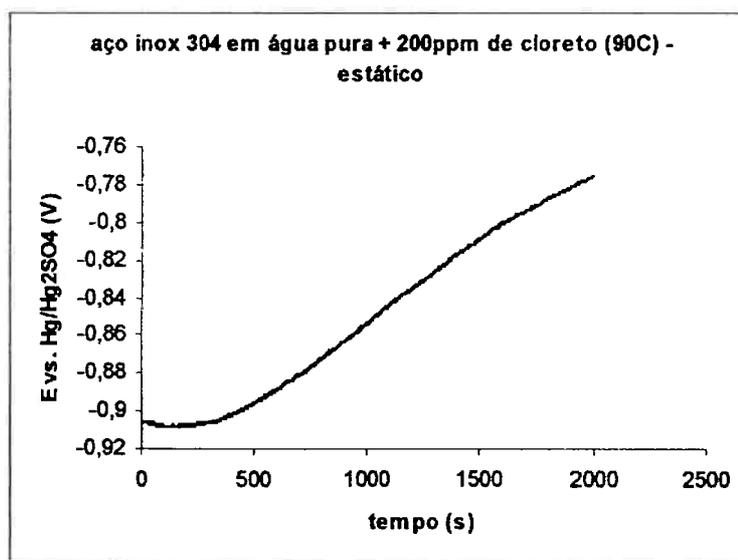


Figura 21 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C .

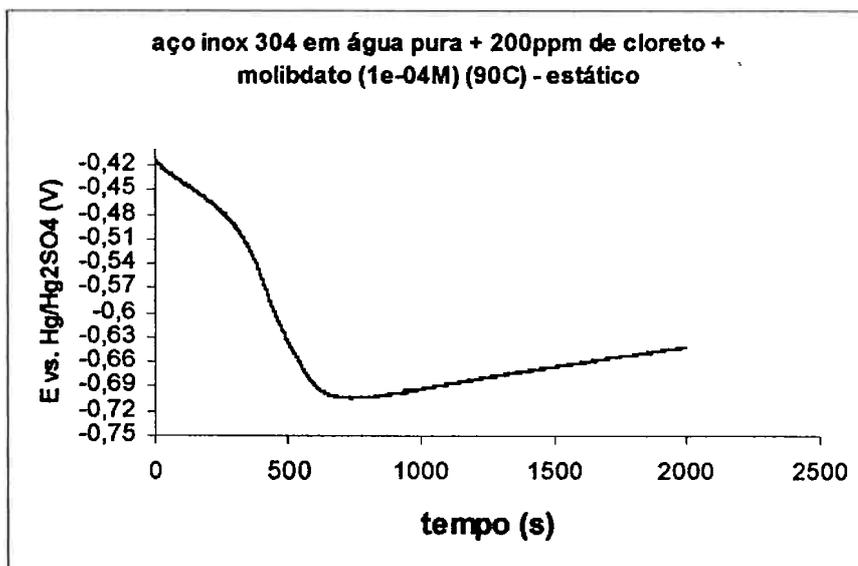


Figura 22 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.

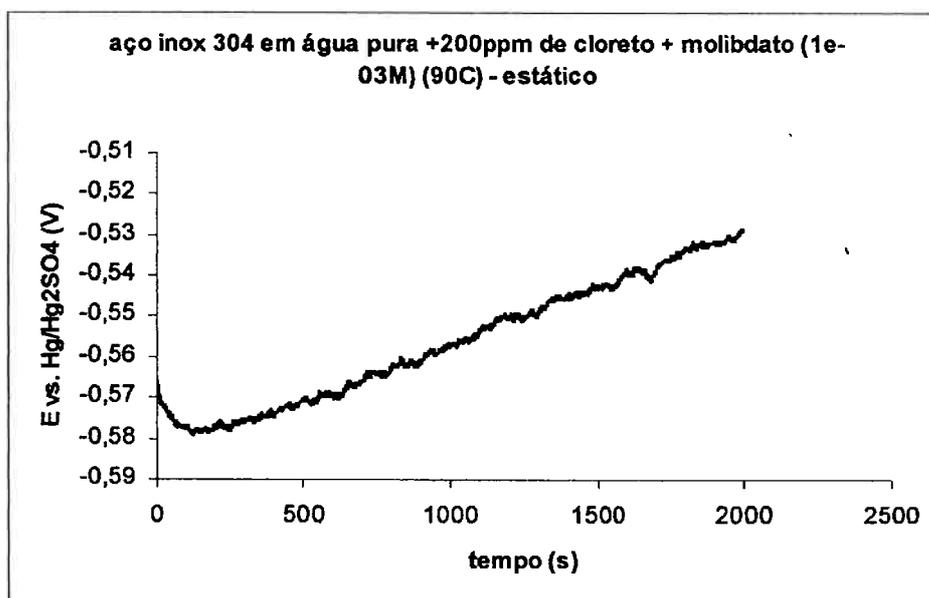


Figura 23 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C.

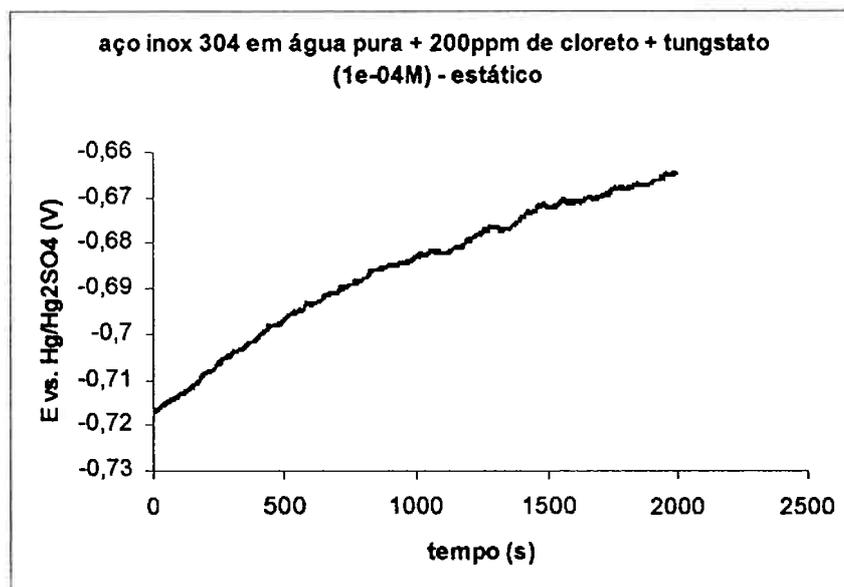


Figura 24 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C .

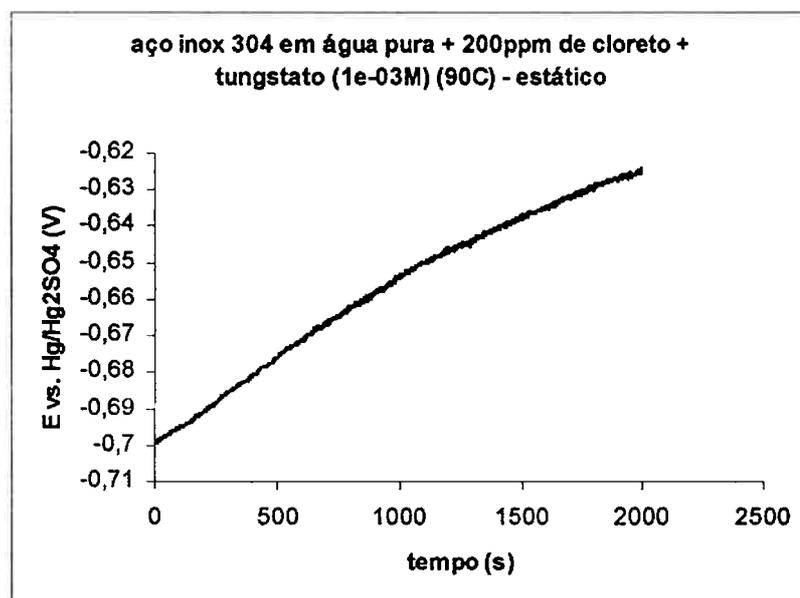


Figura 25 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, a 90°C .

Observando-se a Figura 21 é possível perceber que o potencial sempre evoluiu para valores mais positivos.

As curvas das Figuras 22 e 23 apresentaram uma queda no potencial de circuito aberto de 280mV nos primeiros 600 segundos (10min.) e de 10mV nos primeiros 100 segundos (2min.), respectivamente, sendo que após esse período os valores do E_{ca} sempre evoluíram para valores mais positivos. A queda inicial no potencial se deve provavelmente à adsorção de cloreto que é mais lenta na presença dos ânions MoO_4^{2-} que competem com o Cl^- pela adsorção na superfície do metal.

As Figuras 24 e 25 revelam uma evolução do potencial para valores mais positivos durante todo o ensaio.

Através da análise da Tabela 6 é possível concluir que a adição dos inibidores molibdato e tungstato acarretou numa elevação do potencial de circuito aberto em relação ao meio contendo apenas cloreto de sódio. Tanto os ensaios na presença de molibdato quanto na de tungstato apresentaram valores de potencial mais positivos para quantidades crescentes dos inibidores, comprovando a função de ambos como inibidores anódicos, assim como observado por Devasenapathi; Raja (1996) e Bui et. al.(1983).

Tabela 6 – Valores do E_{ca} do aço inox 304, após 33 minutos de imersão no eletrólito (água pura + cloreto com e sem a adição de oxiânions), com o eletrodo estático, a 90°C

Eletrólito	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)
	Eletrodo estático
Água pura + 200ppm Cl^-	-0,776
Água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4} M molibdato	-0,640
Água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3} M molibdato	-0,529
Água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4} M tungstato	-0,665
Água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3} M tungstato	-0,625

4.3. Medidas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente

Os resultados dos ensaios de monitoramento do E_{ca} , para o aço inox 304 em água pura, com o tempo de imersão, com eletrodo de disco rotativo, podem ser observados nas Figuras 26, 27, 28, 29 e 30. Cada ensaio foi repetido pelo menos duas vezes para cada condição empregada.

4.3.1. Em água pura

A Figura 26 mostra a curva de potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, com o eletrodo de disco rotativo, do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente.

As curvas das Figuras 27 e 28 mostram a evolução do potencial com o tempo de imersão, com o eletrodo de disco rotativo, para o aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, com a adição de $10^{-4}M$ de molibdato e $10^{-3}M$ de molibdato respectivamente.

As Figuras 29 e 30 mostram a evolução do potencial com o tempo de imersão, com o eletrodo de disco rotativo, para o aço inox 304 em água pura com a adição de $10^{-4}M$ de tungstato e $10^{-3}M$ de tungstato respectivamente.

$$E_{Ag / AgCl} = E_{Hg / Hg_2SO_4} + 0,418 (V)$$

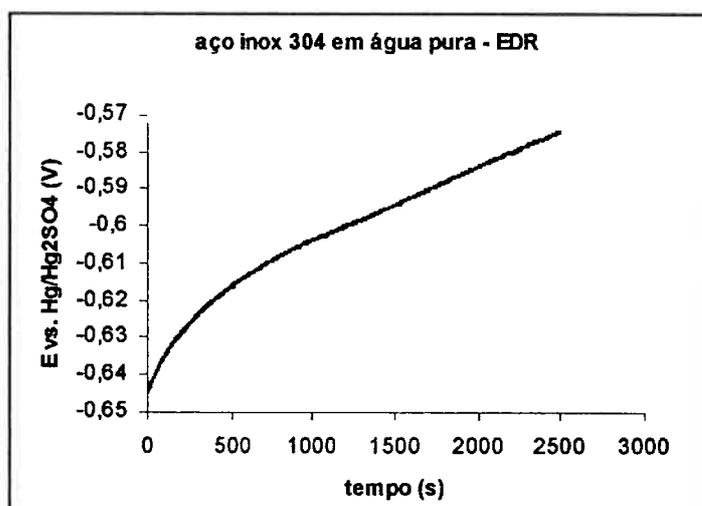


Figura 26 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura, com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm).

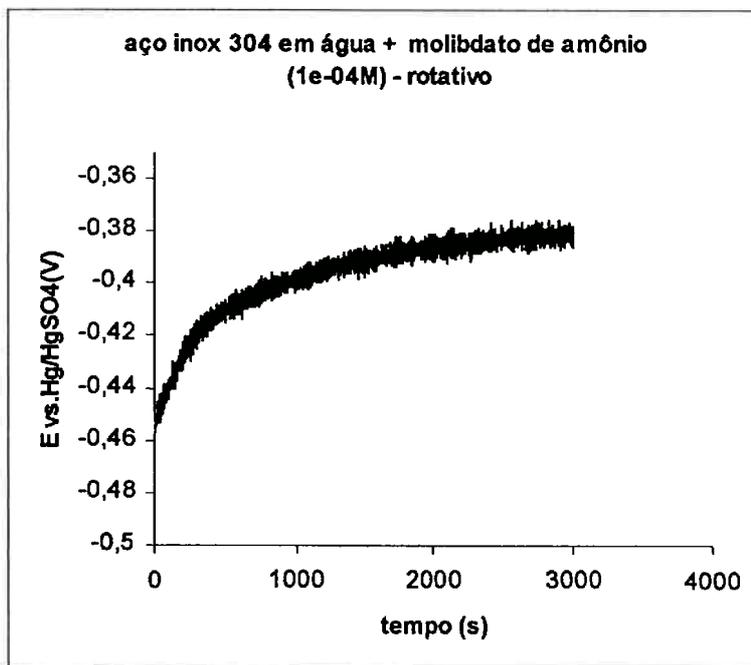


Figura 27 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato, com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm).

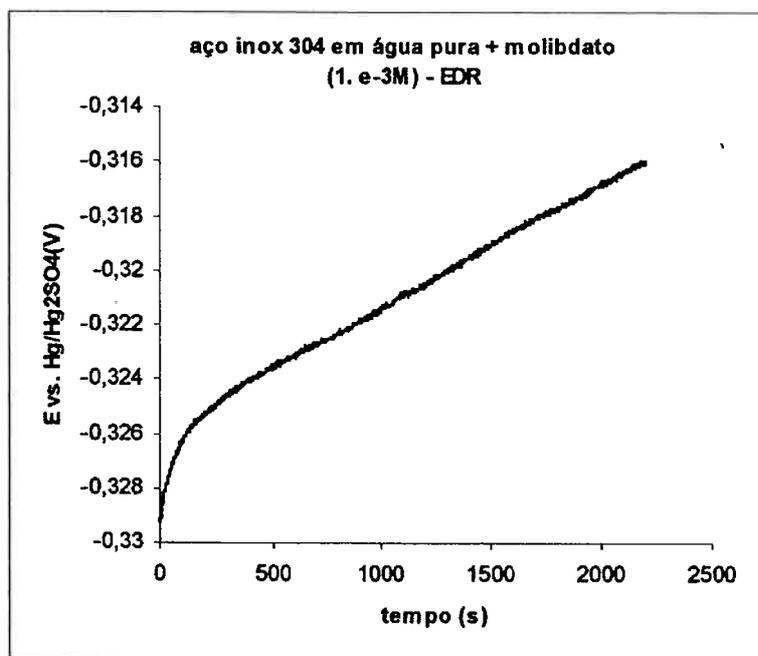


Figura 28 - Potencial de circuito aberto do aço 304 inox em água pura + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm).

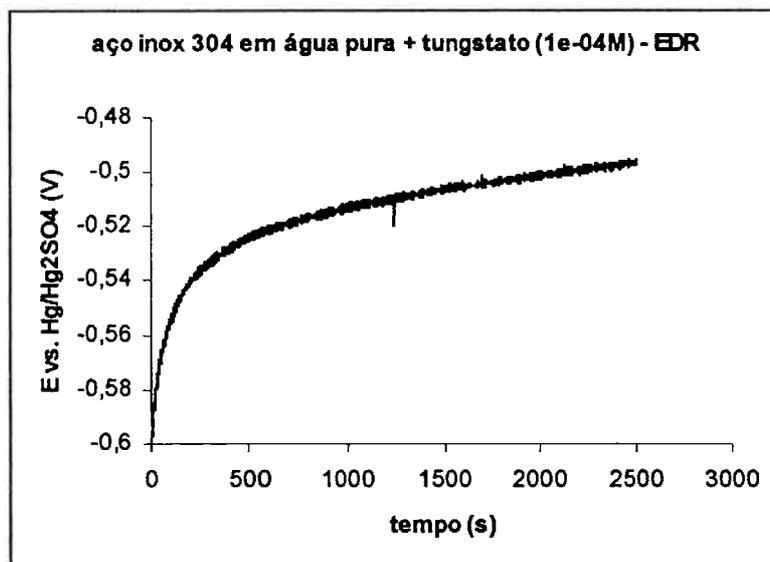


Figura 29 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato, com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm).

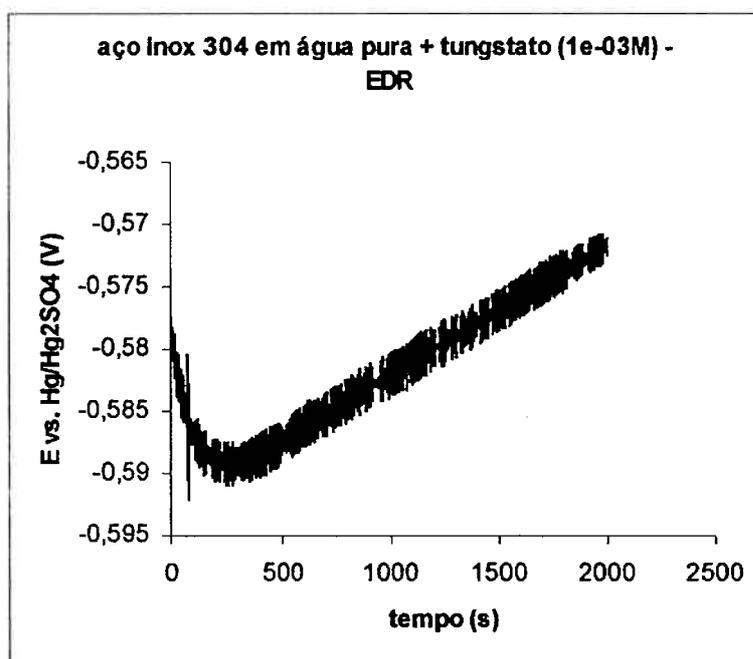


Figura 30 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato, com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm).

A análise das curvas das Figuras 26 a 30, revela que o potencial de circuito aberto do aço inox em água pura, com o eletrodo de disco rotativo, apresentou um comportamento semelhante ao potencial do aço inox no ensaio estático, isto é, o potencial sempre evoluiu para valores mais positivos, com o tempo de imersão. Esse comportamento é típico de metais e ligas que têm uma camada passivadora na sua superfície quando imersos em meio não agressivo a esses materiais metálicos, como é o caso do aço inoxidável 304 em meio de água pura.

Os potenciais ainda não haviam atingido o seu estado estacionário, após o tempo de imersão total, pois as curvas revelam tendência a atingir valores mais positivos que os registrados, para tempos de imersão maiores.

A adição dos inibidores causou um aumento no potencial de circuito aberto em relação ao meio na sua ausência.

O aumento da concentração de molibdato de amônio causou o aumento do potencial de circuito aberto.

Os valores do potencial, no geral, foram sempre mais positivos para o eletrodo de disco rotativo. O aumento de potencial de corrosão ou de circuito aberto para eletrodos em movimento, indica a existência de processo ou reação de eletrodo controlado por difusão ou transporte. Neste caso, o meio foi desaerado e, portanto não há oxigênio, logo, só o eventual processo de redução dos ânions inibidores, que são oxidantes, é que poderia justificar a alteração acentuada, para valores mais positivos, nos eletrodos em movimento.

Tabela 7 – Valores de E_{ca} do aço inox 304 após trinta minutos de imersão no eletrólito (água pura com e sem a adição de inibidores), com o eletrodo de disco rotativo.

Eletrólito	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)
Eletrodo disco rotativo	
Água pura	-0,588
Água + 10 ⁻⁴ M molibdato	-0,387
Água + 10 ⁻³ M molibdato	-0,318
Água + 10 ⁻⁴ M tungstato	-0,503
Água + 10 ⁻³ M tungstato	-0,573

4.3.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A curva do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão do aço inox 304 em água pura + 200ppm de Cl^- , com o eletrodo de disco rotativo está representada na Figura 31.

O E_{ca} do aço inox em água pura + 200ppm de Cl^- + 10^{-4}M de molibdato está representado na curva da Figura 32. Já a Figura 33 mostra a curva do E_{ca} do aço inox 304 em água pura + 200ppm de Cl^- + 10^{-3}M de molibdato.

As Figuras 34 e 35 mostram a evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão do aço inox 304 em água pura + 200ppm de Cl^- + 10^{-4}M de tungstato e 10^{-3}M de tungstato respectivamente.

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4} + 0,418(\text{V})$$

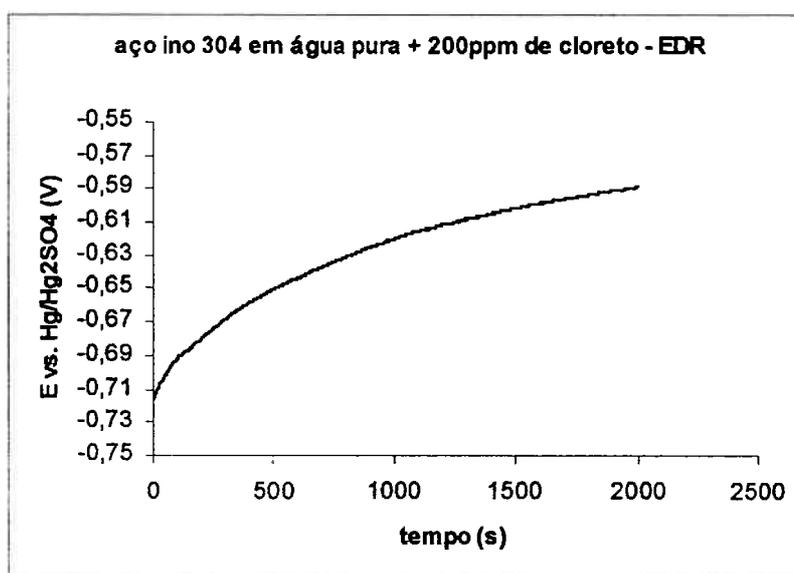


Figura 31 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm).

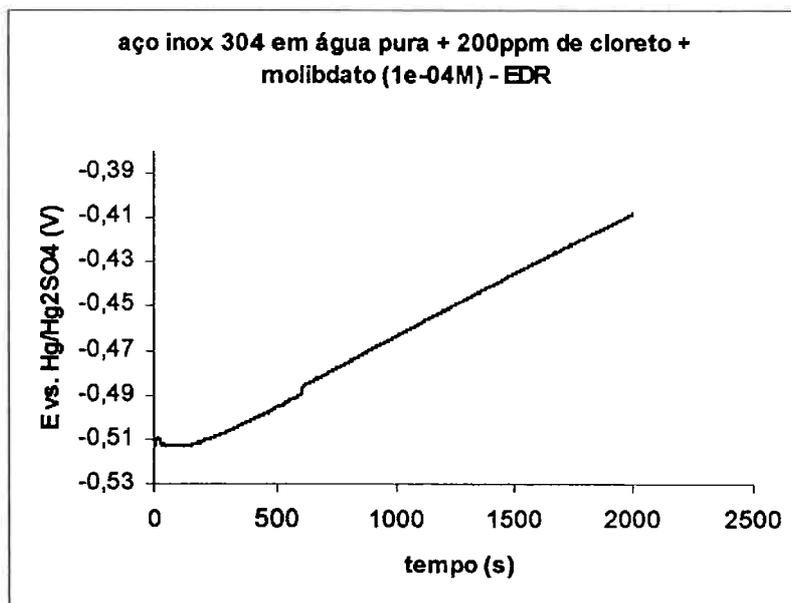


Figura 32 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4}M de molibdato , com o tempo de imersão, com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm).

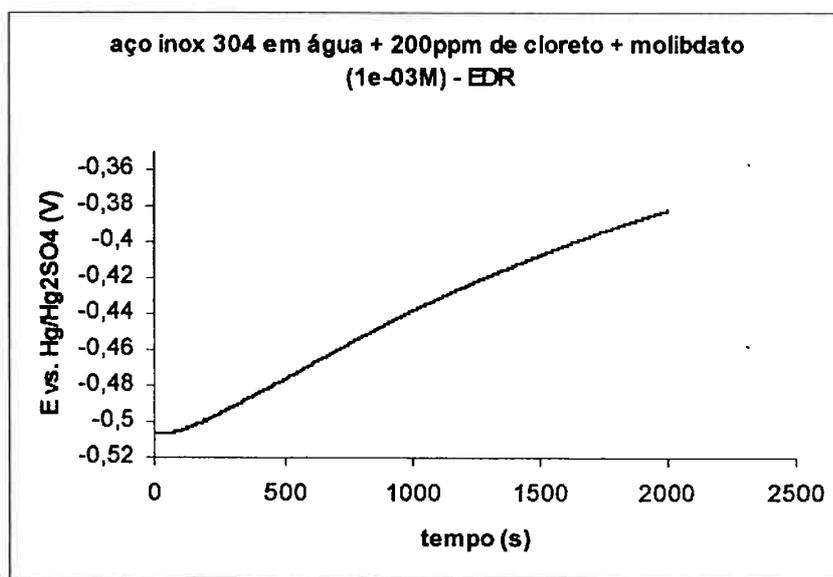


Figura 33 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3}M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm).

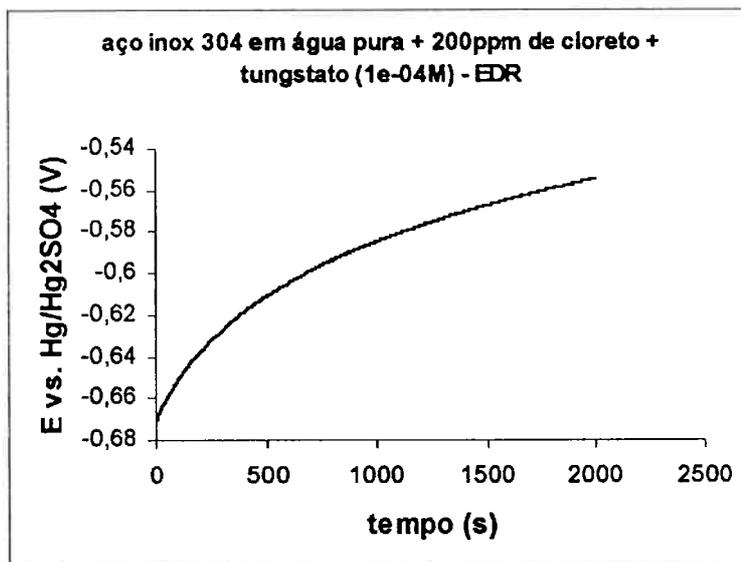


Figura 34 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ + 10⁻⁴M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm).

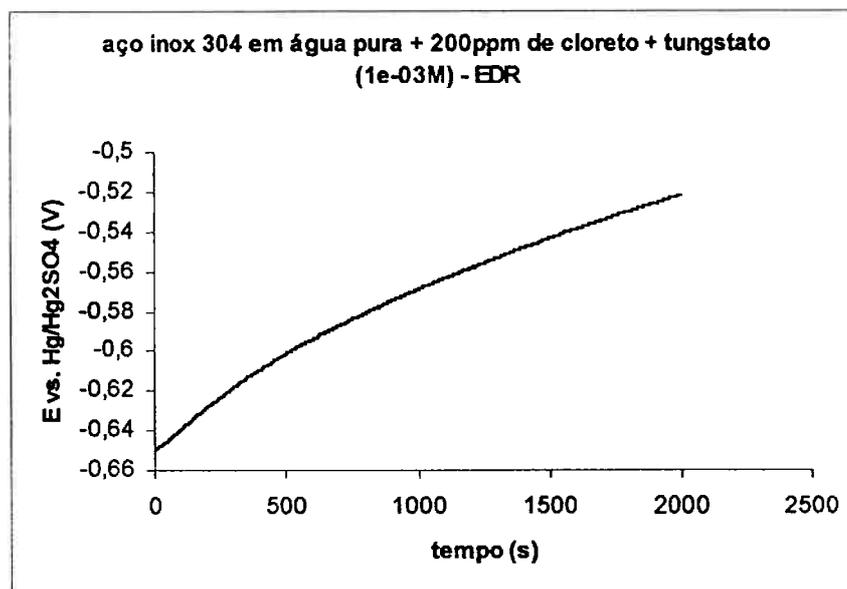


Figura 35 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ + 10⁻³M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm).

Observando-se as Figuras 31 a 35 é possível concluir que em todos os ensaios utilizando o eletrodo de disco rotativo o E_{ca} sempre evoluiu para valores mais positivos, apresentando um comportamento diferente das curvas para os ensaios com

o eletrodo estático. Acredita-se que o fato das curvas não apresentarem uma queda no potencial no início do ensaio se deva ao movimento do eletrodo que auxiliou na rápida adsorção dos íons Cl^- na camada de óxido protetor.

Em todos os casos, o potencial não havia atingido o seu estado estacionário, após o tempo de imersão total, pois as curvas observadas apresentam tendência a atingir valores mais positivos que os registrados para tempos de imersão maiores.

Através da análise da Tabela 8 é possível concluir que a adição dos inibidores resultou numa elevação do potencial de circuito aberto em relação ao meio na sua ausência. Tanto os ensaios na presença de molibdato quanto na de tungstato, mostraram que quanto maior a concentração do inibidor mais positivo se mostrava o valor do potencial de circuito aberto e esse fato comprova a função de ambos como inibidores anódicos.

Os valores do potencial, assim como nos ensaios em água pura, foram sempre mais positivos para o eletrodo de disco rotativo.

Tabela 8 – Valores de E_{ca} do aço 304 após 33 minutos de imersão no eletrólito (água pura + 200ppm Cl^- com e sem a adição de inibidores), com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente.

Eletrólito	E_{ca} vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (V)
	Eletrodo de disco rotativo
Água pura + 200ppm Cl^-	-0,590
Água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4} M molibdato	-0,408
Água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3} M molibdato	-0,383
Água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4} M tungstato	-0,554
Água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3} M tungstato	-0,522

4.4. Medidas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C

Podem ser observadas nas Figuras 36 a 40, as curvas contendo os resultados dos ensaios de monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{ca}) com o tempo de imersão, do aço inox 304 em água pura com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.

Os mesmos ensaios foram realizados para o aço inox 304 imerso em água pura + 200ppm de cloreto, cujos resultados podem ser observados nas Figuras 41 a 45.

Cada ensaio foi repetido pelo menos duas vezes para cada condição empregada.

4.4.1. Em água pura

A curva do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão do aço inox 304 em água pura, a 90°C, com o eletrodo de disco rotativo está representada na Figura 36. Já as curvas na presença do inibidor molibdato, nas concentrações 10^{-4} M e 10^{-3} M de molibdato, estão representadas nas Figuras 37 e 38 respectivamente. As Figuras 39 e 40 apresentam as curvas do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato e 10^{-3} M de tungstato respectivamente.

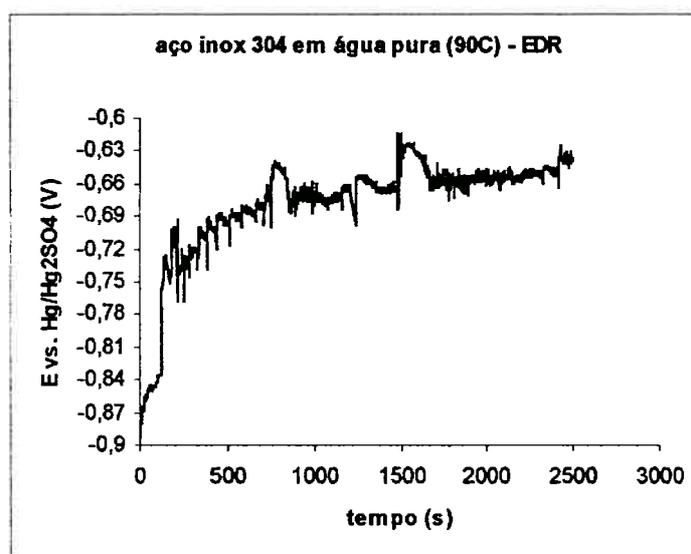


Figura 36 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm), a 90°C.

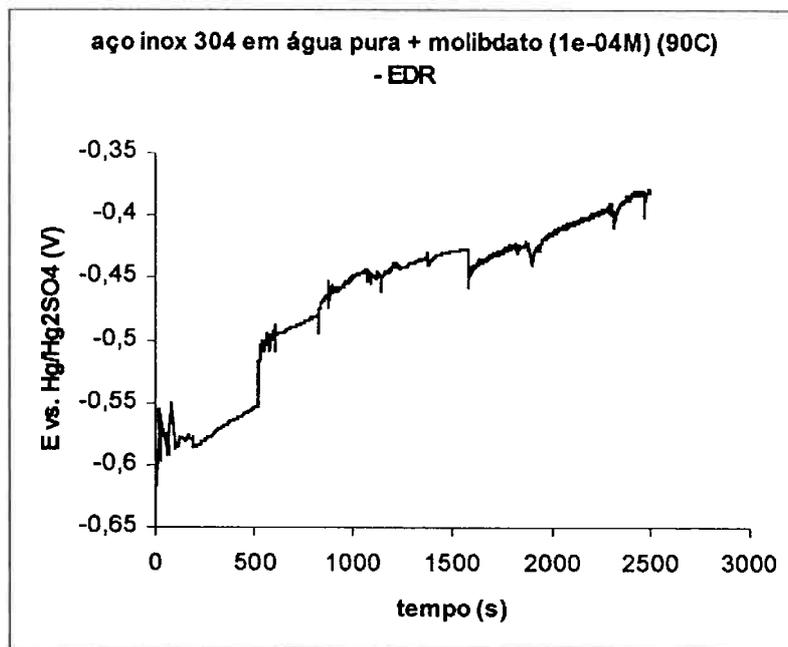


Figura 37 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm), a 90°C.

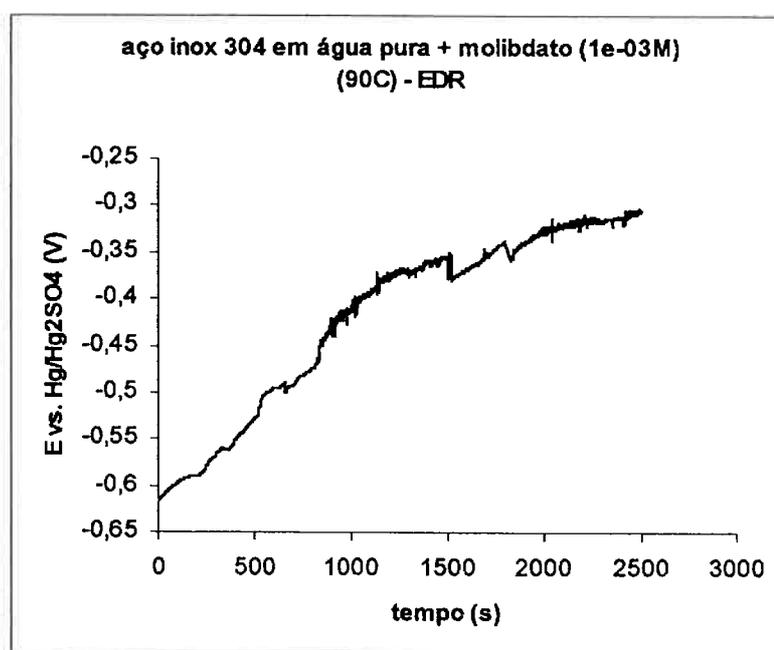


Figura 38 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm), a 90°C.

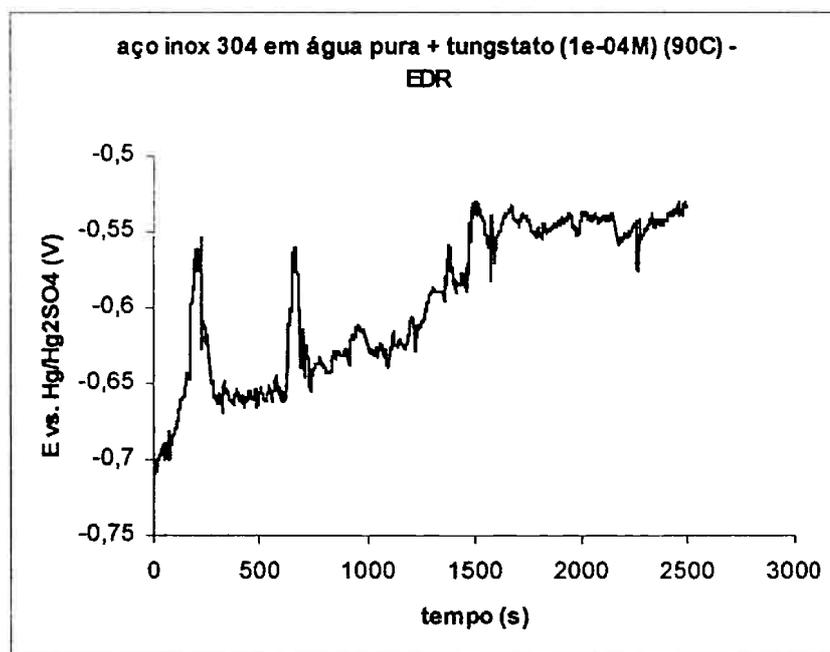


Figura 39 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C.

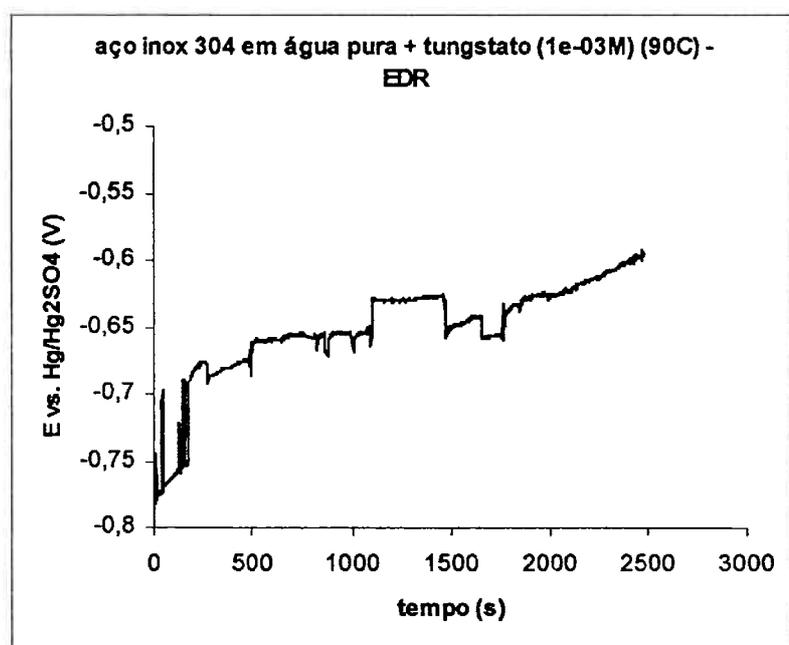


Figura 40 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo (1000rpm), a 90°C.

As curvas representadas nas Figuras 36, 37, 38, 39 e 40 revelam uma grande instabilidade (ruído) no potencial de circuito aberto durante todo o ensaio realizado com o eletrodo em movimento e à temperatura de 90°C.

Isso se deve ao fato do meio, água pura, ser muito pouco condutor aliado a formação e colapso de pequenas bolhas na ponta do capilar de Luggin (resultado do movimento do eletrodo e a formação de muitas bolhas de vapor na solução devido à alta temperatura da solução) o que tornou o sistema extremamente instável e portanto os resultados obtidos não apresentaram o mesmo comportamento observado nos ensaios anteriores, à temperatura ambiente.

Entretanto, pode-se observar que as curvas, na presença do inibidor molibdato revelam-se menos instáveis que a curva do aço inox em água pura.

A instabilidade também está presente nas soluções com o inibidor tungstato.

Assim como nos ensaios descritos anteriormente, o E_{ca} ainda não havia atingido o estado estacionário após o tempo de imersão total, revelando uma tendência a alcançar valores mais positivos para tempos de imersão maiores (vide Tabela 9).

Os valores de E_{ca} , no geral, ficaram mais positivos na presença dos inibidores. Dentre os valores de potencial na presença dos inibidores, o E_{ca} ficou mais negativo para a maior concentração de tungstato.

Tabela 9 – Valores de E_{ca} do aço 304 após trinta minutos de imersão no eletrólito (água pura com e sem a adição de inibidores), com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.

Eletrólito	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)
	Eletrodo de disco rotativo
Água pura	-0,658
Água pura + 10 ⁻⁴ M molibdato	-0,424
Água pura + 10 ⁻³ M molibdato	-0,358
Água pura + 10 ⁻⁴ M tungstato	-0,552
Água pura + 10 ⁻³ M tungstato	-0,635

4.4.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A Figura 41 apresenta a curva de potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo estático, a 90°C.

As curvas das Figuras 42 e 43 mostram a variação do E_{ca} com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, do aço inox 304 em água pura na presença do inibidor molibdato, nas concentrações de $10^{-4}M$ e $10^{-3}M$ respectivamente, a 90°C.

As curvas para o aço inox 304 em água pura na presença do inibidor tungstato, nas concentrações $10^{-4}M$ e $10^{-3}M$, nas mesmas condições descritas acima estão representadas nas Figuras 44 e 45, respectivamente.

$$E_{Ag/AgCl} = E_{Hg/Hg_2SO_4} + 0,418(V)$$

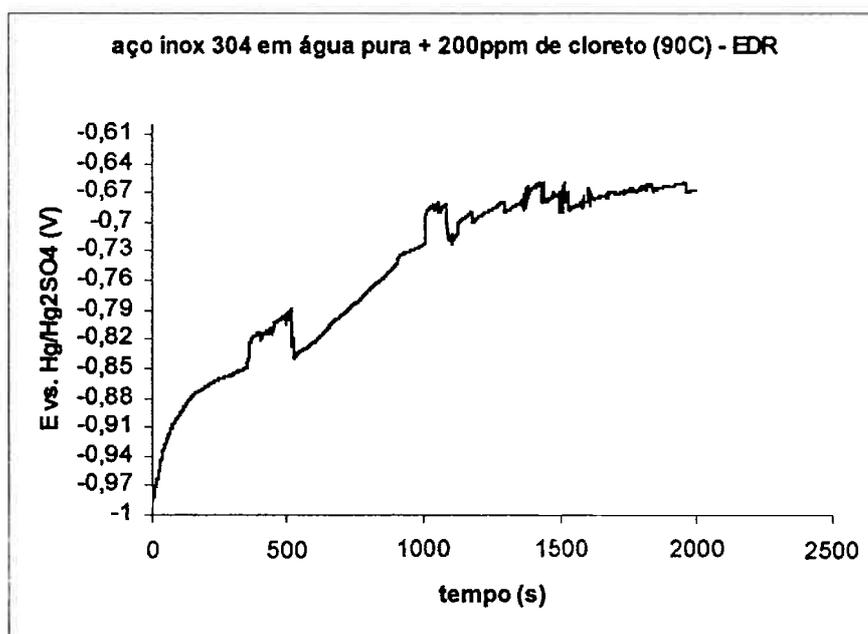


Figura 41 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm), a 90°C.

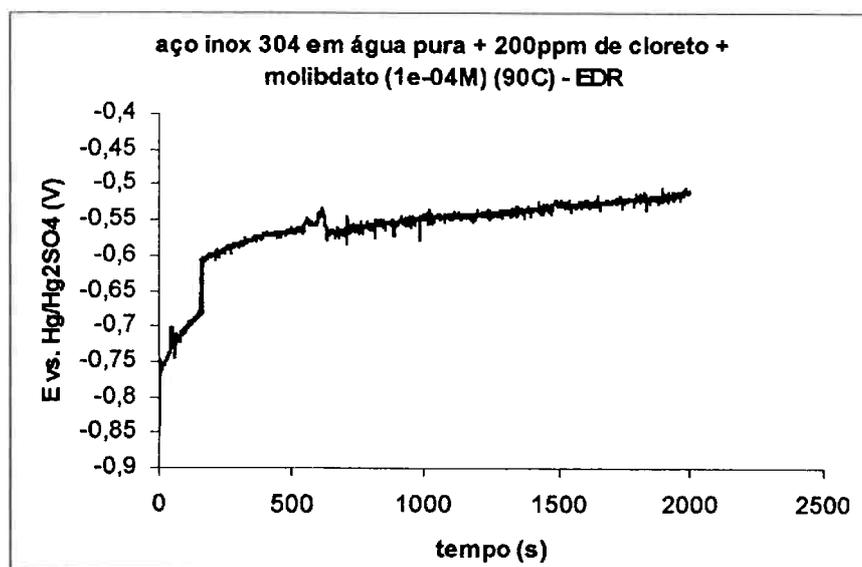


Figura 42 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ + 10⁻⁴M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm), a 90°C.

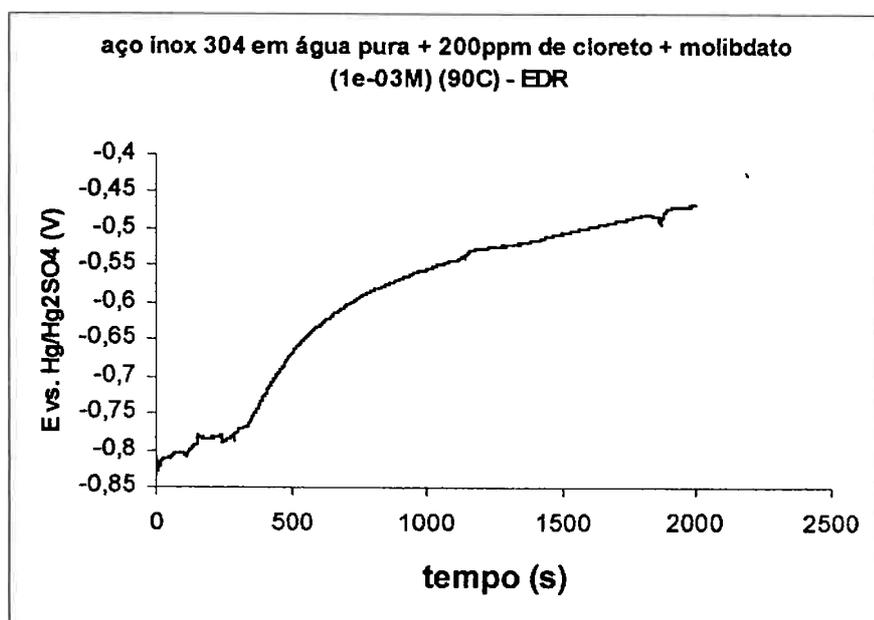


Figura 43 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ + 10⁻³M de molibdato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm), a 90°C.

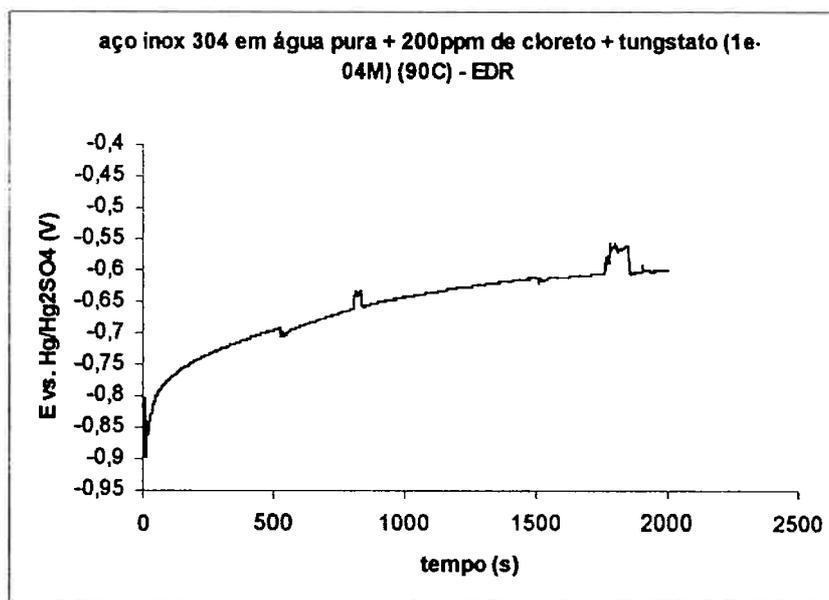


Figura 44 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ + 10⁻⁴M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm), a 90°C.

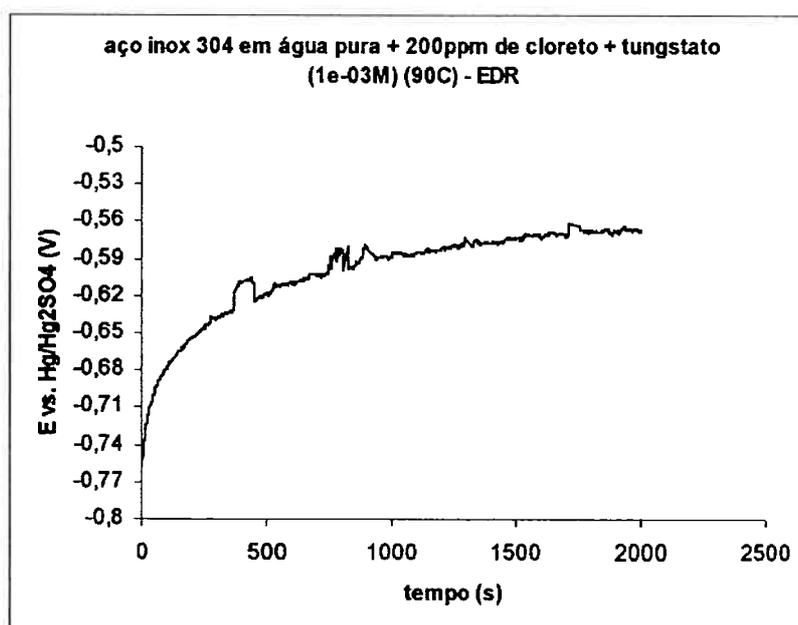


Figura 45 - Potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ + 10⁻³M de tungstato com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo(1000rpm), a 90°C.

Assim como nos ensaios em água pura com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C, os ensaios na presença de cloreto nas mesmas condições também apresentaram

instabilidade nas curvas do E_{ca} , como pode ser visto nas Figuras 41 a 45. Entretanto, a presença de cloreto tornou o comportamento geral da curva com menores flutuações de potencial.

As curvas na presença dos inibidores mostram-se mais estáveis que a curva na sua ausência.

Como em todos os ensaios vistos anteriormente, o potencial de circuito aberto não havia atingido o seu estado estacionário, apresentando tendência a alcançar valores mais positivos para tempos de imersão maiores.

A análise da Tabela 10 revela que a adição dos inibidores molibdato e tungstato acarretou numa elevação do potencial de circuito aberto em relação ao meio contendo apenas cloreto de sódio. Tanto os ensaios na presença de molibdato quanto na de tungstato apresentaram valores de potencial mais positivos para quantidades crescentes dos inibidores, comprovando a função de ambos como inibidores anódicos.

Tabela 10 – Valores de E_{ca} do aço 304 após 33 minutos de imersão no eletrólito (água pura + 200ppm Cl^- com e sem a adição de inibidores), com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C.

Eletrólito	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)
	Eletrodo de disco rotativo
Água pura + 200ppm Cl^-	-0,668
Água pura + 200ppm Cl^- + 10 ⁻⁴ M molibdato	-0,509
Água pura + 200ppm Cl^- + 10 ⁻³ M molibdato	-0,469
Água pura + 200ppm Cl^- + 10 ⁻⁴ M tungstato	-0,600
Água pura + 200ppm Cl^- + 10 ⁻³ M tungstato	-0,567

4.5. Levantamento das curvas de polarização com o eletrodo estático, do aço inox 304 à temperatura ambiente

As curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 em água pura e aditivada com 10⁻⁴M e 10⁻³M de molibdato ou tungstato aparecem nas Figuras 46, 47, 48, 49 e 50. As curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 em

água pura + 200ppm de cloreto e aditivada com 10^{-4}M e 10^{-3}M de molibdato ou tungstato aparecem nas Figuras 51, 52, 53, 54 e 55.

Nesses ensaios a temperatura foi a ambiente e o eletrodo foi mantido estático durante o levantamento das curvas.

4.5.1. Em água pura

A Figura 46 mostra a curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura, à temperatura ambiente, com o eletrodo estático.

As curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 em água pura, à temperatura ambiente, na presença de 10^{-4}M e 10^{-3}M de molibdato são mostradas nas Figuras 47 e 48, respectivamente.

A Figura 49 mostra a curva de polarização do aço inox 304 em água pura, à temperatura ambiente, com a adição de 10^{-4}M de tungstato. A curva de polarização do aço inox 304 em água pura + 10^{-3}M de tungstato à temperatura ambiente é mostrada na Figura 50.

