



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

JANCLER ADRIANO PEREIRA NICACIO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
AUSTENÍTICOS, EMPREGADOS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA, EM MEIO
CONTENDO CLORETO DE SÓDIO E CLORETO DE AMÔNIO**

Belo Horizonte

Julho de 2023

JANCLER ADRIANO PEREIRA NICÁCIO

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
AUSTENÍTICOS, EMPREGADOS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA, EM MEIO
CONTENDO CLORETO DE SÓDIO E CLORETO DE AMÔNIO**

Dissertação de Mestrado apresenta ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na Área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais; na Linha de Pesquisa de Seleção, Processamento e Caracterização, como requisito integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Castro de Oliveira

Nicácio, Jancler Adriano Pereira.
N582a Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos, empregados na indústria petroquímica, em meio contendo cloreto de sódio e cloreto de amônio / Jancler Adriano Pereira Nicácio. – 2023.
114 f. : il.
Orientador: Marcello Rosa Dumont.
Coorientador: Fernando Castro de Oliveira.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2023.
Bibliografia.
1. Aço inoxidável austenítico. 2. Cloreto de amônio. 3. Cloreto de sódio. 4. Corrosão. 5. Espectroscopia de impedância eletroquímica. I. Dumont, Marcello Rosa. II. Oliveira, Fernando Castro de. III. Título.
CDD: 620.11223

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS - NS



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 36 / 2023 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.034404/2023-72

Belo Horizonte-MG, 10 de julho de 2023.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

?AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS, EMPREGADOS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA, EM MEIO CONTENDO CLORETO DE SÓDIO E CLORETO DE AMÔNIO?

Autor: Jander Adriano Pereira Nicacio

Orientador: Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 11 de julho de 2023 esta
Dissertação:

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Fernando Castro de Oliveira (EXAMINADOR INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof.ª Dr.ª Elaine Carballo Siqueira Correa (EXAMINADOR INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais ? CEFET-MG

Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes (EXAMINADOR EXTERNO)
Universidade Federal de Minas Gerais ? UFMG

(Assinado digitalmente em 14/07/2023 11:46)
ELAINE CARBALLO SIQUEIRA CORREA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEMAT (11.55.06)
Matrícula: 2506564

(Assinado digitalmente em 15/07/2023 12:48)
FERNANDO CASTRO DE OLIVEIRA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DMQTM (11.63.04)
Matrícula: 1544870

(Assinado digitalmente em 14/07/2023 13:53)
MARCELLO ROSA DUMONT
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEMAT (11.55.06)
Matrícula: 2143739

(Assinado digitalmente em 14/07/2023 10:25)
EDUARDO HENRIQUE MARTINS NUNES
ASSISTENTE EXTERNO
CPF: 013.520.236-10

Visualize o documento original em <https://sig.cefetmg.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número:
36, ano: 2023, tipo: ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO, data de emissão: 10/07/2023 e o código de

verificação: 3d5c1999ed

Dedico este trabalho a todos aqueles que se fascinam pelo estudo da corrosão e pelos processos de degradação dos materiais metálicos.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço ao todo poderoso Deus, criador supremo, sem sua força não teria chegado até este ponto, obrigado por me fortalecer nesta caminhada.

Aos meus pais e minha irmã, que com muito amor e dedicação, sempre priorizaram minha educação e desenvolvimento, que por seus exemplos e atitudes sempre me fizeram acreditar que sou capaz de superar limites.

À minha querida esposa, Rosely, sua paciência e apoio foi fundamental na concretização deste trabalho, obrigado por compreender o tempo que me dediquei a essa pesquisa.

Ao meu orientador, professor Marcello Rosa Dumont, agradeço o desafio da orientação acadêmica. Sou grato por suas contribuições, assim como por sua paciência, dedicação e apoio ao longo desta jornada.

Ao meu coorientador, professor Fernando Castro de Oliveira, sou extremamente grato por fomentar minha mente com excepcionais discussões sobre o mundo da corrosão.