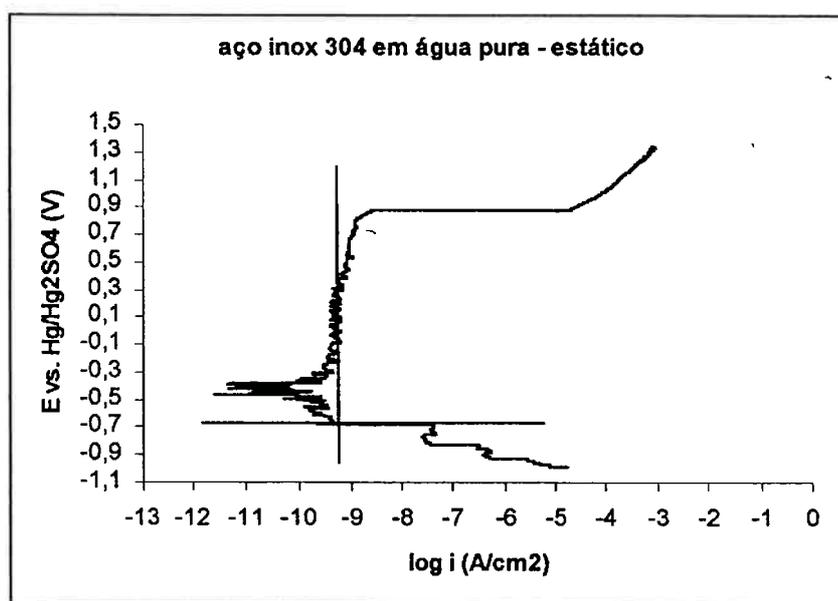


Figura 46 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura com eletrodo estático, à temperatura ambiente.
($v = 1,5\text{mV/s}$).

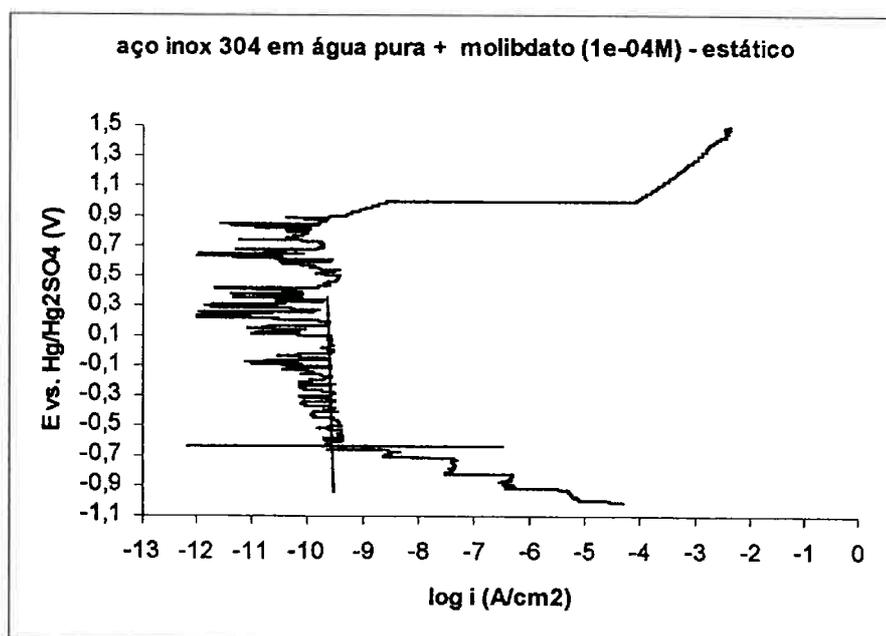


Figura 47 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato com eletrodo estático, à temperatura ambiente. ($v = 1,5$ mV/s).

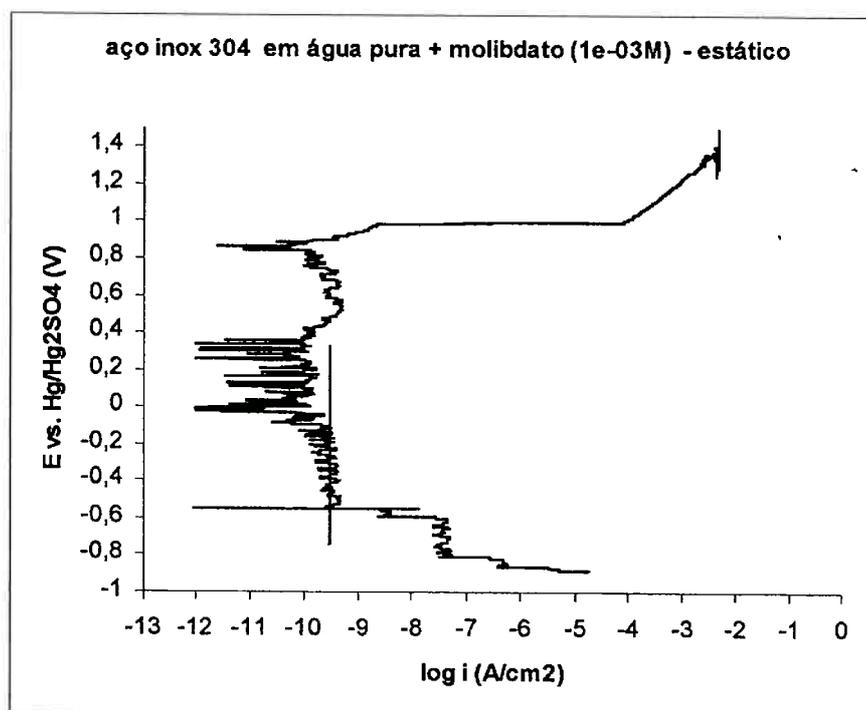


Figura 48 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com eletrodo estático, à temperatura ambiente. ($v = 1,5$ mV/s).

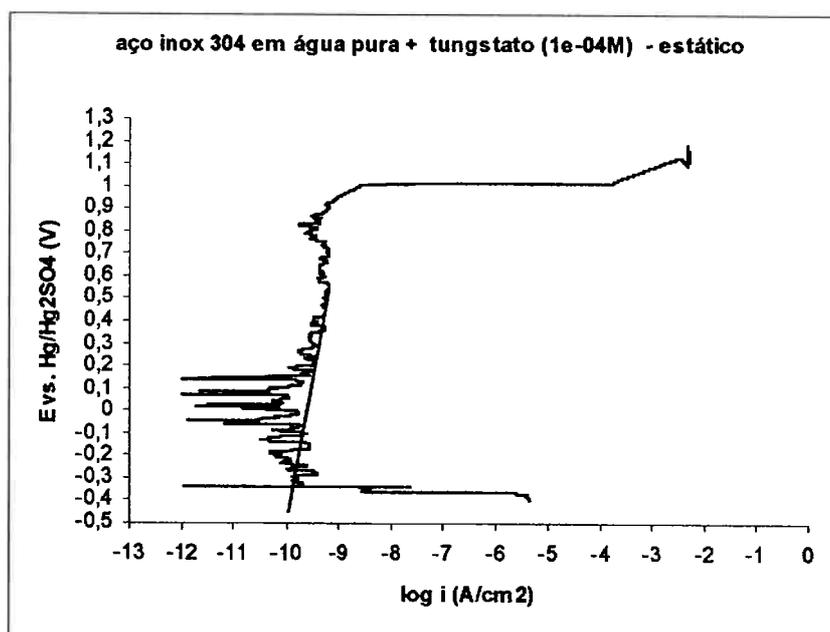


Figura 49 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com eletrodo estático, à temperatura ambiente. ($v = 1,5$ mV/s).

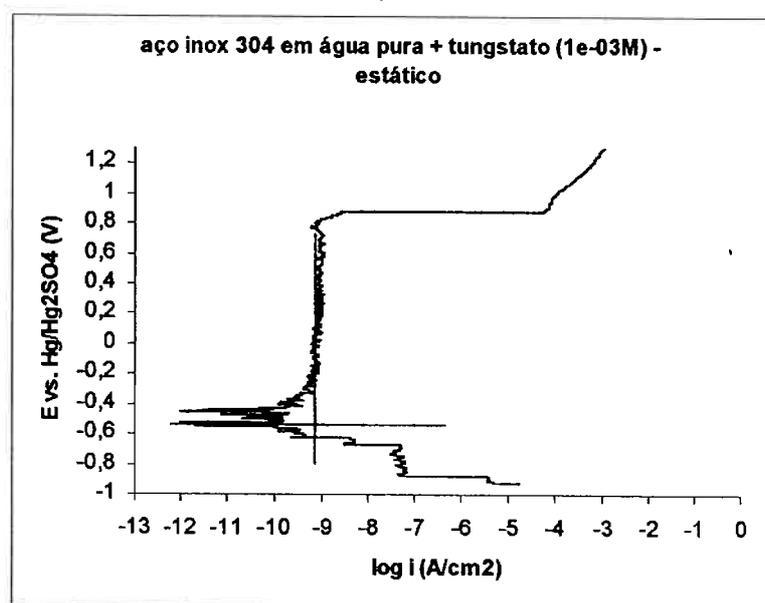


Figura 50 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com eletrodo estático, à temperatura ambiente. ($v = 1,5$ mV/s).

As curvas de polarização, com eletrodo estático, revelam que o aço 304 está passivo nos diversos eletrólitos estudados, pois todas as curvas apresentam uma

densidade de corrente de corrosão e de passivação praticamente constante e de valor bem baixo, da ordem de 10^{-10} A/cm², mostrando a pouca agressividade da água para o aço 304. Nota-se que a curva, na região de passivação, apresenta-se bastante ruidosa, com grande flutuação da densidade de corrente de passivação.

A análise das Figuras 46 a 50 revela que o aço inox 304 se mantém passivo até atingir um valor de potencial em torno de +1,0V vs. Hg/Hg₂SO₄, onde ocorre um aumento de densidade de corrente e que representa o processo de oxidação dos íons hidroxila, presentes no meio, a oxigênio.

O potencial de circuito aberto está definido nas curvas 46 a 50, por um valor extremamente baixo de densidade de corrente, imediatamente antes do início do estabelecimento da região passiva (faixa de potenciais com baixos valores de densidade de corrente).

Nessas curvas, a região passiva está definida por uma reta quase vertical e o potencial de circuito aberto por uma reta horizontal. O ponto de encontro das duas retas define o valor de potencial de circuito aberto e o de densidade de corrente de corrosão do metal, no meio, que serão iguais aos valores de densidade de corrente de passivação. Esses valores estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Dados de i_{corr} (i_{pass}) e E_{ca} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização com eletrodo estático, em água pura com e sem a adição de inibidor de corrosão

Eletrólito	Eletrodo estático	
	$i_{corr}/A.cm^{-2}$ ou $i_{pass}/A.cm^{-2}$	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ /V
Água pura	$5,62.10^{-10}$	-0,700
Água +10 ⁻⁴ M molibdato	$2,5.10^{-10}$	-0,632
Água +10 ⁻³ M molibdato	$3,2.10^{-10}$	-0,486
Água +10 ⁻⁴ M tungstato	$1,6.10^{-10}$	-0,310

Água +10 ⁻³ M tungstato	4,1.10 ⁻¹⁰	-0,510
---------------------------------------	-----------------------	--------

Como se pode verificar, os dados de i_{corr} (i_{pass}) mostram que nos ensaios com eletrodo estático, fica evidente a ação dos inibidores, já que as curvas na presença de molibdato e tungstato apresentam valores de densidade de corrente de passivação (ou corrosão) menores que na sua ausência, mas da mesma ordem de grandeza (10^{-10} A/cm²).

4.5.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura, à temperatura ambiente, na presença de 200ppm de cloreto é mostrada na Figura 51.

A Figura 52 representa a curva de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto, à temperatura ambiente, com a adição de 10⁻⁴M de molibdato de amônio. A curva de polarização do aço inox em água pura + 200ppm de cloreto + 10⁻³M de molibdato, à temperatura ambiente é mostrada na Figura 53.

As Figuras 54 e 55 mostram as curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto, à temperatura ambiente, com a adição de 10⁻⁴M e 10⁻³M de tungstato de sódio, respectivamente.

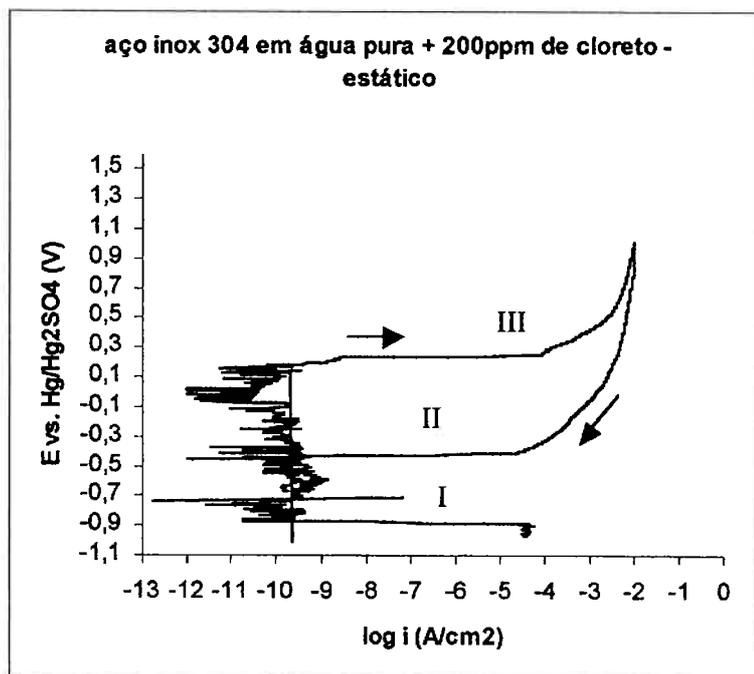


Figura 51 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200 ppm de cloreto com eletrodo estático, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

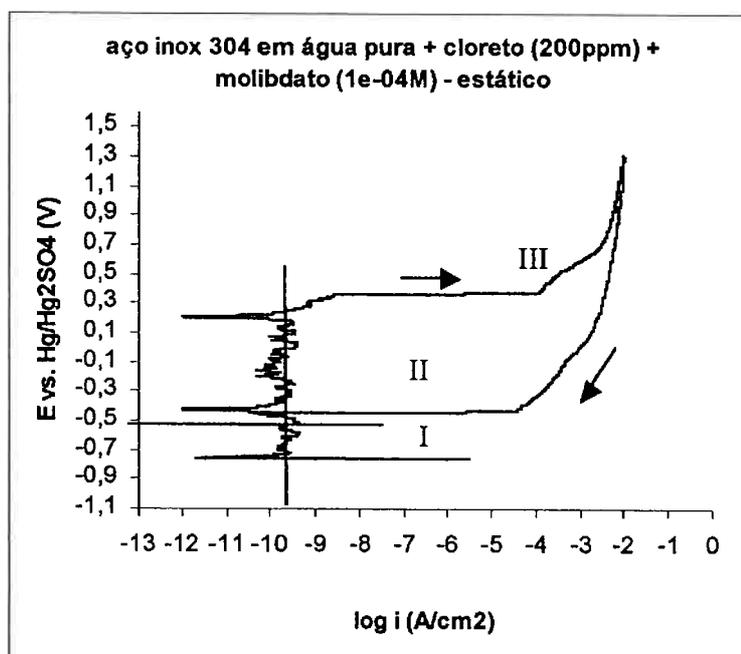


Figura 52 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200 ppm de cloreto + 10^{-4}M de molibdato com eletrodo estático, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

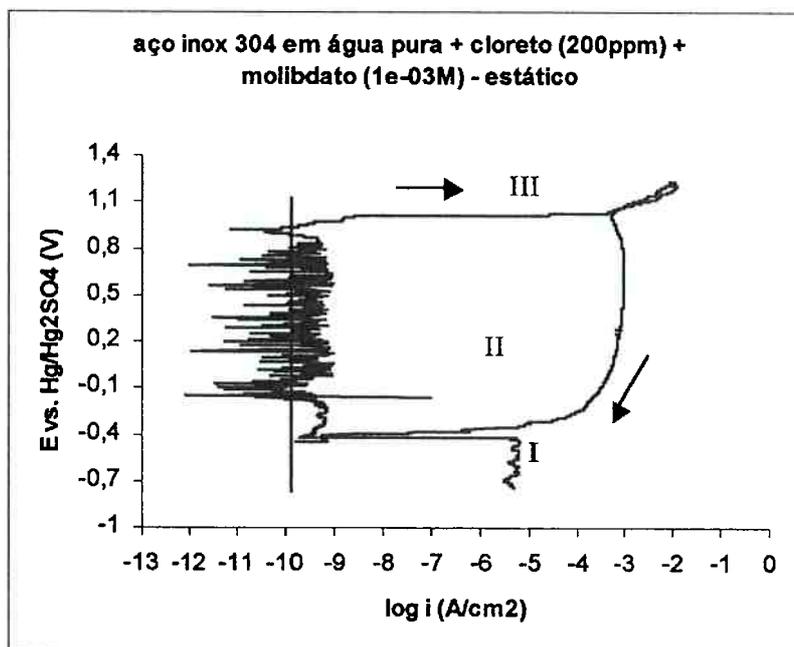


Figura 53 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200 ppm de cloreto + 10^{-3} M de molibdato com eletrodo estático, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

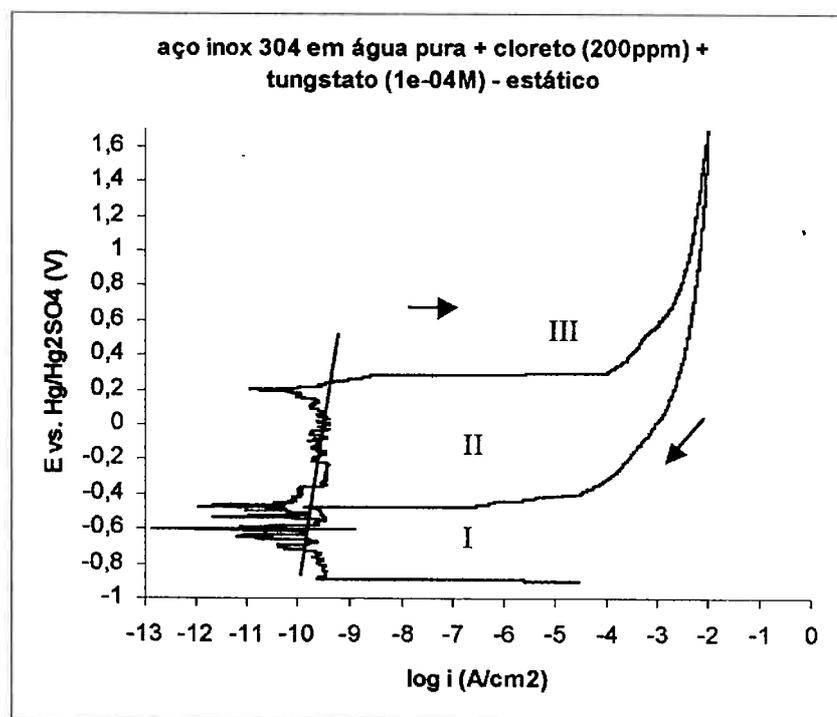


Figura 54 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200 ppm de cloreto + 10^{-4} M de tungstato com eletrodo estático, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

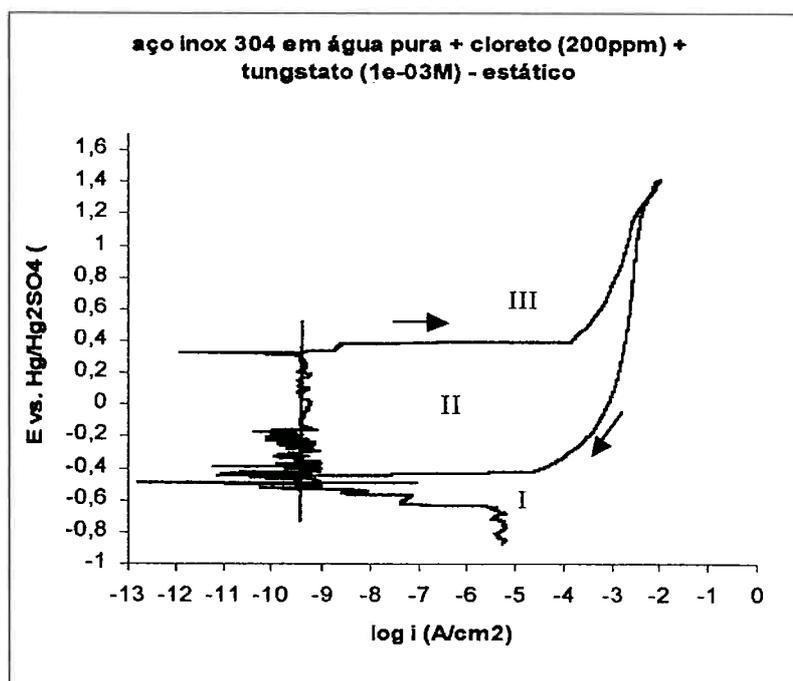


Figura 55 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200 ppm de cloreto + 10^{-3} M de tungstato com eletrodo estático, à temperatura ambiente. ($v = 1,5$ mV/s).

As curvas de polarização, com o eletrodo estático, revelam que o aço inox 304 permaneceu passivo nos eletrólitos estudados até o valor de potencial no qual ocorreu um aumento brusco nos valores de densidade de corrente, caracterizando a ocorrência de corrosão por pite, devido a presença do íon cloreto que é extremamente agressivo.

A análise das curvas representadas nas Figuras 51 a 55 revela que durante o intervalo de passivação do aço, a densidade de corrente de passivação apresentou valores baixos, da ordem de 10^{-9} A/cm² a 10^{-10} A/cm². Nota-se que as curvas, na região de passivação, apresentaram-se bastante ruidosas, com grande flutuação da densidade de corrente de passivação. Esse ruído pode ser associado à presença de cloretos que deixam a camada passiva instável.

A determinação do potencial de pite torna possível prever a suscetibilidade do aço inox à corrosão por pite. Acima desse potencial inicia-se o ataque localizado do íon cloreto sobre os pontos frágeis da camada passiva.

As curvas apresentadas nas Figuras 51 a 55 mostram que após o aumento brusco da densidade de corrente é possível observar uma região, acima de 10^{-4} A/cm², onde a densidade de corrente varia pouco com o aumento do potencial (i_{limite}). Esta região representa o processo de corrosão ativa dentro dos pites formados (região III) limitado pelo transporte de espécies através da solução no interior do pite.

Realizando-se a varredura do potencial no sentido contrário, foi possível determinar o potencial de proteção (E_{prot}) do aço como o ponto de interseção da curva de polarização reversa catódica com a curva anódica inicial. O intervalo de potencial observado entre as duas curvas de polarização corresponde à zona de crescimento dos pites (região II).

Abaixo do E_{prot} o aço inox 304 encontra-se passivado (região I).

Os valores de i_{corr} (i_{pass}) e de E_{ca} estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Dados de i_{corr} (i_{pass}) e E_{ca} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização, com eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de inibidores

Eletrólito	Eletrodo estático	
	$i_{corr}/A.cm^{-2}$ ou $i_{pass}/A.cm^{-2}$	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ /V
Água pura + 200ppm de cloreto	$2,65.10^{-10}$	-0,755
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M molibdato	$2,0.10^{-10}$	-0,433
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M molibdato	$1,4.10^{-10}$	-0,200
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M tungstato	$2,3.10^{-10}$	-0,590
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M tungstato	$2,6.10^{-10}$	-0,455

Como se pode verificar, os dados de i_{corr} (i_{pass}) deixaram evidente a ação inibidora acentuada do ânion molibdato numa concentração de 10^{-3} M, com valores

baixos de i_{corr} (i_{pass}), além de valores bem positivos de potencial de circuito aberto (E_{ca}).

A análise da Tabela 13 revela que a adição dos inibidores molibdato e tungstato ao meio resultou na diminuição da suscetibilidade à corrosão por pite do aço inox 304, pois os valores do E_{pite} foram mais positivos que o valor registrado para o aço em água pura + 200ppm de cloreto, comportamento também observado por Saleh et. al. (1998); Bui et. al. (1983) e Sugimoto.; Sawada (1976).

A adição dos oxianions tungstato e molibdato no eletrólito não causou mudanças significativas no potencial de proteção do aço inox, já que os valores ficaram em torno de -0,4V, isso mostra que as concentrações de inibidores estudadas foram capazes de retardar o aparecimento de pites na superfície do aço inox nas concentrações estudadas, entretanto, não foram capazes e tampouco suficientes para promover satisfatoriamente o processo de repassivação do aço.

Tabela 13 – Dados de E_{pite} e E_{prot} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização com eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de inibidores de corrosão

Eletrólito	Eletrodo estático	
	E_{pite} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)	$E_{prot.}$ vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)
Água pura + 200ppm Cl ⁻	0,21 ± 0,02	-0,4
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻⁴ M de molibdato	0,34 ± 0,02	-0,43
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻³ M de molibdato	1,03 ± 0,02	-0,39
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻⁴ M de tungstato	0,30 ± 0,02	-0,43
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻³ M de tungstato	0,375 ± 0,005	-0,41

Observando-se a Tabela 13 é possível perceber que os desvios padrão foram constantes e que a adição dos inibidores causou uma melhora no coeficiente de variação ((desvio/média)x100%), sendo que os menores resultados de coeficiente de

variação foram observados nas maiores concentrações de cada inibidor. Os valores médios foram determinados de dois ensaios.

O melhor desempenho foi obtido com 10^{-3} M de molibdato, pois o E_{pite} foi mais positivo.

4.6. Levantamento das curvas de polarização com o eletrodo estático, do aço inox 304, a 90°C

As curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 em água pura na ausência e na presença do inibidor molibdato ou tungstato, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M, estão representadas nas Figuras 56, 57, 58, 59 e 60.

As curvas de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto e aditivada com 10^{-4} M e 10^{-3} M de molibdato ou tungstato aparecem nas Figuras 61, 62, 63, 64 e 65.

Os ensaios foram realizados a temperatura de 90°C e o eletrodo foi mantido estático durante o levantamento das curvas.

4.6.1. Em água pura

A curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura, a 90°C, com o eletrodo estático está representada na Figura 56.

As Figuras 57 e 58 mostram as curvas de polarização potenciodinâmica na presença do inibidor molibdato, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M, respectivamente.

A Figura 59 mostra a curva de polarização potenciodinâmica do aço inox em água pura + 10^{-4} M de tungstato e a curva para o aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato está representada na Figura 60.

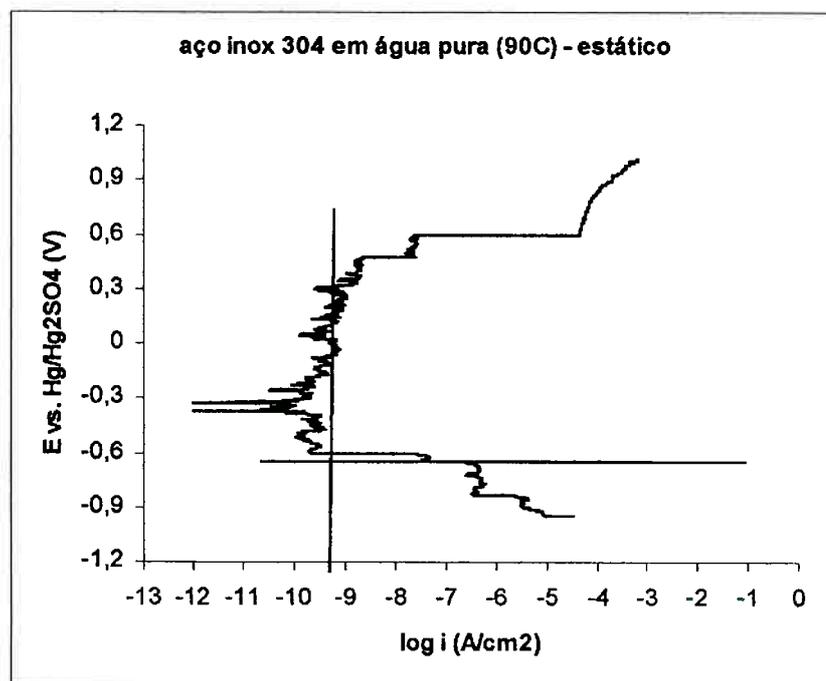


Figura 56 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura com o eletrodo estático, a 90°C. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

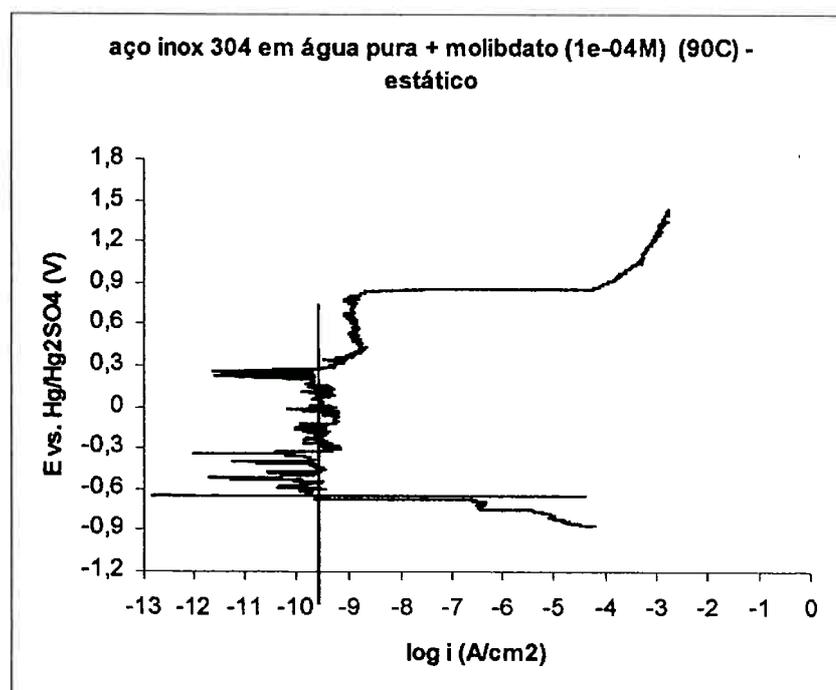


Figura 57 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4}M de molibdato com o eletrodo estático, a 90°C. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

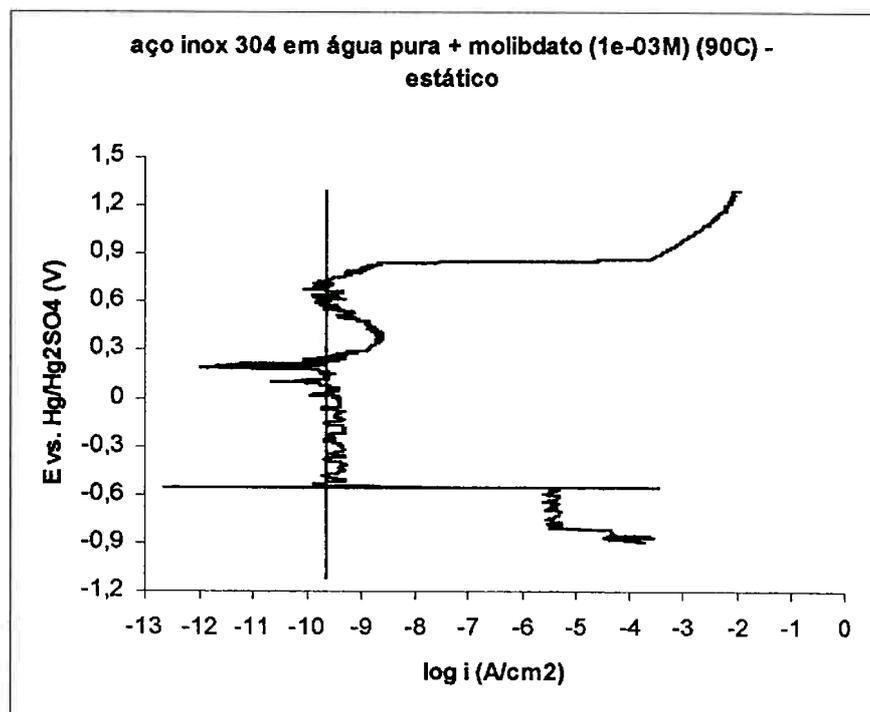


Figura 58 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com o eletrodo estático, a 90°C . ($v = 1,5\text{mV/s}$).

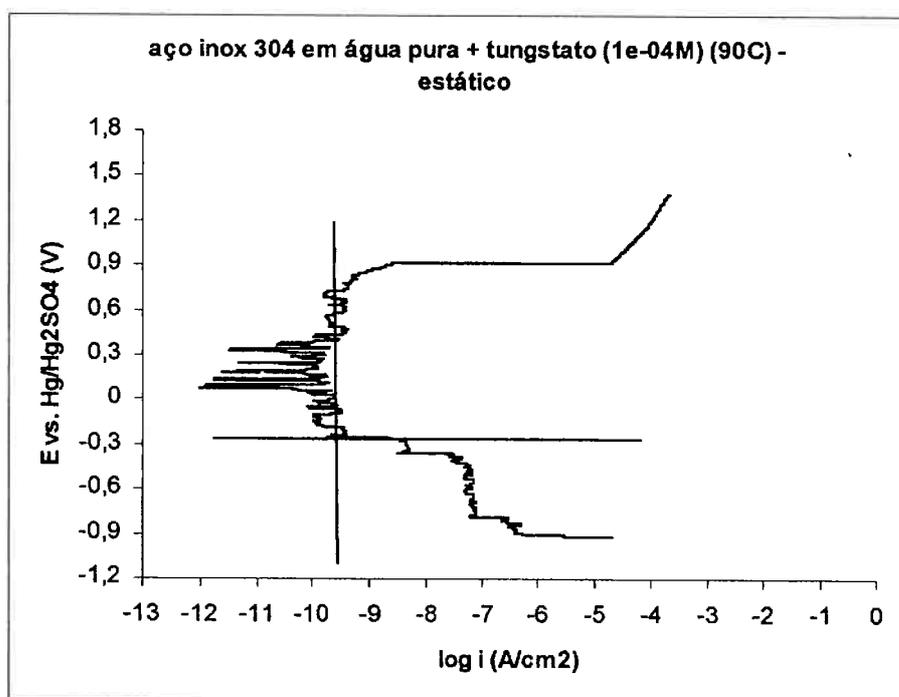


Figura 59 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com o eletrodo estático, a 90°C . ($v = 1,5\text{mV/s}$).

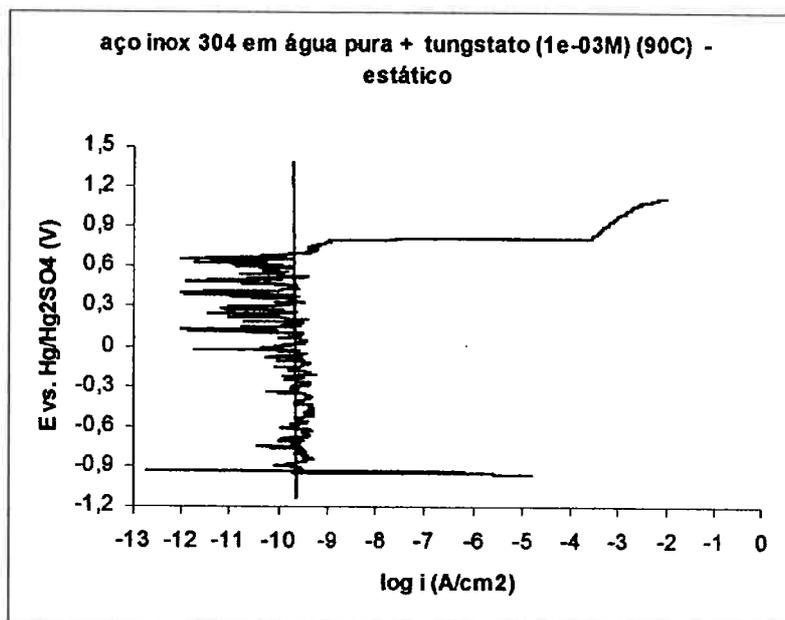


Figura 60 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com o eletrodo estático, a 90°C . ($v = 1,5\text{mV/s}$).

Observando-se as Figuras 56 a 60 é possível perceber que as curvas de polarização apresentam comportamento semelhante àquelas referentes ao ensaio à temperatura ambiente, isto é, na região de passivação do aço as curvas apresentam-se bastante ruidosa, com grande flutuação da corrente de passivação.

As curvas de polarização apresentadas confirmam que o aço inox permanece passivo em água pura, pois a densidade de corrente de passivação se mantém praticamente constante e de valor bem baixo, na ordem de 10^{-10} A/cm^2 , mostrando a pouca agressividade do meio, mas que é maior se comparado com o resultado à temperatura ambiente.

Através da visualização das curvas é possível distinguir a região de início da oxidação dos íons hidroxila, presentes no meio, a oxigênio do metal que se inicia quando o potencial atinge um valor em torno de $+1,0\text{V}$ ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), onde ocorre um aumento de densidade de corrente. Esse valor não coincide com o valor obtido por Sugimoto; Sawada (1976). Talvez o autor do trabalho tenha cometido erro na apresentação do valor em relação do EPH.

A Tabela 14 apresenta os valores de i_{corr} (i_{pass}) e de E_{ca} .

Tabela 14 – Dados de i_{corr} (i_{pass}) e E_{ca} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização, com eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de inibidores, a 90°C

Eletrólito	Eletrodo estático	
	$i_{\text{corr}}/\text{A.cm}^{-2}$ ou $i_{\text{pass}}/\text{A.cm}^{-2}$	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ /V
Água pura	$7,02 \cdot 10^{-10}$	-0,730
Água pura + 10^{-4} M molibdato	$3,06 \cdot 10^{-10}$	-0,720
Água pura + 10^{-3} M molibdato	$2,87 \cdot 10^{-10}$	-0,525
Água pura + 10^{-4} M tungstato	$2,78 \cdot 10^{-10}$	-0,300
Água pura + 10^{-3} M tungstato	$3,16 \cdot 10^{-10}$	-0,900

Assim como nos ensaios à temperatura ambiente, aqui também é possível verificar a ação dos inibidores pela diminuição de i_{corr} (i_{pass}).

4.6.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A Figura 61 mostra a curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻, a 90°C, com o eletrodo estático.

Já as curvas de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ na presença do inibidor molibdato, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M, são mostradas nas Figuras 62 e 63 respectivamente.

As Figuras 64 e 65 se referem as curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ aditivada com 10^{-4} M e 10^{-3} M de tungstato respectivamente.

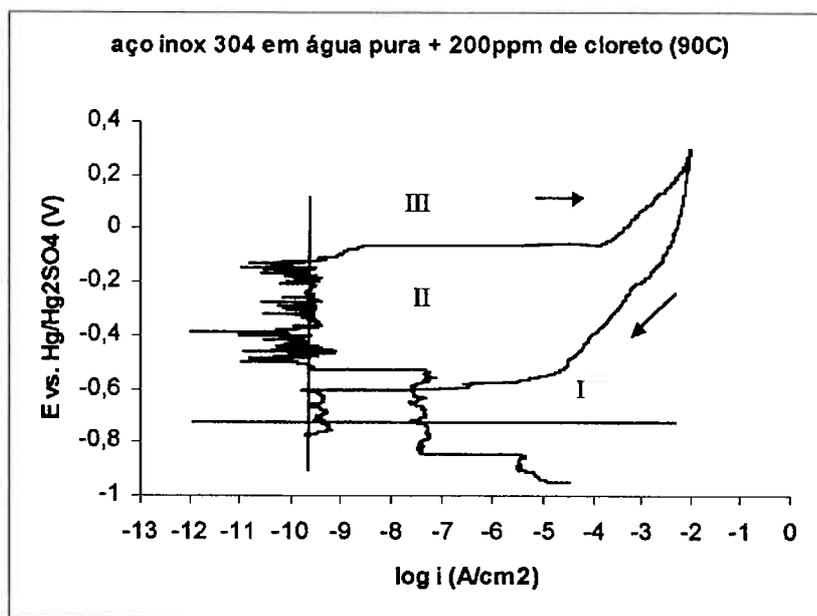


Figura 61 - Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com o eletrodo estático, a 90°C. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

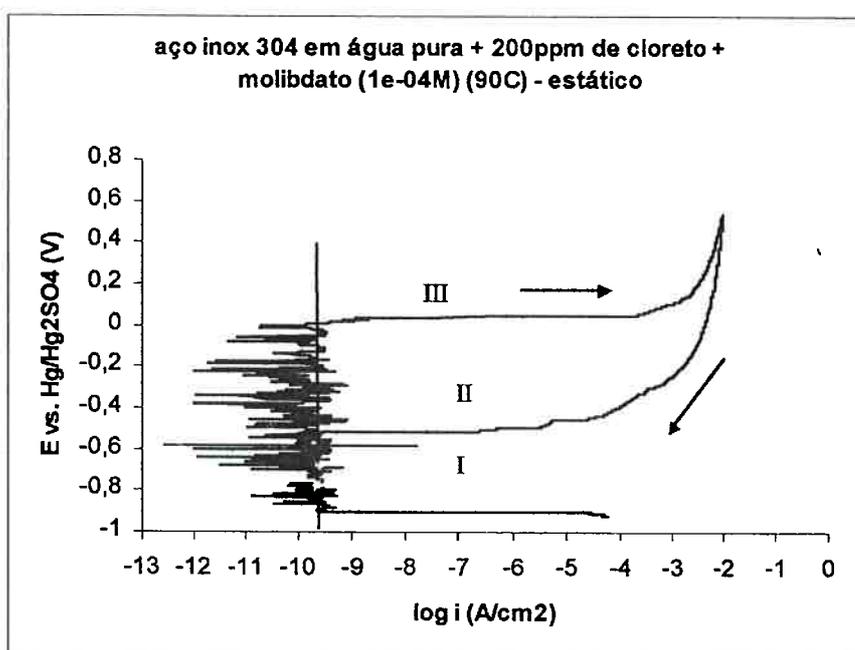


Figura 62 - Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4}M de molibdato com o eletrodo estático, a 90°C. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

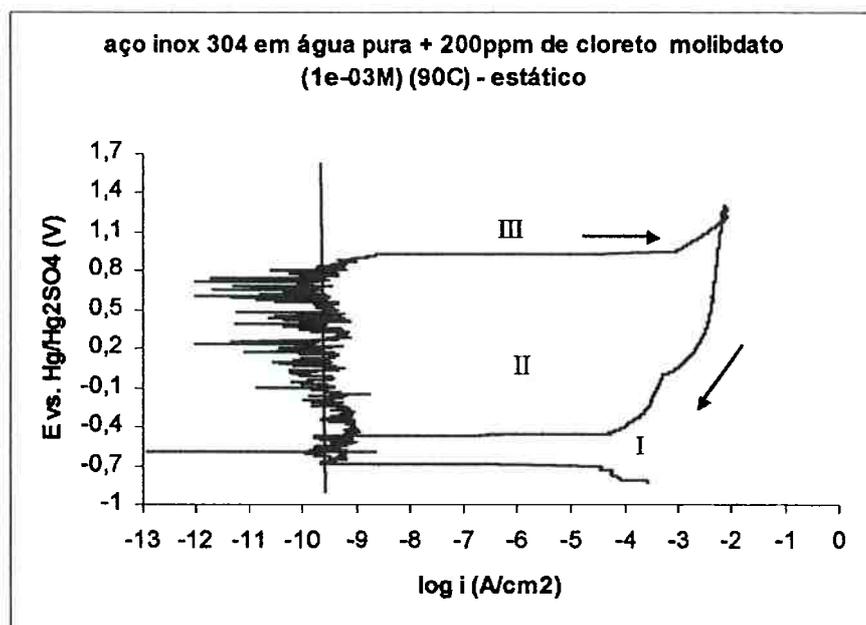


Figura 63 - Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de molibdato com o eletrodo estático, a 90°C .
($v = 1,5\text{mV/s}$).

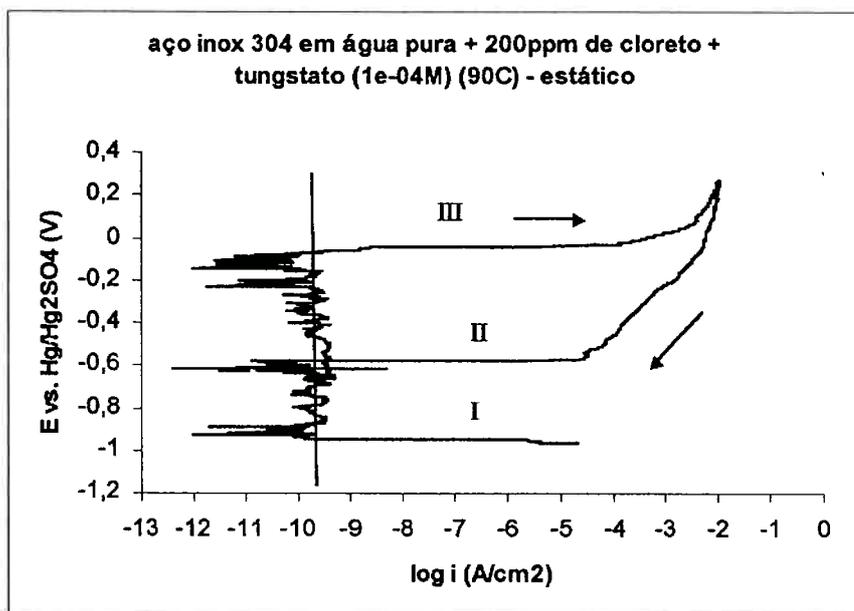


Figura 64 - Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de tungstato com o eletrodo estático, a 90°C .
($v = 1,5\text{mV/s}$).

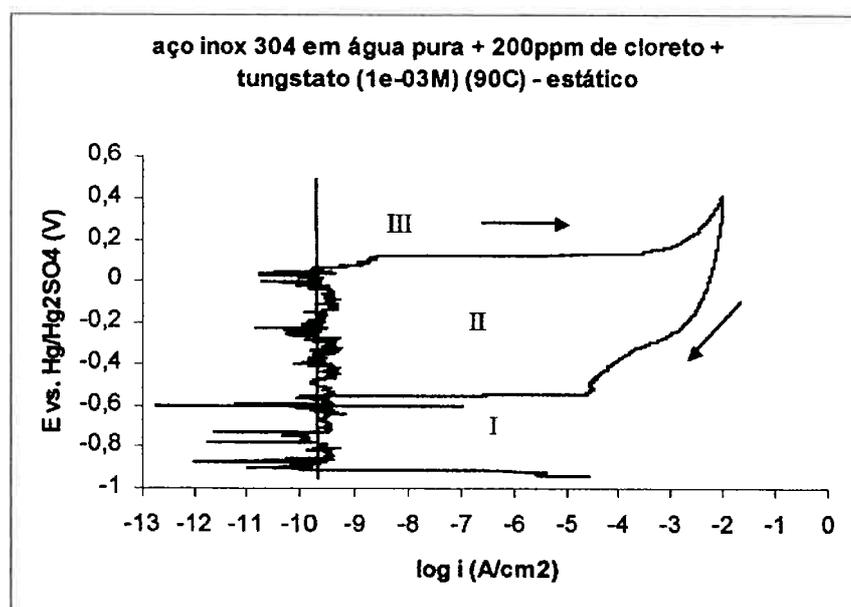


Figura 65 - Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de tungstato com o eletrodo estático, a 90°C .
($v = 1,5\text{mV/s}$).

Assim, como visto anteriormente, nos ensaios em água pura + 200ppm Cl^- , à temperatura ambiente, com o eletrodo estático, as curvas mostradas nas Figuras 61 a 65 também apresentam três regiões bastante distintas.

A região de passivação do aço inox 304 corresponde a região I visualizada nos gráficos. Região cuja densidade de corrente de passivação apresentou valores baixos, da ordem de 10^{-9}A/cm^2 a 10^{-10}A/cm^2 .

Nessa região é possível observar a grande flutuação nos valores de densidade de corrente de passivação.

A região III corresponde ao início da corrosão ativa dentro do pite e é observada acima do E_{pite} , que corresponde ao valor do potencial onde se observa um aumento significativo no valor da densidade de corrente.

A região II corresponde à região de crescimento dos pites.

As Tabela 15 mostra os valores de i_{corr} (i_{pass}) e do E_{ca} .

Tabela 15 – Dados de i_{corr} e E_{ca} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização, com eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de inibidores, a 90°C

Eletrólito	Eletrodo estático	
	$i_{corr}/A.cm^{-2}$ ou $i_{pass}/A.cm^{-2}$	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ /V
Água pura + 200ppm de cloreto	$3,05.10^{-10}$	-0,771
Água pura + 200ppm de cloreto + $10^{-4}M$ molibdato	$2,51.10^{-10}$	-0,586
Água pura + 200ppm de cloreto + $10^{-3}M$ molibdato	$2,456.10^{-10}$	-0,550
Água pura + 200ppm de cloreto + $10^{-4}M$ tungstato	$2,786.10^{-10}$	-0,643
Água pura + 200ppm de cloreto + $10^{-3}M$ tungstato	$2,7.10^{-10}$	-0,600

Observando-se os dados da Tabela 15 não é possível afirmar nada sobre a ação dos inibidores, pois os valores de i_{corr} (i_{pass}) são todos próximos entre si.

Os dados da Tabela 16 mostram que a adição dos inibidores molibdato e tungstato aumentou a resistência do aço inox a corrosão por pite, pois os valores de E_{pite} foram mais positivos quando comparado ao E_{pite} do aço na presença de cloreto apenas.

A elevação do potencial de pite com o aumento da concentração de inibidor também foi observada por Saleh et. al. (1998); Bui et. al. (1983) e Sugimoto.; Sawada (1976).

O E_{prot} também sofreu elevação com a adição dos inibidores mostrando a sua eficiência em promover a repassivação do aço inox, cessando assim o seu processo de corrosão.

Salienta-se a grande eficiência do inibidor molibdato na concentração de $10^{-3}M$.

Tabela 16 – Dados de E_{pite} e E_{prot} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização com eletrodo estático a 90°C, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de inibidores de corrosão

Eletrólito	Eletrodo estático	
	E_{pite} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)	$E_{\text{prot.}}$ vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)
Água pura + 200ppm Cl ⁻	-0,092±0,03	-0,6
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻⁴ M de molibdato	0,029±0,01	-0,514
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻³ M de molibdato	0,905±0,01	-0,470
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻⁴ M de tungstato	-0,030±0,01	-0,571
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻³ M de tungstato	0,109±0,01	-0,549

Observando-se a Tabela 16 é possível perceber que os desvios padrão foram constantes e que a adição dos inibidores causou uma melhora no coeficiente de variação ((desvio/média)x100%), sendo que os menores resultados de coeficiente de variação foram observados nas maiores concentrações de cada inibidor, mesmo comportamento observado anteriormente no ensaio com o eletrodo estático à temperatura ambiente.

4.7. Levantamento das curvas de polarização do aço inox com o eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente

As curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 em água pura e aditivada com 10⁻⁴M e 10⁻³M de molibdato ou tungstato aparecem nas Figuras 66, 67, 68, 69 e 70.

Já as curvas de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ e aditivada com 10⁻⁴M e 10⁻³M de molibdato ou tungstato estão representadas nas Figuras 71, 72, 73, 74 e 75.

Nesses ensaios a temperatura foi a ambiente e a rotação do eletrodo foi sempre de 1000rpm.

4.7.1. Em água pura

A curva potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura, à temperatura ambiente, com o eletrodo de disco rotativo está representada na Figura 66.

As curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 em água pura, à temperatura ambiente, na presença de molibdato de amônio nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-3}M estão representadas nas Figuras 67 e 68, respectivamente.

As Figuras 69 e 70 representam as curvas de polarização do aço inox, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura, à temperatura ambiente, com a adição de 10^{-4}M e 10^{-3}M de tungstato de sódio, respectivamente.