Aos membros da banca examinadora meus sinceros agradecimentos, certo de que as contribuições elevaram o nível e a qualidade deste trabalho.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, através do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, meus agradecimentos pela disponibilização dos laboratórios de pesquisa. Assim, como toda equipe da secretária da Pós-Graduação, obrigado pelo apoio e atenção ao longo do curso.

À Petrobras/REGAP agradeço pelos materiais fornecidos para a parte experimental desta pesquisa, e a gerência da Inspeção de Equipamentos da refinaria Gabriel Passos, por permitir a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda
pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”
Arthur Schopenhauer, filósofo alemão (1788-1860)

RESUMO

A indústria petroquímica, em especial as refinarias de petróleo, contém uma grande variedade de ambientes agressivos, alguns destes são exclusivos para esse setor, por exemplo, a corrosão pelo cloreto de amônio, um sal formado no processamento de hidrotratamento de gasolina e de diesel, interferindo na operação da planta industrial, prejudicando as características mecânicas e/ou metalúrgicas dos materiais, com repercussão operacional, financeira e até mesmo com danos à vida. Com a descoberta e início da exploração do petróleo da camada pré-sal no litoral brasileiro, notou-se uma maior corrosividade do petróleo extraído destes campos, o que ocasionou impactos nas unidades de refino de petróleo, sendo que os sais de cloreto de amônio correspondem por parte significativa destes danos. Após diversos relatos de ocorrências de falhas em equipamentos do segmento do refino, em especial trocadores de calor e tubulações, este trabalho pretende comparar diferentes aços inoxidáveis da classe austenítica em meio corrosivo de cloreto de amônio, possibilitando, assim uma contribuição para o processo de seleção de materiais a serem aplicados nestes meios corrosivos, nas diversas unidades de refino de petróleo. Nesta pesquisa foram utilizados ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica para a determinação da resistência à corrosão de três diferentes aços inoxidáveis austeníticos, AISI 304L, AISI 316L e AISI 317L, expostos à solução salina de cloreto de sódio (NaCl) e de cloreto de amônio (NH₄Cl), ambos a 3,5% (m/v) de concentração. Os resultados dos ensaios de corrosão em cloreto de amônio indicaram que as amostras de aço inoxidável austenítico 317L apresentam regiões de passivação maiores, com maior potencial de corrosão por pite $+0,483 \pm 0,067$ V e menores valores de densidade de corrente de passivação $6,86 \times 10^{-8}$ A, além de menores valores de taxas de corrosão $6,418 \text{ mm.ano}^{-1}$. Também apresentaram maiores valores de impedância real e complexa para todos os espectros de frequência analisados, além da presença de semicírculos únicos de característica indutiva. Os aços inoxidáveis 304L e 316L foram severamente atacados pela corrosão. Desta forma, a comparação da resistência à corrosão mostrou-se ser o aço inoxidável austenítico 317L o que conferiu maior resistência à corrosão entre os aços adotados nesta pesquisa. Portanto, recomenda-se a aplicação do aço 317L nas refinarias de petróleo que estão propícias ao ataque pelo cloreto de amônio, principalmente, nas seções de reação de unidades de hidrotratamento de derivados de petróleo.

PALAVRAS-CHAVE: aços inoxidáveis austeníticos; cloreto de amônio; cloreto de sódio; corrosão; polarização potenciodinâmica; espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