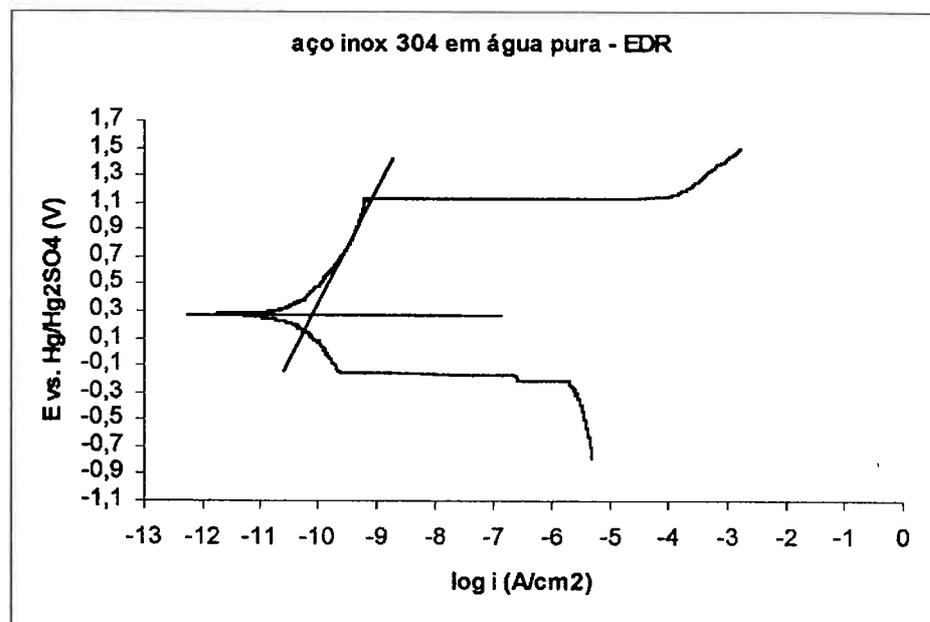


Figura 66 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura com eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

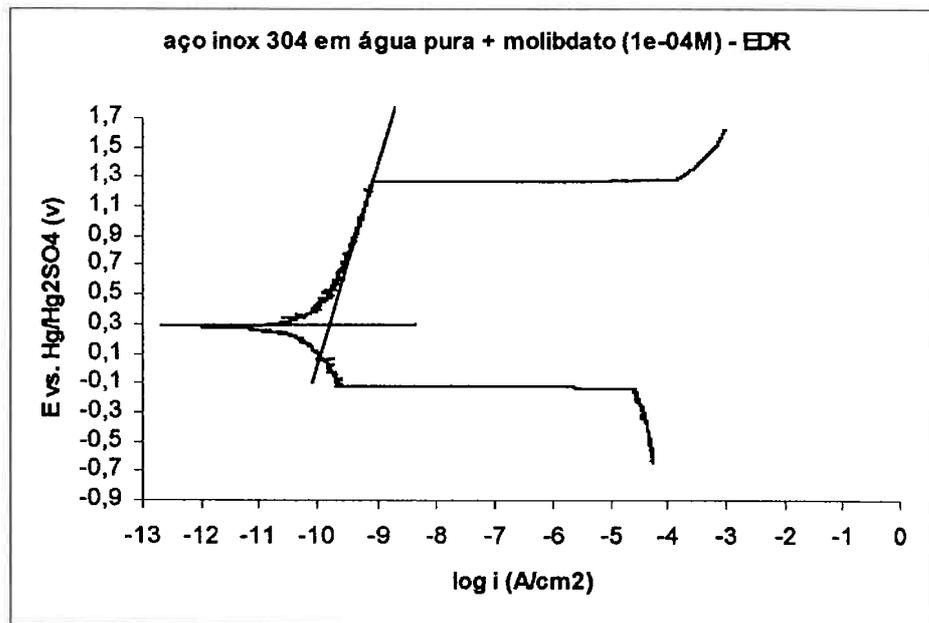


Figura 67 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato com eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

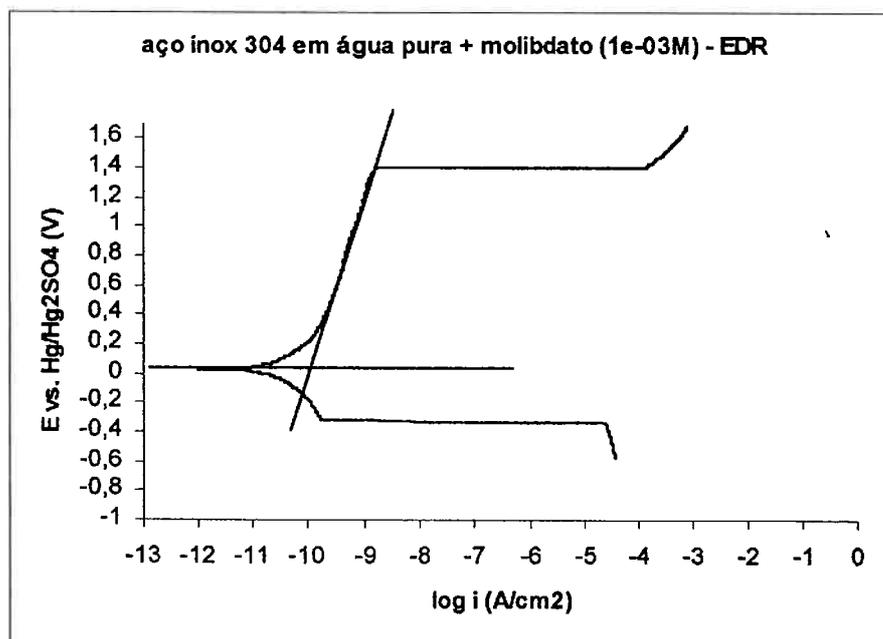


Figura 68 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

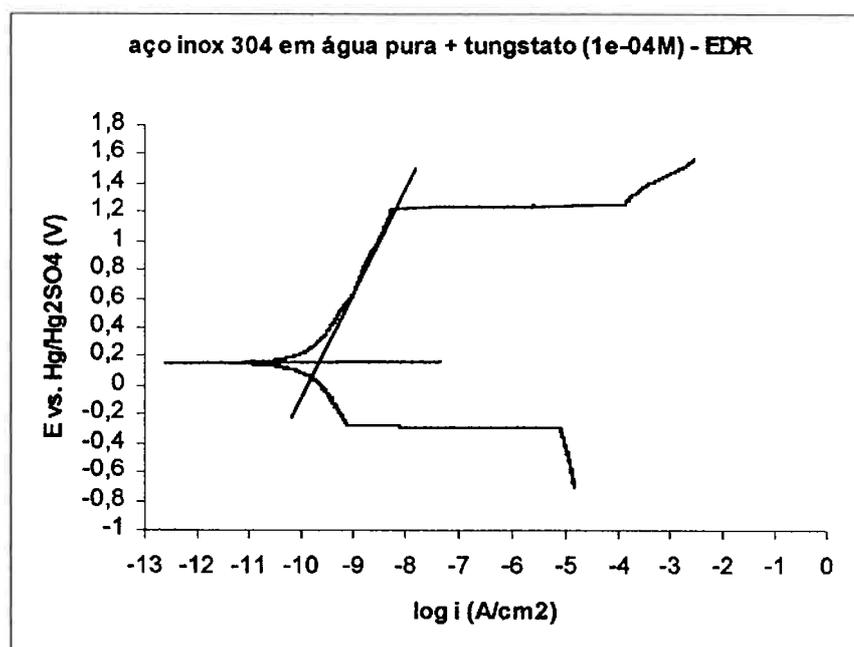


Figura 69 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente. ($v = 1,5$ mV/s).

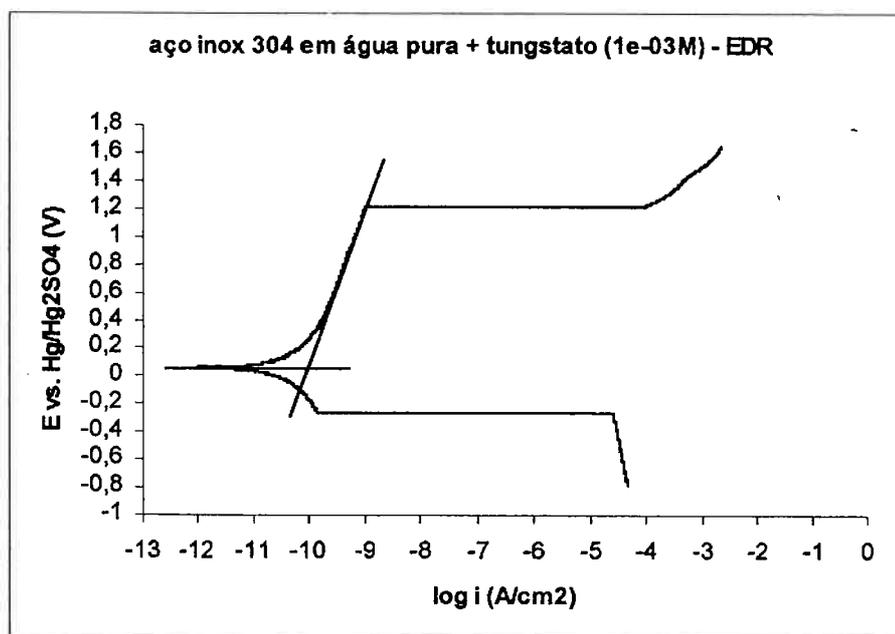


Figura 70 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente. ($v = 1,5$ mV/s).

As curvas das Figuras 66 a 70 não apresentam ruído ou flutuação de potencial ou corrente, sendo bem mais comportadas que aquelas obtidas com o eletrodo estático em água pura.

Os valores da densidade de corrente de passivação foram baixos e se mantiveram na faixa de 10^{-9} A/cm² a 10^{-10} A/cm².

Observando-se as curvas é possível distinguir duas regiões, sendo a primeira referente a passivação do aço inox 304 e que termina quando o valor do potencial atinge em torno de +1,2V (Hg/Hg₂SO₄). A segunda região inicia-se acima desse valor e corresponde a região de início da oxidação dos íons hidroxila, presentes no meio, a oxigênio. O valor desse do potencial com o eletrodo de disco rotativo (EDR) é mais positivo que o valor encontrado para o eletrodo estático.

Comparando-se os valores das Tabelas 11 e 17 concluiu-se que os valores das densidades de corrente de passivação (i_{corr} ou i_{pass}) das curvas com o eletrodo de disco rotativo são da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos a partir das curvas com eletrodo estático. Algo que causa estranheza nessas curvas é o valor dos potenciais de circuito aberto que elas determinam. São valores completamente diferentes do monitoramento real em circuito aberto, com o eletrodo rotativo, como se pode observar na Tabela 7. O que vale mesmo é o potencial monitorado em circuito aberto, de fato.

Tabela 17 – Dados de i_{corr} (i_{pass}) e E_{ca} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a adição de inibidor de corrosão

Eletrólito	Eletrodo de disco rotativo	
	$i_{corr}/A.cm^{-2}$ ou $i_{pass}/A.cm^{-2}$	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ /V
Água pura	$1,2.10^{-10}$	0,283
Água + 10^{-4} M molibdato	$1,3.10^{-10}$	0,281
Água + 10^{-3} M molibdato	2.10^{-10}	0,038
Água + 10^{-4} M tungstato	$1,93.10^{-10}$	0,150
Água + 10^{-3} M tungstato	$8,8.10^{-11}$	0,065

Como se pode verificar, os valores de i_{corr} (i_{pass}) são todos próximos entre si, não possibilitando afirmar nada sobre ação dos inibidores. Somente no caso do aço inox em água pura + 10^{-3}M de tungstato foi possível observar uma queda maior no i_{pass} em relação ao meio sem inibidor.

4.7.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A curva potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- , à temperatura ambiente, com o eletrodo de disco rotativo está representada na Figura 71.

As curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- , à temperatura ambiente, na presença de molibdato de amônio nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-3}M estão representadas nas Figuras 72 e 73, respectivamente. As Figuras 74 e 75 representam as mesmas curvas com a adição de 10^{-4}M e 10^{-3}M de tungstato de sódio, respectivamente.

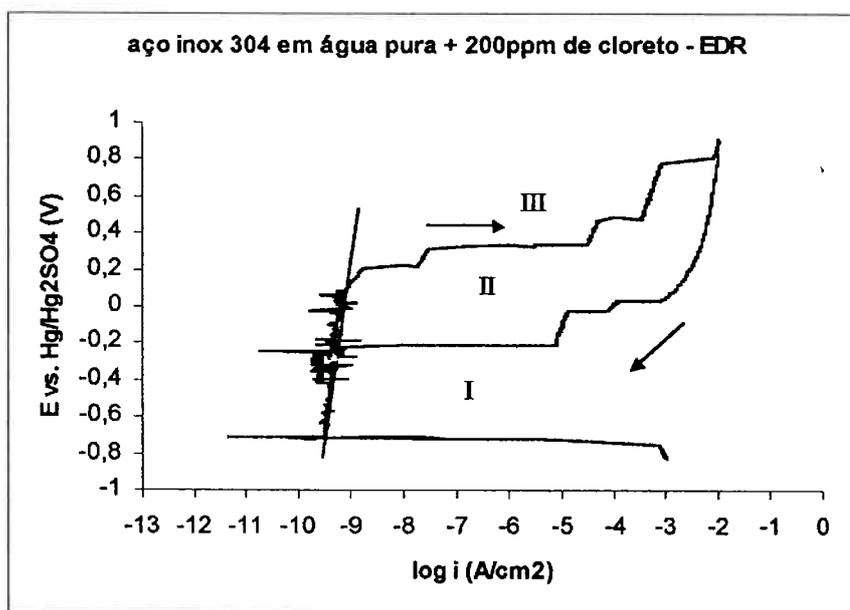


Figura 71 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- com eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

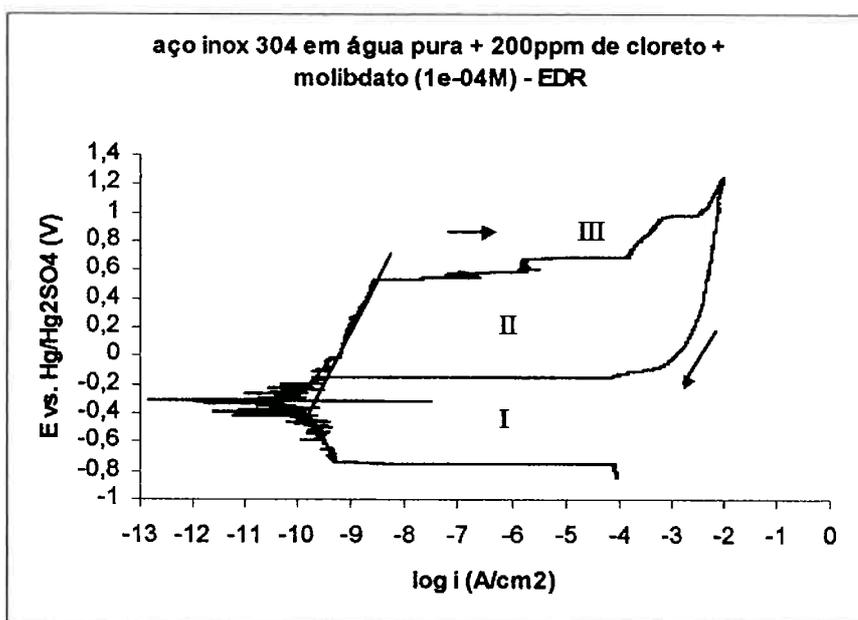


Figura 72 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura 200ppm Cl^- + 10^{-4}M de molibdato com eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

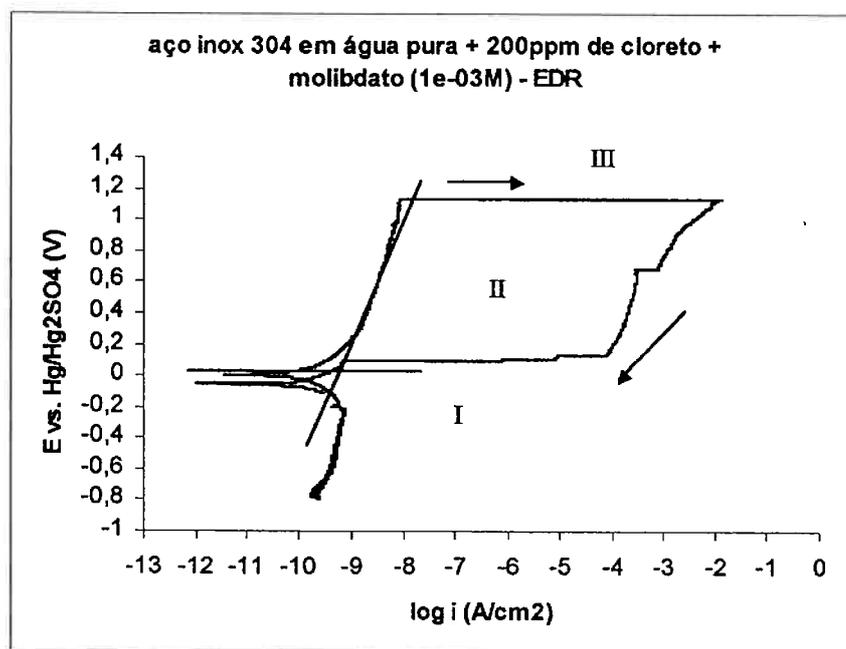


Figura 73 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura 200ppm Cl^- + 10^{-3}M de molibdato com eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

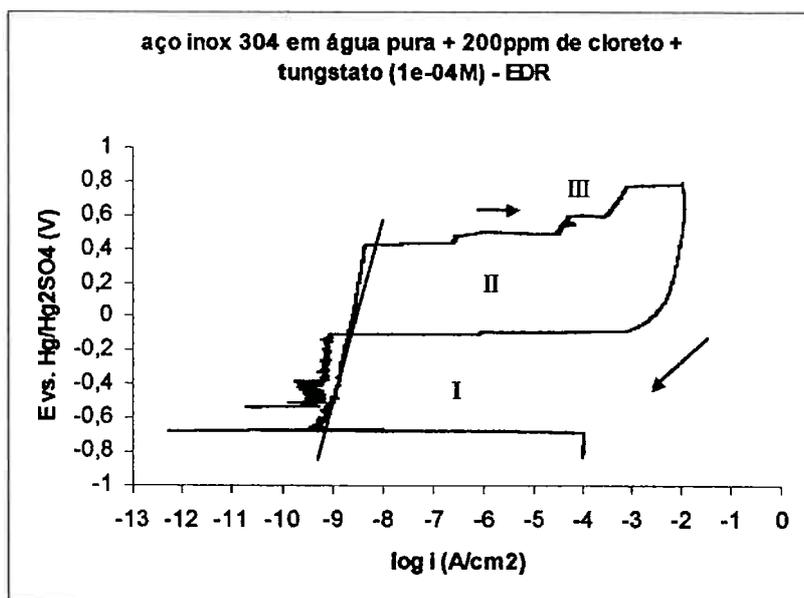


Figura 74 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura 200ppm Cl^- + 10^{-4}M de tungstato com eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

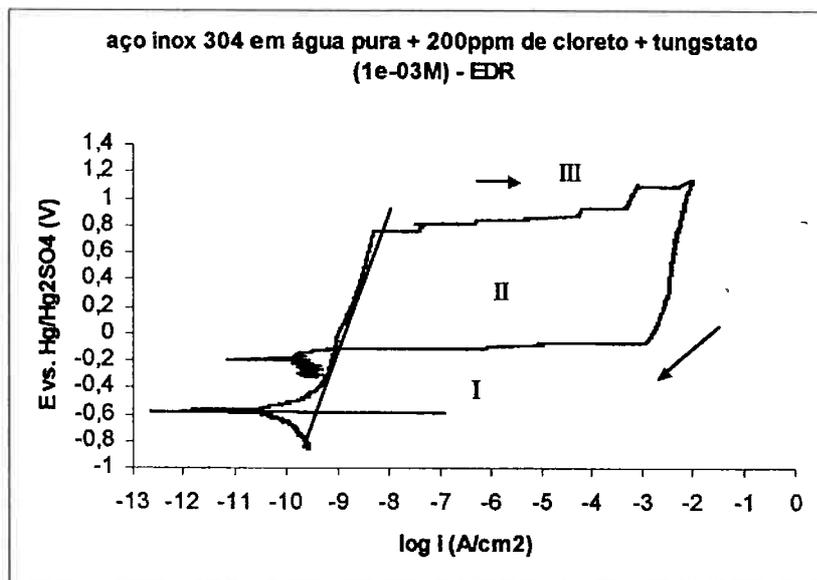


Figura 75 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura 200ppm Cl^- + 10^{-3}M de tungstato com eletrodo de disco rotativo, à temperatura ambiente. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

As Figuras 71 a 75 revelam que as curvas de polarização cíclica apresentam pouco ruído ou flutuação de potencia ou densidade de corrente (Figura 71) ou

nenhum ruído (Figuras 72 a 75), sendo bem mais comportadas que aquelas obtidas com o eletrodo estático, à temperatura ambiente.

Observando-se as curvas é possível distinguir três regiões distintas.

A região I corresponde a zona de passivação do aço inox 304 cujos valores de densidade de corrente de passivação foram baixos e se mantiveram na faixa de 10^{-10} A/cm².

A região III corresponde ao início da corrosão ativa dentro do pite e é observada acima do E_{pite} , que corresponde ao valor do potencial onde se observa um aumento significativo no valor da densidade de corrente.

Realizando-se a varredura do potencial no sentido contrário é possível determinar o potencial de proteção do aço inox 304 que corresponde ao ponto de intersecção da curva de polarização reversa catódica com a curva anódica inicial. O intervalo entre as duas curvas corresponde à zona de crescimento dos pites (região II).

Os valores de i_{corr} (i_{pass}) e de E_{ca} determinados a partir dessas curvas com EDR estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Dados de i_{corr} (i_{pass}) e E_{ca} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização, com eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de inibidores, à temperatura ambiente.

Eletrólito	Eletrodo estático	
	$i_{\text{corr}}/\text{A.cm}^{-2}$ ou $i_{\text{pass}}/\text{A.cm}^{-2}$	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ /V
Água pura + 200ppm de cloreto	$3,455.10^{-10}$	-0,72
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M molibdato	$2,246.10^{-10}$	-0,300
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M molibdato	$4,125.10^{-10}$	-0,000
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M tungstato	$5,180.10^{-10}$	-0,689
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M tungstato	$2,691.10^{-10}$	-0,550

Observando-se os dados da Tabela 18 não é possível afirmar nada sobre a ação dos inibidores, pois os valores de i_{corr} (i_{pass}) são todos próximos entre si. Os valores de E_{ca} se tornaram mais positivos na presença dos inibidores.

A análise da Tabela 19 mostra que a adição dos inibidores molibdato e tungstato ao meio aumentou a resistência do aço inox 304 a corrosão por pite, visto que os valores de potencial de pite (E_{pite}) registrados foram mais positivos quando comparado ao E_{pite} do aço na presença apenas de cloreto.

O E_{prot} também sofreu elevação com a adição dos inibidores mostrando a sua eficiência em acelerar a repassivação do aço inox, cessando assim o seu processo de corrosão.

O molibdato apresentou-se como o inibidor mais efetivo a 10^{-3}M .

Tabela 19 – Dados de E_{pite} e E_{prot} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização com eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de inibidores de corrosão

Eletrólito	Eletrodo estático	
	E_{pite} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)	E_{prot} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)
Água pura + 200ppm Cl ⁻	0,21±0,01	-0,2
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻⁴ M de molibdato	0,52±0,01	-0,15
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻³ M de molibdato	1,114±0,008	-0,05
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻⁴ M de tungstato	0,41±0,01	-0,11
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻³ M de tungstato	0,74±0,01	-0,114

4.8. Levantamento das curvas de polarização do aço inox 304 com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C

As Figuras 76 a 80 mostram as curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 em água pura na ausência e na presença do inibidor molibdato ou tungstato, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M.

As curvas de polarização cíclicas do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- e aditivada com 10^{-4} M e 10^{-3} M de molibdato ou tungstato estão representadas nas Figuras 81, 82, 83, 84 e 85.

Os ensaios foram realizados a temperatura de 90°C e a rotação do eletrodo foi sempre de 1000rpm.

4.8.1. Em água pura

A Figura 76 mostra a curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura, a 90°C, com o eletrodo de disco rotativo. Já as curvas do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato e 10^{-3} M de molibdato são mostradas nas Figuras 77 e 78 respectivamente.

As curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 na presença do inibidor tungstato, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M, estão representadas nas Figuras 79 e 80 respectivamente.

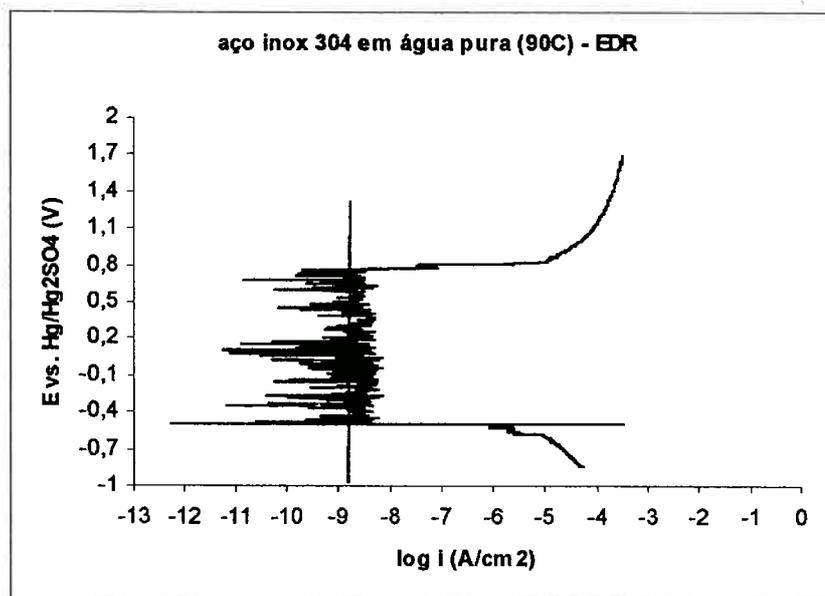


Figura 76 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura com eletrodo de disco rotativo, a 90°C. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

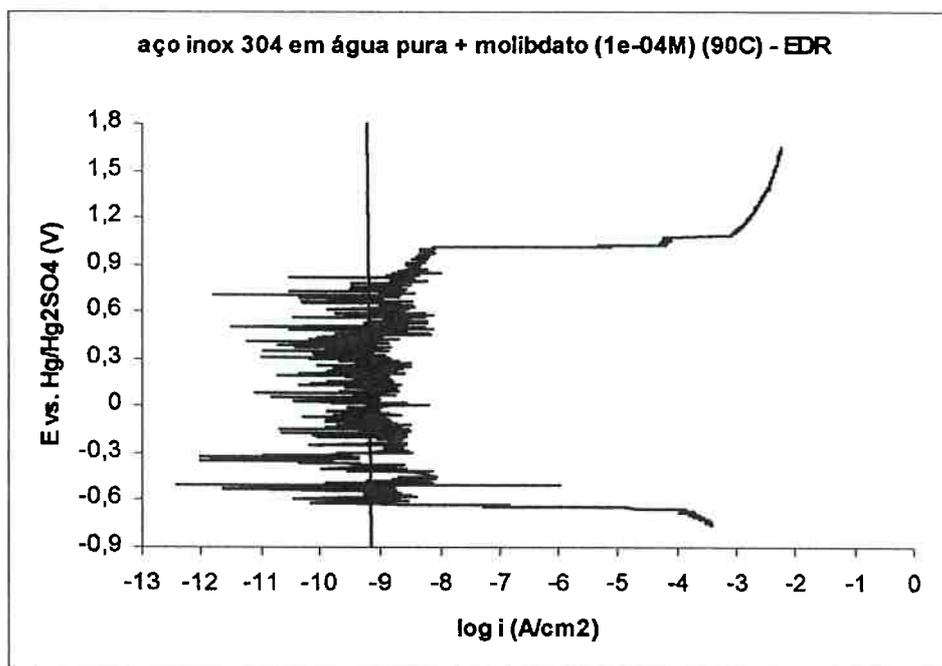


Figura 77 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato com eletrodo de disco rotativo, a 90°C . ($v = 1,5\text{mV/s}$).

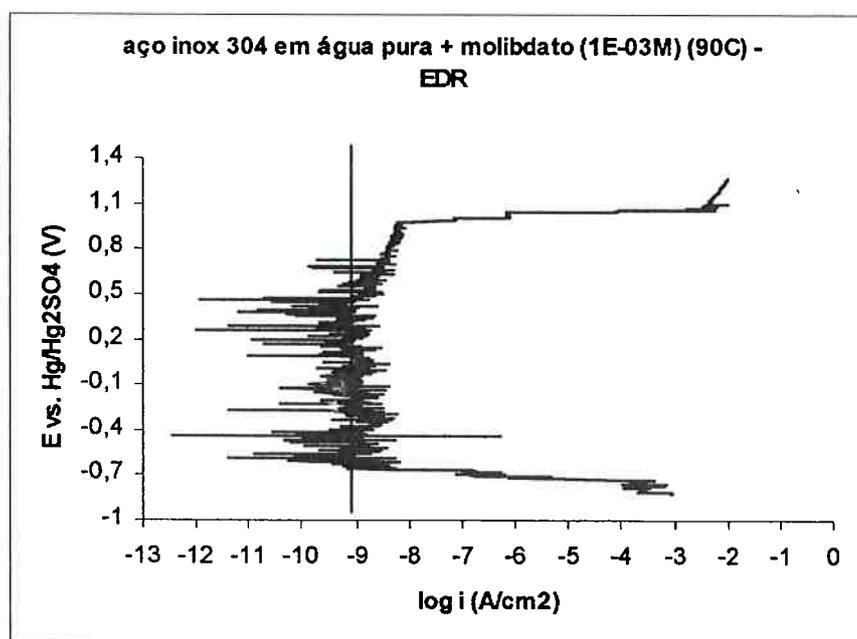


Figura 78 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de molibdato com eletrodo de disco rotativo, a 90°C . ($v = 1,5\text{mV/s}$).

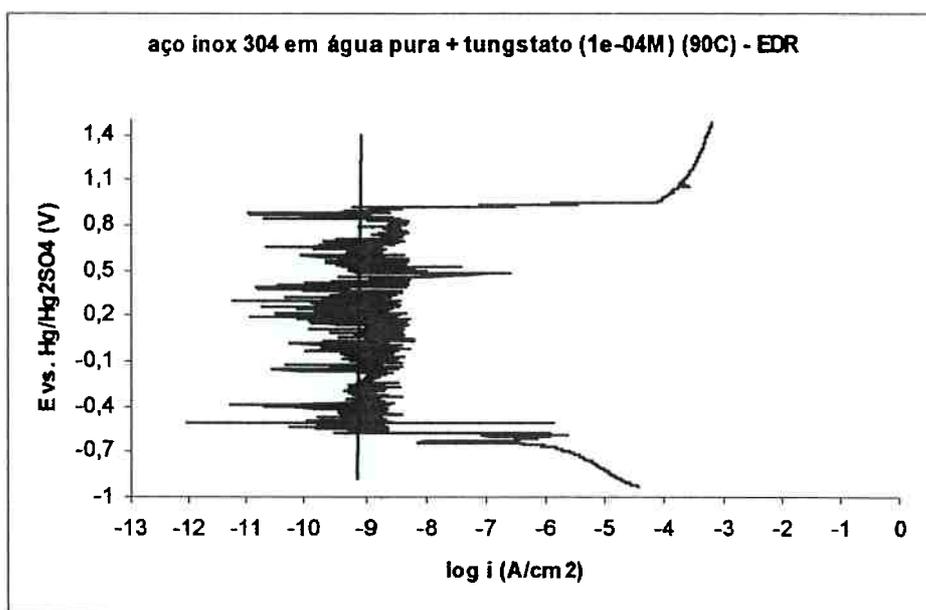


Figura 79 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato com eletrodo de disco rotativo, a 90°C . ($v = 1,5\text{mV/s}$).

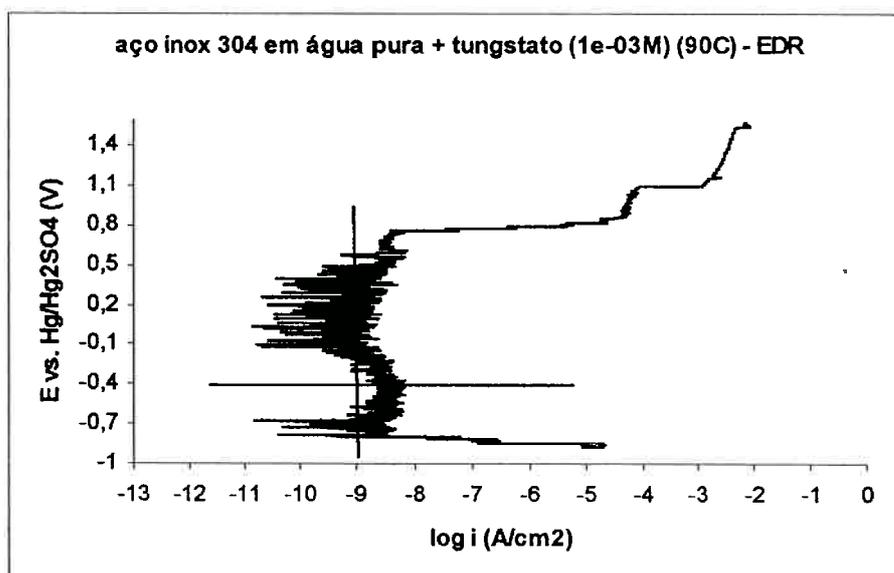


Figura 80 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura + 10^{-3} M de tungstato com eletrodo de disco rotativo, a 90°C . ($v = 1,5\text{mV/s}$).

As curvas das Figuras 76 a 80 revelam que o aço inox 304 permanece passivo em água pura, mesmo em alta temperatura, pois a densidade de corrente de passivação permanece praticamente constante e de valor bem baixo, na faixa de 10^{-9} A/cm^2 a 10^{-10} A/cm^2 , e isso caracteriza a pouca agressividade do meio.

Na região de passivação do aço as curvas se mostram bastante ruidosas, com grande flutuação da densidade de corrente de passivação, comportamento bastante diferente do observado nos ensaios em água pura com o eletrodo em movimento, à temperatura ambiente.

Através da análise das curvas é possível distinguir a região de oxidação dos íons hidroxila a oxigênio, que se inicia quando o potencial atinge um valor em torno de +0,9V (Hg/Hg₂SO₄), onde ocorre um aumento de densidade de corrente. O valor desse potencial a 90°C é menor que o valor do potencial à temperatura ambiente.

Os valores de i_{corr} (i_{pass}) e do E_{ca} estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Dados de i_{corr} (i_{pass}) e E_{ca} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a adição de inibidor de corrosão, a 90°C.

Eletrólito	Eletrodo rotativo	
	$i_{\text{corr}}/\text{A.cm}^{-2}$ ou $i_{\text{pass}}/\text{A.cm}^{-2}$	E_{ca} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ /V
Água pura	1.10^{-9}	-0,550
Água pura +10 ⁻⁴ M molibdato	$7,35.10^{-10}$	-0,475
Água pura +10 ⁻³ M molibdato	$6,31.10^{-10}$	-0,438
Água pura +10 ⁻⁴ M tungstato	$7,5.10^{-10}$	-0,469
Água pura +10 ⁻³ M tungstato	1.10^{-9}	-0,443

Como se pode verificar, os dados de i_{corr} (i_{pass}) deixaram evidente a ação inibidora dos ânions molibdato nas duas concentrações e do ânion tungstato na menor concentração.

4.8.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A Figura 81 mostra a curva de polarização potenciodinâmica do aço inox 304 em água pura na presença de 200ppm de Cl⁻, a 90°C, com o eletrodo de disco rotativo. As curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 na presença do

inibidor molibdato, nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-3}M , estão representadas nas Figuras 82 e 83, respectivamente.

Já as curvas do aço inox 304 em água pura + 200ppm de Cl^- + 10^{-4}M de tungstato e 10^{-3}M de tungstato são mostradas nas Figuras 84 e 85, respectivamente.

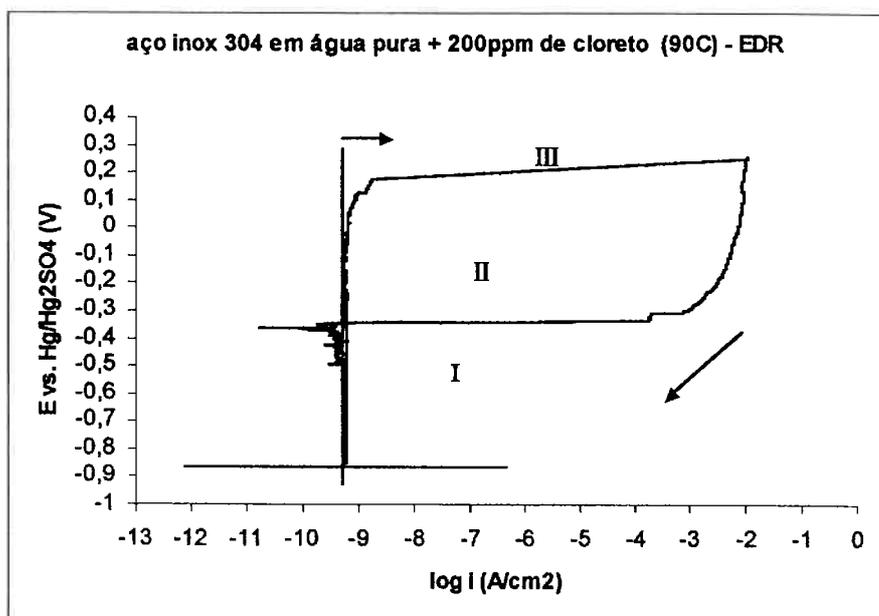


Figura 81 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + , 200ppm Cl^- com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C . ($v = 1,5\text{mV/s}$).

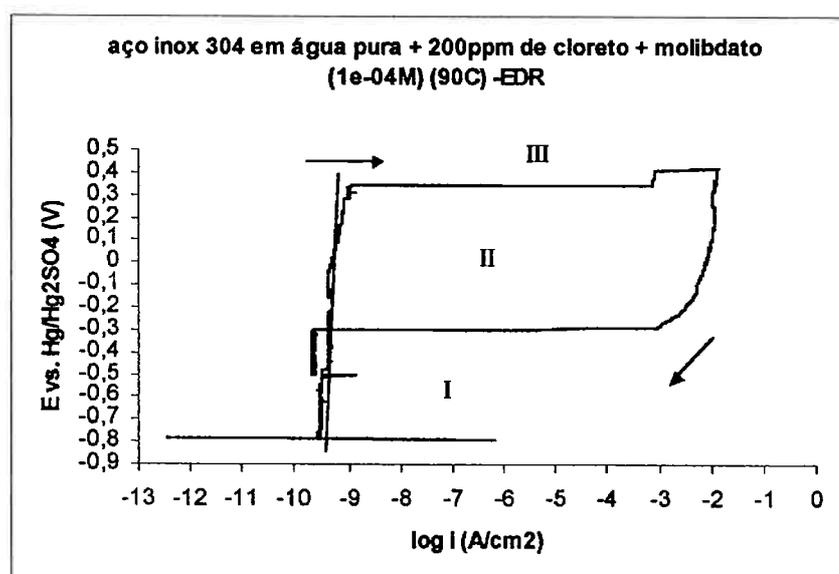


Figura 82 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura +

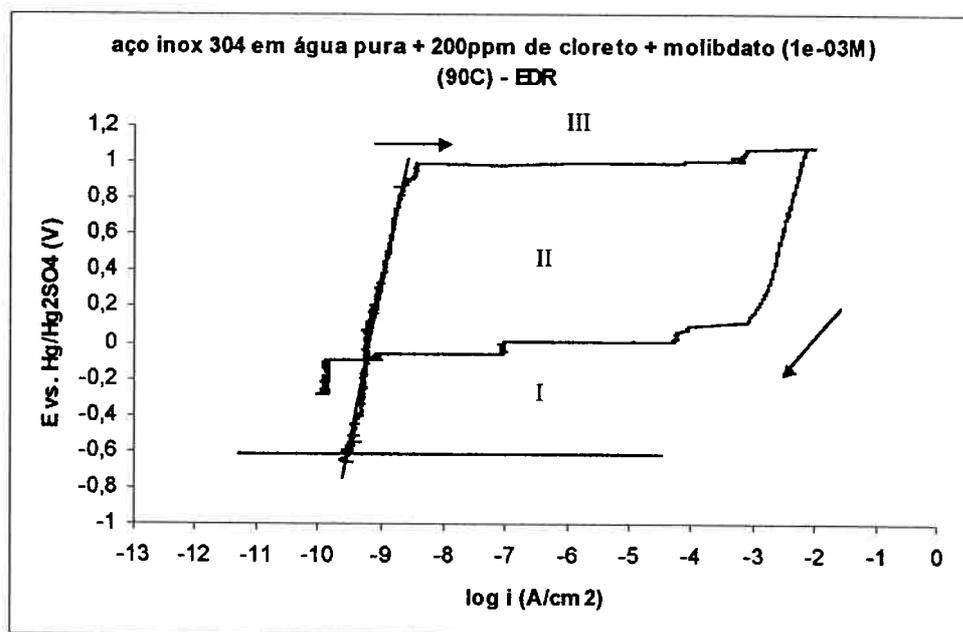


Figura 83 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ + 10⁻³M de molibdato com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

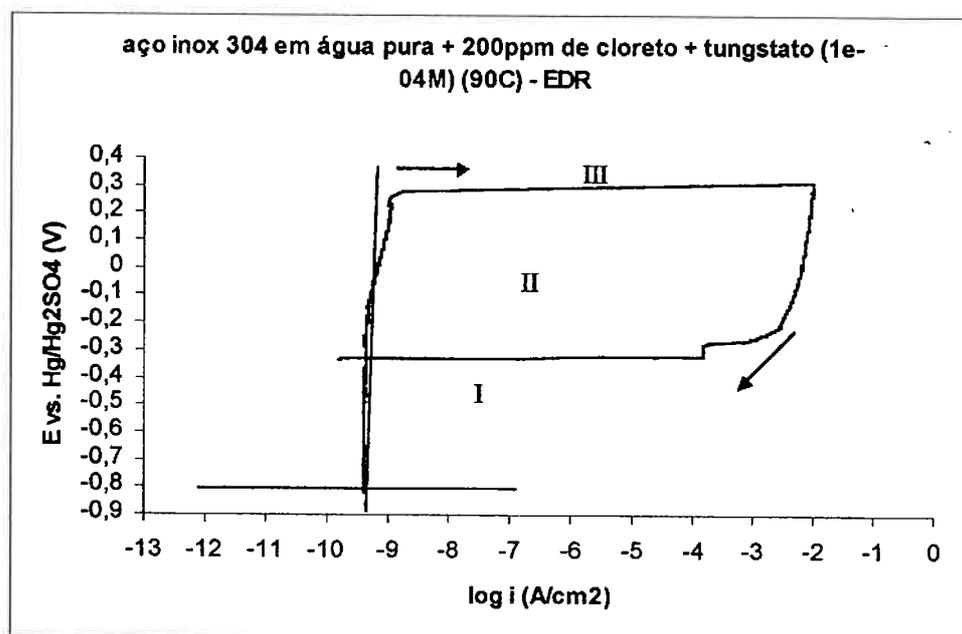


Figura 84 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ + 10⁻⁴M de tungstato com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

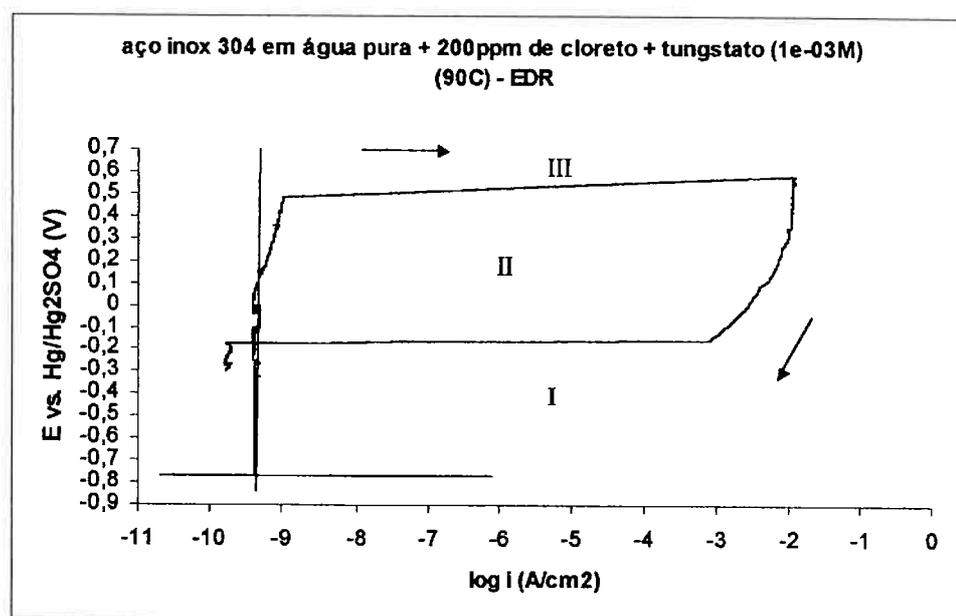


Figura 85 – Curva de polarização cíclica do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3}M de tungstato com o eletrodo de disco rotativo, a 90°C . ($v = 1,5\text{mV/s}$).

Nas Figuras 81 a 85, as curvas de polarização cíclica do aço inox 304, em água pura + 200ppm Cl^- na ausência e na presença dos inibidores mostram as três regiões vistas em outros ensaios em meio contendo cloreto. A região I, zona abaixo do E_{prot} onde o aço inox 304 encontra-se passivo e a densidade de corrente de passivação apresenta valores baixos, na ordem de 10^{-10} A/cm^2 . A região III correspondente a zona de corrosão ativa no interior do pite e a região II que caracteriza a região de crescimento dos pites.

Através da análise das Figuras 81 a 85 é possível notar que na região de passivação do aço as curvas se mostraram bem comportadas, não havendo praticamente flutuação da densidade de corrente de passivação, permanecendo na ordem de 10^{-10} A/cm^2 .

Os valores de i_{corr} (i_{pass}) e do E_{ca} determinados a partir dessas curvas com EDR estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Dados de i_{corr} (i_{pass}) e E_{ca} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização, com eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de inibidores, a 90°C.

Eletrólito	Eletrodo de disco rotativo	
	$i_{\text{corr}}/\text{A.cm}^{-2}$ ou $i_{\text{pass}}/\text{A.cm}^{-2}$	E_{ca} vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{V}$
Água pura + 200ppm de cloreto	$5,17 \cdot 10^{-10}$	-0,850
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4}M molibdato	$3,72 \cdot 10^{-10}$	-0,780
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3}M molibdato	$3,16 \cdot 10^{-10}$	-0,660
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4}M tungstato	$4,39 \cdot 10^{-10}$	-0,810
Água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3}M tungstato	$4,08 \cdot 10^{-10}$	-0,770

Observando-se os dados da Tabela 21 é possível dizer que a adição dos inibidores causou uma pequena queda na densidade de corrente de passivação (corrosão) do aço inox 304, assim como, a elevação do potencial de circuito aberto.

Os dados da Tabela 22 mostram que a adição dos inibidores molibdato e tungstato, no ensaio com o eletrodo estático a 90°C, elevaram tanto o potencial de pite como o potencial de proteção do aço para valores mais positivos quando comparado com o E_{pite} e o E_{prot} para o ensaio na presença apenas de cloreto. Isso mostra que a presença dos inibidores torna o aço mais resistente a corrosão por pite.

O melhor desempenho foi observado para o molibdato na concentração de 10^{-3}M .

Tabela 22 – Dados de E_{pite} e E_{prot} para o aço inox 304 tirados das curvas de polarização com eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de inibidores de corrosão, a 90°C

Eletrólito	Eletrodo estático	
	E_{pite} vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)	$E_{\text{prot.}}$ vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ (V)
Água pura + 200ppm Cl ⁻	0,16±0,01	-0,350
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻⁴ M de molibdato	0,32±0,01	-0,3
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻³ M de molibdato	0,98±0,01	-0,073
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻⁴ M de tungstato	0,22±0,01	-0,325
Água pura + 200ppm Cl ⁻ + 10 ⁻³ M de tungstato	0,47±0,008	-0,175

4.9. Medidas de resistência à polarização linear, com o eletrodo estático, do aço inox 304, à temperatura ambiente

Os resultados obtidos com a técnica de resistência à polarização linear não se mostraram reprodutíveis

A Figura 86 mostra uma curva obtida com eletrodo estático. O software CMS100 calcula a i_{corr} , considerando que $b_a = b_c = 120\text{mV/década}$.

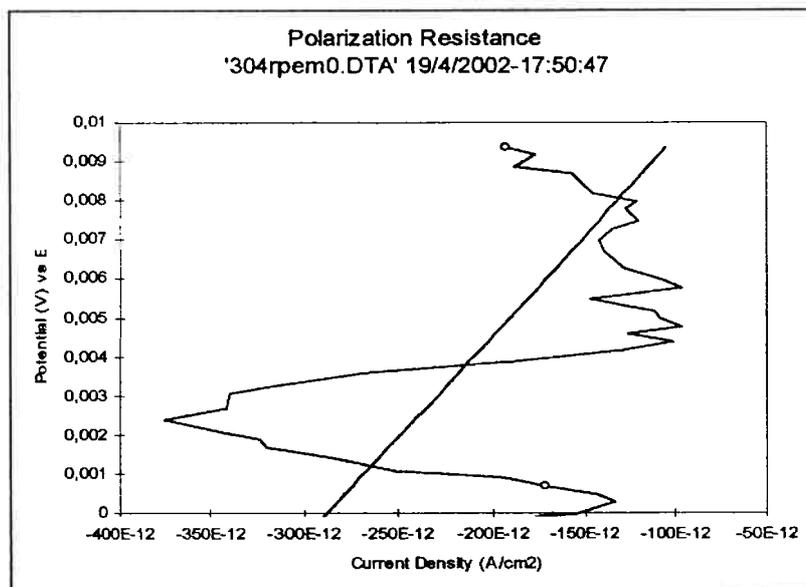


Figura 86- Curva de resistência à polarização linear para o aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato - Eletrodo estático

O i_{corr} calculado pelo software foi de $1,0 \cdot 10^{-9}$ A/cm².

Como se vê na Figura 86, as correntes são negativas, indicando que há algo de errado com a técnica, para o aço 304, nesse meio.

4.10. Medidas de resistência à polarização linear, com o eletrodo de disco rotativo, do aço inox 304, à temperatura ambiente

A Figura 87 mostra uma curva de resistência à polarização linear obtida com o eletrodo de disco rotativo.

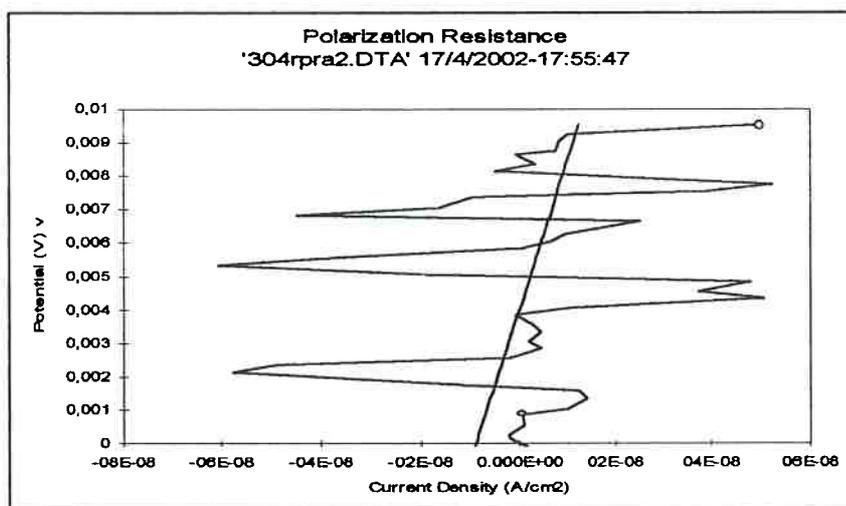


Figura 87- Curva de resistência à polarização linear para o aço inox 304 em água pura – Eletrodo de disco rotativo.

O i_{corr} calculado pelo software foi de $5,6 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

A ordem de grandeza de i_{corr} encontrada para as diferentes condições, eletrodo estático e de disco rotativo, é semelhante.

Após a obtenção dos dados de resistência a polarização linear incoerente e não reprodutíveis, esta técnica foi abandonada para as outras condições experimentais.

Como não se recomenda a sua utilização em estudos de desempenho de inibidores para aços inoxidáveis em meio de água pura sem cloretos, não tentado o uso dessa técnica nos meios contendo cloreto.

4.11. Micrografias da superfície dos eletrodos estáticos de aço inox 304

Através das micrografias obtidas foi possível extrair imagens capazes de ilustrar o ataque de íons cloretos e a agressividade da maior temperatura na superfície metálica do aço inox 304, como visto nas Figuras 89 e 90, respectivamente.



Figura 88 – Micrografia da superfície lixada do aço inox 304 (Aumento final 36x), antes de qualquer ensaio realizado

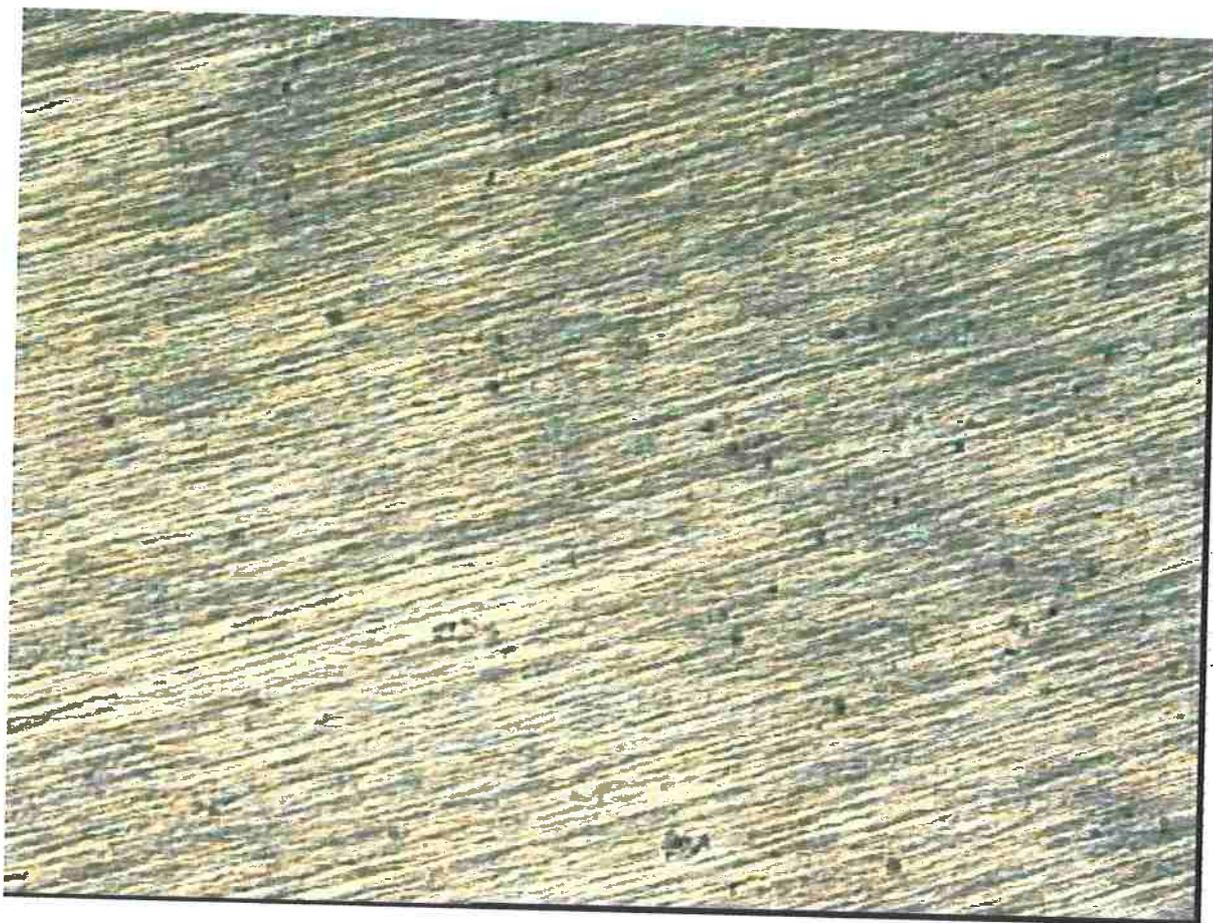


Figura 89 – Micrografia da superfície do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto - ensaio estático, após o levantamento da curva de polarização potenciodinâmica (Aumento final 36x)



Figura 90 – Micrografia da superfície do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto - ensaio estático, a 90°C, após o levantamento da curva de polarização potenciodinâmica. (Aumento final 36x).

Observando-se a Figuras 89 e 90 é possível visualizar a formação de pites na superfície do aço inox 304 caracterizando o ataque da superfície do aço pelos íons cloretos presentes no meio. A Figura 89 mostra que os pites formados não apresentam grandes diâmetros caracterizando que o ataque não foi tão severo, à temperatura ambiente, entretanto, a 90°C (Figura 90) os pites formados são mais largos, confirmando que o aumento da temperatura torna o meio mais agressivo, como foi observado por Ernst; Newman (2002b).

Os pites formados são profundos e confirmam o tipo de morfologia do pite (pites profundos) apresentada em baixas temperaturas (abaixo 150°C), observado por Cragnolino (1987) e Gebert et. al. (1997).

4.12. Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304, à temperatura ambiente

A influência das condições hidrodinâmicas no comportamento eletroquímico do aço inox 304 foi estudada em meio de água pura na ausência e presença dos inibidores de corrosão tungstato e molibdato, à temperatura ambiente, para as diferentes técnicas empregadas.

O mesmo estudo foi realizado para o aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com e sem os inibidores molibdato e tungstato.

4.12.1. Em água pura

O comportamento do aço inox foi estudado em meio de água pura à temperatura ambiente, para as diferentes técnicas empregadas como pode ser visto nas Figuras 91 e 92.

4.12.1.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 91 mostra a influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto (E_{ca}) do aço inox 304 em água pura, à temperatura ambiente.

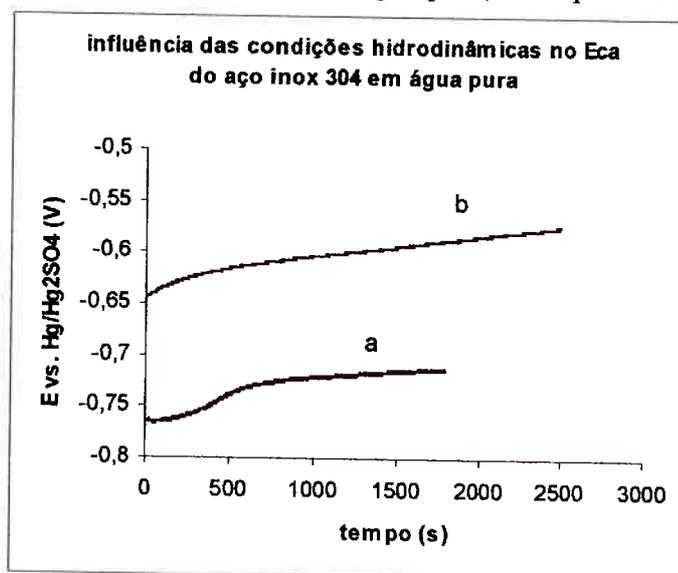


Figura 91 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura. Curvas: a) 0 rpm; b) 1000 rpm.

A Figura 91 mostra que a mudança nas condições hidrodinâmicas causou alteração no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura. O potencial de circuito aberto apresentou valores mais positivos quando o eletrodo apresenta rotação de 1000rpm do que quando estático. Após 30 minutos de imersão, o E_{ca} do eletrodo estático foi de $-0,712V$ (Hg/Hg₂SO₄) e para o eletrodo de disco rotativo foi $-0,588V$ (Hg/Hg₂SO₄). A inserção de rotação no ensaio acarretou num aumento de $0,124V$ no E_{ca} do aço inox 304.

4.12.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

A influência das condições hidrodinâmicas no comportamento eletroquímico do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente é mostrada na Figura 92.

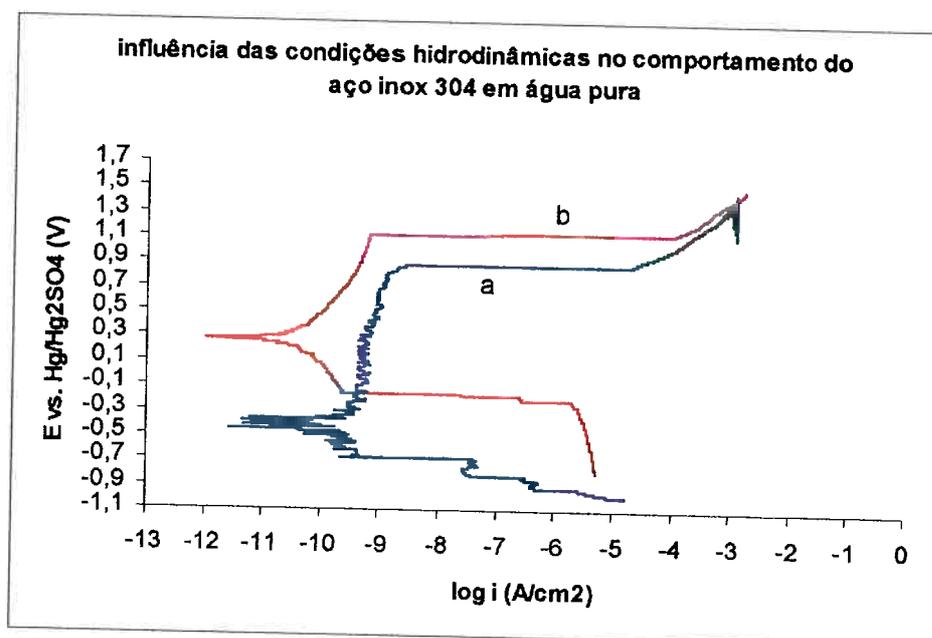


Figura 92 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura. Curvas: a) 0 rpm; b) 1000 rpm

Para o aço inox 304 imerso em água pura, a introdução da rotação do eletrodo no ensaio causou mudanças no comportamento eletroquímico do aço. As densidades de corrente de passivação com o ensaio de eletrodo de disco rotativo apresentaram valores mais baixos do que no ensaio com eletrodo estático.

No ensaio estático, a densidade de corrente de passivação permaneceu na ordem de 10^{-9} A/cm² enquanto que no ensaio com o eletrodo de disco rotativo esses valores foram menores na ordem de 10^{-10} A/cm².

Em ambos os ensaios foi possível observar o fenômeno de aumento da densidade de corrente em potenciais em torno de +1,0V (Hg/Hg₂SO₄) que poderia estar associado a uma transpassivação do aço inox pela oxidação do Cr₂O₃ da camada passiva ou a um processo de oxidação de alguma espécie do meio como os íons hidroxila sendo oxidados a oxigênio. Para certificação do que estava realmente acontecendo foram levantadas curvas de polarização de platina nos meios contendo os inibidores. Os resultados dessas curvas estão representadas na Figura 93, onde se pode verificar que o aumento de corrente na faixa de potencial de +0,9 - +1,0V (Hg/Hg₂SO₄) também ocorreu sobre a platina comprovando que se trata de um processo de oxidação de alguma espécie presente no meio. Deve-se salientar que ao se atingir o potencial mais elevado, da ordem de +1,4V (Hg/Hg₂SO₄) já se nota a presença de uma quantidade expressiva de bolhas de gás (oxigênio) formando-se sobre a platina. Essa formação de gás também dói verificada em todas as curvas de polarização do aço inox 304 deste trabalho.

Como pode ser visto na Figura 92, a rotação do eletrodo durante todo o ensaio resultou no aumento do potencial de passivação do aço inox, já que o processo de oxidação dos íons hidroxila a oxigênio só teve início em um valor de potencial mais positivo, na ordem de + 1,1V (Hg/Hg₂SO₄).

Além disso, a curva obtida com disco rotativo não apresentou ruído ou flutuação de potencial ou corrente, sendo bem mais comportada que aquela obtida com o eletrodo estático.

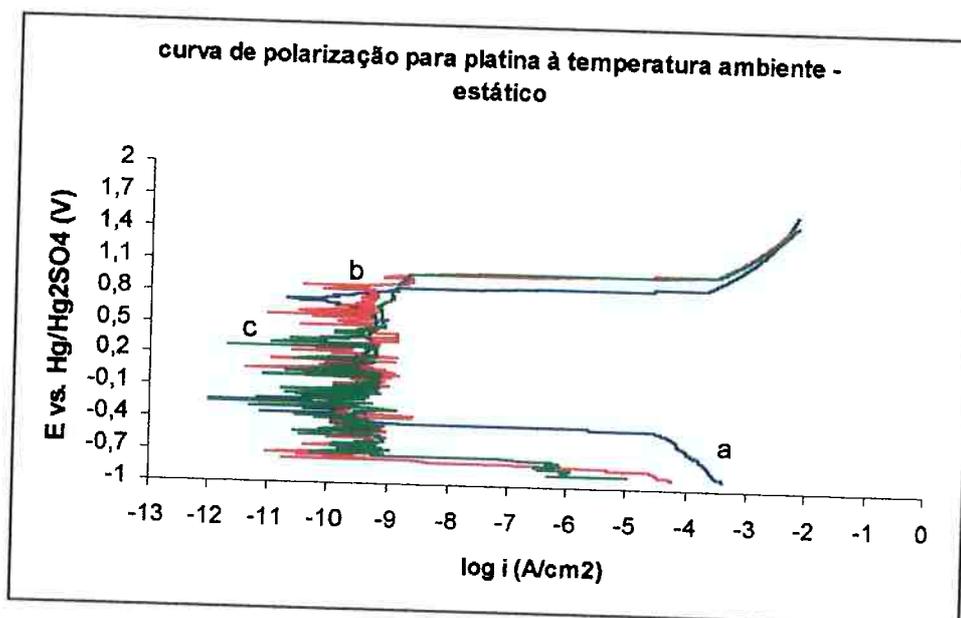


Figura 93 – Curvas de polarização potenciodinâmicas do eletrodo de platina à temperatura ambiente, com o eletrodo estático. Curvas: a) água pura; b) água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3}M de molibdato; c) água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3}M de tungstato.

4.12.2. Em água pura + molibdato de amônio

O comportamento do aço inox foi estudado em meio de água pura à temperatura ambiente, na presença do ânion inibidor molibdato, para as diferentes técnicas empregadas.

4.12.2.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 93 mostra a influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto (E_{ca}) do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, com a adição de 10^{-4}M e 10^{-3}M de molibdato de amônio.

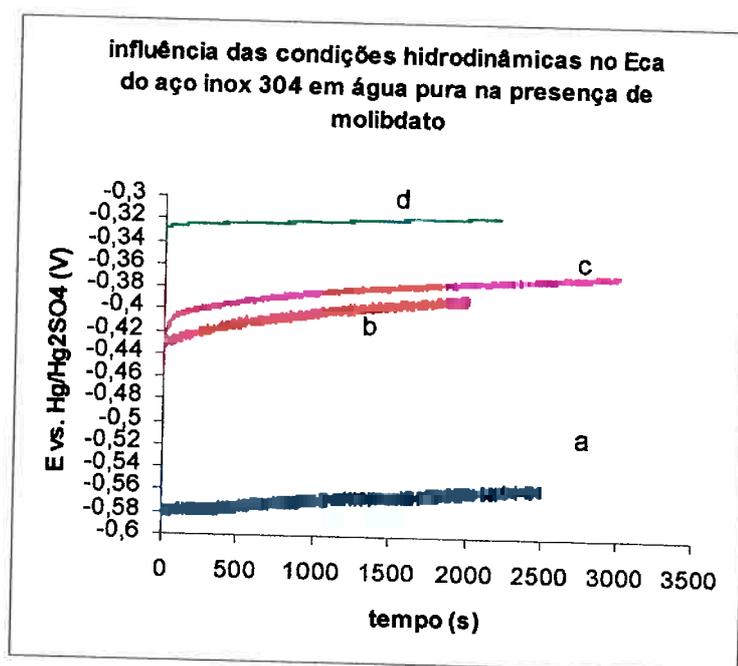


Figura 94– Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão, em água pura na presença de molibdato. Curvas: a) 10^{-4} M de molibdato (0 rpm); b) 10^{-4} M de molibdato (1000 rpm); c) 10^{-3} M de molibdato (0rpm); d) 10^{-3} M de molibdato (1000rpm).

Observando-se a Figura 94 conclui-se que a mudança nas condições hidrodinâmicas causou alteração no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura na presença de molibdato, à temperatura ambiente.

O potencial de circuito aberto apresentou valores mais positivos quando o eletrodo apresenta rotação de 1000rpm do que quando estático.

Após 30 minutos de imersão, o E_{ca} do eletrodo estático foi de $-0,565$ V (Hg/Hg₂SO₄) e para o eletrodo de disco rotativo foi $-0,387$ V (Hg/Hg₂SO₄) para o aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato. A inserção de rotação no ensaio acarretou num aumento de $0,178$ V no E_{ca} do aço inox 304.

No caso do aço inox 304 imerso em água pura + 10^{-3} M de molibdato, após 30 minutos de imersão, o E_{ca} do eletrodo estático foi de $-0,377$ V (Hg/Hg₂SO₄) e para o eletrodo de disco rotativo foi $-0,318$ V (Hg/Hg₂SO₄). A inserção de rotação no ensaio acarretou num aumento de $0,059$ V no E_{ca} do aço inox 304.

Estes resultados demonstram que o ânion molibdato pode ser considerado como agente oxidante, em vista de ter elevado o potencial de circuito aberto com maiores concentrações empregadas e também com o movimento relativo entre o eletrodo e o meio.

A ação do movimento relativo entre o eletrodo e o meio na elevação do potencial de corrosão pode ser explicada através do Diagrama de Evans (Figura 95) para quando se tem um processo catódico limitado por transporte de espécies eletroativas. Em vista do meio ser desaerado, a hipótese possível seria a redução das substâncias inibidoras, o molibdato e o tungstato. O levantamento das curvas de polarização catódicas para um eletrodo de platina no meio contendo os inibidores mostra que na em potenciais bastante negativo, em torno de $-1,0V$ (Hg/Hg₂SO₄) ocorreu a reação de redução de hidrogênio.

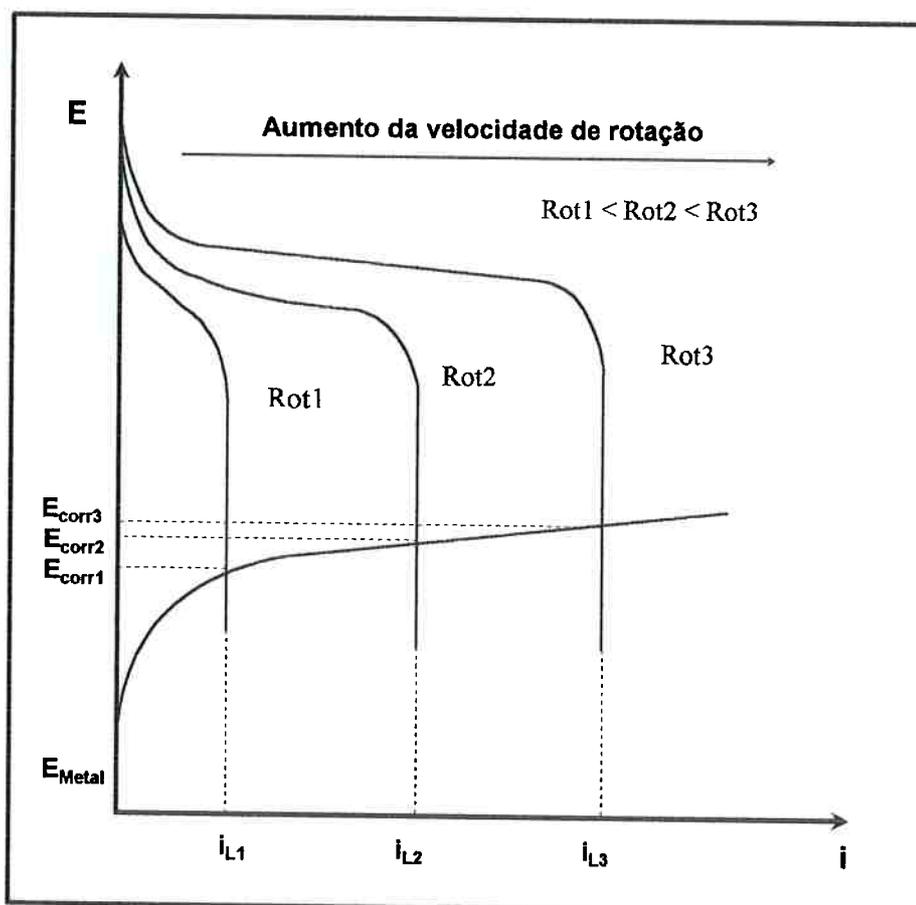


Figura 95 – Diagrama de Evans mostrando a influência da rotação do eletrodo na elevação do E_{ca} do metal

4.12.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas apresentadas na Figura 96 mostram a influência das condições hidrodinâmicas no comportamento eletroquímico do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, com adição de 10^{-4} M e 10^{-3} M de molibdato.

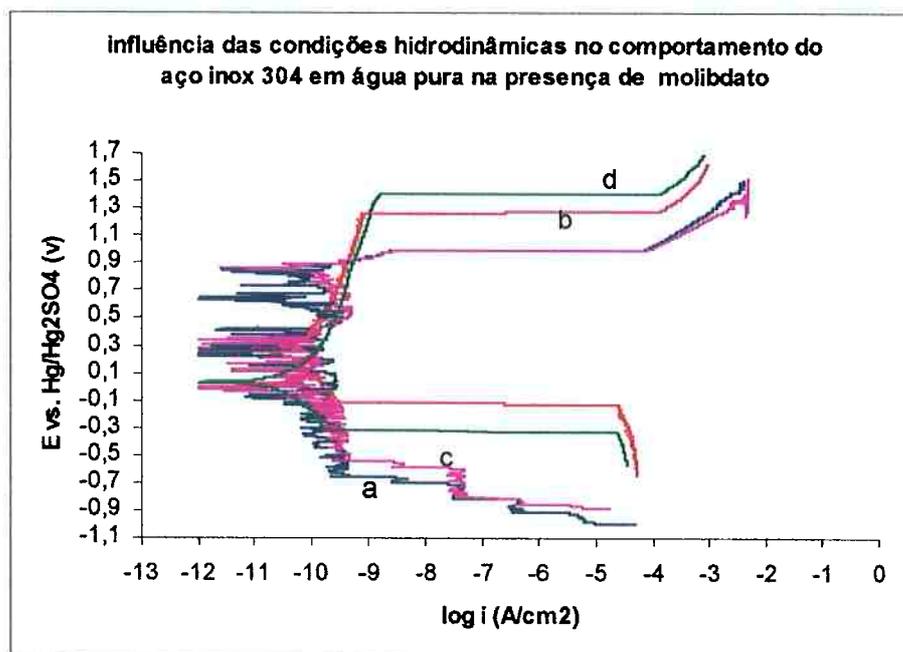


Figura 96 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de molibdato. Curvas: a) 10^{-4} M de molibdato (0 rpm); b) 10^{-4} M de molibdato (1000 rpm); c) 10^{-3} M de molibdato (0rpm); d) 10^{-3} M de molibdato (1000rpm).

As curvas para o aço inox 304 imerso em água pura contendo molibdato, mostradas na Figura 96, revelam que a introdução da rotação do eletrodo no ensaio causou uma melhora no comportamento das curvas, pois elas são bem menos ruidosas do que as obtidas com o eletrodo estático, já que não apresentam ruído ou flutuação de potencial ou densidade de corrente.

Em todos os ensaios, na faixa de passivação, a densidade de corrente de passivação permaneceu na ordem de 10^{-9} A/cm² a 10^{-10} A/cm².

A introdução da rotação do eletrodo durante os ensaios foi responsável pelo aumento no potencial de passivação do aço inox 304, visto que a região de oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do metal só foi observada em valores mais elevados de

potencial de circuito aberto (E_{ca}), na ordem de +1,3V (Hg/Hg₂SO₄) para o aço inox em água pura contendo molibdato.

O aumento na concentração de molibdato aumenta o potencial de oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do aço.

A melhora nas características do inibidor molibdato com o eletrodo em movimento foi constatada por Azambuja et. al. (2000) para o ferro em meio contendo 0,01M de cloreto.

4.12.3. Em água pura + tungstato de sódio

O comportamento do aço inox foi estudado em meio de água pura à temperatura ambiente, na presença do ânion inibidor tungstato, para as diferentes técnicas empregadas.

4.12.3.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 97 mostra a influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto (E_{ca}) do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, na presença de 10^{-4} M e 10^{-3} M de tungstato de sódio.

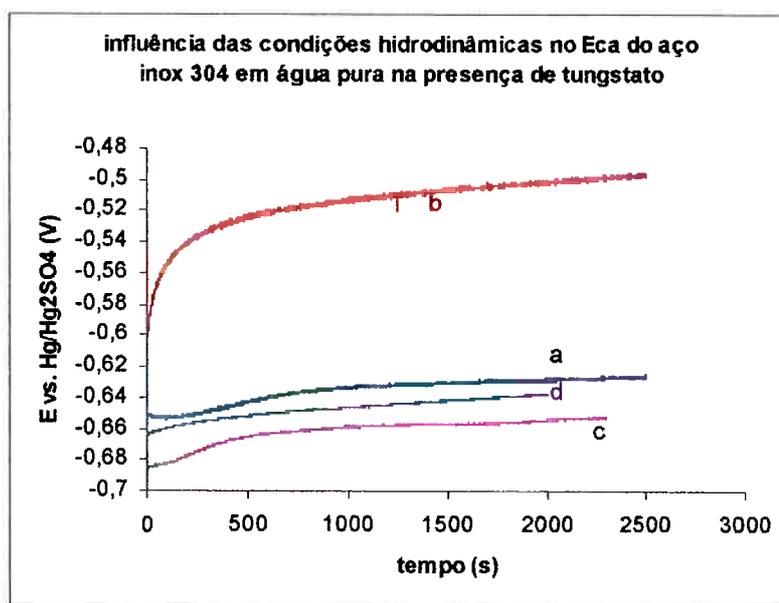


Figura 97 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão, em água pura na presença de tungstato. Curvas: a) 10^{-4} M de tungstato (0 rpm); b) 10^{-4} M de tungstato (1000 rpm); c) 10^{-3} M de tungstato (0rpm); d) 10^{-3} M de tungstato (1000rpm).

A Figura 97 mostra que a mudança nas condições hidrodinâmicas acarretou alteração no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura na presença de tungstato.

O potencial de circuito aberto apresentou valores mais positivos quando o eletrodo apresentou rotação de 1000rpm em relação a quando estático.

Após 30 minutos de imersão, o E_{ca} do eletrodo estático foi de $-0,629V$ (Hg/Hg₂SO₄) e para o eletrodo de disco rotativo foi $-0,491V$ (Hg/Hg₂SO₄) para o aço inox 304 em água pura + $10^{-4}M$ de tungstato. A inserção de rotação no ensaio acarretou num aumento de $0,138V$ no E_{ca} do aço inox 304.

Para o aço inox 304 imerso em água pura + $10^{-3}M$ de tungstato, após 30 minutos de imersão, o E_{ca} do eletrodo estático foi de $-0,656V$ (Hg/Hg₂SO₄) e para o eletrodo de disco rotativo foi $-0,573V$ (Hg/Hg₂SO₄). A inserção de rotação no ensaio acarretou num aumento de $0,083V$ no E_{ca} do aço inox 304.

O aumento do E_{ca} devido a rotação do eletrodo, no caso do tungstato, também pode ser explicado através do diagrama de Evans mostrado na Figura 95.

O aumento do E_{ca} do ensaio do eletrodo de disco rotativo em relação ao ensaio estático foi maior para a menor concentração de ambos os inibidores estudados.

Em água pura, a maior concentração de tungstato ($10^{-3}M$) leva às potenciais para valores mais negativos. Isso está associado à cinética lenta da evolução do potencial na presença de tungstato.

4.12.3.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas apresentadas na Figuras 98 mostram a influência das condições hidrodinâmicas no comportamento eletroquímico do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, na presença de $10^{-4}M$ e $10^{-3}M$ de tungstato.

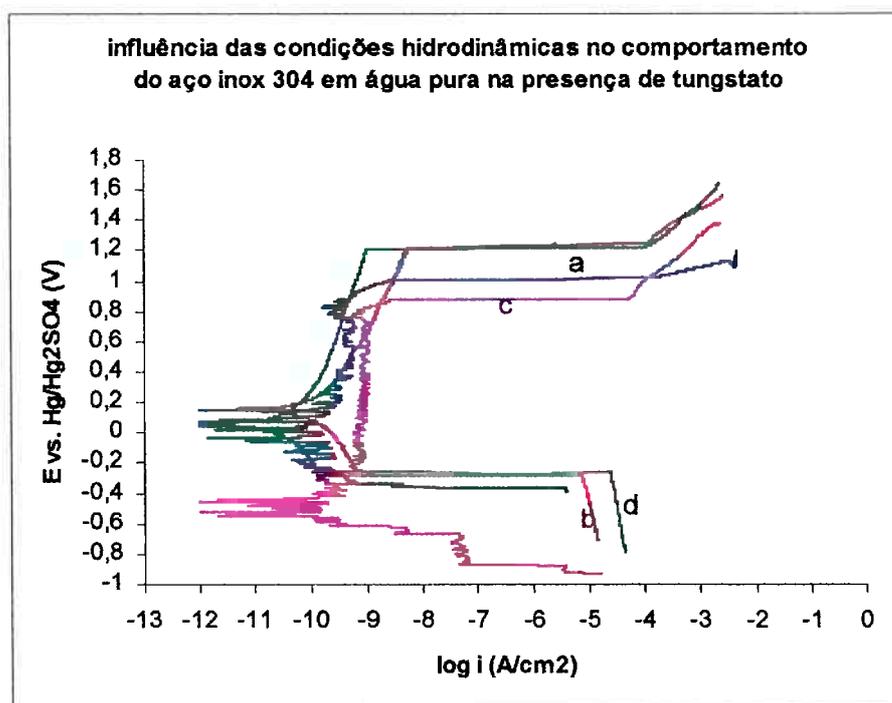


Figura 98 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de tungstato. Curvas: a) 10^{-4} M de tungstato (0 rpm); b) 10^{-4} M de tungstato (1000 rpm); c) 10^{-3} M de tungstato (0rpm); d) 10^{-3} M de tungstato (1000rpm).

As curvas da Figura 98 mostram que a introdução da rotação do eletrodo no ensaio causou uma melhora no comportamento das curvas, pois elas são bem mais comportadas do que as obtidas com o eletrodo estático, já que não apresentam ruído ou flutuação de potencial ou densidade de corrente.

Para o aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato, como mostrado na Figura 100, em ambos os ensaios, na faixa de passivação, a densidade de corrente de passivação permaneceu na ordem de 10^{-9} A/cm² a 10^{-10} A/cm². Já no caso do aço inox em água pura + 10^{-3} M de tungstato, o ensaio de disco rotativo, na faixa de passivação, apresentou valores de densidade de corrente de passivação menores que no ensaio estático, permanecendo na ordem de 10^{-9} A/cm² e 10^{-10} A/cm², enquanto que no ensaio estático esses valores foram da ordem de 10^{-9} A/cm².

As curvas da Figura 98 revelam que houve um aumento no potencial de passivação do metal nos ensaios com o eletrodo de disco rotativo em relação aos ensaios com eletrodo estático, ou seja, a oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do

aço inox 304 com EDR só foi observada em valores de potencial mais positivos, em torno de +1,2V (Hg/Hg₂SO₄).

A melhora nas características inibidoras do tungstato com a rotação do eletrodo foi observada por Azambuja et. al. (2000) para o ferro em meio contendo 0,01M de cloreto.

4.12.4. Em água pura + 200ppm de cloreto

O comportamento do aço inox foi estudado em meio de água pura + 200ppm de cloreto, à temperatura ambiente, para as diferentes técnicas empregadas.

4.12.4.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 99 mostra a influência das condições hidrodinâmicas no comportamento do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ à temperatura ambiente.

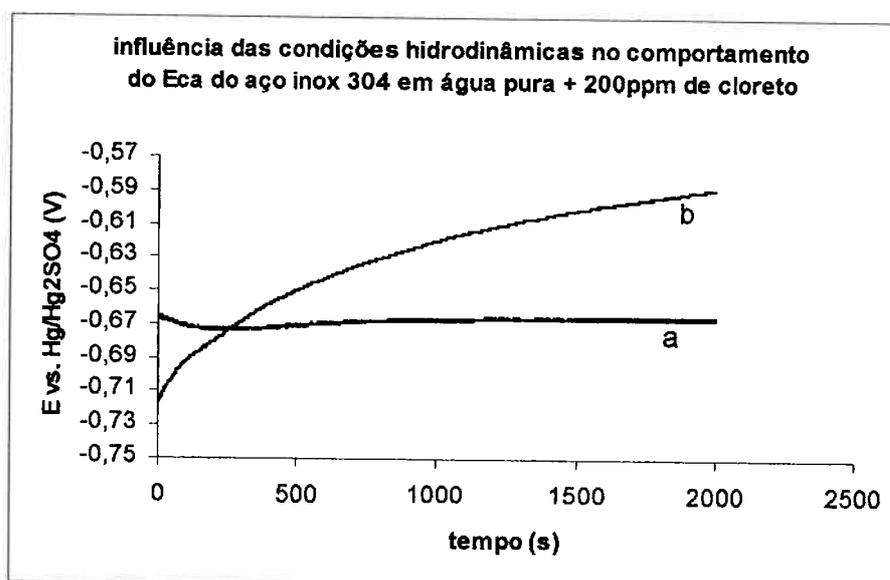


Figura 99 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura + 200ppm Cl⁻.
Curvas: a) 0 rpm; b) 1000 rpm.

A curva da Figura 99 mostra que a introdução da rotação do eletrodo durante todo o ensaio resultou no aumento do E_{ca} do aço inox 304, em água pura, na presença de 200ppm de cloreto.

Após 33 minutos de imersão, o potencial de circuito aberto do ensaio com o eletrodo estático foi $-0,665V$ (Hg/Hg₂SO₄) e com o eletrodo de disco rotativo foi $-0,590V$ (Hg/Hg₂SO₄). A inserção de rotação no ensaio causou um aumento de $0,075V$ no E_{ca} do aço inox 304 em meio contendo cloretos.

4.12.4.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

A influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de 200ppm Cl⁻, à temperatura ambiente, está representada na curva da Figura 100.

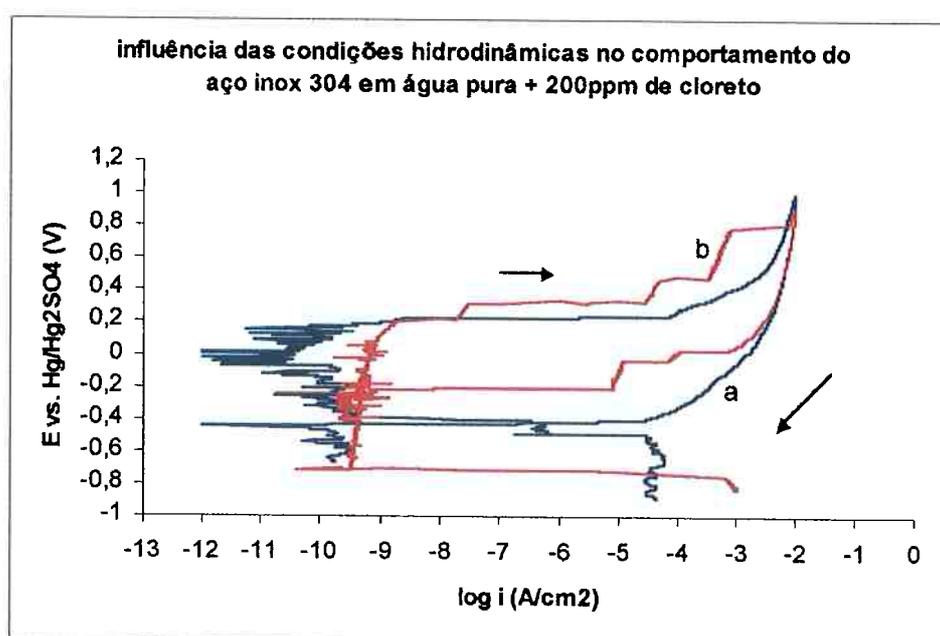


Figura 100 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻. Curvas: a) 0 rpm; b) 1000rpm.

Observando-se as curvas da Figura 100 pode-se verificar que a introdução da rotação do eletrodo causou a melhoria do comportamento da curva de polarização

cíclica, pois ela é mais comportada que a obtida no ensaio com o eletrodo estático, já que apresenta apenas um pequeno ruído ou flutuação de densidade de corrente de passivação.

Também é possível afirmar que a rotação do eletrodo não auxiliou no retardamento do início da formação dos pites, já que os valores do E_{pite} em ambos os ensaios foram praticamente idênticos. Entretanto, em relação ao potencial de proteção (E_{prot} – potencial no qual se observa a formação de óxidos protetores sobre toda a superfície do aço inclusive sobre os pites já formados), a Figura 100 revela que este foi mais positivo no ensaio com o eletrodo de disco rotativo, isto é, a rotação do eletrodo auxiliou na formação dos óxidos protetores em potenciais mais elevados, cessando assim o processo de corrosão por pite.

O ensaio de disco rotativo, na faixa de passivação, apresentou valores de densidade de corrente de passivação maiores que no ensaio estático, permanecendo na ordem de 10^{-9} A/cm² e 10^{-10} A/cm², enquanto que no ensaio estático esses valores foram da ordem de 10^{-10} A/cm².

4.12.5. Em água pura + 200ppm de cloreto + molibdato de amônio

O comportamento do aço inox foi estudado em meio de água pura + 200ppm de cloreto, à temperatura ambiente, na presença do inibidor molibdato para as diferentes técnicas empregadas.

4.12.5.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 101 mostra a influência das condições hidrodinâmicas no comportamento do E_{ca} , com o tempo de imersão, do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto na presença do inibidor molibdato, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M.

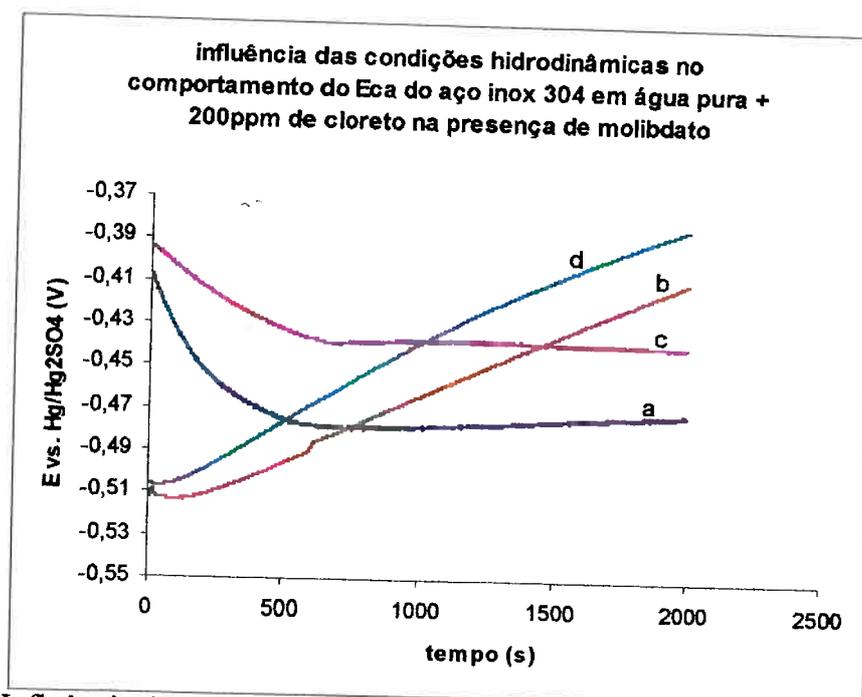


Figura 101 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura + 200ppm Cl^- na presença de molibdato. Curvas: a) 10^{-4}M de molibdato (0 rpm); b) 10^{-4}M de molibdato (1000 rpm); c) 10^{-3}M de molibdato (0rpm); d) 10^{-3}M de molibdato (1000rpm).

A análise da Figura 101 revela que no início dos ensaios o E_{ca} do aço inox 304 com o eletrodo de disco rotativo apresentava valores mais negativos em relação aos ensaios com o eletrodo estático, entretanto, no decorrer dos ensaios, essa situação se alterou e, após o tempo de imersão total, o ensaio com a rotação do eletrodo apresentava valores mais positivos de potencial, como já era esperado.

A diferença de comportamento no início da evolução do potencial de circuito aberto se deve ao fato que para o eletrodo parado, a adsorção de cloreto é lenta, ao que para o eletrodo com movimento essa adsorção é facilitada e o potencial já parte de um valor mais negativo, evoluindo para valores mais positivos no decorrer do ensaio. A competição por adsorção na superfície do metal é mais acentuada na condição de movimento do eletrodo, ficando evidente tal fato quando se compara as Figuras 99 e 101.

O E_{ca} aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4}M de molibdato no ensaio com o eletrodo estático foi $-0,471\text{V}$ ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) e com o eletrodo de disco

rotativo foi $-0,408\text{V}$ ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), após 33 minutos de imersão. A introdução de rotação no ensaio resultou num aumento de $0,063\text{V}$.

No caso do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3}M de molibdato, após 33 minutos de imersão, o E_{ca} do ensaio com o eletrodo estático foi $-0,439\text{V}$ ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) e com o eletrodo de disco rotativo foi $-0,383\text{V}$ ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). A introdução de rotação no ensaio acarretou um aumento de $0,056\text{V}$.

4.12.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas da Figura 102 mostram a influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de Cl^- na presença do inibidor tungstato, nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-3}M .

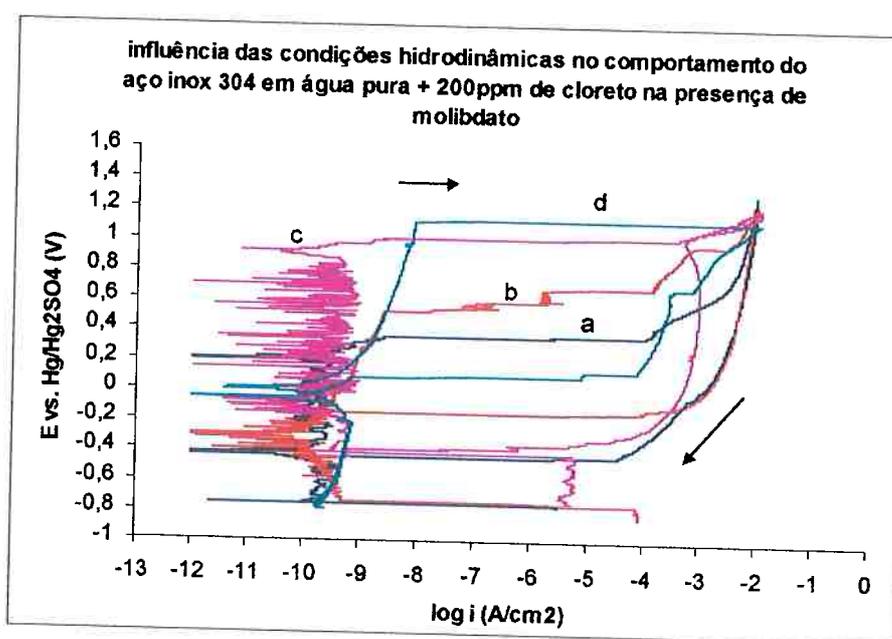


Figura 102 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- na presença de molibdato.

Curvas: a) 10^{-4}M de molibdato (0 rpm); b) 10^{-4}M de molibdato (1000 rpm); c) 10^{-3}M de molibdato (0rpm); d) 10^{-3}M de molibdato (1000rpm).

A introdução da rotação do eletrodo durante o ensaio resultou, como pode ser visto na Figura 102, na melhoria do comportamento das curvas de polarização

cíclica, já que elas são bem mais comportadas que as curvas com o eletrodo estático, ou seja, elas apresentam menor flutuação nos valores de densidade de corrente de passivação.

Em ambas as concentrações de molibdato, as curvas referentes ao ensaio com o eletrodo de disco rotativo apresentaram valores mais positivos tanto no potencial de pite (E_{pite}) quanto no potencial de proteção (E_{prot}) do aço inox em relação ao ensaio com o eletrodo estático. Isso mostra que a movimentação do eletrodo retardou a quebra da camada passiva do aço inox pelos íons cloreto e também acelerou a formação de óxidos protetores sobre a superfície do aço, cessando assim o processo de corrosão por pite.

É possível afirmar que na maior concentração de molibdato (10^{-3}M), no ensaio com o eletrodo de disco rotativo, ocorreu um aumento acentuado no valor do E_{prot} em relação ao ensaio estático.

A densidade de corrente de passivação foram maiores para o eletrodo de disco rotativo na presença de cloreto e de molibdato.

4.12.6. Em água pura + 200ppm de cloreto + tungstato de sódio

O comportamento do aço inox foi estudado em meio de água pura + 200ppm de cloreto, à temperatura ambiente, com a adição do ânion inibidor tungstato para as diferentes técnicas empregadas.

4.12.6.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 103 mostra a influência das condições hidrodinâmicas no comportamento do E_{ca} , com o tempo de imersão, do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4}M de tungstato e + 10^{-3}M de tungstato.

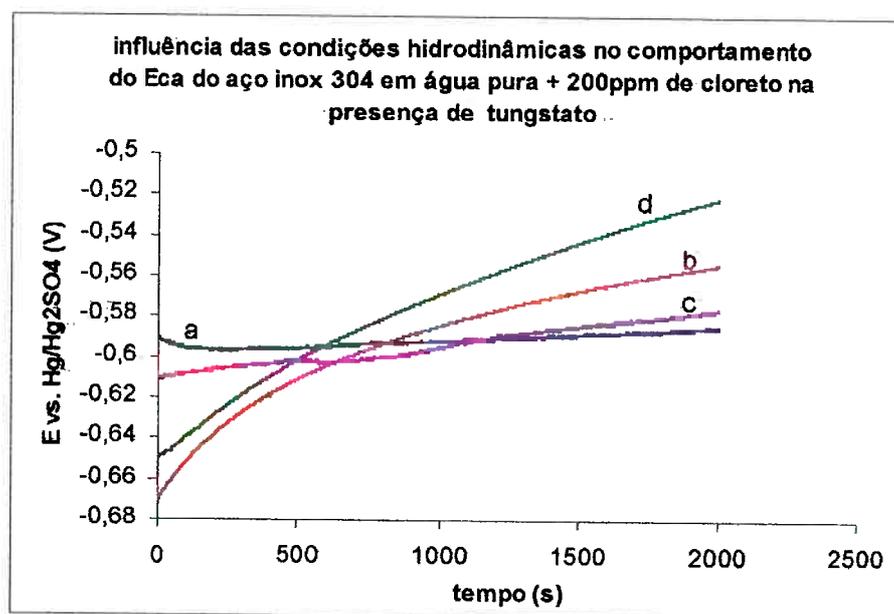


Figura 103 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura + 200ppm Cl⁻ na presença de tungstato. Curvas: a) 10⁻⁴M de tungstato (0 rpm); b) 10⁻⁴M de tungstato (1000 rpm); c) 10⁻³M de tungstato (0rpm); d) 10⁻³M de tungstato (1000rpm).

Observando-se as curvas da Figura 103 é possível perceber que nos primeiros instantes de imersão o valor E_{ca} do aço inox 304 em água pura +200ppm Cl⁻, na presença do inibidor tungstato, com o eletrodo de disco rotativo, foi mais negativo em relação ao mesmo ensaio com o eletrodo estático, porém essa situação se alterou e após o tempo de imersão total, onde o valor do E_{ca} já era superior no ensaio com o eletrodo de disco rotativo. Neste caso, também vale a teoria sobre a competição pela adsorção entre o Cl⁻ e o tungstato, semelhantemente ao que ocorre quando há no meio Cl⁻ e molibdato (Figura 101).

O aumento no E_{ca} do aço inox 304 foi 0,031V devido a introdução da rotação do eletrodo durante o ensaio, em água pura + 200ppm de cloreto + 10⁻⁴M de tungstato.

A inserção de rotação no ensaio acarretou num aumento de 0,054V no potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto + 10⁻³M de tungstato.

4.12.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

A Figura 104 mostra a influência das condições hidrodinâmicas no comportamento eletrolítico do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- na presença de 10^{-4}M e 10^{-3}M de tungstato.

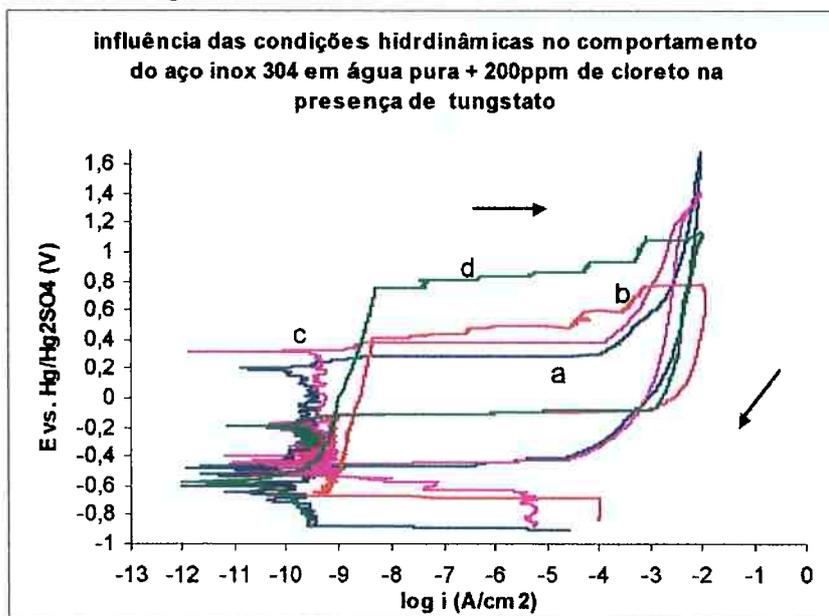


Figura 104 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- na presença de tungstato. Curvas: a) 10^{-4}M de tungstato (0 rpm); b) 10^{-4}M de tungstato (1000 rpm); c) 10^{-3}M de tungstato (0rpm); d) 10^{-3}M de tungstato (1000rpm).

Através da análise das curvas da Figura 104 pode-se afirmar as curvas referentes ao ensaio com o eletrodo de disco rotativo são bem mais comportadas em relação às curvas dos ensaios com o eletrodo estático, assim como visto anteriormente para o aço inox em água pura + 200ppm Cl^- com e sem a adição de molibdato.

A introdução da rotação do eletrodo durante todo o ensaio, em ambas as concentrações do inibidor tungstato, causou o aumento dos valores tanto do E_{pite} quanto do E_{prot} do aço inox 304. Isso mostra que foi possível retardar a quebra da camada passiva do aço inox pelos íons cloreto e também acelerar a formação de óxidos protetores sobre a superfície do aço, cessando assim o processo de corrosão por pite, com o auxílio da rotação do eletrodo.

É possível afirmar que na maior concentração de tungstato (10^{-3}M), no ensaio com o eletrodo de disco rotativo, ocorreu um aumento acentuado no valor do E_{pite} em relação ao ensaio estático.

Para ambas as concentrações de tungstato (10^{-4}M e 10^{-3}M), o ensaio com o eletrodo disco rotativo, na faixa de passivação, apresentou valores de densidade de corrente de passivação maiores que no ensaio estático, permanecendo na ordem de 10^{-8} A/cm^2 a 10^{-9} A/cm^2 , enquanto que no ensaio estático esses valores foram da ordem de 10^{-9} A/cm^2 a 10^{-10} A/cm^2 .

4.13. Influência das condições hidrodinâmicas no comportamento do aço inox 304, a 90°C

A influência das condições hidrodinâmicas no comportamento eletroquímico do aço inox 304 foi estudada em meio de água pura com e sem a adição dos inibidores de corrosão tungstato e molibdato, a 90°C, para as diferentes técnicas empregadas.

O mesmo estudo foi realizado para o aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto na ausência e na presença dos inibidores molibdato e tungstato.

4.13.1 Em água pura

O comportamento do aço inox 304 foi estudado em água pura, a 90°C, para as diferentes técnicas empregadas.

4.13.1.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 105 mostra a influência das condições hidrodinâmicas no comportamento do potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura a 90°C.

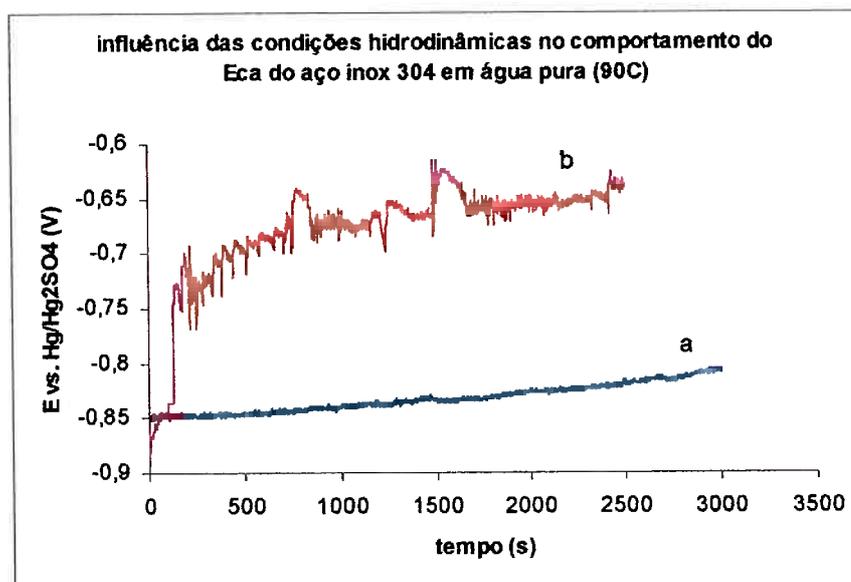


Figura 105 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura, a 90°C.
Curvas: a) 0 rpm; b) 1000 rpm.

Observando-se as curvas da Figura 105 conclui-se que a mudança nas condições hidrodinâmicas do ensaio resultou na alteração do valor do potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura, a 90°C, para valores mais negativos.

Esse comportamento foi semelhante ao encontrado nos ensaios em temperatura ambiente. Entretanto, observa-se que a curva referente ao ensaio com o eletrodo de disco rotativo, mostra-se bastante ruidosa e com grande flutuação nos valores do E_{ca} , isso se deve provavelmente a formação e colapso de bolhas de vapor na ponta do capilar de Luggin, a 90°C e a maior instabilidade da camada passiva do aço inox, nessas condições.