The petrochemical industry, especially the oil refineries, contains a wide variety of aggressive environments, some of which are unique to this sector, for example, corrosion by ammonium chloride, a salt formed in the processing of hydrotreatment of gasoline and diesel, interfering with the operation of the industrial plant, damaging the mechanical and/or metallurgical characteristics of the materials, with operational, financial, and even life-threatening repercussions. With the discovery and the beginning of oil exploration in the pre-salt layer off the Brazilian coast, a greater corrosivity of the oil extracted from these fields was noticed, which caused impacts in the oil refining units, and the ammonium chloride salts correspond to a significant part of these damages. After several reports of failures in equipment of the refining segment, especially heat exchangers and piping, this research aims to compare different austenitic stainless steels in ammonium chloride corrosive environment, thus enabling a contribution to the selection process of materials to be applied in these corrosive environments, in the several oil refining units. In this research, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy were used to determine the corrosion resistance of three different austenitic stainless steels, AISI 304L, AISI 316L and AISI 317L, exposed to a saline solution of sodium chloride (NaCl) and ammonium chloride (NH₄Cl), both at 3.5% (w/v) concentration. The results of the corrosion tests in ammonium chloride indicated that the 317L austenitic stainless-steel samples present larger passivation regions, with higher pitting corrosion potential $+0.483 \pm 0.067$ V and lower values of passivation current density 6.86×10^{-8} A, in addition to lower values of corrosion rates $6.418 \text{ mm} \cdot \text{year}^{-1}$. They also presented higher values of real and complex impedance for all the frequency spectra analyzed, in addition to the presence of single semicircles of inductive characteristic. Stainless steels 304L and 316L were severely attacked by corrosion. Thus, the comparison of corrosion resistance showed that 317L austenitic stainless steel was the one that conferred the highest corrosion resistance among the steels adopted in this research. Therefore, the application of 317L steel is recommended in oil refineries that are prone to attack by ammonium chloride, especially in the reaction sections of petroleum products hydrotreating units.

KEYWORDS: austenitic stainless steels; ammonium chloride; sodium chloride; corrosion; potentiodynamic polarization; electrochemical impedance spectroscopy.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 – As famílias dos aços inoxidáveis.....	26
Figura 02 – Incrustação de cloreto de amônio em feixe tubular.....	34
Figura 03 – Diagrama esquemático de formação de sais de amônia.....	35
Figura 04 – Trocador de calor exposto a sais de cloreto de amônio.....	38
Figura 05 – Curva de polarização anódica do aço inoxidável em meio ácido.....	45
Figura 06 – Representação da extrapolação das retas de Tafel.....	46
Figura 07 – Montagem experimental para ensaios de impedância eletroquímica.....	51
Figura 08 – Representação de circuitos equivalente de corrosão pela EIE.....	53
Figura 09 – Representações dos diagramas de Bode associados a corrosão.....	54
Figura 10 – Representações de Nyquist com impedância de Warburg.....	55
Figura 11 – Representação do circuito de Randles.....	56
Figura 12 – Fluxograma do trabalho experimental desenvolvido.....	59
Figura 13 – Exemplo das chapas metálicas utilizadas nos ensaios.....	60
Figura 14 – Amostras após processo de corte.....	61
Figura 15 – Amostras obtidas após processo de embutimento metalográfico.....	61
Figura 16 – Cuba de ensaios de corrosão com três eletrodos.....	66
Figura 17 – Montagem da célula de corrosão.....	68
Figura 18 – Micrografias dos aços inoxidáveis austeníticos.....	71
Figura 19 – Imagem da MEV dos aço inoxidáveis austeníticos.....	73
Figura 20 – Curvas de polarização do aço inoxidável austenítico 304L.....	76
Figura 21 – Curvas de polarização do aço inoxidável austenítico 316L.....	77
Figura 22 – Curvas de polarização do aço inoxidável austenítico 317L.....	78
Figura 23 – Diagramas de Nyquist das amostras do aço 304L.....	85
Figura 24 – Diagramas de Nyquist das amostras do aço 316L.....	85
Figura 25 – Diagramas de Nyquist das amostras do aço 317L.....	86
Figura 26 – Diagramas de Bode e ângulo de fase do aço 304L.....	88
Figura 27 – Diagramas de Bode e ângulo de fase do aço 316L.....	89
Figura 28 – Diagramas de Bode e ângulo de fase do aço 317L.....	90
Figura 29 – Imagens das amostras após ensaios de corrosão no aço 304L.....	94
Figura 30 – Imagens das amostras após ensaios de corrosão no aço 316L.....	94
Figura 31 – Imagens das amostras após ensaios de corrosão no aço 317L.....	95