A análise das curvas da Figura 105 mostra que a introdução da rotação do eletrodo durante os ensaios resultou num aumento do potencial de circuito aberto de 0,172V.

4.13.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas da Figura 106 mostram a influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura, a 90°C.

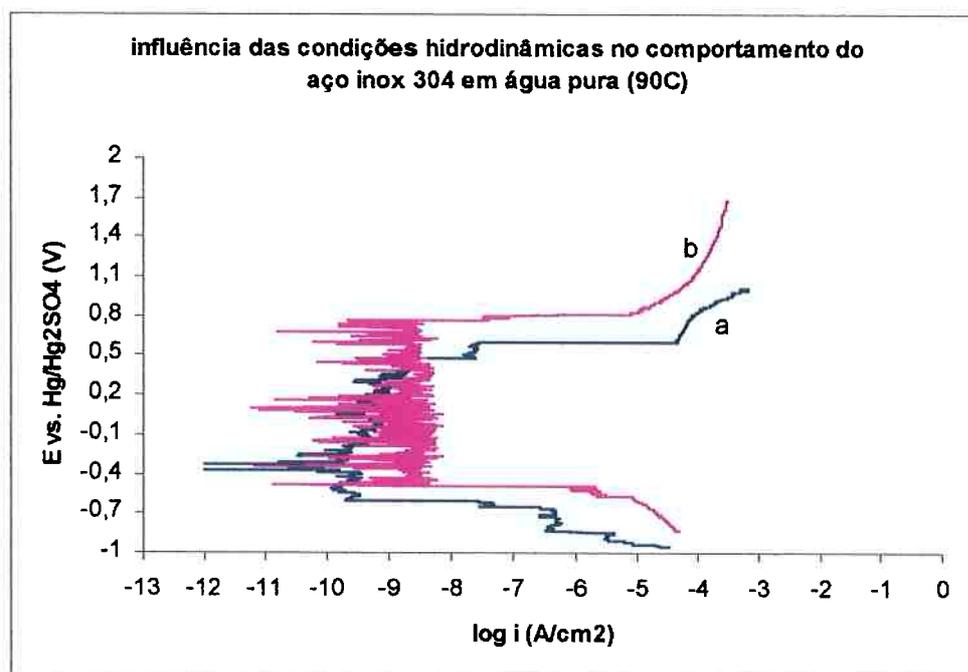


Figura 106 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura, a 90°C . Curvas: a) 0 rpm; b) 1000 rpm.

As curvas referentes ao aço inox 304 em água pura, a 90°C, mostradas na Figura 106, revelam que nesse caso a introdução da rotação do eletrodo no ensaio não causou melhorias no comportamento da curva, pelo contrário, ela mostrou-se mais ruidosa que a curva para o ensaio com o eletrodo estático.

Apesar de não ter ajudado na eliminação da flutuação dos valores de densidade de corrente de passivação, a rotação do eletrodo durante o ensaio deslocou o potencial de início da oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do aço inox para um valor mais positivo, ou seja, houve um aumento na sua faixa de passivação.

O ensaio com o eletrodo de disco rotativo, na faixa de passivação, apresentou valores de densidade de corrente de passivação maiores que no ensaio estático, permanecendo na ordem de 10^{-8} A/cm² a 10^{-9} A/cm², enquanto que no ensaio estático esses valores foram na ordem de 10^{-9} A/cm², mostrando influência nas características da camada passiva do aço que fica instável com o movimento do eletrodo à altas temperaturas.

4.13.2. Em água pura + molibdato de amônio

Foi estudado o comportamento do aço inox 304 em água pura, a 90°C, na presença do inibidor molibdato, para as diferentes técnicas empregadas.

4.13.2.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A influência das condições hidrodinâmicas no comportamento do E_{ca} do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato e 10^{-3} M de molibdato, a 90°C está representada nas curvas da Figura 107.

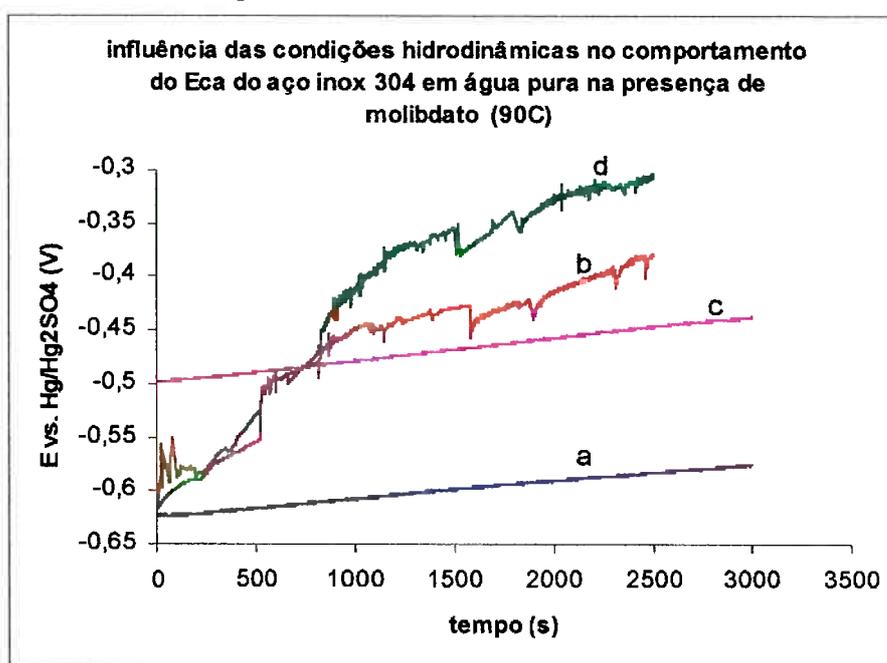


Figura 107 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura na presença de molibdato, a 90°C. Curvas: a) 10^{-4} M de molibdato (0 rpm); b) 10^{-4} M de molibdato (1000 rpm); c) 10^{-3} M de molibdato (0rpm); d) 10^{-3} M de molibdato (1000rpm).

A Figura 107 revela que a alteração nas condições hidrodinâmicas nos ensaios causou a alteração do potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura na presença de molibdato, a 90°C para valores mais positivos acentuando-se com o aumento da concentração de molibdato.

Assim como já foi observado nos ensaios em água pura, a 90°C, as curvas dos ensaios com o eletrodo de disco rotativo mostraram-se mais ruidosas que as curvas referentes ao ensaio com o eletrodo estático.

A inserção de rotação no ensaio acarretou num aumento de 0,169V no E_{ca} do aço inox 304 na presença de 10^{-4} M de molibdato e de 0,104V na presença de 10^{-3} M de molibdato.

4.13.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas da Figura 108 mostram a influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença do inibidor molibdato, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M, a 90°C.

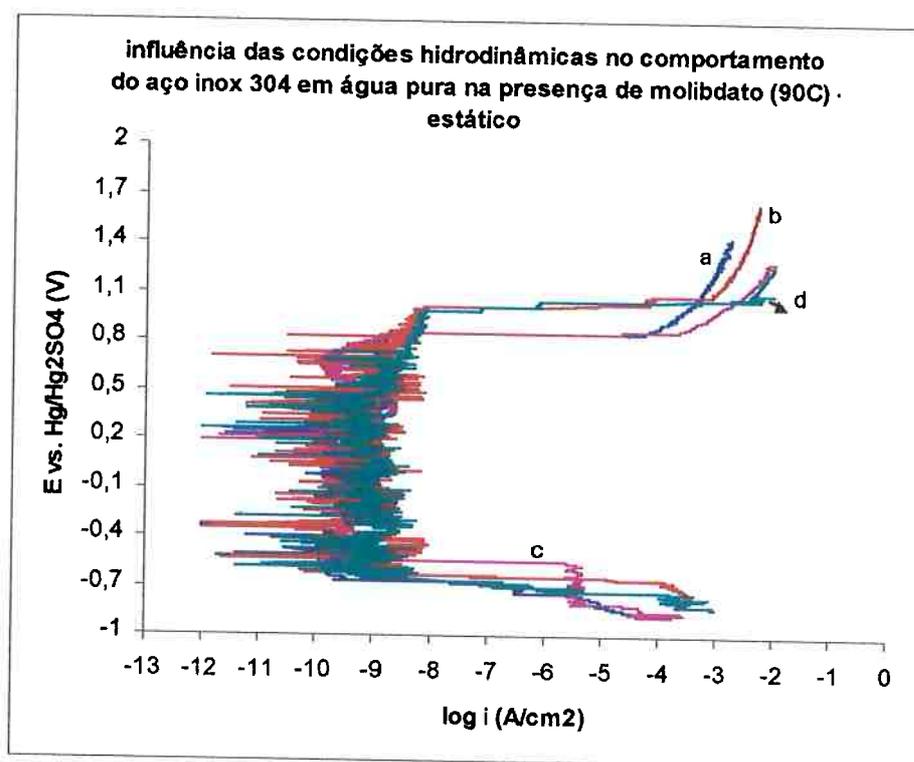


Figura 108 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de molibdato, a 90°C. Curvas: a) 10^{-4} M de molibdato (0 rpm); b) 10^{-4} M de molibdato (1000 rpm); c) 10^{-3} M de molibdato (0rpm); d) 10^{-3} M de molibdato (1000rpm).

Como se pode observar na Figura 108, a rotação do eletrodo durante o ensaio não resultou em melhorias no comportamento das curvas. As curvas referentes ao ensaio com o eletrodo de disco rotativo são mais ruidosas que as do ensaio com o eletrodo estático o que reflete a menor qualidade da camada passiva.

O movimento do eletrodo durante o ensaio resultou num aumento da faixa de passivação do aço inox 304, nas duas concentrações de molibdato, isto é, o fenômeno de oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do metal ocorre em valores de potencial mais positivos que os observados no ensaio com o eletrodo estático.

Os valores de densidade de corrente de passivação são maiores para o EDR que no ensaio estático.

O aumento da concentração de molibdato não refletiu na melhoria do comportamento eletrolítico do aço inox 304, nessas condições.

4.13.3. Em água pura + tungstato de sódio

O comportamento do aço inox 304 foi estudado em água pura, a 90°C, com a adição do ânion inibidor tungstato para as diferentes técnicas empregadas.

4.13.3.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

As curvas da Figura 109 mostram a influência das condições hidrodinâmicas no comportamento do aço inox 304 em água pura na presença do inibidor tungstato, nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-3}M , a 90°C.

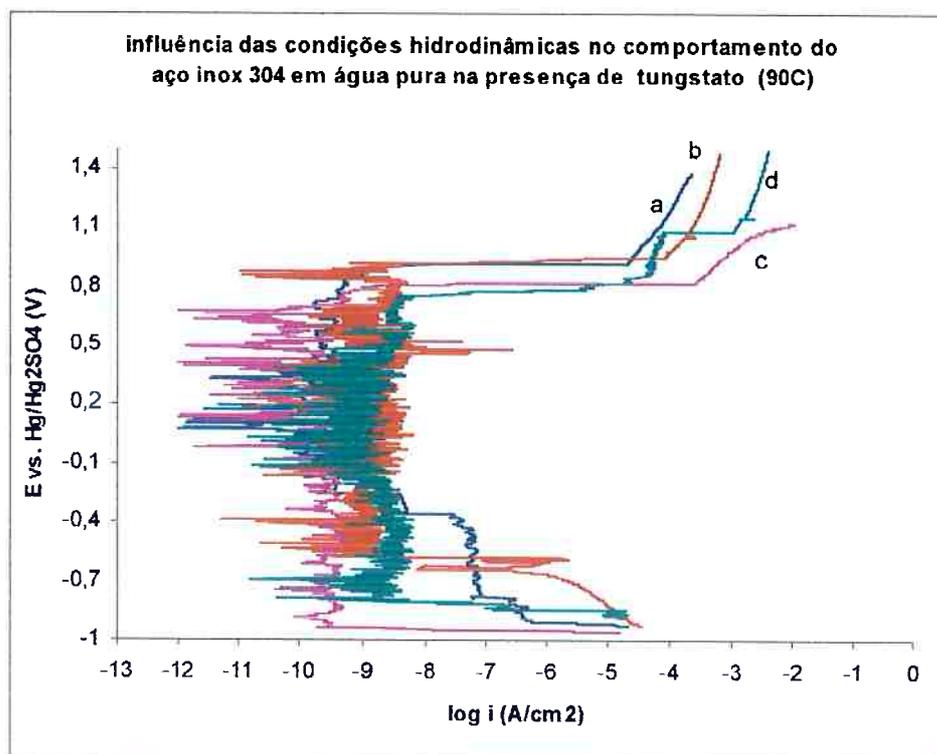


Figura 110 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de tungstato, a 90°C . Curvas: a) 10^{-4} M de tungstato (0 rpm); b) 10^{-4} M de tungstato (1000 rpm); c) 10^{-3} M de tungstato (0rpm); d) 10^{-3} M de tungstato (1000rpm).

Como já foi visto anteriormente, a introdução da rotação do eletrodo durante o ensaio, mesmo com a adição do inibidor tungstato, não resultou na melhoria do comportamento da curva de polarização potenciodinâmica como ocorreu nos ensaios em temperatura ambiente.

Além disso, o efeito da rotação do eletrodo de trabalho não causou o aumento da zona de passivação do metal já que para as duas concentrações do inibidor, o valor do potencial de início da oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do aço inox 304 permaneceu praticamente o mesmo independente do ensaio realizado, estático ou disco rotativo.

O ensaio com o eletrodo de disco rotativo, na faixa de passivação, apresentou valores de densidade de corrente de passivação maiores que no ensaio estático, permanecendo na ordem de 10^{-8} A/cm² a 10^{-9} A/cm², enquanto que no ensaio estático esses valores foram na ordem de 10^{-9} A/cm².

4.13.4. Em água pura + 200ppm de cloreto

O comportamento do aço inox foi estudado em meio de água pura + 200ppm de cloreto, a 90°C, para as diferentes técnicas empregadas.

4.13.4.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 111 mostra a influência das condições hidrodinâmicas no comportamento do E_{ca} , com o tempo de imersão, do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto, a 90°C.

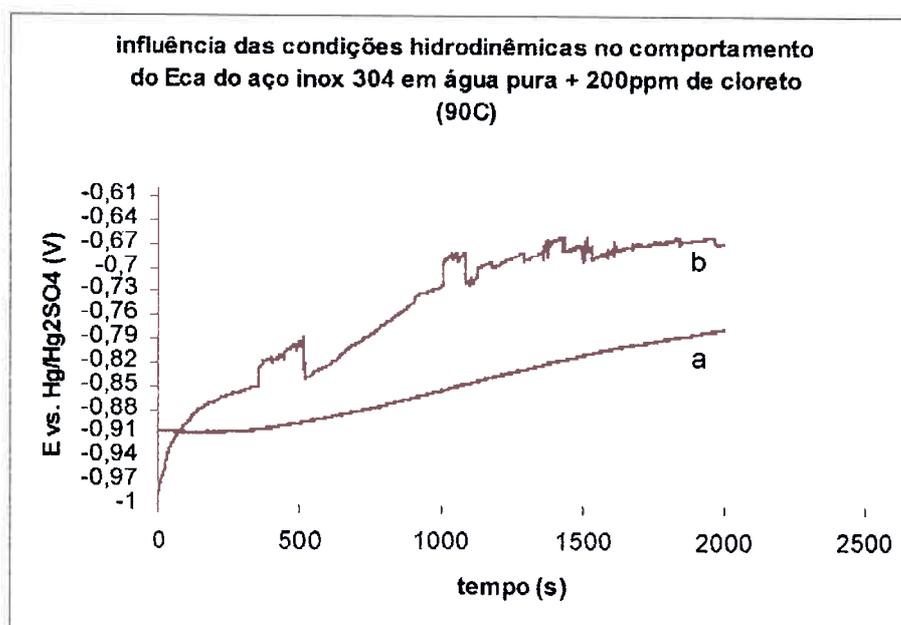


Figura 111 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura + 200ppm Cl^- , a 90°C. Curvas: a) 0 rpm; b) 1000 rpm.

A análise da Figura 111 mostra que no início dos ensaios o E_{ca} do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- , 90°C, o valor do potencial era mais negativo no ensaio com o eletrodo de disco rotativo, porém, com o andamento dos ensaios essa situação se alterou e no término o valor referente ao ensaio com o eletrodo em movimento era mais positivo em relação ao com o eletrodo estático.

Assim como nos ensaios em água pura, a 90°C, também se observa na Figura 122 uma certa instabilidade na curva do ensaio com o eletrodo de disco rotativo, com flutuação no valor do potencial de circuito aberto, entretanto, a curva do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻ mostrou-se menos ruidosa em relação à curva apenas em água pura (Figura 105), isso se deve ao fato que a solução com cloreto é mais condutora e portanto a formação e colapso de bolhas na ponta do capilar de Luggin não interfere tanto na leitura dos resultados.

A utilização do eletrodo em movimento resultou num aumento de 0,108V no E_{ca} do aço inox 304.

4.13.4.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

A influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de 200ppm de cloreto, a 90°C está representada nas curvas da Figuras 112.

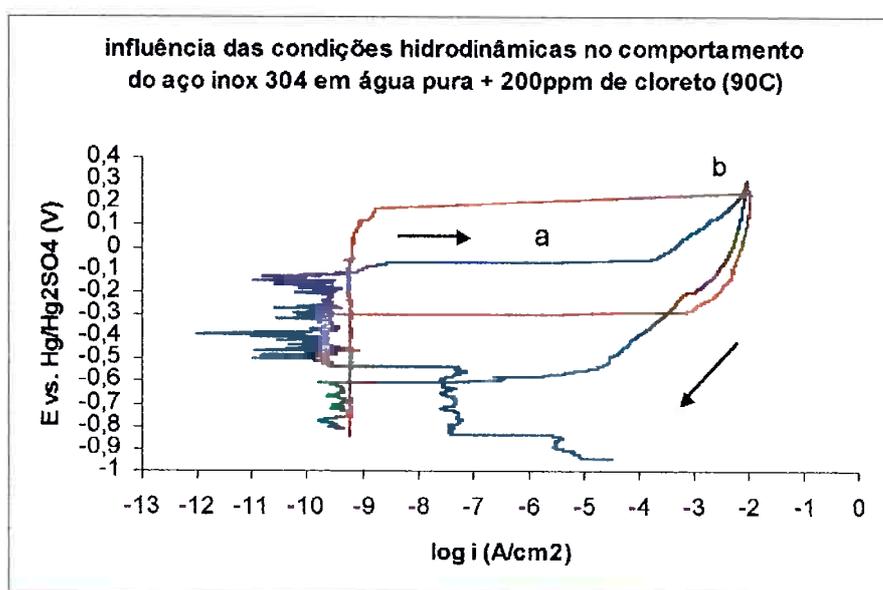


Figura 112 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl⁻, a 90°C. Curvas: a) 0 rpm; b) 1000 rpm.

Através da análise da Figura 112 é possível notar que o potencial de quebra de película passiva do EDR foi superior ao do eletrodo estático e o mesmo

comportamento ocorreu para o E_{prot} . Dessa forma, sob condições hidrodinâmicas controladas se tem um melhor desempenho do aço inox em meio contendo cloreto (200ppm) e a 90°C.

4.13.5. Em água pura + 200ppm de cloreto + molibdato de amônio

O comportamento do aço inox foi estudado em meio de água pura + 200ppm de cloreto, a 90°C, com a adição do ânion molibdato, para as diferentes técnicas empregadas.

4.13.5.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 113 mostra a influência das condições hidrodinâmicas no comportamento do E_{ca} , com o tempo de imersão, do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto, a 90°C, na presença do inibidor molibdato, nas concentrações de $10^{-4}M$ e $10^{-3}M$.

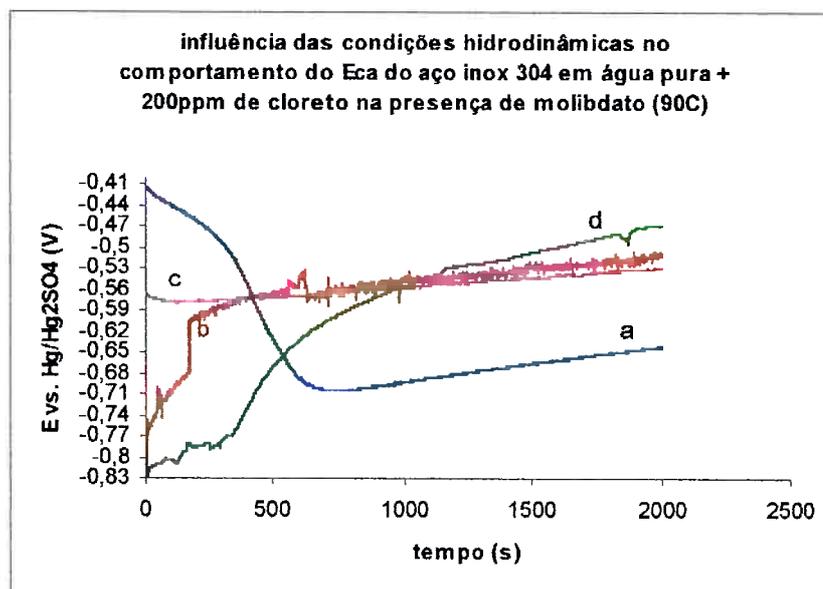


Figura 113 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura + 200ppm Cl⁻ na presença de molibdato, a 90°C. Curvas: a) $10^{-4}M$ de molibdato (0 rpm); b) $10^{-4}M$ de molibdato (1000 rpm); c) $10^{-3}M$ de molibdato (0rpm); d) $10^{-3}M$ de molibdato (1000rpm).

As curvas da Figura 113 revelam um comportamento bastante semelhante ao verificado nas curvas referentes ao aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- à temperatura ambiente (Figura 101), ou seja, o potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o eletrodo de disco rotativo era mais negativo que o do aço inox com o eletrodo estático no início do ensaio e mais positivo ao término deste. Vale a mesma explicação já apresentada anteriormente sobre a competição para a adsorção entre Cl^- e o molibdato que é mais acentuada com o eletrodo em movimento.

As curvas com o eletrodo de disco rotativo apresentam uma certa instabilidade quando comparadas com as referentes aos ensaios com o eletrodo estático. Em relação à curva na ausência do inibidor, a adição de molibdato resultou numa diminuição da instabilidade da curva.

A utilização do eletrodo em movimento resultou num aumento de 0,131V no E_{ca} do aço inox 304 para 10^{-4}M de molibdato e 0,06V para 10^{-3}M de molibdato, a 90°C .

4.13.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas da Figura 114 mostram a influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4}M de molibdato e 10^{-3}M de molibdato, a 90°C .

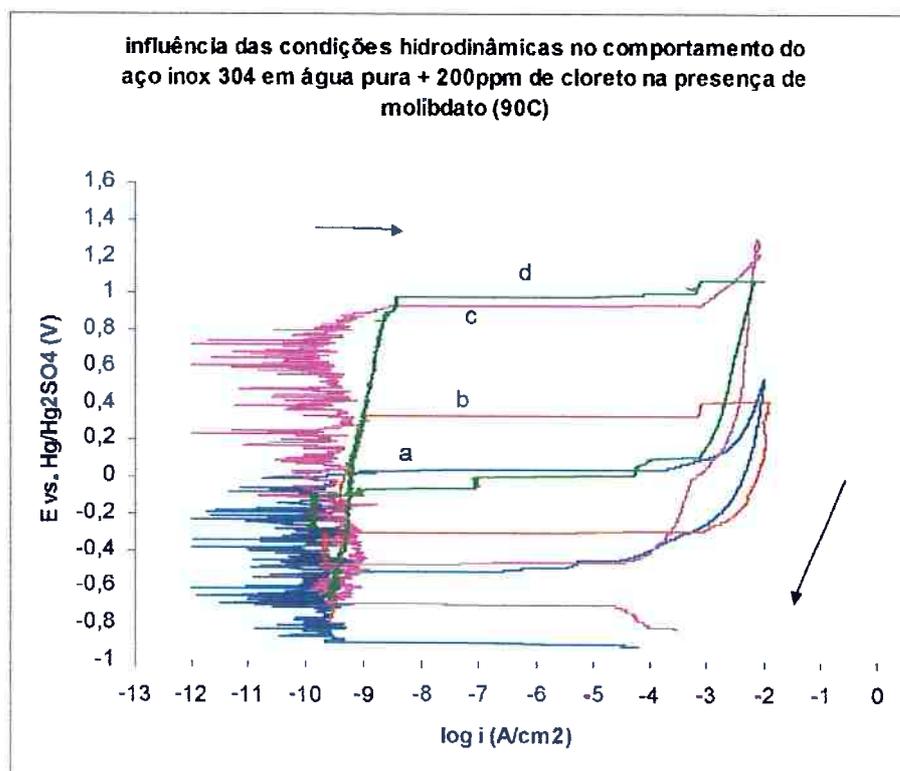


Figura 114 -- Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- na presença de molibdato, a 90°C . Curvas: a) 10^{-4}M de molibdato (0 rpm); b) 10^{-4}M de molibdato (1000 rpm); c) 10^{-3}M de molibdato (0rpm); d) 10^{-3}M de molibdato (1000rpm).

A análise da Figura 114 mostra que as curvas de polarização do aço inox 304, a 90°C , contendo 200ppm Cl^- na presença de inibidor, não são muito diferentes daquelas obtidas na ausência do inibidor molibdato.

Para o EDR sempre foram obtidos valores de E_{pite} mais positivos que para o eletrodo estático. A adição de inibidor aumentou o E_{pite} e o E_{prot} , sendo esse aumento mais pronunciado para a concentração de 10^{-3}M .

O aumento no E_{pite} não foi tão significativo quanto o aumento no E_{prot} do aço inox 304, quando se comparam os resultados para o EDR e para o eletrodo estático

As densidades de corrente de passivação ficaram na ordem de 10^{-10} A/cm^2 para todos os ensaios, nessas condições.

4.13.6. Em água pura + 200ppm de cloreto + tungstato de sódio

O comportamento do aço inox foi estudado em meio de água pura + 200ppm Cl^- , a 90°C , na presença do oxianion tungstato, para as diferentes técnicas empregadas.

4.13.6.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A influência das condições hidrodinâmicas no comportamento do E_{ca} , com o tempo de imersão, do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto, a 90°C , na presença do inibidor tungstato, nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-3}M pode ser vista nas curvas da Figura 115.

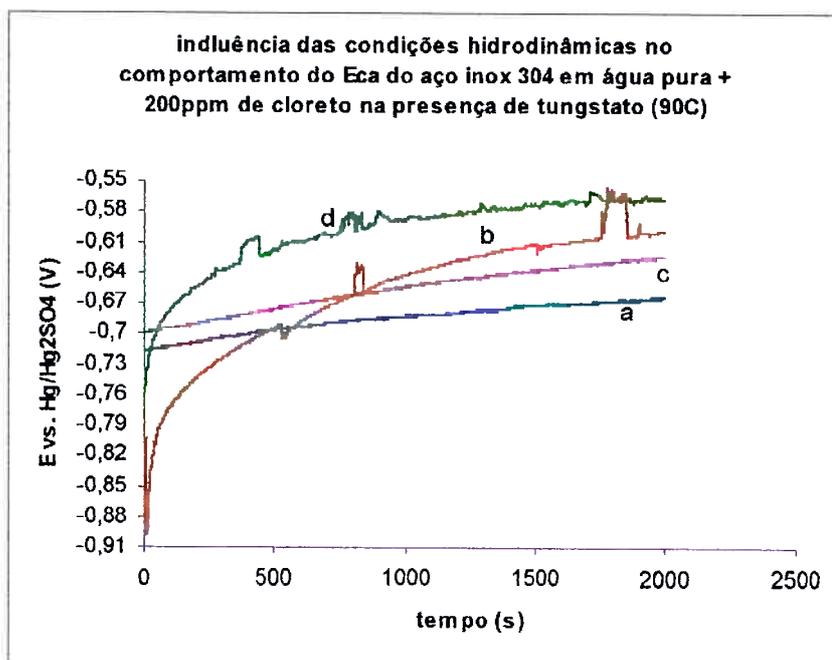


Figura 115 – Influência das condições hidrodinâmicas no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura + 200ppm Cl^- na presença de tungstato, a 90°C . Curvas: a) 10^{-4}M de tungstato (0 rpm); b) 10^{-4}M de tungstato (1000 rpm); c) 10^{-3}M de tungstato (0rpm); d) 10^{-3}M de tungstato (1000rpm).

A análise das curvas da Figura 115 revela que o potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o eletrodo de disco rotativo era mais negativo que o do aço inox

com o eletrodo estático no início do ensaio (competição pela adsorção entre Cl^- e tungstato) e mais positivo ao término deste. Também é possível verificar a instabilidade das curvas referentes aos ensaios com o eletrodo de disco rotativo.

A utilização do eletrodo de disco rotativo causou um aumento no E_{ca} do aço inox de 0,065V para 10^{-4}M de tungstato e de 0,058V para 10^{-3}M de tungstato.

4.12.6.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

A influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- , a 90°C , na presença do inibidor tungstato, nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-3}M de tungstato está representada nas curvas da Figura 116.

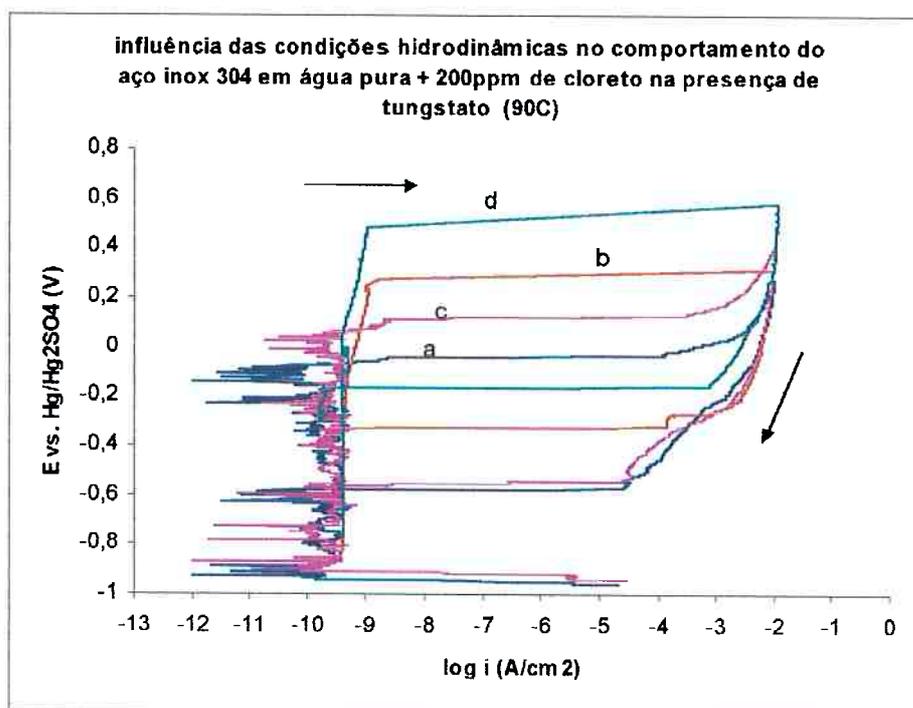


Figura 116 – Influência das condições hidrodinâmicas nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- na presença de tungstato, a 90°C . Curvas: a) 10^{-4}M de tungstato (0 rpm); b) 10^{-4}M de tungstato (1000 rpm); c) 10^{-3}M de tungstato (0rpm); d) 10^{-3}M de tungstato (1000rpm).

A movimentação do eletrodo aumentou de modo significativo o E_{pite} nas condições ensaiadas (200ppm de cloreto e 90°C).

O aumento da concentração promoveu o aumento da resistência à corrosão por pite, pela elevação do E_{pite} . A influência no E_{prot} foi menor.

A densidade de corrente de passivação permaneceu na ordem de 10^{-10} A/cm² em todos os ensaios.

4.14. Influência da temperatura no comportamento do aço inox 304, com o eletrodo estático

A influência da temperatura no comportamento eletroquímico do aço inox, com o eletrodo estático foi estudada em água pura e em água pura + 200ppm Cl⁻ na ausência e na presença dos ânions inibidores molibdato e tungstato para as diferentes técnicas empregadas

4.14.1. Em água pura

O comportamento do aço inox 304 foi estudado em meio de água pura, com o eletrodo estático, para as diferentes técnicas empregadas.

4.14.1.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 117 mostra o efeito da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura com o eletrodo estático.

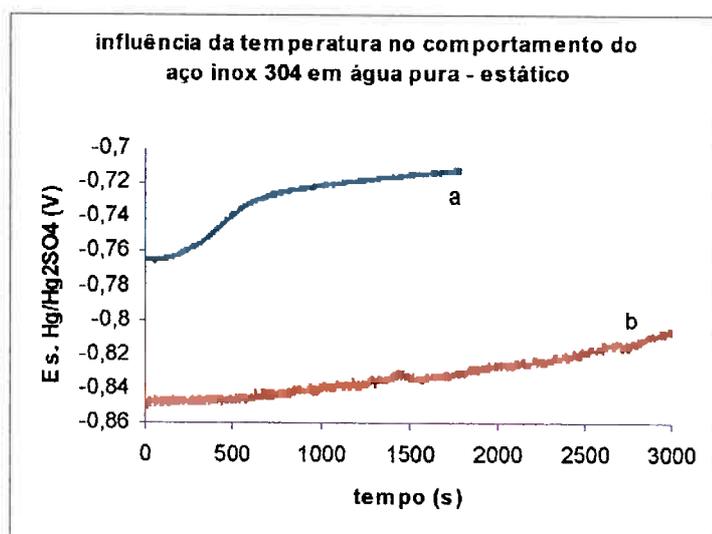


Figura 117 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura, com o eletrodo estático. Curvas: a) temperatura ambiente; b) 90°C.

Observando-se a Figura 117 conclui-se que o aumento da temperatura resultou na queda do potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo estático. Isso se deve ao fato de que a camada passiva fica mais fragilizada e menos protetora com o aumento da temperatura.

Após 30 minutos de imersão, o E_{ca} do aço inox 304 à temperatura ambiente foi $-0,0,712V$ (Hg/Hg₂SO₄) e a $90^{\circ}C$ foi $-0,830V$ (Hg/Hg₂SO₄). O aumento da temperatura causou uma diminuição de $0,118V$ no E_{ca} do aço inox 304.

4.14.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

A influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura com o eletrodo estático é mostrada nas curvas da Figura 118.

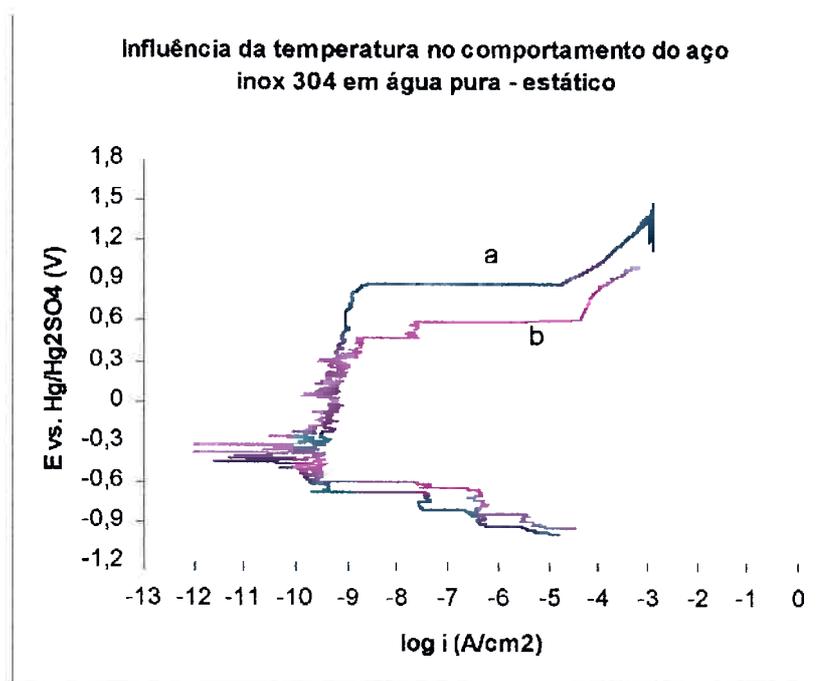


Figura 118 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo estático. Curvas: a) temperatura ambiente; b) $90^{\circ}C$. ($v = 1,5mV/s$).

A análise da Figura 118 mostra que em ambos os ensaios o aço inox 304 permanece passivo, já que o meio estudado (água pura) não é agressivo para o metal, entretanto, observa-se o aumento da temperatura causou uma diminuição na zona de

passivação do aço, pois se observa o início da oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do aço em um potencial menor a 90°C. Isso mostra que o aumento da temperatura fragiliza a camada passiva tornando-a menos protetora.

Ambas as curvas apresentam comportamento semelhante e na faixa de passivação apresentam valores de densidade de corrente de passivação na ordem de 10^{-10} A/cm².

4.14.2. Em água pura + molibdato de amônio

O comportamento do aço inox 304 foi estudado em água pura com e sem a adição do ânion inibidor molibdato, com o eletrodo estático, para as diferentes técnicas empregadas.

4.14.2.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 119 mostra o efeito da temperatura no E_{ca} do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura na presença de molibdato, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M.

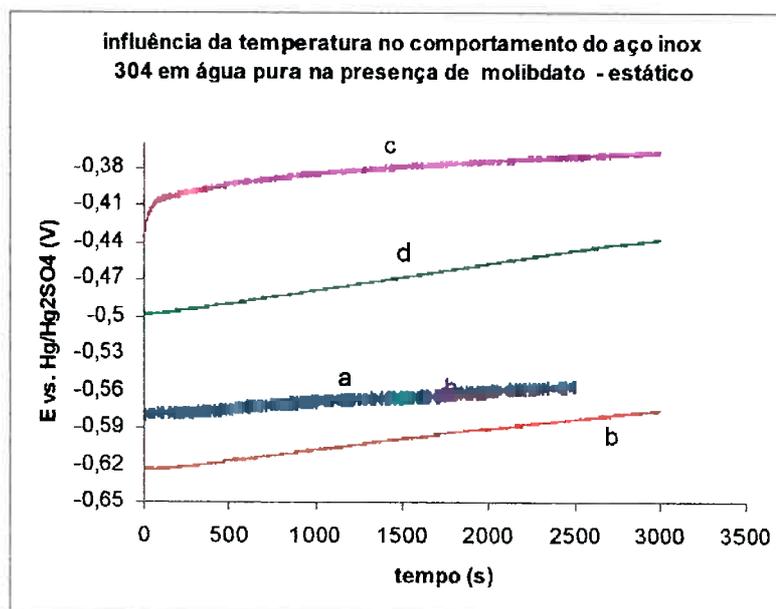


Figura 119 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão, em água pura na presença de molibdato, com o eletrodo estático. Curvas: a) 10^{-4} M de molibdato (temperatura ambiente); b) 10^{-4} M de molibdato (90°C); c) 10^{-3} M de molibdato (temperatura ambiente); d) 10^{-3} M de molibdato (90°C).

Para ambas as concentrações do inibidor molibdato, como pode ser visto na Figura 119, o E_{ca} do aço inox foi mais negativo para os ensaios realizados a 90°C, isso mostra que o aumento da temperatura acelera as reações referentes ao processo corrosivo enfraquecendo a película passiva que deve ser menos espessa e menos efetiva a elevadas temperaturas.

O valor registrado para o potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de molibdato, com o eletrodo estático, à temperatura ambiente foi -0,565V (Hg/Hg₂SO₄) e a 90°C foi -0,593V (Hg/Hg₂SO₄), após 30 minutos de imersão. O aumento da temperatura resultou numa diminuição no E_{ca} do aço inox de 0,028V.

No caso do aço inox 304 imerso em água pura + 10^{-3} M de molibdato, após 30 minutos de imersão, o E_{ca} do ensaio à temperatura ambiente foi -0,377V (Hg/Hg₂SO₄) e o E_{ca} do ensaio a 90°C foi -0,462V (Hg/Hg₂SO₄). O aumento da temperatura causou uma queda de 0,085V no potencial de circuito aberto do aço inox 304.

Assim, a queda de potencial de circuito aberto com a temperatura foi mais acentuada para as maiores concentrações do ânion molibdato.

4.14.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização apresentadas na Figura 120 mostram a influência da temperatura no comportamento eletroquímico do aço inox 304, com o eletrodo estático, na presença de 10^{-4} M e 10^{-3} M de molibdato de amônio.

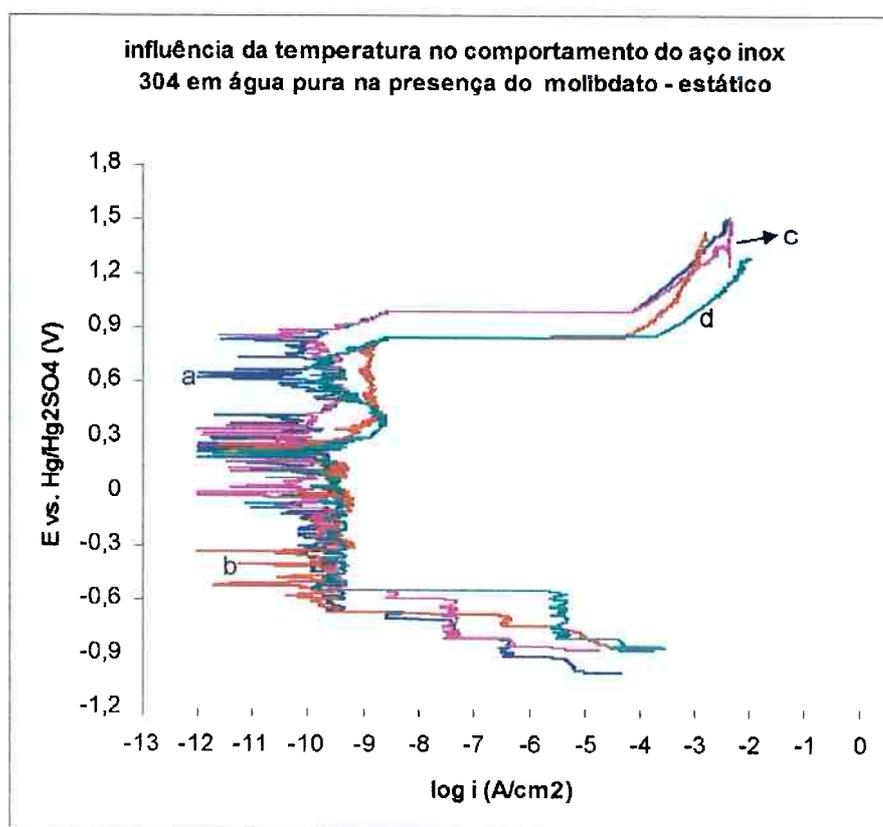


Figura 120 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de molibdato, com o eletrodo estático. Curvas: a) 10^{-4} M de molibdato (temperatura ambiente); b) 10^{-4} M de molibdato (90°C); c) 10^{-3} M de molibdato (temperatura ambiente); d) 10^{-3} M de molibdato (90°C).

Como se pode observar na Figura 120, a curva de polarização a 90°C apresenta uma região de passivação menor e além disso, um potencial de início da oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do aço inox mais negativo em relação à curva à temperatura ambiente, mostrando que a película passivadora fica enfraquecida à temperaturas maiores. Em ambas as concentrações de molibdato, as curvas apresentam comportamento bastante semelhante e na faixa de passivação foram registrados valores de densidade de corrente de passivação na mesma ordem de grandeza, na faixa de 10^{-9} A/cm^2 a 10^{-10} A/cm^2 , entretanto, os valores de i_{pass} a 90°C são levemente maiores que à temperatura ambiente.

4.14.3. Água pura + tungstato de sódio

O comportamento do aço inox 304 foi estudado em água pura, com o eletrodo estático, com a adição do inibidor tungstato, para as diferentes técnicas empregadas.

4.14.3.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A influência da temperatura no E_{ca} do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura na presença de tungstato, nas concentrações de $10^{-4}M$ e $10^{-3}M$, é mostrada nas curvas da Figura 121.

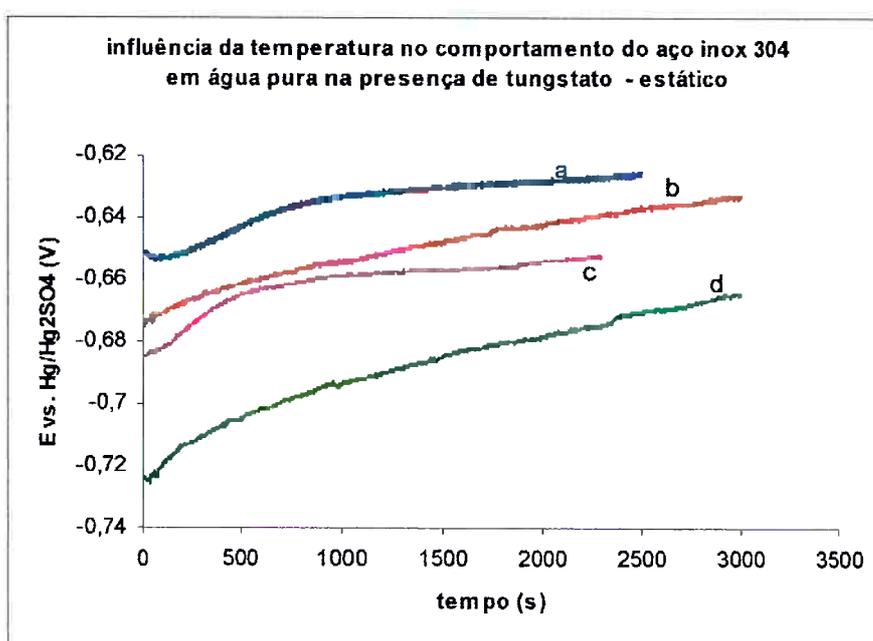


Figura 121 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura na presença de tungstato, com o eletrodo estático. Curvas: a) $10^{-4}M$ de tungstato (temperatura ambiente); b) $10^{-4}M$ de tungstato ($90^{\circ}C$); c) $10^{-3}M$ de tungstato (temperatura ambiente); d) $10^{-3}M$ de tungstato ($90^{\circ}C$).

As curvas da Figuras 121 revelam que também na presença do inibidor tungstato o E_{ca} diminui com o aumento da temperatura, evidenciando a diminuição da capacidade protetora da camada passiva.

O aumento da temperatura causou a diminuição de 0,014V no E_{ca} do aço inox 304, na presença de $10^{-4}M$ de tungstato e de 0,02V, na presença de $10^{-3}M$ de tungstato.

4.14.3.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

O efeito da temperatura no comportamento eletroquímico do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura com a adição de 10^{-4} M e 10^{-3} M de tungstato de sódio e mostrado nas curvas da Figura 122.

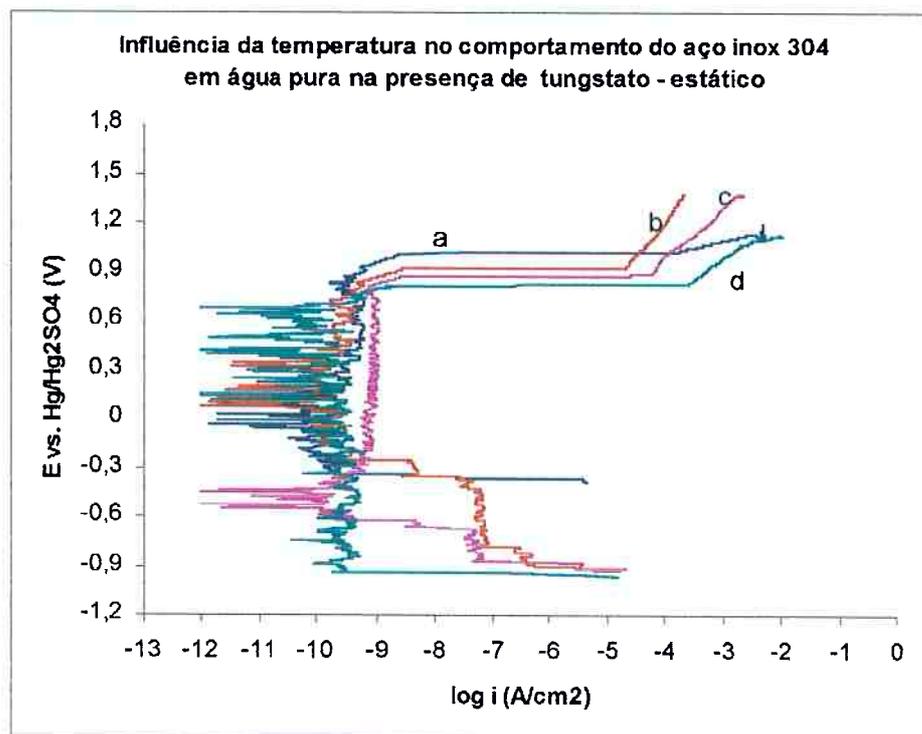


Figura 122 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de tungstato, com o eletrodo estático. Curvas: a) 10^{-4} M de tungstato (temperatura ambiente); b) 10^{-4} M de tungstato (90°C); c) 10^{-3} M de tungstato (temperatura ambiente); d) 10^{-3} M de tungstato (90°C).

Como se pode observar na Figura 122, na presença do inibidor tungstato, o aço inox 304 também se mantém passivo. Na curva de polarização a 90°C , o potencial de início da oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do aço inox apresenta um valor mais negativo, evidenciando a diminuição das propriedades protetoras da camada passiva a temperaturas mais elevadas.

Na presença de 10^{-4} M de tungstato, as curvas da Figura 122 apresentam comportamento bastante semelhante e na faixa de passivação foram registrados

valores de densidade de corrente de passivação na mesma ordem de grandeza, na faixa de 10^{-9} A/cm² a 10^{-10} A/cm². Já na presença de 10^{-3} M de tungstato, as curvas apesar de apresentarem o mesmo comportamento, os valores de densidade de corrente de passivação registrados foram menores para o ensaio a 90°C.

O inibidor tungstato não apresentou grande eficiência na proteção do aço inox 304 neste caso.

4.14.4. Em água pura + 200ppm de cloreto

O comportamento do aço inox foi estudado em água pura na presença de 200ppm Cl⁻, com o eletrodo estático, para as diferentes técnicas empregadas.

4.14.4.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

As curvas da Figura 123 mostram o efeito da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm Cl⁻.

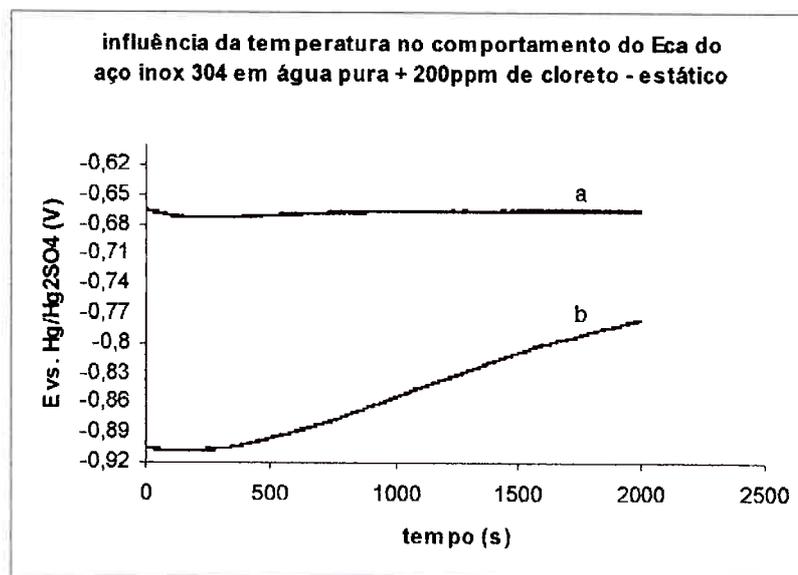


Figura 123 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura +200ppm de Cl⁻, com o eletrodo estático. Curvas: a) temperatura ambiente; b) 90°C.

A análise da Figura 123 revela que a 90°C o valor do E_{ca} apresenta valores mais negativos em relação ao ensaio à temperatura ambiente para o aço inox 304 em água pura + 200ppm Cl^- . Essa queda no potencial se deve ao fato que em temperaturas mais elevadas a camada passiva do aço é menos espessa e menos protetora.

4.14.4.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

A influência da temperatura no comportamento das curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm Cl^- é mostrada na Figura 124.

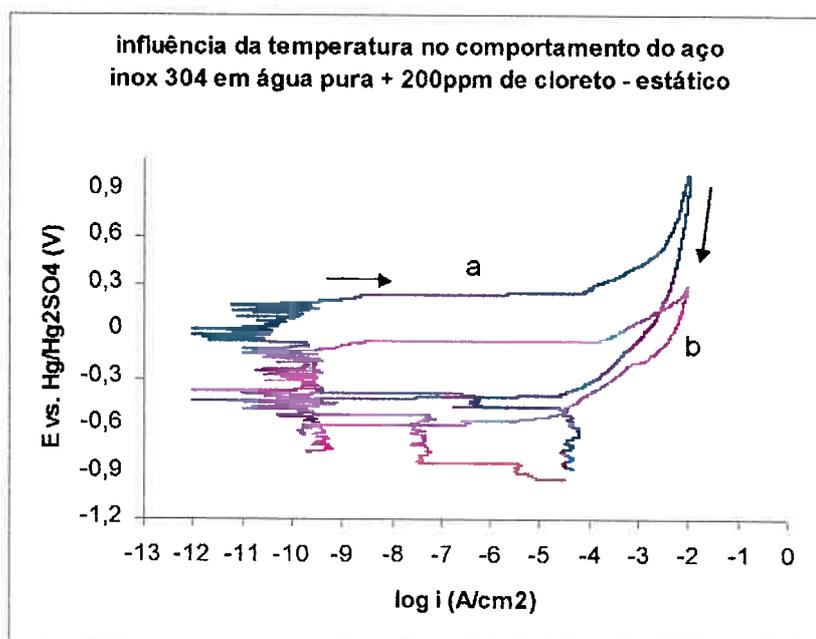


Figura 124 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de Cl^- , com o eletrodo estático.
Curvas: a) temperatura ambiente; b) 90°C. ($v = 1,5mV/s$).

Observando-se as curvas da Figura 124 pode-se concluir que o aumento da temperatura realmente causa o aumento na velocidade das reações de corrosão, pois os valores registrados para o E_{pita} e o E_{prot} do aço inox 304 em meio contendo 200ppm de cloreto, a 90°C, foram mais negativos que os registrados à temperatura ambiente. Isso mostra que o cloreto age mais eficazmente com o aumento da

temperatura, tornando o aço mais suscetível a corrosão por pite, como já foi observado por Wang et. al. (1998), Carroll; Howley (1990), Cragnolino (1987) e Man; Gabe (1981).

4.14.5. Em água pura + 200ppm de cloreto + molibdato de amônio

O comportamento eletroquímico do aço inox 304 foi estudado em meio de água pura + 200ppm Cl^- na presença do inibidor molibdato de amônio, com o eletrodo estático, para as diferentes técnicas empregadas.

4.14.5.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 125 mostra a influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm Cl^- com a adição de 10^{-4}M e 10^{-3}M de molibdato.

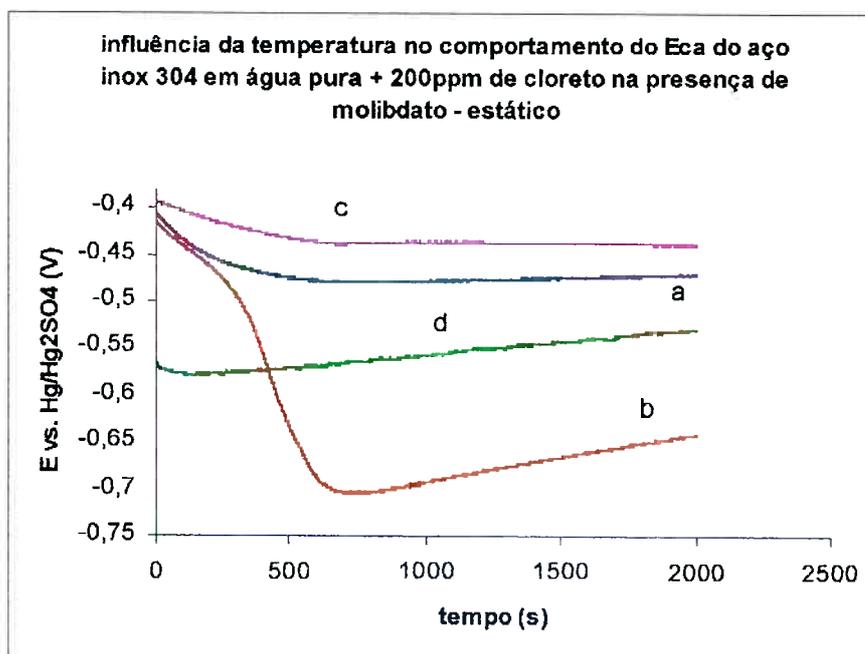


Figura 125 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura +200ppm de Cl^- na presença de molibdato, com o eletrodo estático. Curvas: a) 10^{-4}M de molibdato (temperatura ambiente); b) 10^{-4}M de molibdato (90°C); c) 10^{-3}M de molibdato(temperatura ambiente); d) 10^{-3}M de molibdato (90°C).

Em ambas as concentrações do inibidor molibdato, 10^{-4}M e 10^{-3}M , também se observou a queda do potencial de circuito aberto com o aumento da temperatura, evidenciando a menor característica de proteção da camada passiva.

O aumento da temperatura causou a diminuição de $0,169\text{V}$ no E_{ca} do aço inox, na presença de 10^{-4}M de molibdato e $0,060\text{V}$, na presença de 10^{-3}M de molibdato.

4.14.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

O efeito da temperatura no comportamento das curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto na presença de 10^{-4}M e 10^{-3}M de molibdato é mostrado nas curvas da Figuras 126.

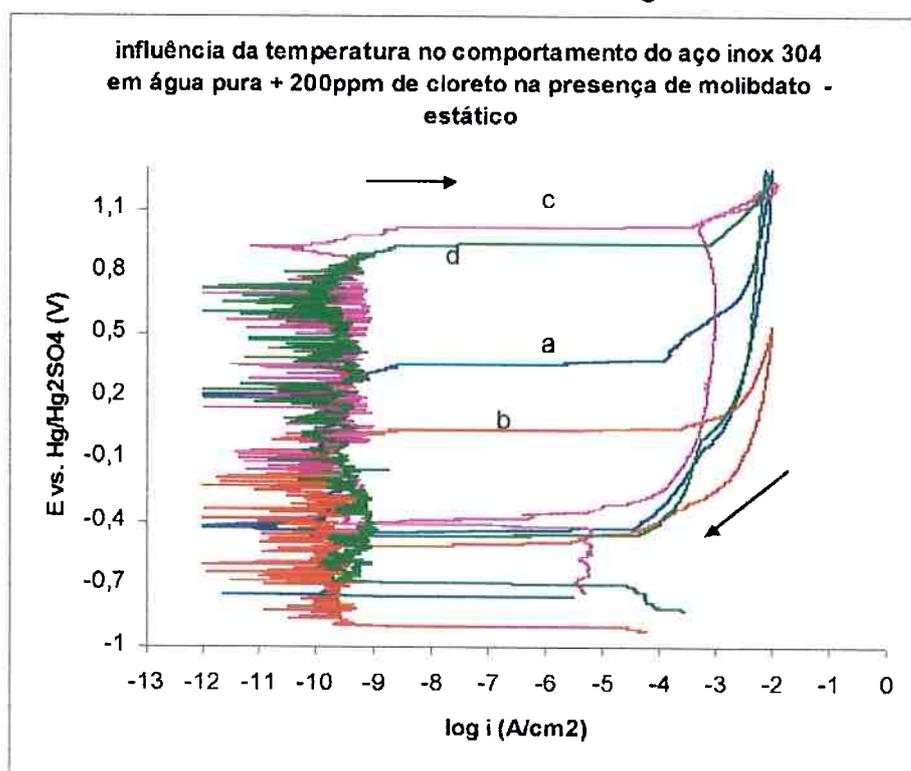


Figura 126 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de Cl^- na presença de molibdato, com o eletrodo estático. Curvas: a) 10^{-4}M de molibdato (temperatura ambiente); b) 10^{-4}M de molibdato (90°C); c) 10^{-3}M de molibdato (temperatura ambiente); d) 10^{-3}M de molibdato (90°C).

A análise da Figura 126 revela que o aumento da temperatura torna o aço mais suscetível a corrosão por pite, já que o íon cloreto age mais rapidamente na quebra localizada da camada passiva e além disso, ocorre uma diminuição na eficiência do inibidor molibdato. Os valores registrados para o E_{pite} e o E_{prot} foram mais negativos a 90°C, confirmando o comportamento observado anteriormente por Sugimoto; Sawada (1976).

A Figura 126 mostra que a queda no E_{pite} e no E_{prot} a 90°C não foi muito significativa em relação ao ensaio à temperatura ambiente. A eficiência do inibidor molibdato na concentração de 10^{-3}M é elevada, pois, o potencial de pite permaneceu alto mesmo com o aumento da temperatura.

O molibdato não influencia no E_{prot} do aço em meio contendo cloreto (200ppm), com o eletrodo estático.

4.14.6. Água pura + 200ppm de cloreto + tungstato de sódio

O comportamento do aço inox 304 foi estudado em meio de água pura + 200ppm de cloreto na presença do ânion inibidor tungstato, com o eletrodo estático, para as diferentes técnicas empregadas.

4.14.6.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

O efeito da temperatura no E_{ca} do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm de cloreto na presença do inibidor tungstato, nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-3}M , é mostrado nas curvas da Figura 127.

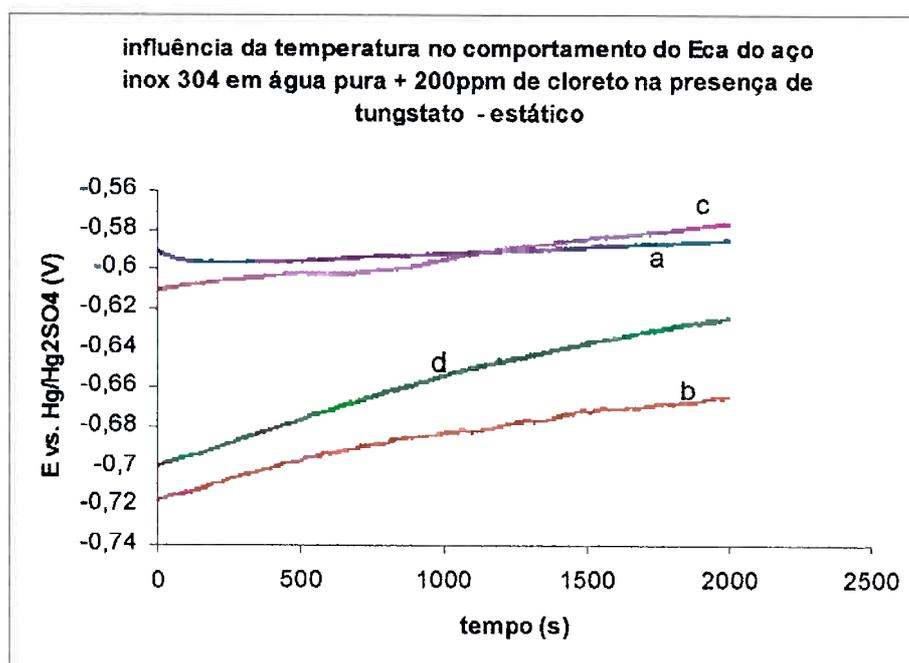


Figura 127 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão, em água pura +200ppm de Cl^- na presença de tungstato, com o eletrodo estático. Curvas: a) 10^{-4} M de tungstato (temperatura ambiente); b) 10^{-4} M de tungstato (90°C); c) 10^{-3} M de tungstato (temperatura ambiente); d) 10^{-3} M de tungstato (90°C).

O aumento da temperatura também causou a diminuição no valor do E_{ca} do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto na presença do ânion inibidor tungstato.

A queda registrada no potencial de circuito aberto devido ao aumento da temperatura foi 0,080V para 10^{-4} M de tungstato e 0,049V para 10^{-3} M de tungstato.

A película passiva é menos protetora para temperaturas maiores, fato evidenciado pelos menores valores de potencial de circuito aberto.

4.14.6.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

A Figura 128 mostra a influência da temperatura no comportamento eletroquímico do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm Cl^- com a adição de 10^{-4} M e 10^{-3} M de tungstato de sódio.

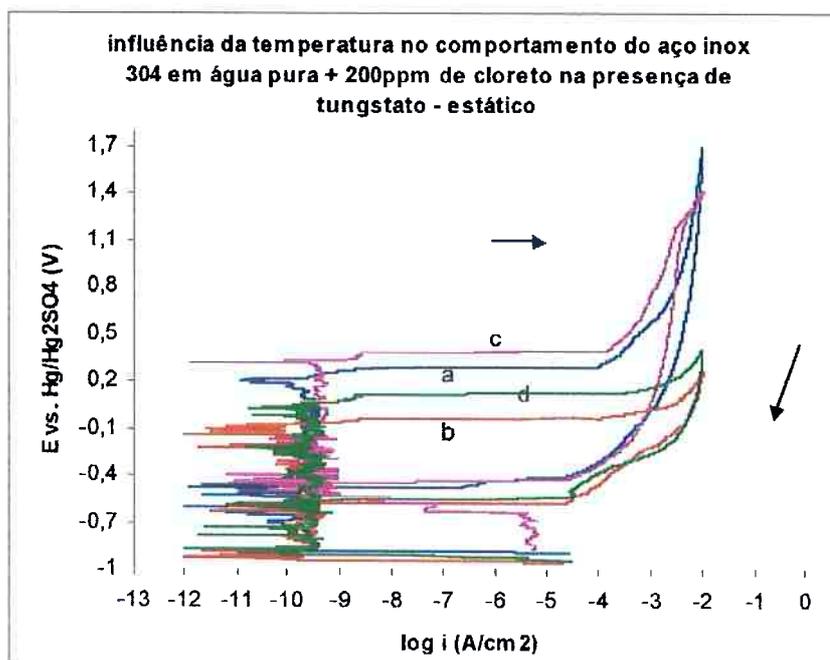


Figura 128 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de Cl^- na presença de tungstato, com o eletrodo estático. Curvas: a) 10^{-4}M de tungstato (temperatura ambiente); b) 10^{-4}M de tungstato (90°C); c) 10^{-3}M de tungstato (temperatura ambiente); d) 10^{-3}M de tungstato (90°C).

A análise da Figura 128 mostra que a elevação da temperatura causa o aumento na velocidade das reações de corrosão, pois os valores registrados para o E_{pite} e o E_{prot} do aço inox 304, na presença do inibidor tungstato, a 90°C foram mais negativos que os registrados à temperatura ambiente. Isso mostra que o cloreto age mais eficazmente na quebra localizada da camada passiva e a eficiência do inibidor tungstato diminui com o aumento da temperatura tornando assim o aço inox mais suscetível à corrosão por pite.

As curvas apresentam comportamento bastante semelhante em ambas as concentrações de tungstato.

4.14. Influência da temperatura no comportamento do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo

O efeito da temperatura no comportamento eletroquímico do aço inox, com o eletrodo de disco rotativo, foi estudado em água pura e em água pura + 200ppm Cl^-

na ausência e na presença dos ânions inibidores molibdato e tungstato para as diferentes técnicas empregadas

4.14.1. Em água pura

O comportamento do aço inox 304 foi estudado em meio de água pura, com o eletrodo de disco rotativo, para as diferentes técnicas empregadas.

4.14.1.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 129 mostra o efeito da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura com o eletrodo de disco rotativo.

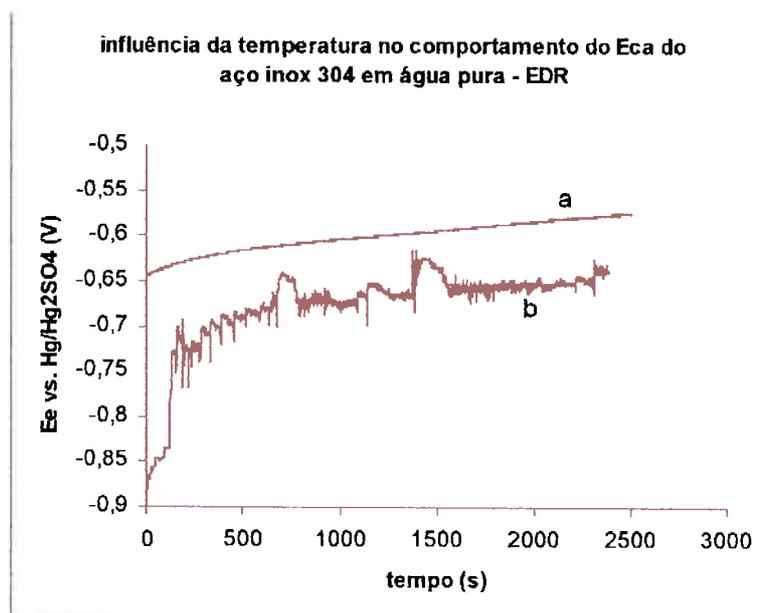


Figura 129 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) temperatura ambiente; b) 90°C.

Observando-se a Figura 129 é possível afirmar que o aumento da temperatura causou a diminuição do potencial de circuito aberto, fato já esperado pois as qualidades de proteção da camada passiva diminuem à medida que a temperatura aumenta.

Após 33 minutos de imersão, o E_{ca} do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura à temperatura ambiente foi $-0,588V$ (Hg/Hg₂SO₄) e a 90°C foi $-0,658V$ (Hg/Hg₂SO₄). O aumento da temperatura resultou numa diminuição no potencial de circuito aberto do aço inox 304 de 0,070V.

4.14.1.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

A influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura com o eletrodo de disco rotativo é mostrada nas curvas da Figura 130.

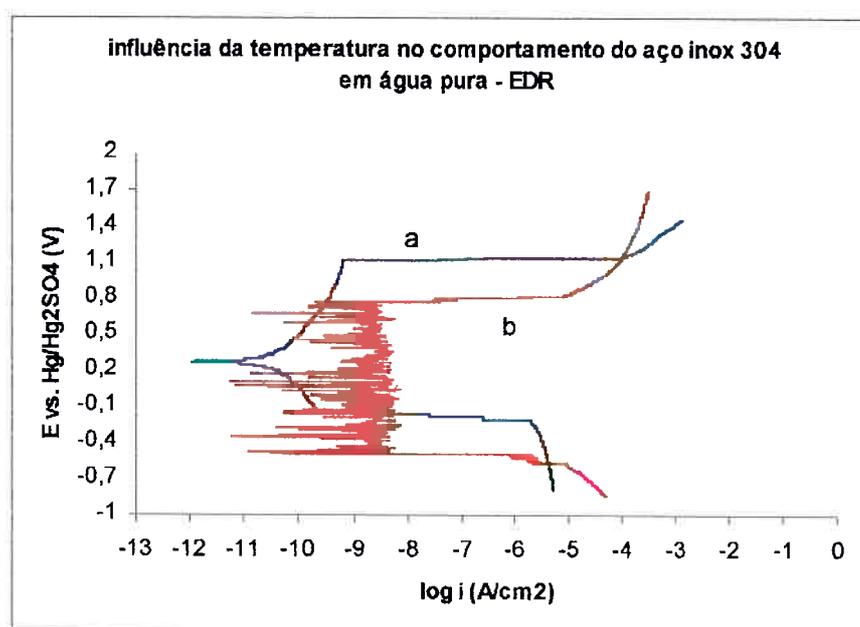


Figura 130 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) temperatura ambiente; b) 90°C. ($v = 1,5mV/s$).

A análise da Figura 130 mostra que em ambos os ensaios o aço inox 304 se mantém passivo durante o ensaio, comportamento já esperado, pois a água pura não é um meio agressivo ao metal, entretanto, o valor do potencial de início da oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do aço inox 304, a 90°C, foi mais negativo em relação ao ensaio à temperatura ambiente. Isso mostra que o aumento da temperatura tende a acelerar a transformação da camada passiva tornando-a menos protetora.

A curva de polarização à temperatura ambiente é bem mais comportada do que a obtida a 90°C, pois o aumento da temperatura causou a formação e colapso de

bolhas na ponta do capilar de Luggin causando grande instabilidade no sistema e portanto, na leitura dos dados.

O ensaio a 90°C, na faixa de passivação, apresentou valores de densidade de corrente de passivação maiores que no ensaio à temperatura ambiente, permanecendo na ordem de 10^{-8} A/cm² a 10^{-9} A/cm², enquanto que no ensaio à temperatura ambiente esses valores foram da ordem de 10^{-9} A/cm² a 10^{-10} A/cm². Isso evidencia a queda nas propriedades protetoras da camada passiva.

4.14.2. Em água pura + molibdato de amônio

O comportamento do aço inox 304 foi estudado em água pura com e sem a adição do ânion inibidor molibdato, com o eletrodo de disco rotativo, para as diferentes técnicas empregadas.

4.14.2.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 131 mostram o efeito da temperatura no E_{ca} do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura na presença de molibdato, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M.

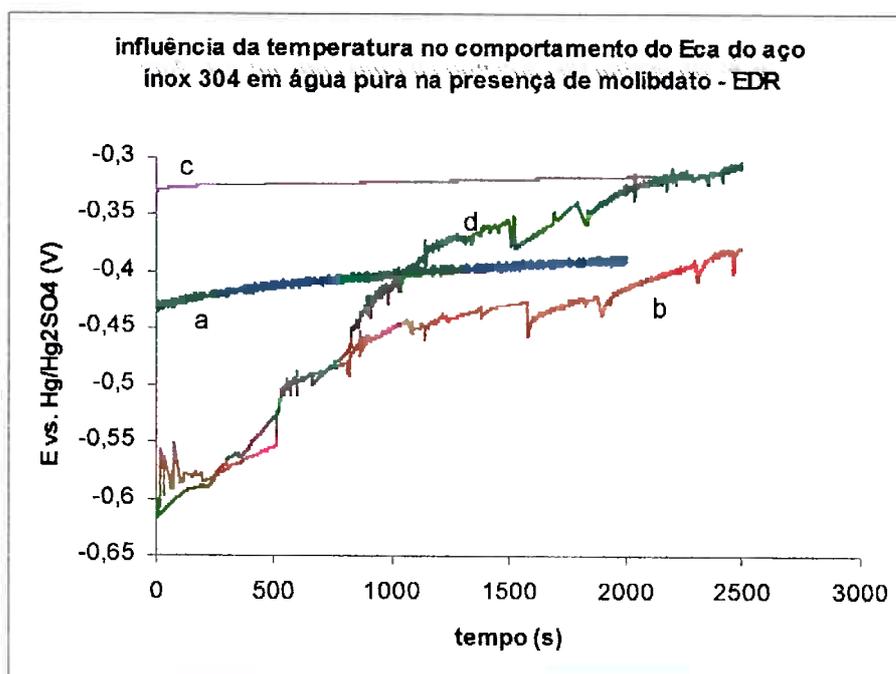


Figura 131 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura na presença de molibdato, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) 10⁻⁴M de molibdato (temperatura ambiente); b) 10⁻⁴M de molibdato (90°C); c) 10⁻³M de molibdato (temperatura ambiente); d) 10⁻³M de molibdato (90°C).

Observando-se as curvas da Figura 131 é possível verificar que durante a maior parte do ensaio, o valor potencial de circuito aberto do aço inox 304, a 90°C, foi mais negativo em relação ao ensaio à temperatura ambiente. Entretanto, no início do ensaio com o eletrodo estático, ocorreu uma grande variação no E_{ca} em relação ao ensaio à temperatura ambiente e portanto, ao final do ensaio os valores dos potenciais registrados foram praticamente iguais. A variação do potencial a 90°C deve a adsorção competitiva entre Cl^- e molibdato.

A presença de molibdato não alterou significativamente os potenciais finais para as diferentes temperaturas estudadas.

4.14.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização apresentadas na Figura 132 mostram a influência da temperatura no comportamento eletroquímico do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, na presença de 10^{-4} M e 10^{-3} M de molibdato de amônio.

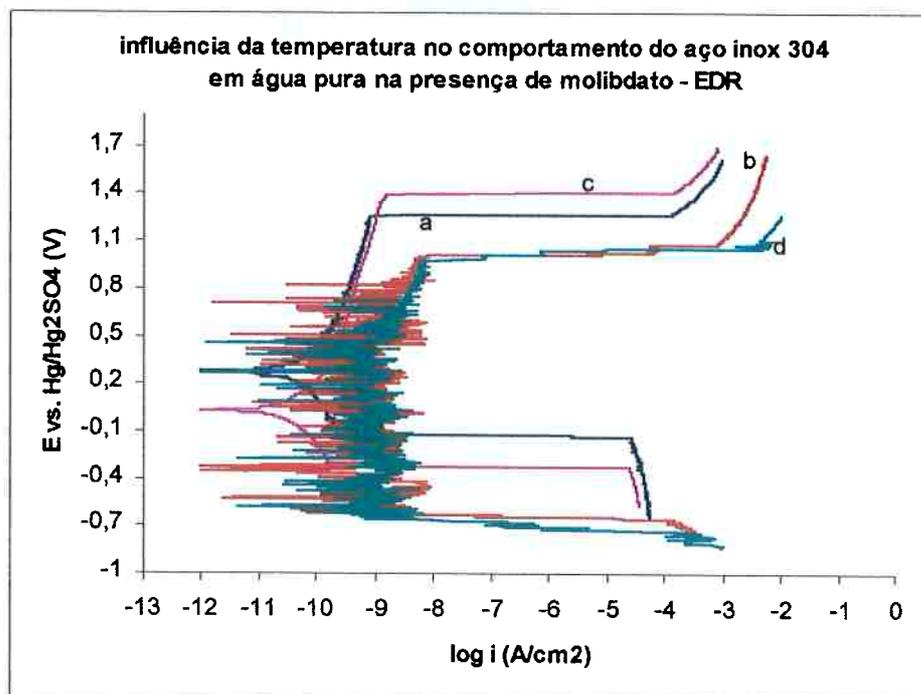


Figura 132 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de molibdato, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) 10^{-4} M de molibdato (temperatura ambiente); b) 10^{-4} M de molibdato (90°C); c) 10^{-3} M de molibdato (temperatura ambiente); d) 10^{-3} M de molibdato (90°C).

A análise da Figura 132 mostra que as curvas na presença do inibidor molibdato à temperatura ambiente são bem mais comportadas que as curvas a 90°C . Além disso, as curvas a 90°C apresentaram, na faixa de passivação, valores de densidade de corrente de passivação maiores que nas curvas à temperatura ambiente, permanecendo na faixa de 10^{-8} A/cm² a 10^{-9} A/cm², enquanto que no ensaio à temperatura ambiente esses valores foram da ordem de 10^{-9} A/cm² a 10^{-10} A/cm².

O aço inox 304 também se manteve passivo durante os ensaios em água pura na presença do inibidor molibdato.

As curvas de polarização mostram que o aumento da temperatura causou uma queda no valor do potencial de início do processo de oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do metal, confirmando que as reações do processo corrosivo ocorrem mais rapidamente e a eficiência do inibidor diminui com a elevação da temperatura.

4.14.3. Água pura + tungstato de sódio

O comportamento do aço inox 304 foi estudado em água pura, com o eletrodo de disco rotativo, com a adição do inibidor tungstato, para as diferentes técnicas empregadas.

4.14.3.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A influência da temperatura no E_{ca} do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura na presença de tungstato, nas concentrações de $10^{-4}M$ e $10^{-3}M$, é mostrada nas curvas da Figura 133.

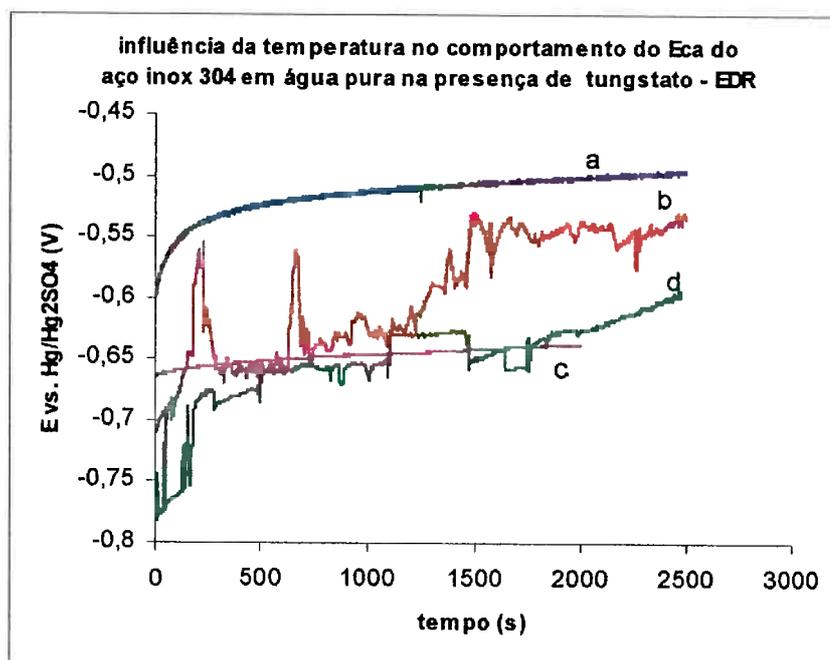


Figura 133 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura na presença de tungstato, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) $10^{-4}M$ de tungstato (temperatura ambiente); b) $10^{-4}M$ de tungstato ($90^{\circ}C$); c) $10^{-3}M$ de tungstato (temperatura ambiente); d) $10^{-3}M$ de tungstato ($90^{\circ}C$).

A análise da Figura 133 mostra que o potencial de circuito do aço inox 304 em água pura + 10^{-4} M de tungstato a 90°C apresentou valores mais negativos em relação ao ensaio à temperatura ambiente.

Observando-se as curvas da Figura 133 é possível verificar que na presença de 10^{-3} M de tungstato houve uma grande flutuação no E_{ca} durante o ensaio com o eletrodo de disco rotativo a 90°C , fato causado pela instabilidade da camada passiva a altas temperaturas. Os valores dos potenciais registrados foram praticamente iguais ou levemente superiores para o ensaio à temperatura mais elevada.

4.14.3.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

O efeito da temperatura no comportamento eletroquímico do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com a adição de 10^{-4} M e 10^{-3} M de tungstato de sódio é mostrado nas curvas da Figuras 134.

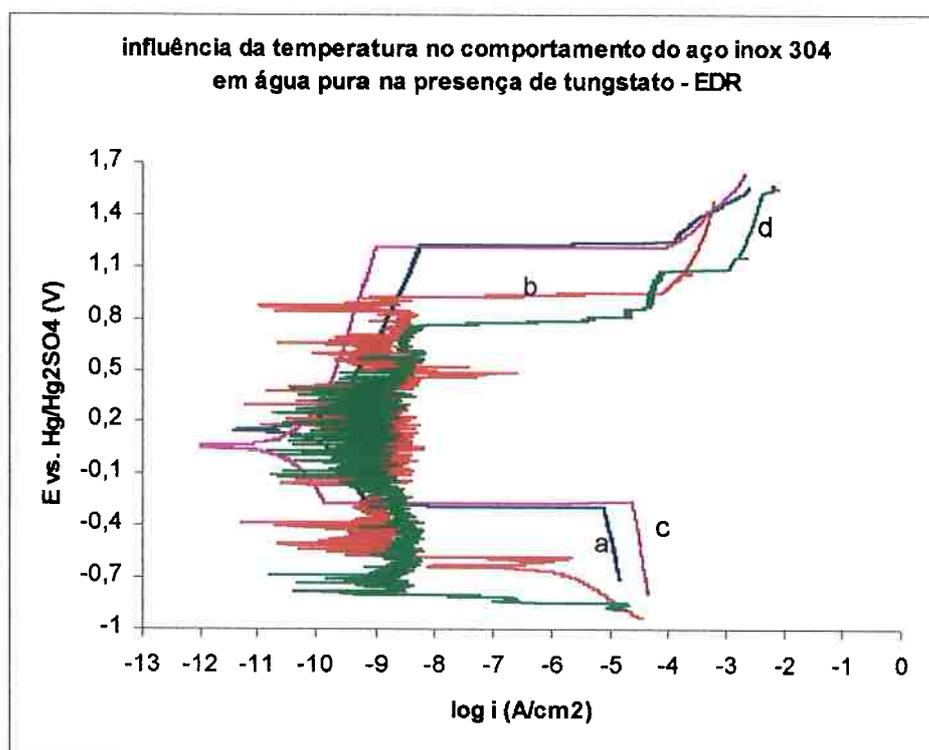


Figura 134 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura na presença de tungstato, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) 10^{-4} M de tungstato (temperatura ambiente); b) 10^{-4} M de tungstato (90°C); c) 10^{-3} M de tungstato (temperatura ambiente); d) 10^{-3} M de tungstato (90°C).

O aço inox 304 também se manteve passivo durante os ensaios em água pura na presença do inibidor tungstato.

Observando-se a Figura 134 é possível afirmar que o potencial de início do processo de oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do aço inox 304 foi mais negativo nos ensaios a 90°C, confirmando que as transformações da camada passiva ocorrem mais rapidamente e a eficiência do inibidor diminui com a elevação da temperatura.

As curvas à temperatura ambiente, na presença de 10^{-4} M e 10^{-3} M de tungstato, são bem mais comportadas que as curvas a 90°C. Além disso, as curvas a 90°C apresentaram, na faixa de passivação, valores de densidade de corrente de passivação maiores que nas curvas à temperatura ambiente, permanecendo na faixa de 10^{-8} A/cm² a 10^{-9} A/cm², enquanto que nos ensaios à temperatura ambiente esses valores foram da ordem de 10^{-9} A/cm² a 10^{-10} A/cm².

4.15.4. Em água pura + 200ppm de cloreto

O comportamento do aço inox foi estudado em água pura na presença de 200ppm Cl⁻, com o eletrodo de disco rotativo, para as diferentes técnicas empregadas.

4.15.4.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

As curvas da Figura 135 mostram o efeito da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm Cl⁻.

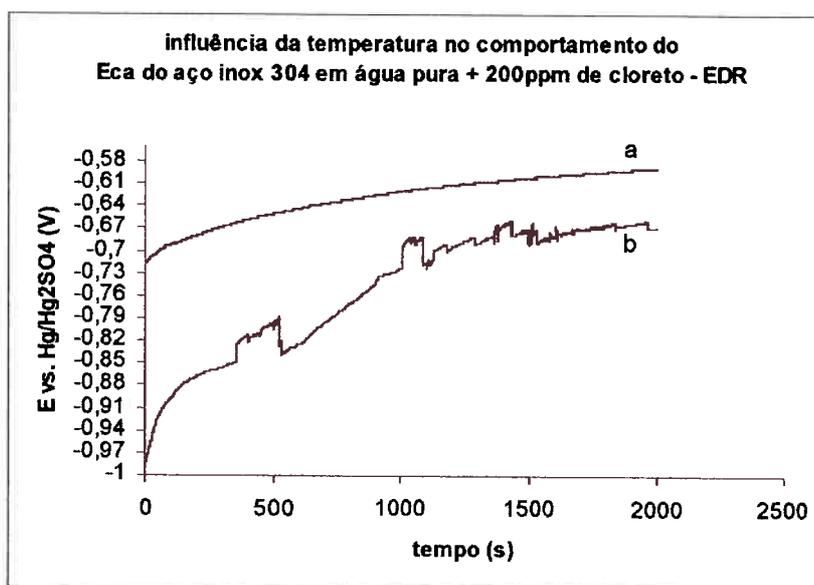


Figura 135 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura +200ppm de Cl^- , com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) temperatura ambiente; b) 90°C .

A análise da Figura 135 mostra que o aumento da temperatura causou a queda no valor do E_{ca} do aço inox 304 em água pura na presença de cloreto, com o eletrodo de disco rotativo (EDR). Isso evidencia a fragilidade da camada passiva em temperaturas mais elevadas.

4.15.4.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

A influência da temperatura no comportamento das curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm Cl^- é mostrada na Figura 136.

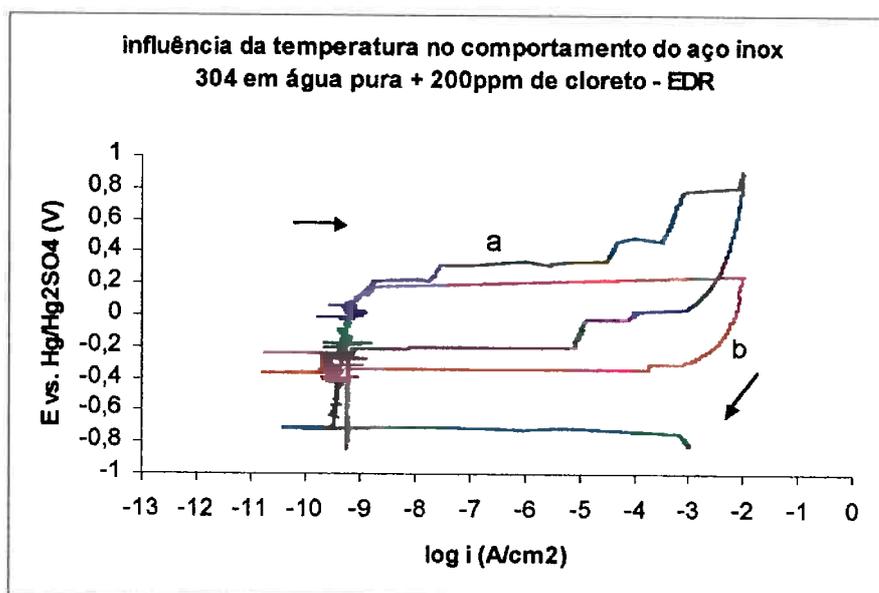


Figura 136 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de Cl^- , com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) temperatura ambiente; b) 90°C .

A Figura 136 revela que o potencial de quebra da película passiva ocorre em potencial menor a 90°C do que à temperatura ambiente, evidenciando a fragilidade da camada passiva a temperaturas maiores, na presença de cloreto.

4.15.5. Em água pura + 200ppm de cloreto + molibdato de amônio

O comportamento do aço inox 304 foi estudado em meio de água pura + 200ppm Cl^- na presença do inibidor molibdato de amônio, com o eletrodo de disco rotativo, para as diferentes técnicas empregadas.

4.15.5.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 137 mostra a influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm Cl^- com a adição de 10^{-4}M e 10^{-3}M de molibdato.

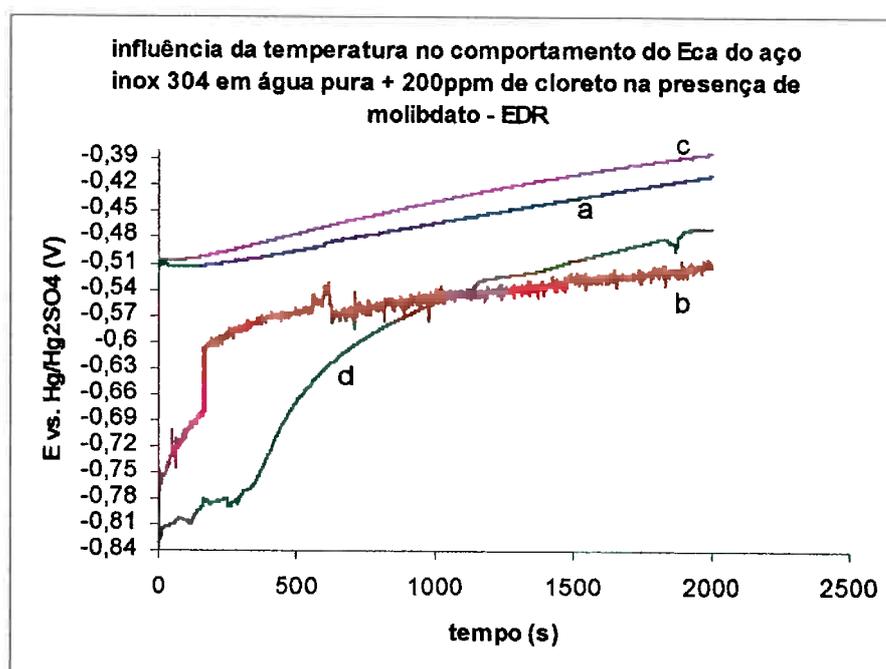


Figura 137 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura +200ppm de Cl^- na presença de molibdato, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) 10^{-4}M de molibdato (temperatura ambiente); b) 10^{-4}M de molibdato (90°C); c) 10^{-3}M de molibdato (temperatura ambiente); d) 10^{-3}M de molibdato (90°C).

Observando-se as curvas da Figura 137 é possível afirmar que o potencial de circuito aberto para o ensaio a 90°C sempre apresentou valores mais negativos em relação ao ensaio à temperatura ambiente. Essa queda no potencial se deve à aceleração das reações relacionadas ao processo corrosivo causado pelos íons cloreto graças ao aumento da temperatura.

4.15.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

O efeito da temperatura no comportamento das curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm de cloreto na presença de 10^{-4}M e 10^{-3}M de molibdato é mostrado nas curvas da Figura 138.

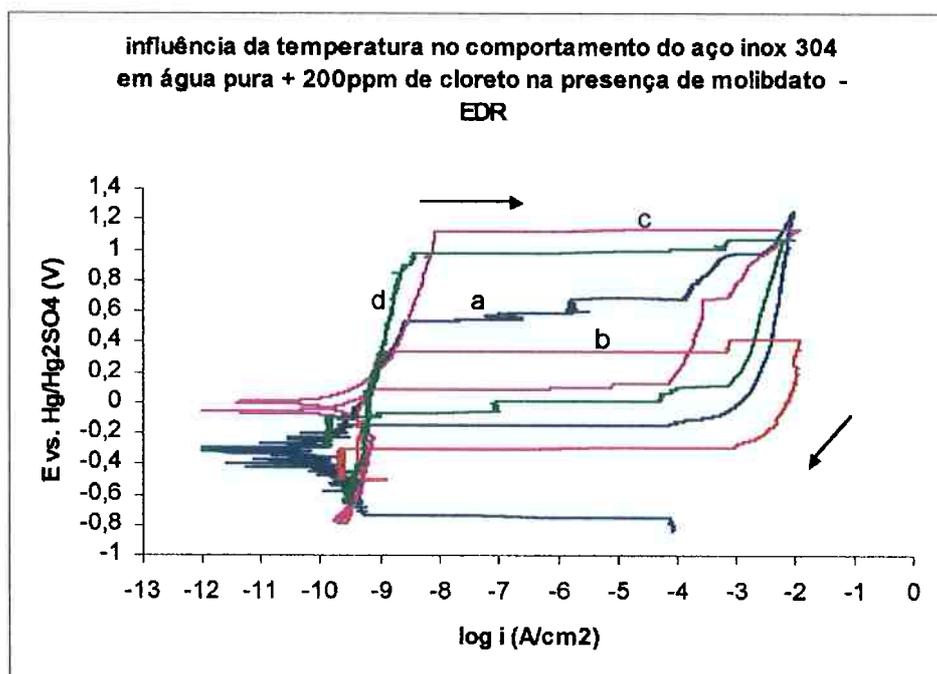


Figura 138 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de Cl^- + na presença de molibdato, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) 10^{-4}M de molibdato (temperatura ambiente); b) 10^{-4}M de molibdato (90°C); c) 10^{-3}M de molibdato (temperatura ambiente); d) 10^{-3}M de molibdato (90°C).

O aumento da temperatura causou a diminuição no potencial de quebra da camada passiva (E_{pite}) bem como no potencial de repassivação do aço (E_{prot}), em meio contendo cloreto, na presença do inibidor molibdato.

O aumento da concentração de molibdato de 10^{-4}M para 10^{-3}M , resultou no aumento significativo da resistência à corrosão por pite, pela elevação significativa do E_{pite} . A sua ação é menos intensa sobre o potencial de proteção do aço inox 304.

4.15.6. Água pura + 200ppm de cloreto + tungstato de sódio

O comportamento do aço inox 304 foi estudado em meio de água pura + 200ppm de cloreto na presença do ânion inibidor tungstato, com o eletrodo de disco rotativo, para as diferentes técnicas empregadas.

4.15.6.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

O efeito da temperatura no E_{ca} do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm de cloreto na presença do inibidor tungstato, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M, é mostrado nas curvas da Figura 139.

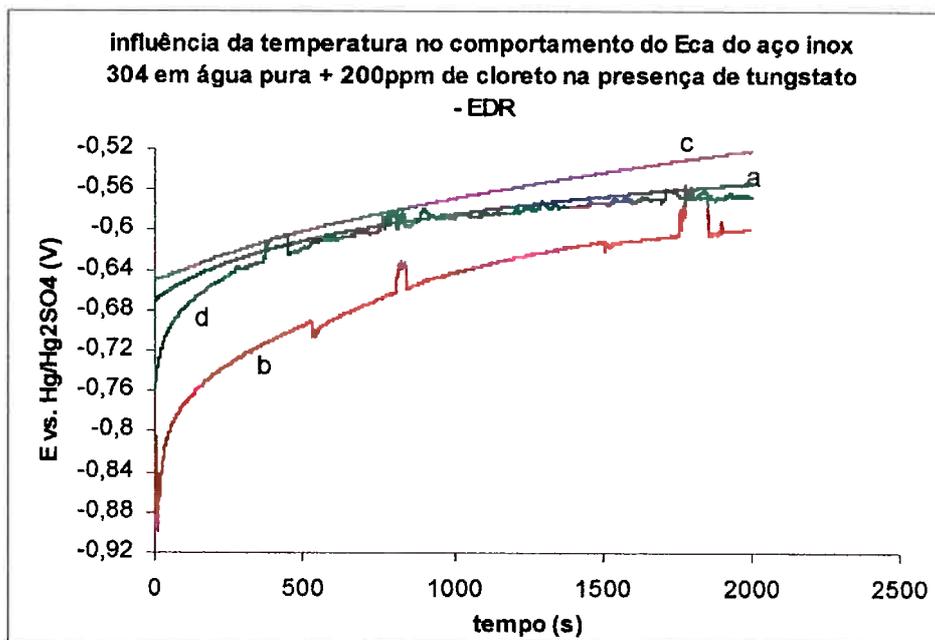


Figura 139 – Influência da temperatura no potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura +200ppm de Cl^- + na presença de tungstato, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) 10^{-4} M de tungstato (temperatura ambiente); b) 10^{-4} M de tungstato ($90^{\circ}C$); c) 10^{-3} M de tungstato (temperatura ambiente); d) 10^{-3} M de tungstato ($90^{\circ}C$).

As curvas na presença do inibidor tungstato apresentaram o mesmo comportamento visto anteriormente para o aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com e sem adição de molibdato, isto é, a diminuição no valor do potencial de circuito aberto com o aumento da temperatura. Nota-se que, neste caso, a diminuição é menos acentuada.

4.15.6.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas

A Figura 140 mostra a influência da temperatura no comportamento eletroquímico do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm Cl^- com a adição de 10^{-4}M e 10^{-3}M de tungstato de sódio.

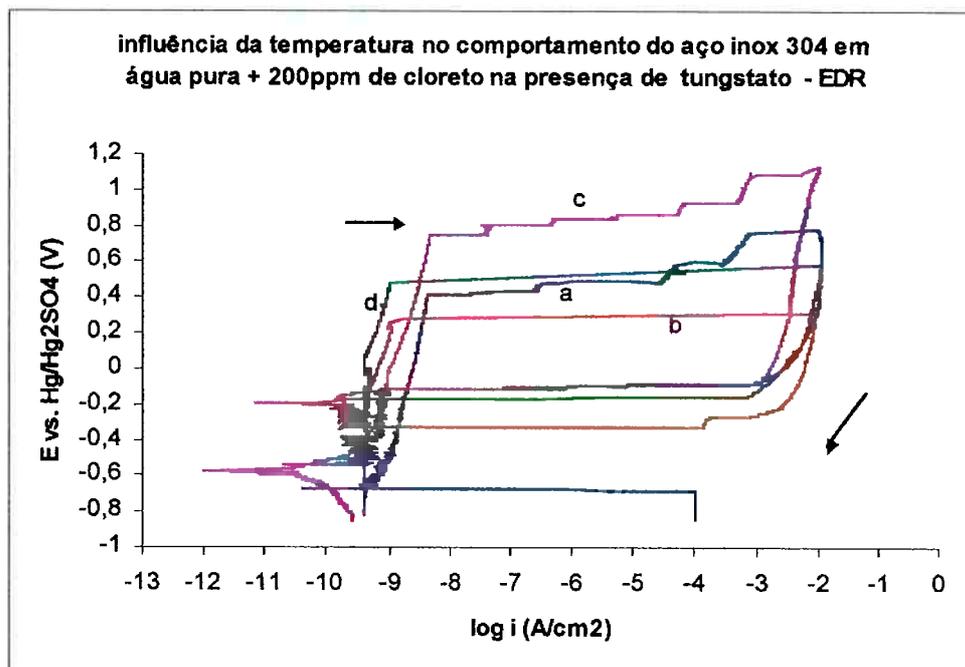


Figura 140 - Influência da temperatura nas curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de Cl^- na presença de tungstato, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) 10^{-4}M de tungstato (temperatura ambiente); b) 10^{-4}M de tungstato (90°C); c) 10^{-3}M de tungstato (temperatura ambiente); d) 10^{-3}M de tungstato (90°C).

A análise da Figura 140 mostra que o aumento da temperatura acelera o processo corrosivo, pois os valores do E_{pite} e do E_{prot} foram mais negativos nos ensaios a 90°C . Diferentemente do molibdato, na mesma concentração, a eficiência do tungstato foi bem menor.

4.16. Influência da presença de cloreto no comportamento do aço inox 304, em diversas temperaturas

O comportamento do aço inox foi estudado em meio de água pura na ausência e na presença de cloreto, em diversas temperaturas, para as diferentes técnicas empregadas.

4.16.1. Potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A influência da presença de cloreto no valor do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão do aço inox 304, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo, está mostrada nas Figuras 141 e 142, respectivamente.

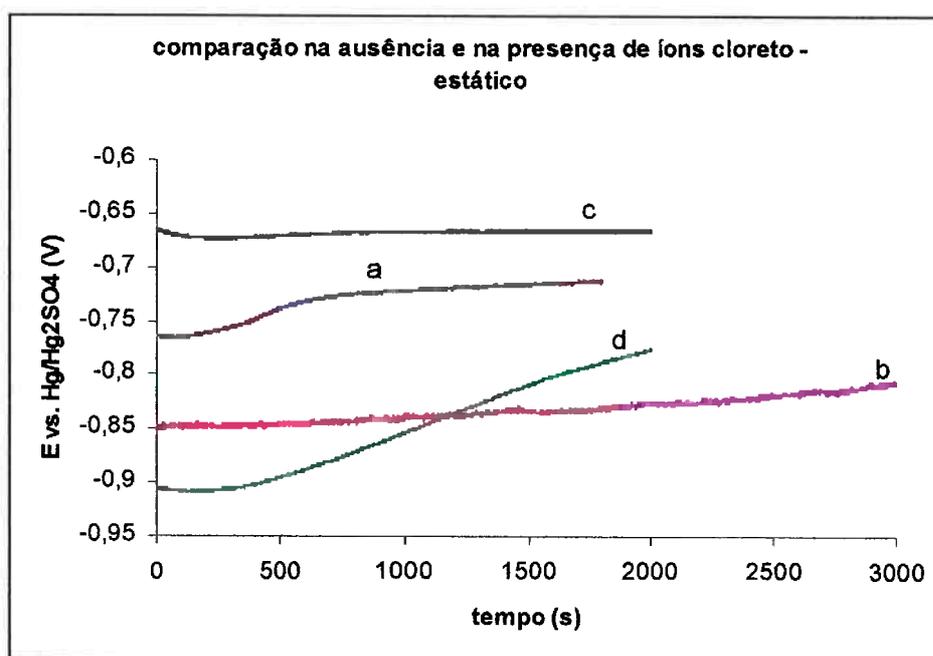


Figura 141 – Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença íons cloreto, em diferentes temperaturas. Curvas: a) 0 ppm de cloreto, à temperatura ambiente; b) 0 ppm de cloreto, a 90°C; c) 200ppm de cloreto, à temperatura ambiente; d) 200ppm de cloreto, a 90°C.

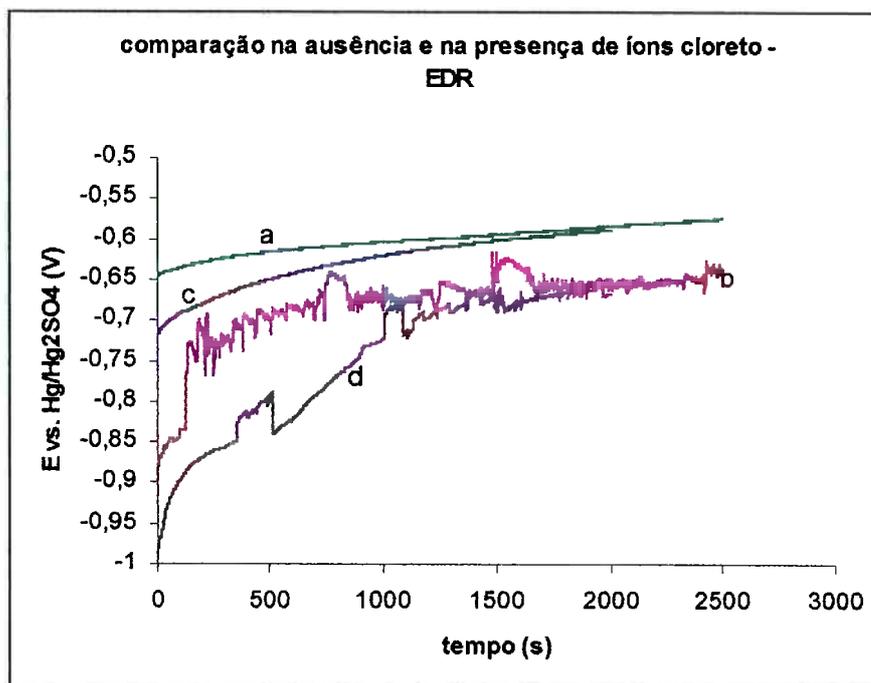


Figura 142 – Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença íons cloreto, em diferentes temperaturas. Curvas: a) 0 ppm de cloreto, à temperatura ambiente; b) 0 ppm de cloreto, a 90°C; c) 200ppm de cloreto, à temperatura ambiente; d) 200ppm de cloreto, a 90°C.

Podemos observar através da Figura 141 que as curvas para a água pura, à temperatura ambiente e a 90°C com o eletrodo estático, apresentam valores mais negativos que no caso das curvas com adição de cloretos e isto não é o esperado. Acredita-se que para tempos de imersão maiores essa situação se altere, pois os sistemas estudados por serem pouco condutores o potencial de circuito aberto demora muito tempo para atingir o seu estado estático, como já foi estudado por Gireesh; Shibli (2001); Abd el Kader et. al. (1998a) e Abd el Kader et. al. (1998b).

Já na Figura 142 as curvas com o eletrodo de disco rotativo mostram o comportamento esperado que é o potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura levemente superior ao potencial na presença de cloreto, tendendo a valores semelhantes, tanto na ausência como na presença de cloretos.

4.16.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas

A Figura 143 e 144 apresentam as curvas de polarização para o aço inox 304 em água pura com e sem a adição de cloreto, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo, respectivamente.

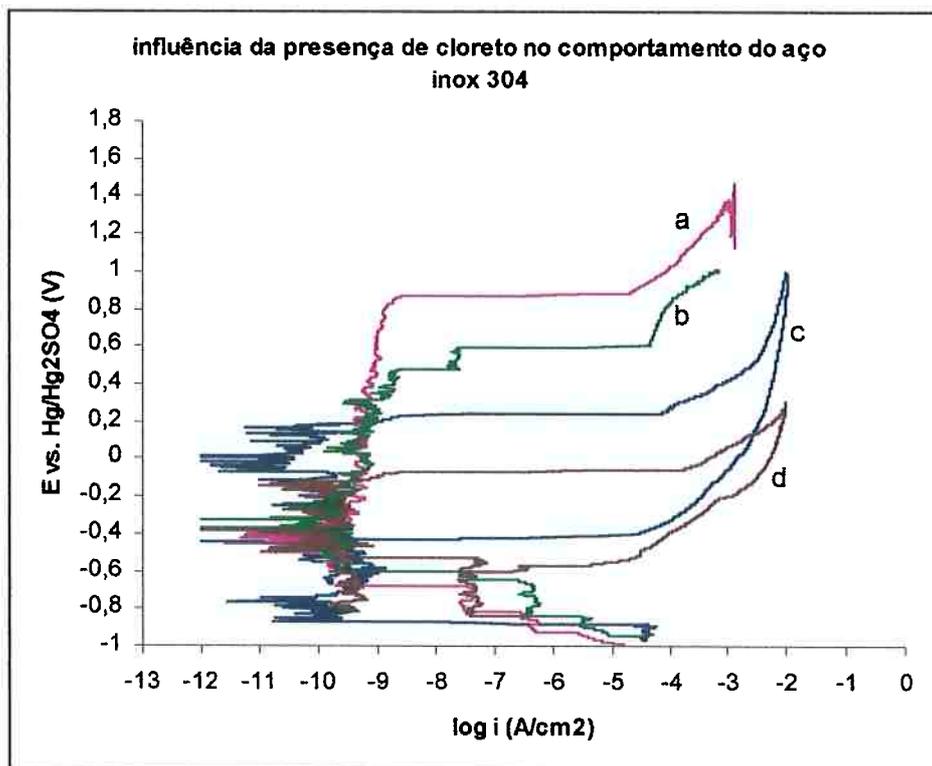


Figura 143 – Curvas de polarização do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo estático, em diversas temperaturas. Curvas: a) 0 ppm de cloreto, à temperatura ambiente; b) 0 ppm de cloreto, a 90°C; c) 200 ppm de cloreto, à temperatura ambiente; d) 200 ppm de cloreto, a 90°C.

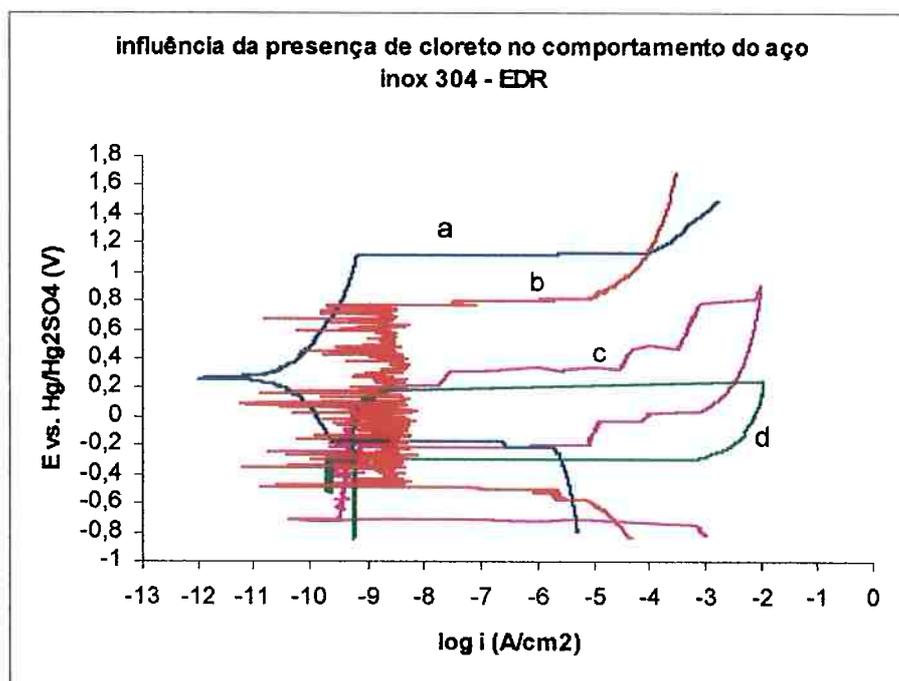


Figura 144 – Curvas de polarização do aço inox 304 em água pura, com o eletrodo de disco rotativo, em diversas temperaturas. Curvas: a) 0 ppm de cloreto, à temperatura ambiente; b) 0 ppm de cloreto, a 90°C; c) 200ppm de cloreto, à temperatura ambiente; d) 200ppm de cloreto, a 90°C.

Observando-se as curvas das Figuras 174 e 175 conclui-se que a adição de cloreto torna o meio mais agressivo, já que se observou o aumento brusco da densidade de corrente quando o ensaio atingiu um determinado valor de potencial, conhecido como potencial de pite, caracterizando assim o início da corrosão por pite no aço. Já no caso do aço em água pura, houve um aumento na densidade de corrente, porém este só foi detectado em valores de potencial acima de +1,0V (Hg/Hg_2SO_4), caracterizando a oxidação dos íons hidroxila a oxigênio do aço inox e portanto, nesse meio o aço não sofreu corrosão por pite, fato já esperado, pois não existia no meio nenhuma espécie capaz de atacar localizadamente a película protetora presente na superfície do aço.

Tanto nos ensaios com eletrodo estático como EDR, a presença de cloreto levou ao aparecimento de pites.

4.17. Influência do inibidor molibdato de amônio no comportamento do aço inox 304, à temperatura ambiente

A influência da adição de molibdato no comportamento do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, na ausência e na presença de cloreto foi estudada para as diversas técnicas empregadas.

4.17.1. Em água pura

A influência do inibidor molibdato foi estudada em meio de água pura à temperatura ambiente, no ensaio estático e de eletrodo de disco rotativo, para as diversas técnicas empregadas.

4.17.1.1. Influência do ânion molibdato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A influência da adição de molibdato de amônio, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M, no potencial de circuito aberto do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente é mostrada nas Figuras 145 (ensaio com o eletrodo estático) e 146 (ensaio com o eletrodo de disco rotativo).

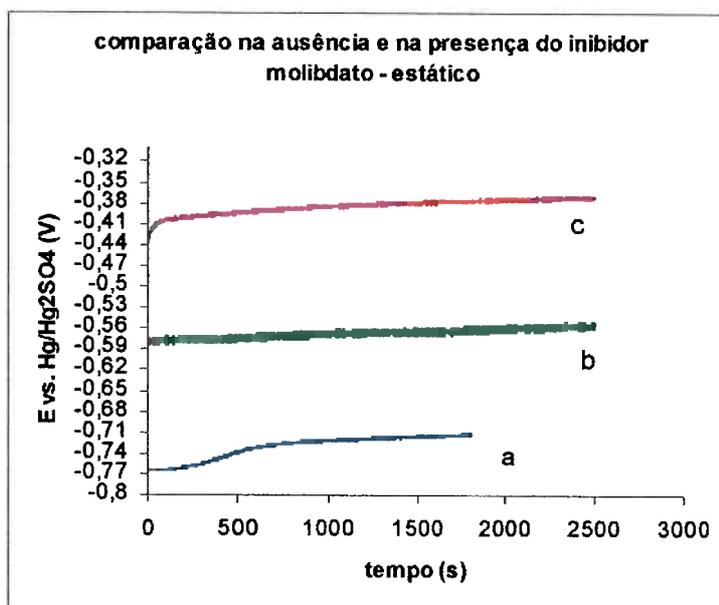


Figura 145 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença de molibdato. Curvas: a) água pura ; b) água pura + 10^{-4} M de molibdato c) água pura + 10^{-3} M de molibdato.

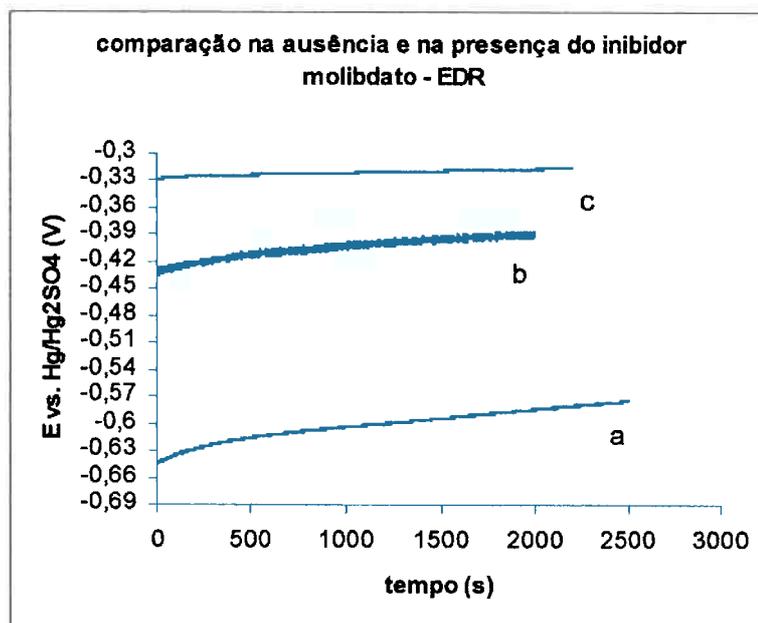


Figura 146 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença de molibdato. Curvas: a) água pura ; b) água pura + 10^{-4} M de molibdato; c) água pura + 10^{-3} M de molibdato.

As Figuras 145 e 146 mostram que em ambos os ensaios, ensaio estático e com eletrodo de disco rotativo, a adição do inibidor molibdato causou um aumento significativo no potencial de circuito aberto (E_{ca}) do aço inox 304. O ensaio de eletrodo de disco rotativo apresentou valores mais positivos de E_{ca} em relação ao ensaio estático.

O potencial de circuito aberto (E_{ca}) apresentou valores mais positivos com o aumento na concentração de molibdato.

No ensaio estático, após 30 minutos de imersão, o aumento do E_{ca} foi de 0,147V para 10^{-4} M de molibdato e de 0,375V para 10^{-3} M de molibdato.

No ensaio de eletrodo de disco rotativo, após 30 minutos de imersão, o aumento do E_{ca} do aço inox foi de 0,201V para 10^{-4} M de molibdato e 0,270V para 10^{-3} M de molibdato.

O aumento do E_{ca} com a adição de molibdato comprova que este é um inibidor anódico, pois essa classe de inibidores eleva o potencial para valores mais positivos, isto é, polariza as reações anódicas do processo de corrosão.

4.17.1.2. Influência do ânion molibdato nas curvas de polarização potenciodinâmicas

A Figura 147 mostra as curvas de polarização do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, com e sem a adição do inibidor molibdato, com o eletrodo estático. A Figura 148 mostras as mesmas curvas para o ensaio com o eletrodo de disco rotativo.

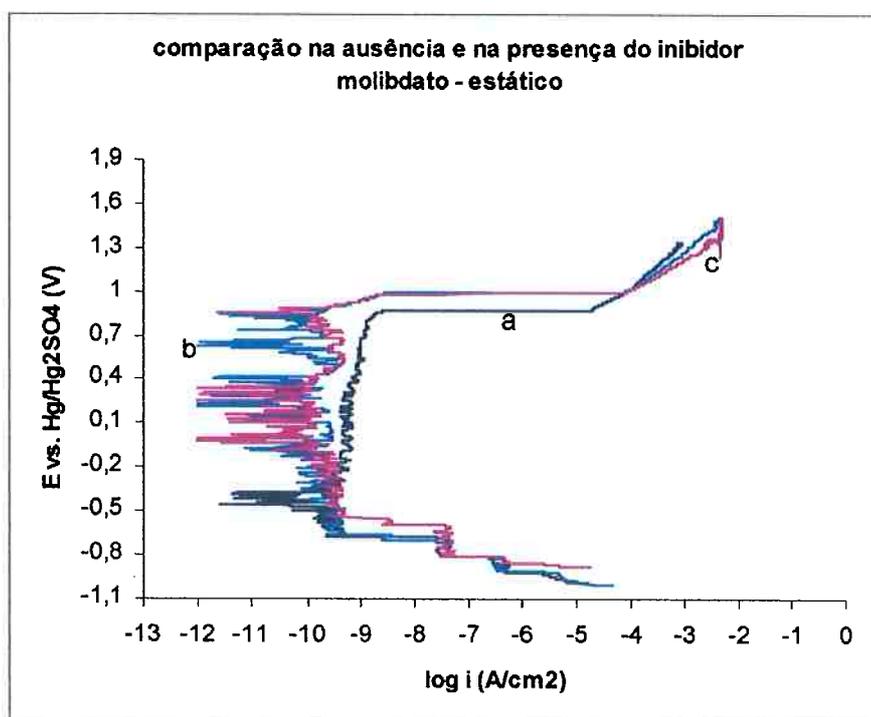


Figura 147 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor molibdato. Curvas: a) água pura; b) água pura + 10^{-4} M de molibdato; c) água pura + 10^{-3} M de molibdato.

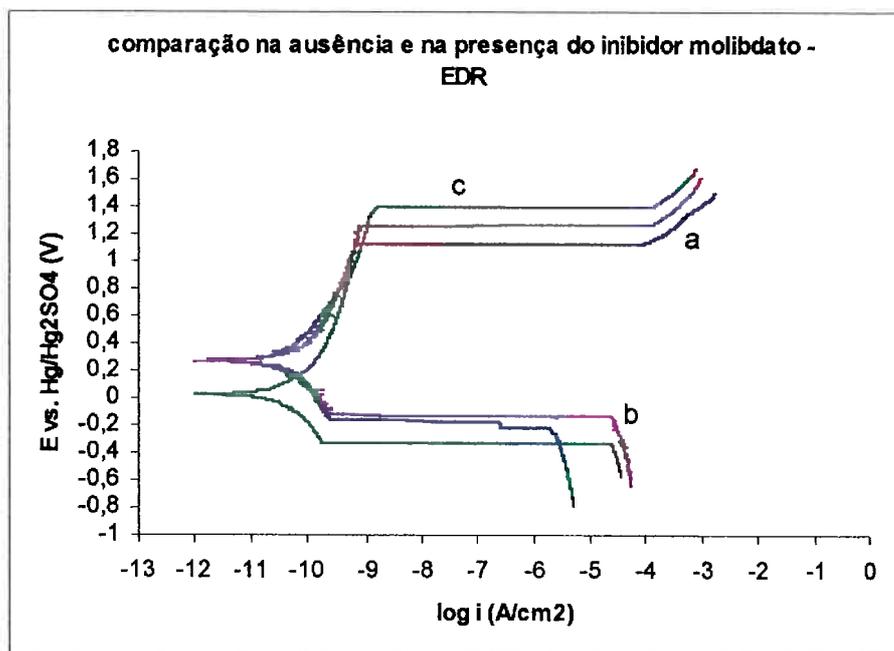


Figura 148 – Curvas de polarização do aço inox 304 com eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor molibdato. Curvas: a) água pura; b) água + 10^{-4} M de molibdato; c) água + 10^{-3} M de molibdato.

Através da Figura 147, verifica-se claramente a diferença na faixa de potencial de passivação, com elevação do potencial de oxidação do íon hidroxila a oxigênio, na presença e ausência do inibidor molibdato. A densidade de corrente passiva também fica menor na presença do inibidor, demonstrando que o inibidor melhora as propriedades do filme passivo presente na superfície do aço 304. Algo que chama a atenção é o ruído na curva com maior concentração de molibdato.

Certamente, os processos competitivos de adsorção sobre o filme passivo passam a ser mais significativos na presença de maior concentração dos ânions molibdato. Vê-se que os potenciais de circuito aberto estão mais positivos na presença do inibidor. Deve-se ressaltar que em metais passivos, essa definição do potencial de circuito aberto, em curvas de polarização, não é tão bem clara e pode haver flutuação desse valor.

A análise das curvas da Figura 148 mostra que para a menor concentração de molibdato, o i_{corr} (i_{pass}) é menor e quanto à densidade de corrente passiva, esta é da mesma ordem de grandeza, tanto na ausência como na presença do inibidor. A adição

de molibdato causou alteração na faixa de passivação do aço inox, pois o início do processo de oxidação do íon hidroxila a oxigênio de só é observado em valores de potencial mais positivos quando comparado ao ensaio na ausência do inibidor. Isso mostra que o inibidor molibdato melhora as propriedades do filme passivo presente na superfície do aço inox 304.

4.17.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A influência do inibidor molibdato foi estudada em meio de água pura à temperatura ambiente, na presença de cloreto, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo, para as diversas técnicas empregadas.

4.17.2.1. Influência do ânion molibdato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

As Figuras 149 e 150 representam as curvas de potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, em água pura + 200ppm de cloreto, à temperatura ambiente, na ausência e na presença de molibdato de amônio, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo, respectivamente.

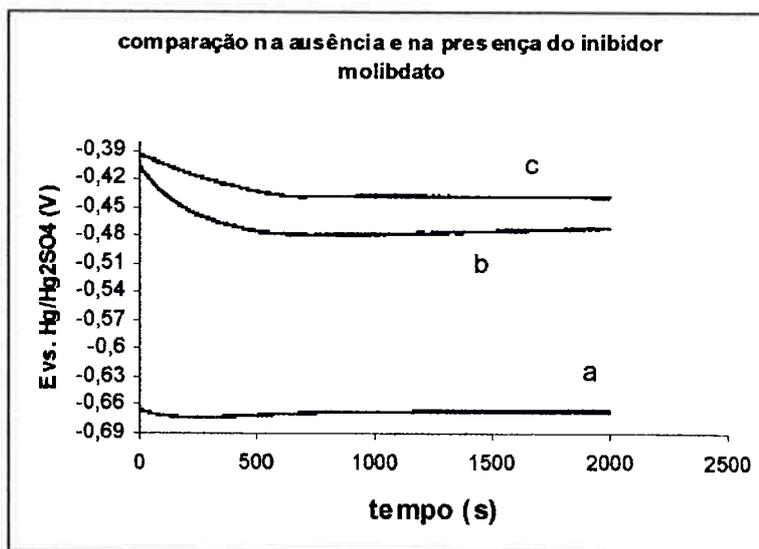


Figura 149 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm Cl^- com e sem a presença de molibdato. Curvas: a) água pura + 200ppm de Cl^- ; b) água pura + 200ppm de Cl^- + 10^{-4}M de molibdato; c) água pura + 200ppm de Cl^- + 10^{-4}M de molibdato.

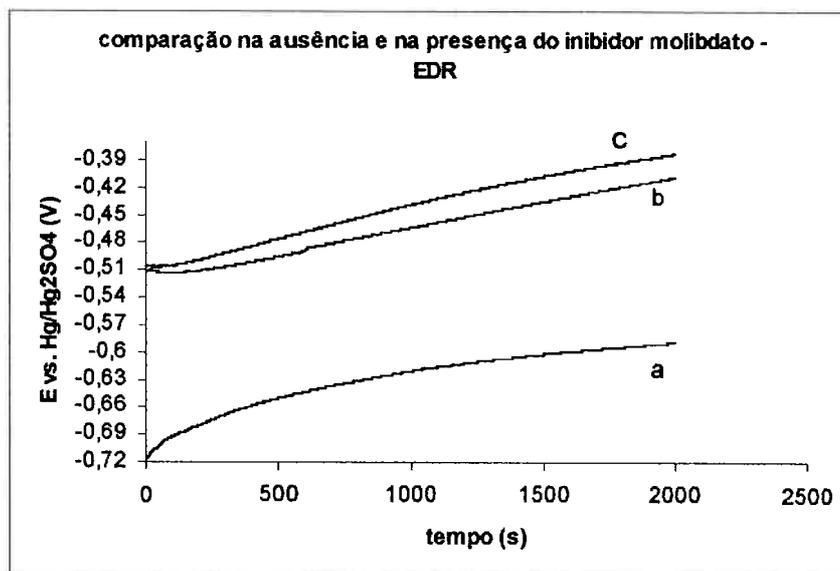


Figura 150 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm Cl^- com e sem a presença de molibdato. Curvas: a) água pura + 200ppm de Cl^- ; b) água pura + 200ppm de Cl^- + 10^{-4}M de molibdato; c) água pura + 200ppm de Cl^- + 10^{-3}M de molibdato.

Observando-se as Figuras 149 e 150 conclui-se que a adição de molibdato como inibidor de corrosão para o aço inox 304 resultou no aumento dos valores do potencial de circuito aberto (E_{ca}) em meio contendo 200ppm de cloreto. Esse comportamento comprova que o molibdato é um inibidor anódico.

Os potenciais tornaram-se mais positivos com o aumento da concentração de molibdato.

Para os ensaios com o eletrodo de disco rotativo, os potenciais de circuito aberto foram todos mais positivos que para os ensaios com o eletrodo estático.

4.17.2.2. Influência do ânion molibdato nas curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto à temperatura ambiente, com e sem a adição de molibdato de amônio como inibidor, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo são mostradas nas Figuras 151 e 152, respectivamente.

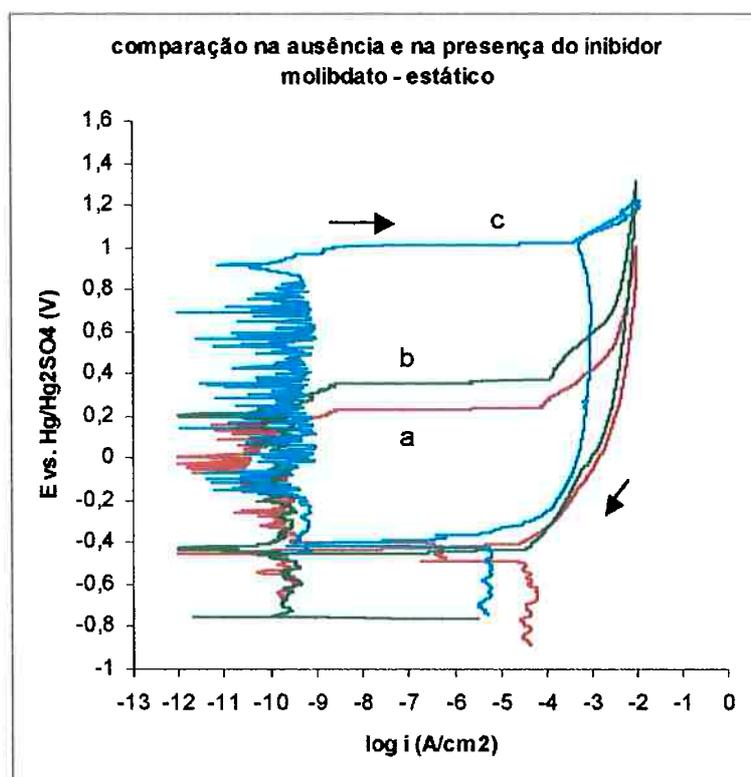


Figura 151 - Curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor molibdato, com o eletrodo estático. Curvas: a) água + 200 ppm de cloreto; b) água + 200 ppm de cloreto + 10^{-4} M de molibdato; c) água + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de molibdato.

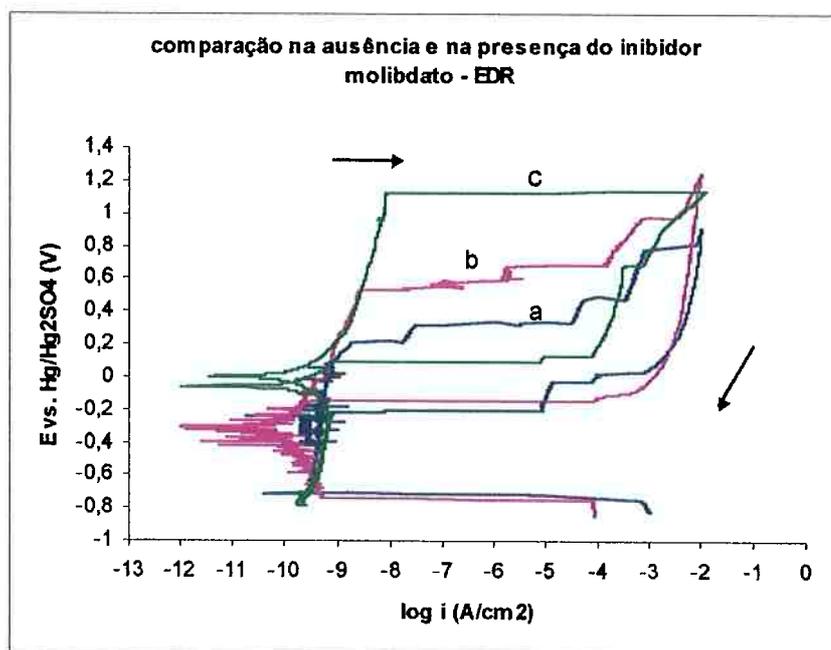


Figura 152 - Curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor molibdato, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) água + 200 ppm de cloreto; b) água + 200 ppm de cloreto + 10^{-4} M de molibdato; c) água + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de molibdato.

A Figura 151 mostra que a adição de molibdato, nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-3} M, no ensaio com o eletrodo estático, aumenta a resistência do aço inox 304 à corrosão por pite, pelo aumento no valor do E_{pite} para concentrações crescentes de molibdato. O aumento na concentração de molibdato de 10^{-4} M para 10^{-3} M causou um aumento significativo no E_{pite} , já que na menor concentração, o E_{pite} observado foi +0,34V (Hg/Hg₂SO₄) e na maior concentração foi +1,03V (Hg/Hg₂SO₄). Na ausência do inibidor o E_{pite} registrado foi +0,21V (Hg/Hg₂SO₄). A adição de molibdato no eletrólito não causou mudanças no potencial de proteção ou repassivação do aço inox, já que os valores ficaram todos em torno de -0,40V (Hg/Hg₂SO₄).

No ensaio com o eletrodo de disco rotativo (Figura 152) também fica evidente a ação do inibidor molibdato na inibição da corrosão por pite do aço inox 304, pois se observou o aumento no E_{pite} para concentrações crescentes de molibdato. Assim como no ensaio estático, o aumento observado no potencial de pite foi

bastante significativo quando a concentração de molibdato foi elevada de 10^{-4}M para 10^{-3}M . Na menor concentração, o E_{pite} foi $+0,52\text{V}$ ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) e na maior concentração foi $+1,114\text{V}$ ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). Para o EDR, a adição de molibdato no eletrólito melhorou a repassivação do aço inox, pois os valores registrados foram mais positivos que o do ensaio em água pura + 200ppm Cl^- .

4.18. Influência do inibidor molibdato de amônio no comportamento do aço inox 304, a 90°C

A influência da adição de molibdato no comportamento do aço inox 304 em água pura, a 90°C , na ausência e na presença de cloreto foi estudada para as diversas técnicas empregadas.

4.18.1. Em água pura

A influência do inibidor molibdato foi estudada em água pura, a 90°C , com o eletrodo estático e com o eletrodo de disco rotativo, para as diversas técnicas empregadas.

4.18.1.1. Influência do ânion molibdato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 153 mostra as curvas de E_{ca} do aço inox 304 com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, em água pura a 90°C , com e sem a adição de molibdato. A Figura 154 mostra as mesmas curvas, com o eletrodo de disco rotativo.

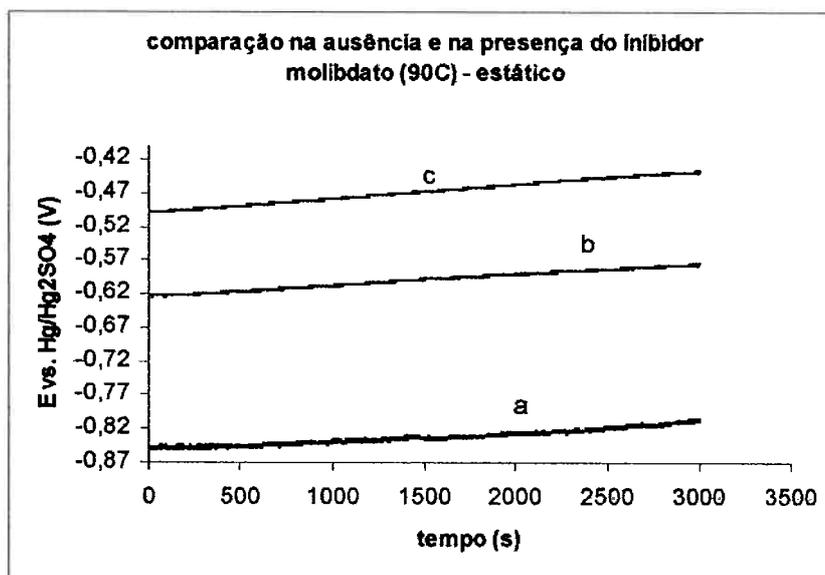


Figura 153 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença de molibdato, a 90°C . Curvas: a) água pura ; b) água pura + 10⁻⁴M de molibdato; c) água pura + 10⁻³M de molibdato.

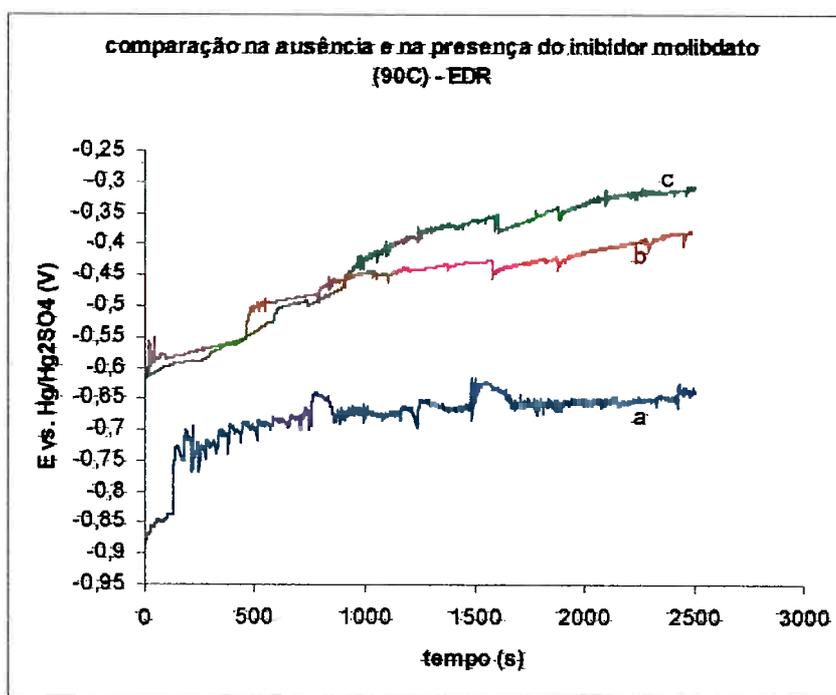


Figura 154 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença de molibdato, a 90°C . Curvas: a) água pura ; b) água pura + 10⁻⁴M de molibdato; c) água pura + 10⁻³M de molibdato.

As curvas das Figuras 153 e 154 mostram que tanto no ensaio estático quanto no ensaio com o eletrodo de disco rotativo, a adição do inibidor molibdato causou o aumento significativo no potencial de circuito aberto (E_{ca}) do aço inox 304.

O potencial de circuito aberto (E_{ca}) apresentou valores mais positivos com o aumento na concentração de molibdato.

O aumento do E_{ca} com a adição de molibdato comprova que este é um inibidor anódico.

Fica claro que o potencial de circuito aberto para o EDR apresenta-se com flutuações, o que não ocorre para o eletrodo estático.

4.18.1.2. Influência do ânion molibdato nas curvas de polarização potenciodinâmicas

As Figuras 155 e 156 mostram as curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 em água pura a 90°C, na ausência e na presença do inibidor molibdato, com o eletrodo estático e com o eletrodo de disco rotativo, respectivamente.

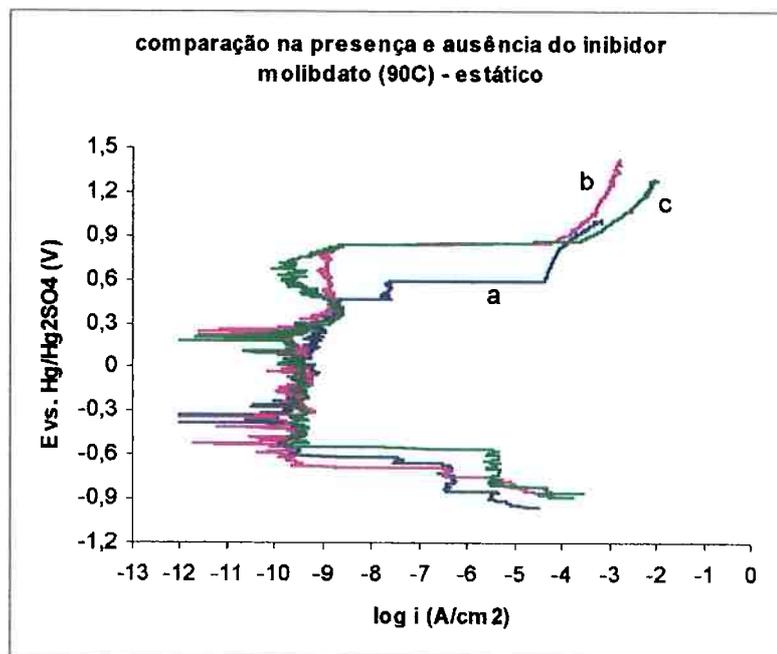


Figura 155 - Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor molibdato, a 90°C. Curvas: a) água pura; b) água pura + 10^{-4} M de molibdato; c) água pura + 10^{-3} M de molibdato. ($v = 1,5$ mV/s).

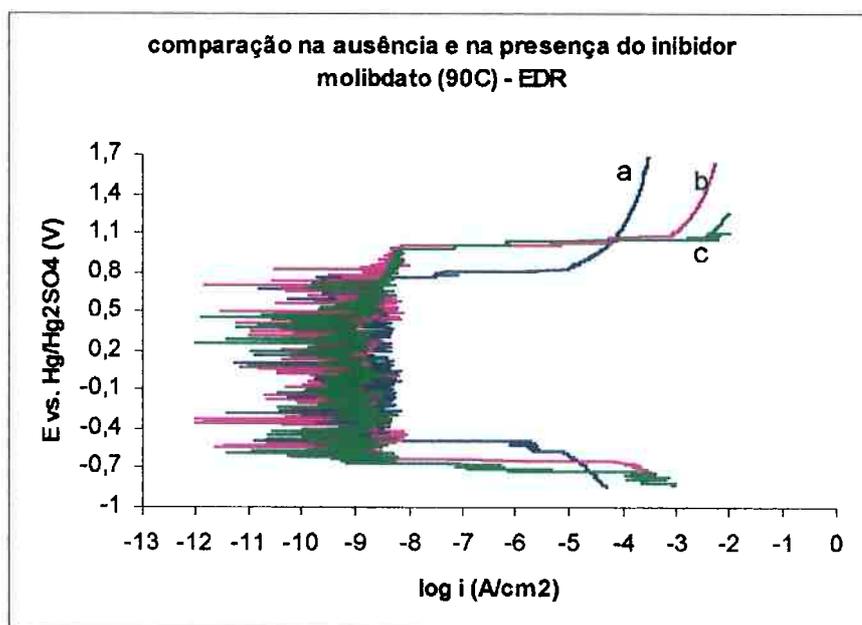


Figura 156 - Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor molibdato, a 90°C. Curvas: a) água pura; b) água pura + 10^{-4} M de molibdato; c) água pura + 10^{-3} M de molibdato. ($v = 1,5$ mV/s).

Através da análise das Figuras 155 e 156 é possível verificar a ação do inibidor molibdato no comportamento do aço inox 304 em água pura a 90°C. Em ambos os ensaios, a adição de molibdato não alterou a densidade de corrente de passivação.

Além disso, observou-se o aumento da região de potencial de passivação do aço inox na presença do inibidor, já que o potencial de início do processo de oxidação do íon hidroxila a oxigênio foi mais positivo nessa condição. Isso mostra que o molibdato age de maneira benéfica no sistema, pois melhora as propriedades da camada de óxido protetor presente na superfície do aço inox 304.

O aumento da concentração de molibdato de 10^{-4} M para 10^{-3} M não alterou o potencial de oxidação do íon hidroxila a oxigênio.

O comportamento do eletrodo estático e do EDR foi semelhante.

4.18.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A influência do inibidor molibdato foi estudada em água pura + 200ppm Cl^- a 90°C , no ensaio com o eletrodo estático e com o eletrodo de disco rotativo, para as diversas técnicas empregadas.

4.18.2.1. Influência do ânion molibdato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

As curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura + 200ppm de cloreto a 90°C na ausência e na presença do inibidor molibdato, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo são mostradas nas Figuras 157 e 158, respectivamente.

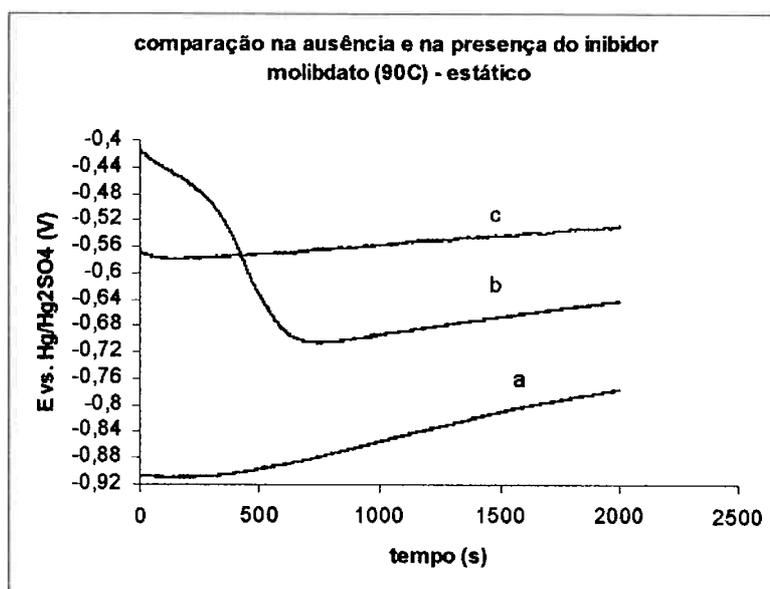


Figura 157 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm Cl^- com e sem a presença de molibdato, a 90°C . Curvas: a) água pura + 200ppm de Cl^- ; b) água pura + 200ppm de Cl^- + 10^{-4}M de molibdato; c) água pura + 200ppm de Cl^- + 10^{-4}M de molibdato.

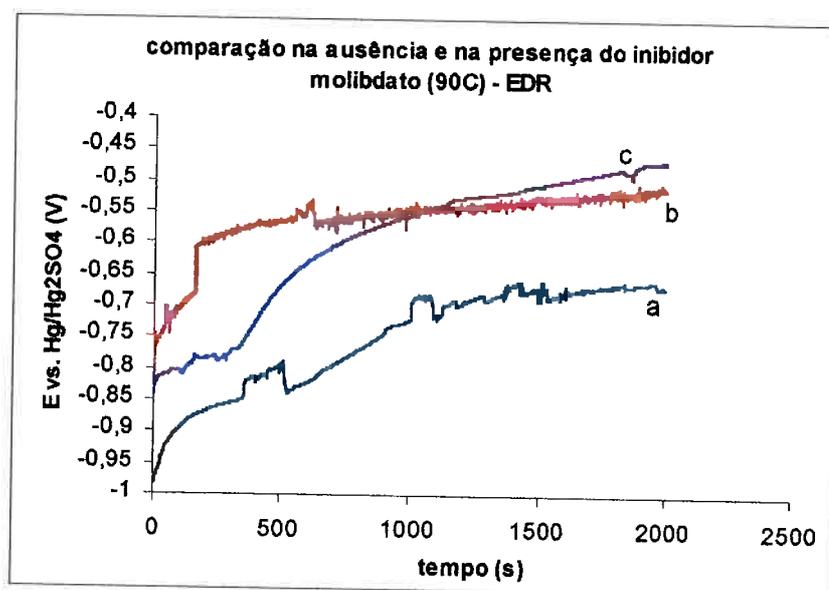


Figura 158 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm Cl⁻ com e sem a presença de molibdato, a 90°C. Curvas: a) água pura + 200ppm de Cl⁻; b) água pura + 200ppm de Cl⁻ + 10⁻⁴M de molibdato; c) água pura + 200ppm de Cl⁻ + 10⁻⁴M de molibdato.

A análise das Figuras 157 e 158 mostra que a adição do inibidor molibdato causou o aumento dos valores do potencial de circuito aberto (E_{ca}) em meio contendo 200ppm de cloreto, a 90°C. Esse comportamento é típico de inibidores anódicos, por isso, o molibdato está classificado nessa categoria de inibidores.

Os potenciais tornaram-se mais positivos com o aumento da concentração de molibdato.

Nos ensaios com EDR a 90°C ocorrem flutuações no potencial e há uma alteração grande deste no início do ensaio devido à competição de adsorção entre o Cl⁻ e o molibdato.

4.18.2.2. Influência do ânion molibdato nas curvas de polarização potenciodinâmicas

As Figuras 159 e 160 mostram as curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a adição de molibdato, a 90°C, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo, respectivamente.

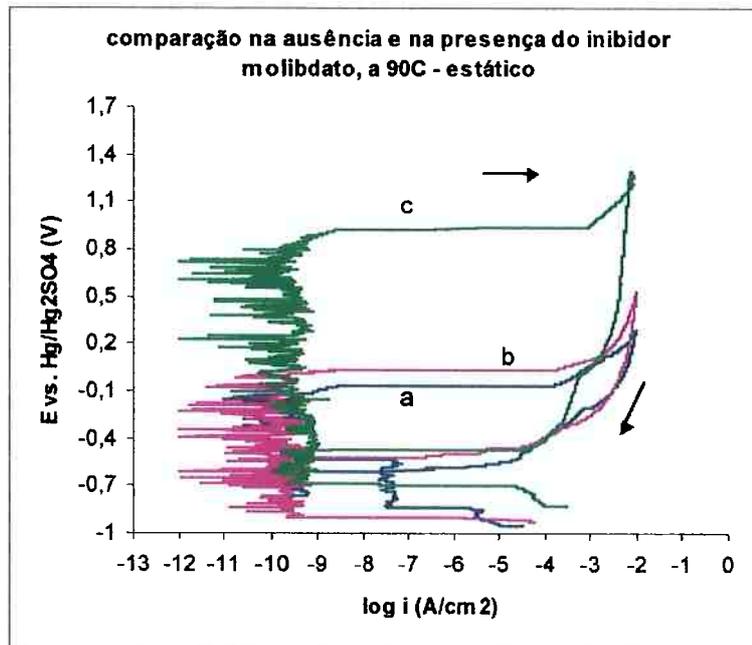


Figura 159 - Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm Cl^- com e sem a presença do ânion inibidor molibdato, a 90°C . Curvas: a) água pura + 200ppm Cl^- ; b) água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4}M de molibdato; c) água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3}M de molibdato. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

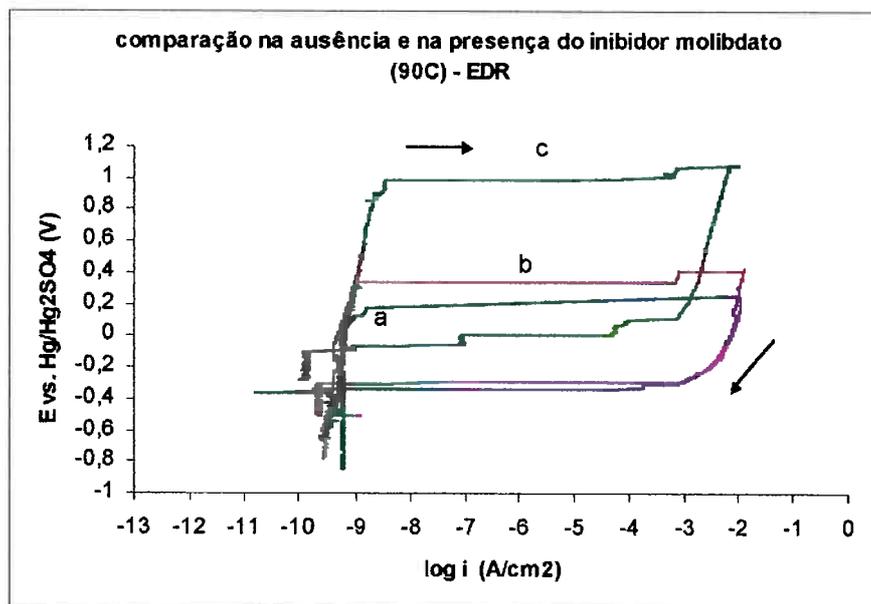


Figura 160 - Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm Cl^- com e sem a presença do ânion inibidor molibdato, a 90°C . Curvas: a) água pura + 200ppm Cl^- ; b) água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4}M de molibdato; c) água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3}M de molibdato. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

Através da análise da Figura 159 nota-se claramente a ação do inibidor molibdato, já que a sua adição, com o eletrodo estático a 90°C, aumenta a resistência do aço inox 304 à corrosão por pite, pois os valores registrados para E_{pite} do aço inox 304 foram mais positivos para concentrações crescentes de molibdato. O E_{pite} registrado em água pura + 200ppm de cloreto foi $-0,092\text{V}$ (Hg/Hg₂SO₄), $+0,029\text{V}$ (Hg/Hg₂SO₄) na presença de 10^{-4}M de molibdato e $+0,905\text{V}$ (Hg/Hg₂SO₄) na presença de 10^{-3}M de molibdato. O aumento na concentração de molibdato de 10^{-4}M para 10^{-3}M causou um aumento significativo no E_{pite} , mostrando a boa eficiência do inibidor no meio estudado. A adição de molibdato no eletrólito também elevou um pouco o potencial de proteção ou repassivação para valores mais positivos, isto é, o inibidor também mostrou certa eficiência em promover o processo de repassivação do aço inox.

No caso do ensaio com o eletrodo de disco rotativo a 90°C (Figura 160) o resultado é o mesmo que o observado para o eletrodo estático. Deve-se salientar a excelente qualidade das curvas de polarização obtidas com EDR, pois não apresentou flutuação na densidade de corrente de passivação e uma boa definição do E_{pite} .

4.19. Influência do inibidor tungstato de sódio no comportamento do aço inox 304, à temperatura ambiente

A influência da adição de tungstato no comportamento do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, na ausência e na presença de cloreto foi estudada para as diversas técnicas empregadas.

4.19.1. Em água pura

A influência do inibidor tungstato foi estudada em meio de água pura à temperatura ambiente, no ensaio estático e de eletrodo de disco rotativo, para as diversas técnicas empregadas.

4.19.1.1. Influência do ânion tungstato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

A Figura 161 mostra as curvas de potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, com e sem a adição de tungstato. A Figura 162 mostra as mesmas curvas, com o eletrodo de disco rotativo.

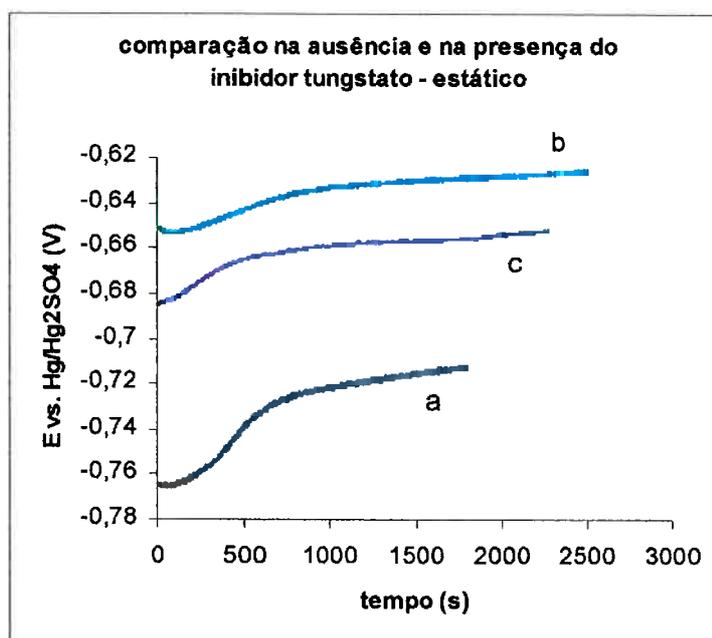


Figura 161 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença de tungstato. Curvas: a) água pura ; b) água pura + 10^{-4} M de tungstato; c) água pura + 10^{-3} M de tungstato.

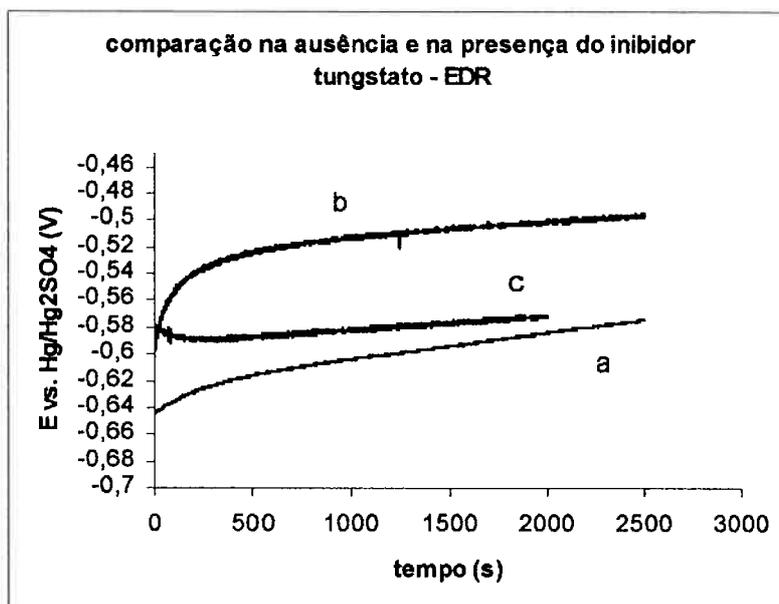


Figura 162 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença de tungstato. Curvas: a) água pura ; b) água pura + 10^{-4} M de tungstato; c) água pura + 10^{-3} M de tungstato.

As Figuras 161 e 162 mostram que em ambos os ensaios, ensaio estático e de eletrodo de disco rotativo, a adição do inibidor tungstato causou um aumento no potencial de circuito aberto (E_{ca}) do aço inox 304, sendo o maior aumento obtido para a concentração de 10^{-4} M de tungstato. O ensaio de eletrodo de disco rotativo apresentou valores mais positivos de E_{ca} em relação aos ensaios estáticos.

O aumento do E_{ca} com a adição de tungstato comprova que este também é um inibidor anódico.

O aumento da concentração de tungstato de 10^{-4} M para 10^{-3} M diminuiu o E_{ca} , em água pura, tanto para o EDR como para o eletrodo estático.

4.19.1.2. Influência do anion tungstato nas curvas de polarização potenciodinâmicas

A Figura 163 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas, com o eletrodo estático, do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente, com e sem a adição de tungstato. A Figura 164 mostra as mesmas curvas, com o eletrodo de disco rotativo.

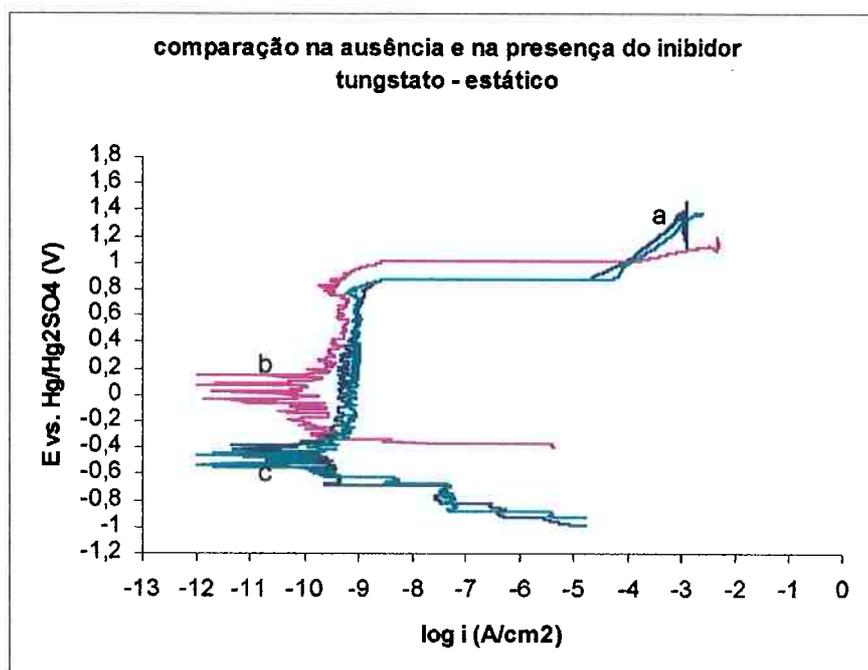


Figura 163 – Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor tungstato. Curvas: a) água pura; b) água + 10^{-4} M de tungstato; c) água + 10^{-3} M de tungstato.

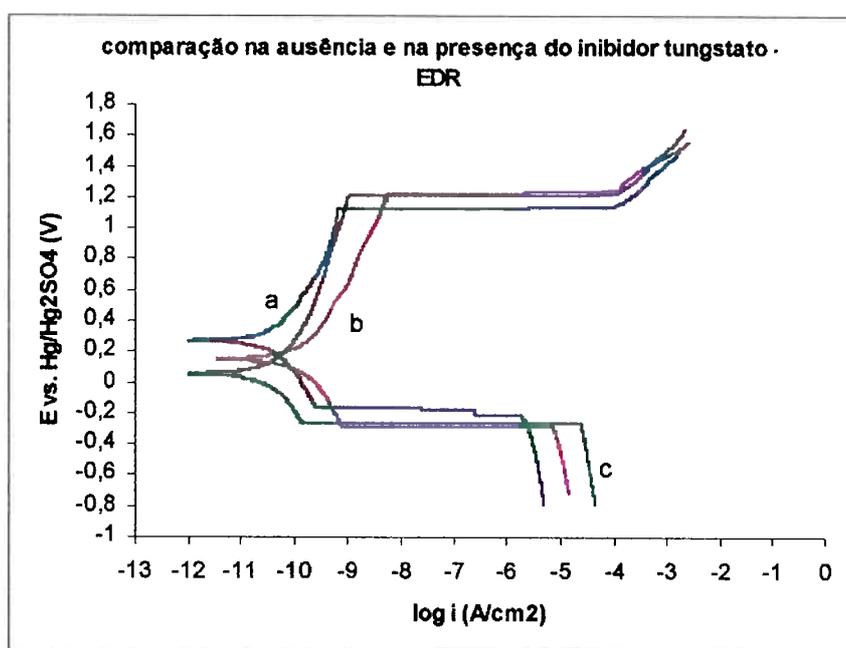


Figura 164 – Curvas de polarização do aço inox 304, com eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença do ânion inibidor tungstato. Curvas: a) água pura; b) água + 10^{-4} M de tungstato; c) água + 10^{-3} M de tungstato.

Através da análise da Figura 163, nota-se que as densidades de corrente passiva são menores na presença do inibidor tungstato, mostrando que ele melhora as propriedades protetoras do filme passivo. Aqui também, todas as curvas apresentam um aumento significativo de corrente para potenciais acima de +0,9V vs. Hg/Hg₂SO₄, fenômeno que já se associou à oxidação dos íons hidroxila a oxigênio. A adição de 10⁻⁴M de tungstato elevou um pouco o potencial de início do processo de oxidação dos íons hidroxila a oxigênio, mas a adição de 10⁻³M não alterou esse potencial se comparado com a água pura.

A análise das curvas da Figura 164 mostra que quanto à densidade de corrente passiva, esta é da mesma ordem de grandeza tanto na ausência como na presença do inibidor. A adição de tungstato causou pequena alteração na faixa de passivação do aço inox, pois o início do processo de oxidação dos íons hidroxila a oxigênio só é observado em valores de potencial mais positivos quando comparado ao ensaio em água pura. Isso mostra que o inibidor tungstato melhora as propriedades do filme passivo presente na superfície do aço inox 304.

4.19.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A influência da adição de tungstato no comportamento do aço inox 304 em água pura à temperatura ambiente na presença de cloreto foi estudada para as diversas técnicas empregadas, com o eletrodo estático e com o eletrodo de disco rotativo.

4.19.2.1. Influência do ânion tungstato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, com o eletrodo estático

As curvas de potencial de circuito aberto com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, do aço inox em água pura + 200ppm de cloreto à temperatura ambiente, na ausência e presença do inibidor tungstato, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo são mostradas na Figura 165 e 166, respectivamente.

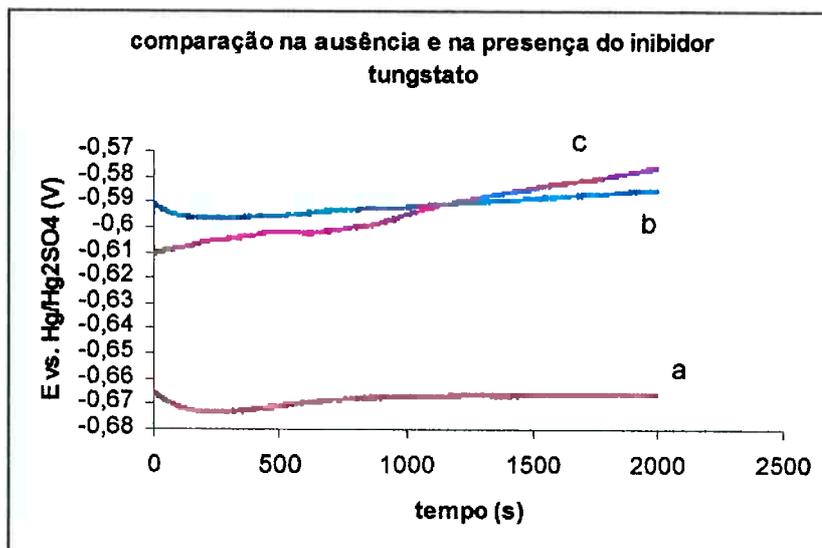


Figura 165 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo estático, em água pura + 200 ppm de cloreto com e sem a presença de tungstato. Curvas: a) água pura + 200 ppm de cloreto ; b) água pura + 200 ppm de cloreto + 10⁻⁴ M de tungstato; c) água pura + 200 ppm de cloreto + 10⁻³ M de tungstato.

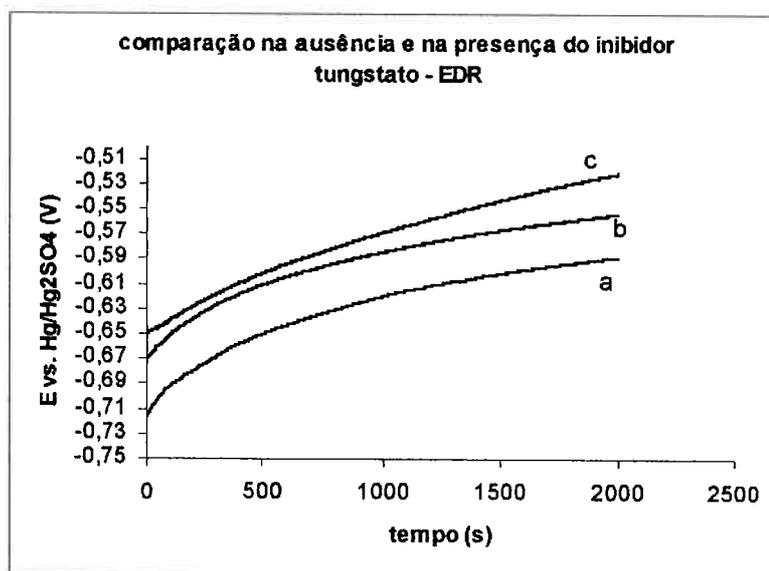


Figura 166 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304 com o tempo de imersão e com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200 ppm de cloreto com e sem a presença de tungstato. Curvas: a) água pura + 200 ppm de cloreto ; b) água pura + 200 ppm de cloreto + 10⁻⁴ M de tungstato; c) água pura + 200 ppm de cloreto + 10⁻³ M de tungstato.

As Figuras 165 e 167 revelam que a adição de tungstato como inibidor de corrosão para o aço inox 304 resultou no aumento dos valores do potencial de circuito aberto (E_{ca}) em meio contendo 200ppm de cloreto. Esse comportamento comprova que o tungstato é um inibidor anódico.

Os potenciais tornaram-se um pouco mais positivos com o aumento da concentração de tungstato.

Os potenciais foram todos mais positivos para o ensaio com o eletrodo de disco rotativo.

4.19.2.2. Influência do ânion tungstato nas curvas de polarização potenciodinâmicas

A Figura 167 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto à temperatura ambiente, com e sem a adição de tungstato, com o eletrodo estático. A Figura 168 mostra as mesmas curvas com o eletrodo de disco rotativo.

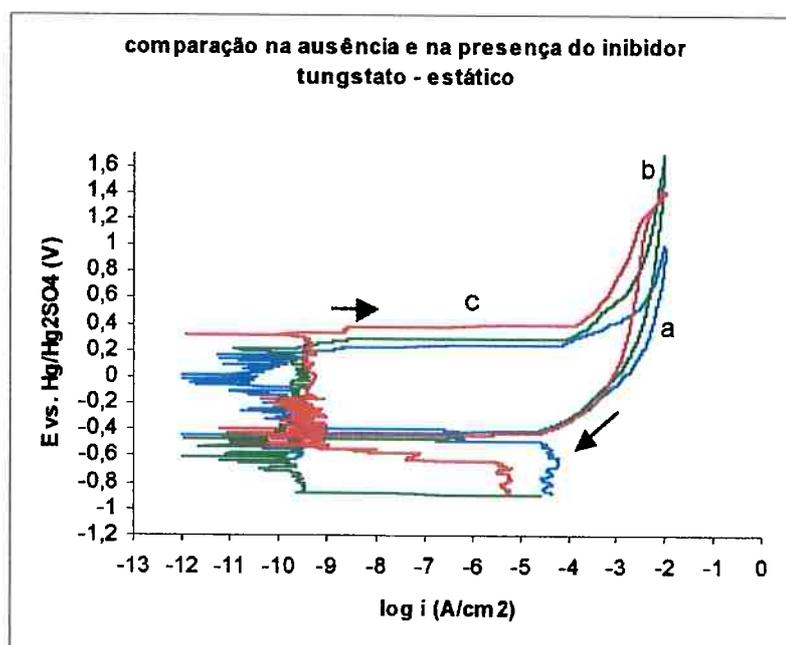


Figura 167 - Curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor tungstato, com o eletrodo estático. Curvas: a) água + 200 ppm de cloreto; b) água + 200 ppm de cloreto + 10^{-4} M de tungstato; c) água + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de tungstato.

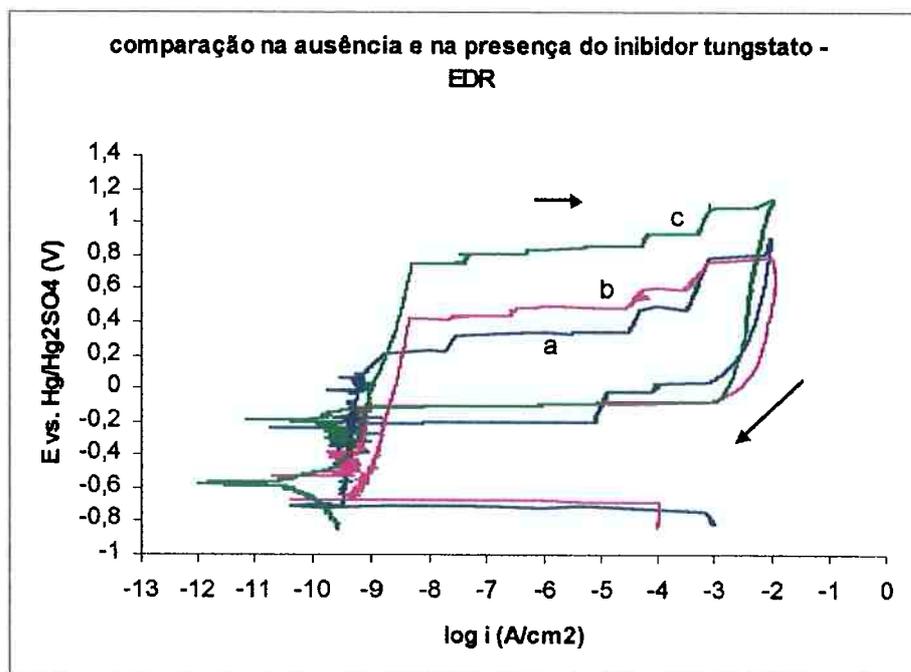


Figura 168 - Curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto com e sem a presença do ânion inibidor tungstato, com o eletrodo de disco rotativo. Curvas: a) água + 200 ppm de cloreto; b) água + 200 ppm de cloreto + 10^{-4} M de tungstato; c) água + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de tungstato.

As Figuras 167 e 168 revelam que a adição de tungstato no eletrólito melhorou a resistência do aço inox 304 à corrosão por pite, já que o aumento na concentração do inibidor resultou na elevação do E_{pite} .

No ensaio com o eletrodo estático essa melhora não foi muito significativa, já que os valores do E_{pite} não variaram muito com o aumento da concentração de tungstato, entretanto, os resultados apresentados no ensaio com o eletrodo de disco rotativo foram muito mais satisfatórios.

A adição de tungstato no eletrólito não causou mudanças no potencial de proteção do aço inox, já que os valores ficaram em torno de -0,4V.

A adição de tungstato ao eletrólito causou um aumento no E_{prot} do aço inox, para o EDR.

4.20. Influência do inibidor tungstato de sódio no comportamento do aço inox 304, a 90°C

A influência do inibidor tungstato foi estudada em água pura com e sem a adição de cloreto, a 90°C, para as diversas técnicas empregadas.

4.20.1. Em água pura

A influência do ânion inibidor tungstato foi estudada em água pura, a 90°C, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo, para as diversas técnicas empregadas.

4.20.1.1. Influência do ânion tungstato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

As Figuras 169 e 170 mostram as curvas de E_{ca} do aço inox, com o tempo de imersão, em água pura, a 90°C, com e sem a adição de tungstato, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo, respectivamente.

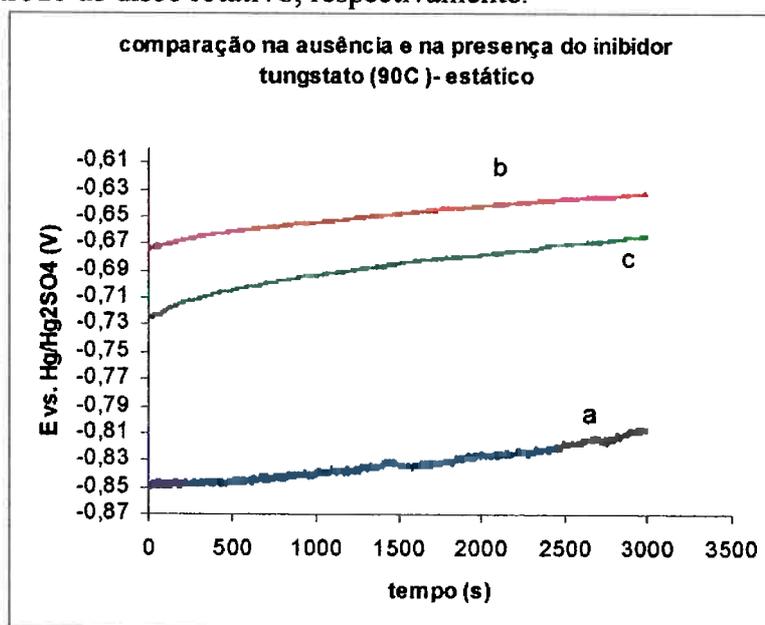


Figura 169 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, em água pura com e sem a presença de tungstato, a 90°C. Curvas: a) água pura; b) água pura + 10^{-4} M de tungstato; c) água pura + 10^{-3} M de tungstato.

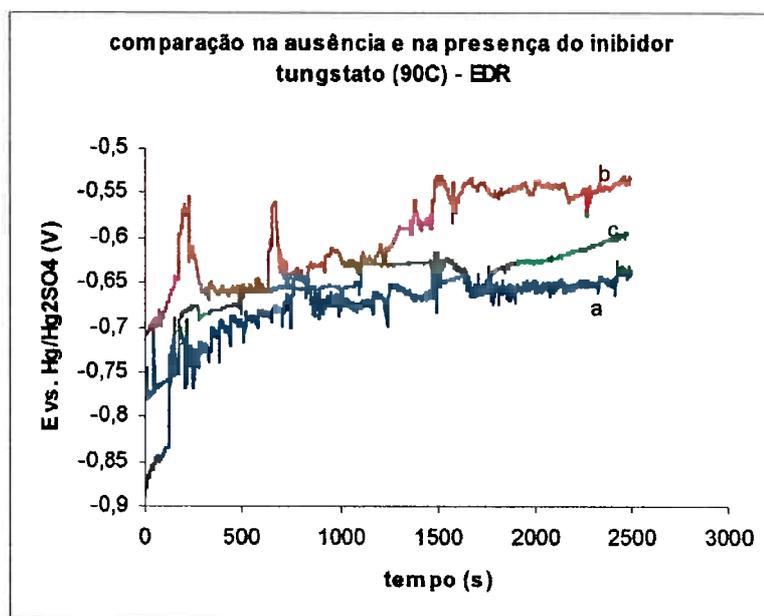


Figura 170 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura com e sem a presença de tungstato, a 90°C. Curvas: a) água pura; b) água pura + 10⁻⁴M de tungstato; c) água pura + 10⁻³M de tungstato.

As Figuras 169 e 170 mostram que tanto no ensaio com o eletrodo estático quanto no ensaio com o eletrodo de disco rotativo, a adição do inibidor tungstato causou um aumento no potencial de circuito aberto (E_{ca}) do aço inox 304, sendo o maior aumento obtido para a concentração de 10⁻⁴M de tungstato. O ensaio de eletrodo de disco rotativo apresentou valores mais positivos de E_{ca} em relação aos ensaios estáticos.

Os resultados com EDR mostram muita flutuação nos valores de E_{ca} , devido à formação e colapso de bolhas na ponta do capilar.

O aumento do E_{ca} com a adição de tungstato comprova que este é um inibidor anódico, mas não tão acentuado como o molibdato.

4.20.1.2. Influência do ânion tungstato nas curvas de polarização potenciodinâmicas

A Figura 171 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura a 90°C com e sem a adição de tungstato. A Figura 172 mostra as mesmas curvas com o eletrodo de disco rotativo.

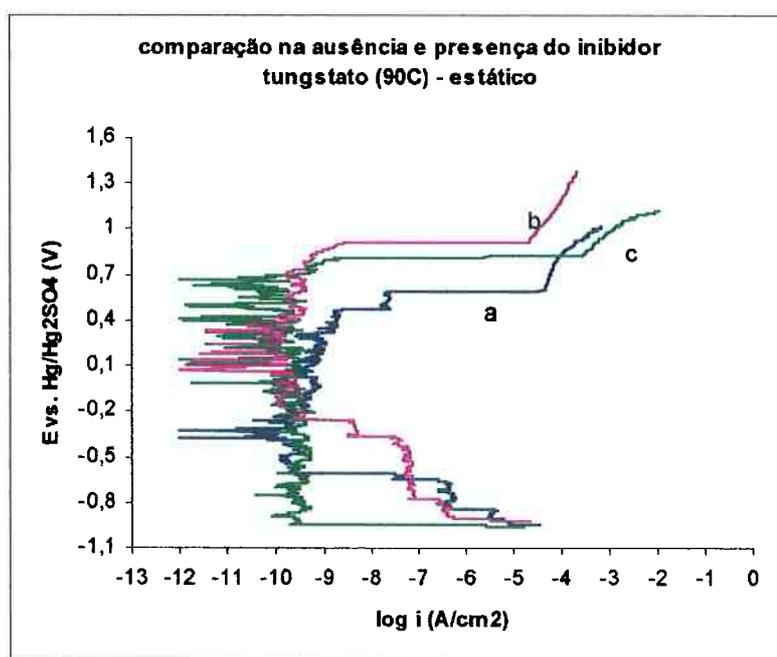


Figura 171 - Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura na ausência e na presença do ânion inibidor tungstato, a 90°C. Curvas: a) água pura; b) água pura + 10^{-4} M de tungstato; c) água pura + 10^{-3} M de tungstato. ($v = 1.5\text{mV/s}$).

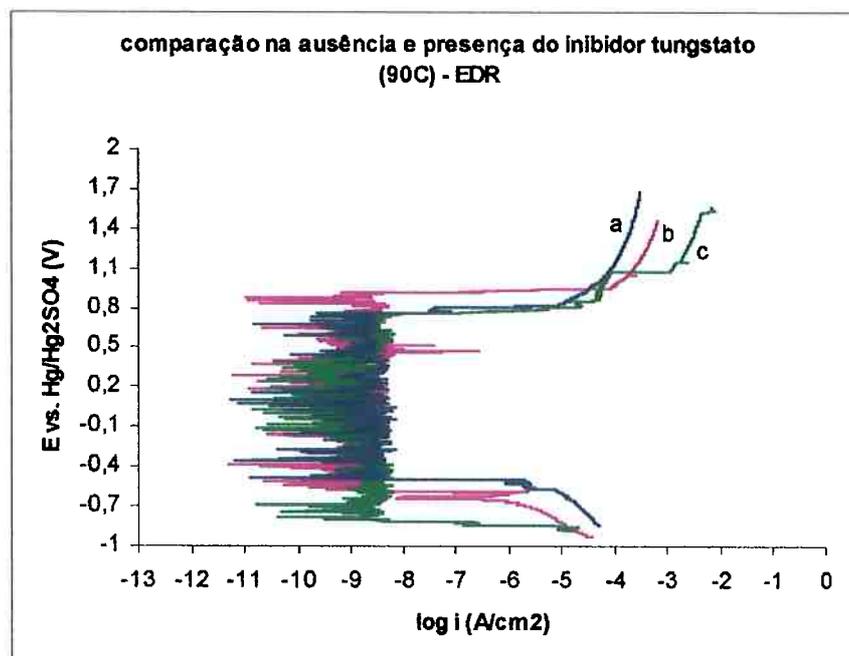


Figura 172 - Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura na ausência e na presença do ânion inibidor tungstato, a 90°C. Curvas: a) água pura; b) água pura + 10^{-4} M de tungstato; c) água pura + 10^{-3} M de tungstato. ($v = 1.5\text{mV/s}$).

Através da análise das Figuras 171 e 172 é possível verificar a ação do inibidor tungstato no comportamento do aço inox 304 em água pura a 90°C.

No ensaio com o eletrodo estático (Figura 171) a adição de tungstato deslocou a densidade de corrente de passivação para valores menores quando comparado ao ensaio com água pura. Além disso, observou-se o aumento da zona de passivação do aço inox na presença do inibidor, já que o potencial de início da oxidação dos íons hidroxila presentes no meio a oxigênio foi mais positivo nessa condição. Isso mostra que o tungstato age de maneira benéfica no sistema, pois melhora as propriedades da camada de óxido protetor presente na superfície do aço inox 304.

Já no ensaio com o eletrodo estático (Figura 172) os valores de densidade de corrente de passivação registrados permaneceram na mesma ordem de grandeza. O aumento da zona de passivação do aço inox na presença da menor concentração de tungstato, pois o potencial de início da oxidação dos íons hidroxila a oxigênio foi mais positivo nessa condição.

4.20.2. Em água pura + 200ppm de cloreto

A influência da adição de tungstato no comportamento do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto a 90°C, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo, foi estudada para as diversas técnicas empregadas.

4.20.2.1. Influência do anion tungstato no potencial de circuito aberto com o tempo de imersão

As curvas de E_{ca} do aço inox 304, com o tempo de imersão, em água pura + 200ppm de Cl^- na ausência e na presença do inibidor tungstato, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo são mostradas nas Figuras 173 e 174, respectivamente.

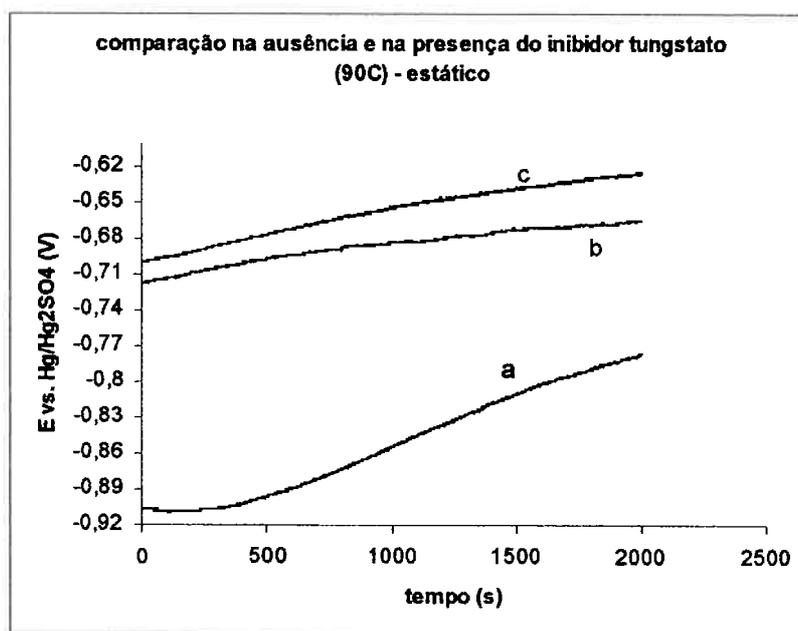


Figura 173 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, com o eletrodo estático, em água pura + 200 ppm de cloreto com e sem a presença de tungstato, a 90°C. Curvas: a) água pura + 200ppm de cloreto ; b) água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de tungstato; c) água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de tungstato.

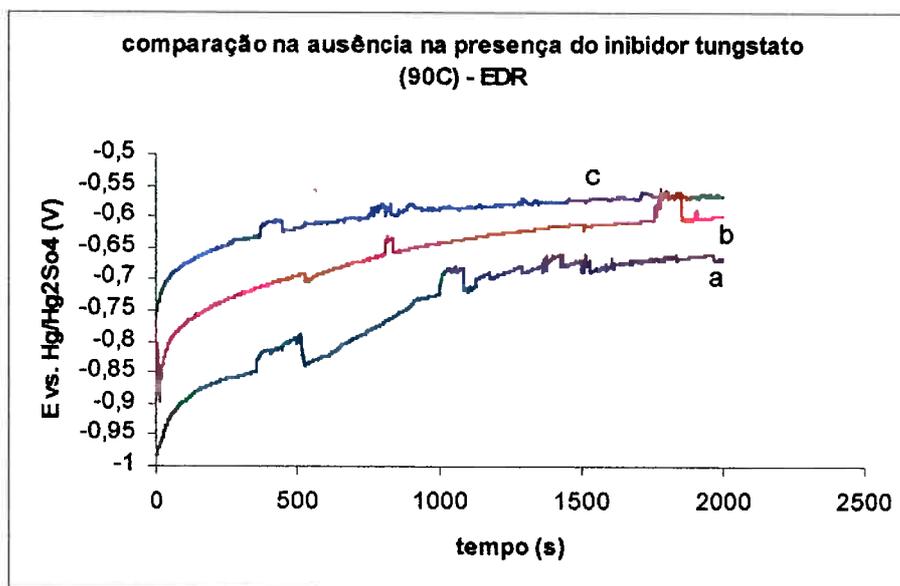


Figura 174 - Curvas de potencial de circuito aberto do aço inox 304, com o tempo de imersão, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200 ppm de cloreto com e sem a presença de tungstato, a 90°C. Curvas: a) água pura + 200ppm de cloreto ; b) água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-4} M de tungstato; c) água pura + 200ppm de cloreto + 10^{-3} M de tungstato.

A análise das curvas das Figuras 173 e 174 mostra que independente do ensaio realizado, a adição do inibidor tungstato ao meio contendo cloreto causou a elevação do potencial de circuito aberto do aço inox. Esse comportamento é típico dos inibidores anódicos, por isso, o tungstato assim como o molibdato também está classificado nessa categoria de inibidores.

Também é possível afirmar que os potenciais tornaram-se mais positivos com o aumento da concentração de tungstato.

Resalta-se que as curvas obtidas com EDR apresentam flutuação do E_{ca} devido à formação e colapso de bolhas na extremidade do capilar.

4.20.2.2. Influência do anion tungstato nas curvas de polarização potenciodinâmicas

As Figuras 175 e 176 mostram as curvas de polarização do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto a 90°C, com e sem a adição de tungstato, com o eletrodo estático e o eletrodo de disco rotativo, respectivamente.

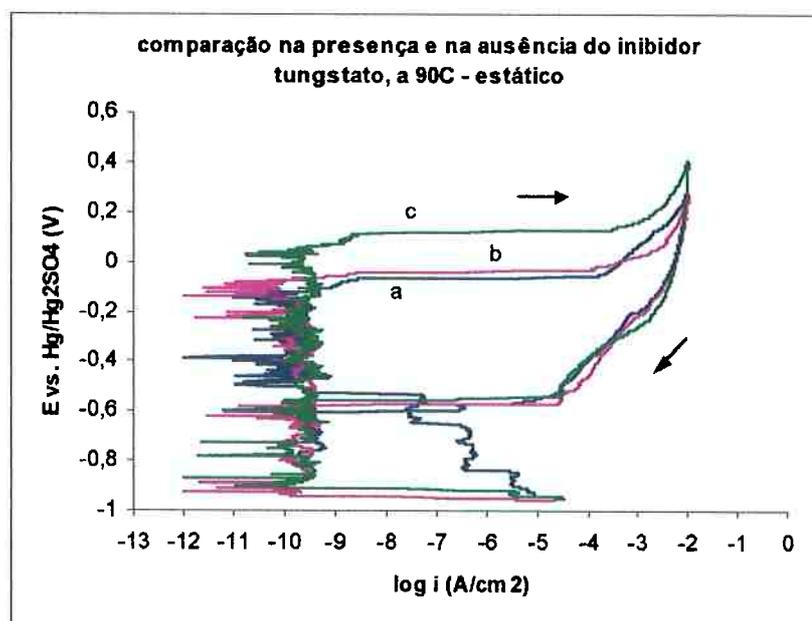


Figura 175 - Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo estático, em água pura + 200ppm Cl^- na ausência e na presença do ânion inibidor tungstato, a 90°C. Curvas: a) água pura + 200ppm Cl^- ; b) água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4}M de tungstato; c) água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3}M de tungstato. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

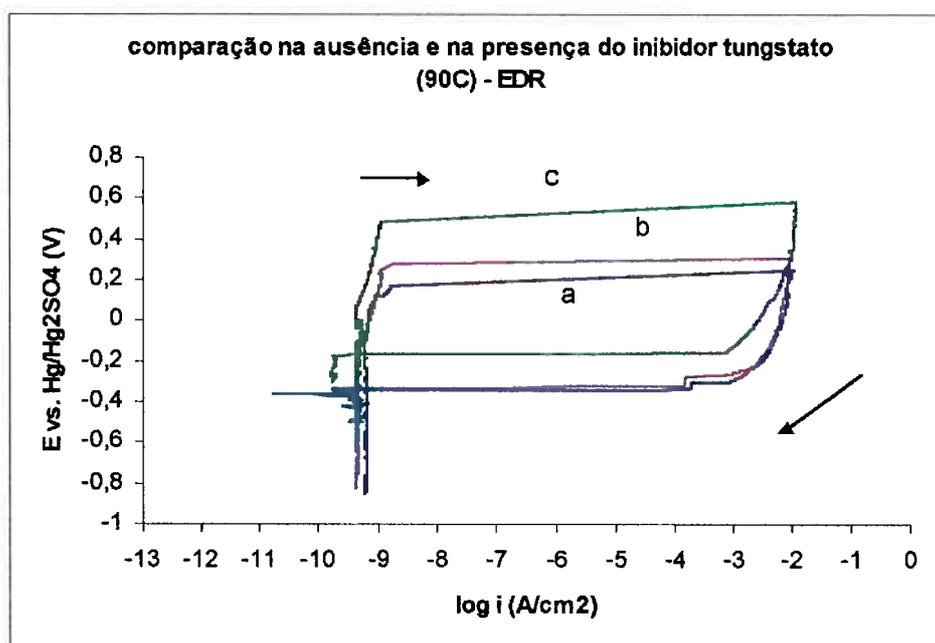


Figura 176 - Curvas de polarização do aço inox 304, com o eletrodo de disco rotativo, em água pura + 200ppm Cl^- na ausência e na presença do ânion inibidor tungstato, a 90°C . Curvas: a) água pura + 200ppm Cl^- ; b) água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-4}M de tungstato; c) água pura + 200ppm Cl^- + 10^{-3}M de tungstato. ($v = 1,5\text{mV/s}$).

A análise da Figura 175 revela que para o ensaio como o eletrodo estático, a 90°C , a adição de tungstato no eletrólito melhorou a resistência do aço inox 304 à corrosão por pite, já que o aumento na concentração do inibidor resultou na elevação do E_{pite} , para baixas concentrações de tungstato (10^{-4}M) não é notada a ação desse inibidor.

A análise da Figura 176 mostra curvas de boa qualidade com pouca flutuação e boa definição do E_{pite} . Isto se deve às condições hidrodinâmicas controladas. A presença de tungstato aumentou o E_{pite} e de forma mais acentuada para a maior concentração (10^{-3}M) de inibidor no meio. Há um aumento no E_{prot} para a maior concentração de inibidor (10^{-3}M).

4.21. Comparação geral do desempenho dos inibidores molibdato de amônio e tungstato de sódio

Independente da técnica empregada, eletrodo estático ou eletrodo de disco rotativo ou da temperatura, para o aço inox 304, em água pura, o inibidor molibdato sempre mostrou um desempenho superior ao do ânion tungstato.

Dados retirados das Tabelas 3 e 5, ensaios com o eletrodo estático à temperatura ambiente e a 90°C, respectivamente, mostram que a adição dos inibidores molibdato e tungstato em água pura alterou o potencial de circuito aberto para valores mais positivos, o que comprova que esses inibidores atuam sobre as reações anódicas podendo ser confirmados como inibidores anódicos. Entretanto, os valores mais positivos foram registrados no meio aditivado com molibdato de amônio.

No caso dos ensaios com o eletrodo de disco rotativo, em água pura, à temperatura ambiente e a 90°C, foi observado o mesmo comportamento, em relação ao ensaio estático, para o potencial de circuito aberto. Nesse caso, o molibdato também modificou os potenciais de circuito aberto para valores mais positivos do que o tungstato, como pode ser visto nos dados das Tabelas 7 e 9.

As Figuras 147 (temperatura ambiente) e 155 (90°C) mostram claramente a ação do inibidor molibdato e as Figuras 163 (temperatura ambiente) e 171 (90°C) mostram a ação do inibidor tungstato no comportamento do aço inox 304 em água pura no ensaio estático. As curvas de polarização mostram que a adição dos inibidores resultou na diminuição da densidade de corrente de passivação em relação à água pura, porém o molibdato foi mais eficiente, já que apresentou valores de densidade de corrente de passivação mais baixos que no caso do tungstato.

É importante frisar que nessas condições o aço inox 304 se encontra passivo desde o potencial de circuito aberto até o potencial em torno de 1,0V (Hg/Hg₂SO₄) onde se tem um aumento da densidade de corrente de passivação devido à oxidação dos íons hidroxilas gerando oxigênio, fato comprovado pela polarização da platina nesses meios (ver Figura 93).

Para o ensaio de eletrodo de disco rotativo as conclusões são as mesmas observadas no ensaio estático (vide Figuras 148 e 156 para o inibidor molibdato e

Figuras 164 e 172 para o inibidor tungstato). Neste caso, nota-se que os valores de potencial foram deslocados para mais positivos (potencial de oxidação dos íons hidroxila em oxigênio).

Nos ensaios estáticos em água pura com de 200ppm de cloreto, a presença de inibidores também elevou os valores de potencial de circuito aberto e esta elevação se acentuou para concentrações crescentes dos inibidores, como pode ser visto nos dados apresentados na Tabela 4 (temperatura ambiente) e na Tabela 6 (90°C). Neste caso, o molibdato se mostrou mais efetivo em tornar os valores de potencial de pite mais elevados.

Os dados das Tabelas 8 (temperatura ambiente) e 10 (90°C) para o ensaio com o eletrodo de disco rotativo em água pura + 200ppm Cl^- também ilustraram a ação dos inibidores sobre o E_{ca} do aço inox 304, com sua elevação para concentrações crescentes de inibidores. Os valores mais positivos foram registrados quando da adição do inibidor molibdato ao meio.

A Figura 151 (temperatura ambiente) e a Figura 159 (90°C) mostram a ação do inibidor molibdato e a Figura 167 (temperatura ambiente) e a Figura 175 (90°C) a ação do inibidor tungstato na inibição da corrosão por pite do aço inox 304 em água pura + 200ppm de cloreto, com o eletrodo estático. As Tabelas 13 e 16 mostram os dados do E_{pite} e do E_{prot} para cada caso estudado. Tanto o tungstato como o molibdato, nas concentrações estudadas, elevaram o E_{pite} para valores mais positivos, isto é, tornaram o aço mais resistente à corrosão por pite.

Para o ensaio de eletrodo de disco rotativo as conclusões são as mesmas observadas no ensaio estático (vide Figuras 152 e 160 para o inibidor molibdato, Figuras 168 e 176 para o inibidor tungstato e Tabelas 19 e 22).

Comparando a ação dos dois inibidores em água pura + 200ppm de cloreto, o molibdato mostrou uma eficiência muito superior a do tungstato, pois o E_{pite} do aço inox na presença de molibdato sempre foi superior em relação à mesma concentração de tungstato independente do ensaio realizado. Além disso, observou-se que a eficiência do inibidor molibdato na concentração de 10^{-3}M se manteve praticamente constante mesmo com o aumento da temperatura, não ocorrendo o mesmo com o inibidor tungstato.

Em relação a repassivação do aço inox 304, a adição dos inibidores deslocou o $E_{\text{pro}}x$ do aço inox 304, mesmo que pouco, para valores mais positivos e neste caso também o inibidor molibdato mostrou-se mais eficiente em relação à ação do ânion tungstato.

Em resumo, o molibdato de amônio se mostrou o inibidor de corrosão mais eficiente para o aço inox 304 em água pura ou com 200ppm de cloreto, à temperatura ambiente ou a 90°C, nos ensaios com eletrodo estático ou eletrodo de disco rotativo.

5.0. CONCLUSÕES

Os dados obtidos neste trabalho permitiram que se tirem as seguintes conclusões:

1. O aço 304 está passivado em água pura, sendo este meio de muito baixa agressividade para ele, em ambas as temperaturas estudadas.
2. Os resultados de i_{corr} obtidos com o eletrodo estático são coerentes (da mesma ordem de grandeza) com aqueles obtidos com o eletrodo rotativo.
3. As curvas de polarização obtidas com o eletrodo estático, permitiram uma melhor análise qualitativa da influência dos ânions inibidores molibdato e tungstato em água pura.
4. As curvas de polarização obtidas com o eletrodo rotativo em água pura, com e sem cloreto, são de boa qualidade, pois são menos ruidosas, no sentido de não apresentarem flutuações nos valores de densidade de corrente e fornecerem informações de E_{pite} e de E_{prot} mais precisos. Assim, deve-se sempre escolher realizar ensaios com eletrodo de disco rotativo em condições hidrodinâmicas controladas.
5. A técnica de medida da resistência à polarização linear, R_p , não se mostrou reprodutível para o sistema aço 304 em água pura, com e sem inibidores.
6. A adição de cloreto ao meio, na concentração de 200ppm, torna o aço inox suscetível à corrosão por pite, pois é possível visualizar nas curvas de polarização, as zonas de corrosão ativa no interior do pite e de crescimento dos mesmos.
7. Nos ensaios em água pura + 200ppm Cl^- , o aumento da temperatura tornou o aço mais suscetível à corrosão por pite, pois o potencial de pite (E_{pite}) apresentaram valores cada vez mais negativos.
8. O tungstato, nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-3}M , tornou o aço inox 304 menos suscetível à corrosão por pite, pois o valor do potencial de pite foi mais positivo nessa condição do que na ausência de inibidor em meio de cloreto 200ppm, entretanto, o aumento observado não foi muito significativo. Esse aumento no valor do potencial de pite caracteriza a ação do tungstato na redução das reações anódicas.

9. O aumento da temperatura causou uma diminuição na eficiência do inibidor tungstato, pois os valores registrados para o E_{pite} do aço inox 304 foram mais negativos nos ensaios a 90°C .
10. Nos ensaios em água pura + 200ppm de cloreto o molibdato, nas concentrações de 10^{-4}M e 10^{-3}M , também tornou o aço inox 304 mais resistente à corrosão por pite, porém apresentou maior eficiência que o inibidor tungstato. Na concentração de 10^{-3}M , o molibdato mostrou-se bastante eficiente, pois apresentou um valor alto para o potencial de pite, aproximadamente 1,0V, valor este que coincide com o potencial de oxidação de hidroxila a oxigênio, ou seja, evitou a corrosão por pites em toda a faixa de passivação do aço inox 304.
11. O aumento da temperatura praticamente não interferiu na eficiência do molibdato na concentração de 10^{-3}M , já que a diferença registrada entre os valores de E_{pite} , à temperatura ambiente e a 90°C , não foi significativa.
12. A adição de molibdato e tungstato em água pura + 200ppm de Cl⁻ resultou no aumento dos valores do potencial de proteção do aço inox, entretanto, em alguns casos esse aumento não foi muito significativo. Em geral, o molibdato também se mostrou mais eficiente nesse aspecto.
13. O ânion molibdato mostrou ser melhor inibidor de corrosão para o aço inox 304 em água pura com e sem cloreto, à temperatura ambiente ou a 90°C , utilizando eletrodo estático ou eletrodo de disco rotativo.

6.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD EL KADER, J. M.; EL WARRAKY, A. A.; ABD EL AZÍZ, A. M. Corrosion inhibition of mild steel by sodium tungstate in neutral solution. Part 1: Behaviour in distilled water. **British Corrosion Journal**, v.33, n.2, p.139-44, Feb. 1998.
- ABD EL KADER, J. M.; EL WARRAKY, A. A.; ABD EL AZÍZ, A. M. Corrosion inhibition of mild steel by sodium tungstate in neutral solution. Part 2: Behaviour in NaCl and Na₂SO₄. **British Corrosion Journal**, v.33, n.2, p.145-51, Feb. 1998.
- ABD EL MEGUID, E. A.; MAHMOUD, N. A.; GOUDA, V. K. Pitting corrosion behaviour of AISI 316L steel in chloride containing solutions. **British Corrosion Journal**, v.33, n.1, p.42-48, Jan. 1998.
- ABD EL MEGUID, E. A.; MAHMOUD, N. A.; GOUDA, V. K. Pitting corrosion behaviour of UNS N08904 stainless steel in chloride-sulphide solutions. **British Corrosion Journal**, v.32, n.1, p.68-71, Jan. 1997.
- ALHAJJI, J. Pitting corrosion of stainless steel in acid environmental. **British Corrosion Journal**, v.32, n.8, p.291-96, Apr. 1997.
- AZAMBUJA, D. S. et. al. Estudo comparativo do efeito inibidor do molibdato, tungstato e vanadato na corrosão por ferro. In: XX Congresso Brasileiro de Corrosão e II Seminário de Degradação de Materiais, Fortaleza, 2000. Fortaleza: Sycom, 2000. 1CD-ROM.
- AZAMBUJA, D. S. et. Al. Efeito inibidor do tungstato na corrosão do ferro e do aço inoxidável ABNT 304 em presença de cloretos. In: XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Gramado, 2001. Gramado: Sycom, 2001. 1CD-ROM.
- BENTLEY, A. J. et. al. Molybdates in aqueous corrosion inhibition – III. Effects of molybdate in the anodic film of steel. *Polyhedron*, v.5, n.1/2, p.547-50, Jan./Feb. 1986.
- BUI, N. et. al. On the mechanism of improved passivation by additions of tungsten to austenitic stainless steels. **Corrosion**, v.39, n.12, p.491-96, Dec. 1983.
- CANSEVER, N.; ÇAKIR, A. F.; ÜRGEN, M. Inhibition of stress corrosion cracking of AISI 304 stainless steel by molybdate ions at elevated temperatures under salt crust. **Corrosion Science**, v.41, n.7, p.1289-1303, July 2000.

- CARROLL, W. M.; HOWLEY, M. B. The influence of temperature, applied potential, buffer and inhibitor addition on passivation behaviour of a commercial grade 316L steel in aqueous halide solutions. **Corrosion Science**, v.30, n.6/7, p.643-55, June/July 1990.
- CRAGNOLINO, G. A review of pitting corrosion in high-temperature aqueous solutions. In: International conference on localized corrosion, 2, Orlando, 1987. **Anais**. Orlando: NACE, 1987, p. 413-31.
- CRAGNOLINO, G.; MACDONALD, D. D. Intergranular stress corrosion cracking of austenitic stainless steel at temperature below 100C – A review. **Corrosion**, v.38, n.8, p.406-24, Aug. 1982.
- DANKO, J. C. Corrosion in the nuclear power industry. In: **Metals Handbook – Corrosion**. 9.ed., v.13, p.927-84, 1985.
- DAVISON, R. M.; DEBOLD, T.; JOHNSON, M. J. Corrosion of stainless steels. In: **Metals Handbook – Corrosion**. 9.ed., v.13, p.547-65, 1985.
- DEVASENAPATHI, A.; RAJA, V. S. Effects of externally added molybdate on repassivation and stress corrosion cracking of type 304 stainless steel in hydrochloric acid. **Corrosion**, v. 52, n. 4, p. 243-49, Apr. 1996.
- EL DAHAN, H. A. Corrosion inhibition of 316 stainless steel in phosphoric acid-chloride solutions. Part I: Potentiodynamic and potentiostatic polarization studies. **Journal of Materials Science**, v.34, n.4, p.851-57, Apr. 1999.
- EL DAHAN, H. A. Corrosion inhibition of 316 stainless steel in phosphoric acid-chloride solutions. Part II: AES investigation. **Journal of Materials Science**, v.34, n.4, p.851-57, Apr. 1999.
- EL HOSARY, A. A. et. al. Corrosion inhibition of 304 stainless steel in H₃PO₄/Cl⁻ solution by chromium, molybdenum, nitrogen, tungsten, and boron anions. Part II: Auger electron spectroscopy measurements. **British Corrosion Journal**, v.25, n.3, p.197-201, Mar. 1990.
- ERNST, P.; NEWMAN, R. C. Pit grown studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit grown kinetics. **Corrosion Science**, v.44, n.5, p.927-41, May 2002.

- ERNST, P.; NEWMAN, R. C. Pit grown studies in stainless steel foils. II. Effects of temperature, chloride concentration and sulphate addition. **Corrosion Science**, v.44, n.5, p.943-54, May 2002.
- FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3.ed. Singapore: McGraw Hill, 1986.
- GARNSEY, R. Comments on high temperature aqueous corrosion inhibitors. In: Predictive methods for assessing corrosion damage to BWR piping and PWR steam generators, Fuji, 1978. **Anais. Fuji: NACE**, 1978, p.341-46.
- GEBERT, A.; SCHNEIDER, F.; MUMMERT, K. Influence of oxide structure on the elevated temperature pitting behaviour of Fe-Cr-Ni alloys. **Nuclear engineering and design**, v.174, n.3, p.327-34, Mar. 1997.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3.ed., Rio de Janeiro: LTC, 1996, 345p.
- GIREESH, V. S.; SHIBLI, S. M. A. Inhibition characteristics of tungstates for corrosion prevention on steel. **Corrosion Prevention and Control**, v.48, n.3, p.11-20, Mar. 2001.
- JEFFERIES, J.; BUCHER, B. A new look of molybdate. **Materials Performance**, v.31, n.5, p. 50-53, May 1992.
- KELLY, R. G. Pitting. In: **Corrosion tests and standards: Application and interpretation**. New York: Robert Baboin, 1995, p.166-74.
- LU, Y. C.; CLAYTON, C. R.; BROOKS, A. R. A bipolar model of the passivity of stainless steels. II. The influence of aqueous molybdate. **Corrosion Science**, v. 29, n.7, p.863-80, July 1989.
- MAN, H. C.; GABE, D. R. A study of pitting potential for some austenitic stainless steels using a potentiodynamic technique. **Corrosion Science**, v.21, n.9, p. 713-21, Sep. 1981.
- MULLER, I. L.; MARTINI, E. A.; AZAMBUJA, D. S. Ação inibidora dos ânions tungstato e vanadato na corrosão por pite do ferro. In: Coteq – 5ª Conferência sobre tecnologia de equipamento, São Paulo, 2001. São Paulo: Sycom, 2001. 1CD-ROM.
- NISHIMURA, R.; SUNDJONO. Effects of chromate and molybdate on stress corrosion cracking of type 304 austenitic stainless steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion**, v.56, n.4, p.361-70, Apr. 2000.

- O'DELL, C. S.; BROWN, B. F.; FOLEY, R. T. An exploratory study of inhibition of intergranular stress corrosion cracking in sensitized type 304 stainless steel. *Corrosion*, v.36, n.4, p.183-200, Apr. 1980.
- PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, v.1, p.167-78 e 197, 1993.
- PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, v.2, p. 387-411, 1993.
- RAMANATHAN, K. V. **Corrosão e seu controle**. Rio de Janeiro: Hemus, 1990, p. 75-88.
- ROZENFELD, I. L. **Corrosion inhibitors**. New York: McGraw Hill, 1981. p. 155-58.
- RUIJINI, G.; IVES, M. B. The influence of addition of molybdate ions on pit growth in UNS S30100 stainless steel in chloride solution. *Corrosion*, v.45, n.7, p.572-74, July 1989.
- SALEH, R. M. et. al. Corrosion inhibition of 304 stainless steel in H_3PO_4/Cl^- solution by chromium, molybdenum, nitrogen, tungsten, and boron anions. Part I: Polarization measurements. *British Corrosion Journal*, v.23, n.2, p.105-08, Feb. 1988.
- SASTRI, V. S. **Corrosion inhibitors: principles and applications**. Toronto: John Wiley & Sons, 1998, 550 p.
- SUGIMOTO, K.; SAWADA, Y. The role of alloyed molybdenum in austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in neutral halide solutions. *Corrosion*, v.32, n.9, p.347-52, Sept. 1976.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting corrosion of metals**. Houston: NACE, 1986, 431 p.
- **The Merck index: An encyclopedia of chemical, drugs and biologicals**. New Jersey: Susan Budavari, 12.ed., p. 91 e 1485, 1996.
- TRABANELLI, G. Corrosion inhibitors. IN: MANSFIELD, F. **Corrosion mechanisms**. New York: Marcel Dekker, p. 119-40, 1987.
- TSUGE, H. et. al. Inhibition of stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in high temperature water environments. In: International congress on metallic

- corrosion, 9, Toronto, 1984. **Anais**. Toronto: National Research Council of Canada, 1984, p.228-34.
- UHLIG, H. H. **The corrosion handbook**. New York: John Wiley & Sons, p. 166-73, 1953.
 - ÜRGEN, M; ÇAKIR, A. F. The effect of molybdate ions on the temperature dependent pitting potential of austenitic stainless steels in neutral chloride solutions. **Corrosion Science**, v.32, n.8, p.841-52, Aug. 1991.
 - VIRTANEN, S.; SURBER, B.; NYLUND, P. Influence of MoO_4^{2-} anion in the electrolyte on passive breakdown of iron. **Corrosion Science**, v.43, n.6, p.1165-1177, June 2001.
 - VUKASOVICH, M. S. Application for the versatile molybdate inhibitor. **Materials performance**, v.29, n.5, p.48-51, May 1990.
 - VUKASOVICH, M. S.; Farr, J. P. G. Molybdate in corrosion inhibitor – A review. **Polyhedron**, v.5, n.1/2, Jan./Feb. 1986.
 - WANG, J-H.; SU, C. C.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Effects of Cl^- concentration and temperature on pitting of AISI 304 stainless steel. **Corrosion**, v.44, n.10, p. 732-37, Oct. 1998.
 - YASHIRO, H.; OYAMA, A.; TANNO, K. Effects of temperature and potential on the inhibitive action of oxiacid salts for pitting in high temperature chloride solutions. **Corrosion**, v.53, n.4, p-290-97, Apr. 1997.