Figura 32 – Imagem da MEV dos aços inoxidáveis austeníticos em NaCl.....	96
Figura 33 – Imagem da MEV dos aços inoxidáveis austeníticos em NH ₄ Cl.....	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01 - Elementos gamagêneos e alfa gêmeos nos aços inoxidáveis.....	24
Tabela 02 - Principais aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos.....	31
Tabela 03 - Resultados da medição da área exposta das amostras.....	64
Tabela 04 - Matriz dos ensaios de corrosão realizados em laboratório.....	66
Tabela 05 – Especificações técnicas das amostras conforme norma.....	70
Tabela 06 - Composição química das amostras.....	70
Tabela 07 - Resultados da medição do tamanho de grão dos aços.....	74
Tabela 08 - Resultados da medição de microdureza Vickers das amostras.....	75
Tabela 09 - Parâmetros obtidos pela técnica de polarização potenciodinâmica.....	79
Tabela 10 - Valores médios da polarização potenciodinâmica para o NaCl.....	80
Tabela 11 - Valores médios da polarização potenciodinâmica para o NH ₄ Cl.....	80
Tabela 12 - Resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica.....	82
Tabela 13 - Valores médios dos parâmetros do ensaio de EIE para o NaCl.....	82
Tabela 14 - Valores médios dos parâmetros do ensaio de EIE para o NH ₄ Cl.....	84

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 01 – Formação do sal cloreto de amônio.....	35
Equação 02 – Dissolução do óxido de cromo.....	43
Equação 03 – Dissolução do hidrogênio.....	44
Equação 04 – Potencial elétrico em corrente alternada.....	49
Equação 05 – Corrente elétrica em corrente alternada.....	49
Equação 06 – Relação entre o potencial e a corrente.....	49
Equação 07 – Determinação da impedância.....	49
Equação 08 – Módulo da impedância.....	50
Equação 09 – Impedância real.....	50
Equação 10 – Impedância imaginária.....	50
Equação 11 – Ângulo de fase.....	50
Equação 12 – Reação de corrosão do tipo capacitivo interfacial.....	92

LISTA DE ABREVIACES

ABNT	Associa Brasileira de Normas Técnicas
AIISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BSSA	<i>British Stainless Steel Association</i>
CEFET/MG	Centro Federal de Educa tecnológica de Minas Gerais
CPE	<i>Constant Phase Element</i> (Elemento de Fase Constante)
CST	Corros Sob Tens
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ELC	<i>Extra Low Carbon</i> (Extra Baixo Carbono)
EPH	Eletrodo Padr de Hidrognio
HDT	Hidrotratamento
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPY	<i>Millimeters per Year</i> (Milímetros por Ano)
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> (Potencial de Circuito Aberto)
PA	Para Análise (Padr de Solues Químicas)
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
POSMAT	Programa de Pós-Gradua em Engenharia de Materiais
REAC	Efluente de Reator para Trocador de Calor Tipo Air Cooler
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
RP	<i>Recommended Practice</i>
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i> (Eletrodo de Calomelano Saturado)

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Amplitude do sinal senoidal
AC	Corrente alternada (V)
B	Amplitude do sinal cossenoidal
C	Capacitância (F)
C _{dc}	Capacitância de dupla camada (interface metal/solução) (F)
C _p	Capacitância da superfície passiva (F)
C _{pit}	Capacitância da reação do pite em crescimento (F)
°C	Graus Celsius
Cl	Cloro
Cr	Cromo
C ₂	Capacitância do circuito elétrico de dupla camada
cm ²	Centímetro quadrado
E	Potencial elétrico (V)
E _{corr}	Potencial de corrosão (V)
E _{pite}	Potencial de Pite (V)
f	Frequência (Hz)
°F	Graus Fahrenheit
FeCl ₃	Cloreto férrico
FeS	Sulfeto de ferro
HCl	Ácido clorídrico
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
I	Corrente elétrica (A)
I _{corr}	Densidade de corrente de corrosão
Δi	Variação da taxa de corrosão
j	Número complexo ou número imaginário (j=√-1)
K _p	Constante de dissociação de halogenetos de amônia
L	Indutância (h)
mm	Milímetro
mV	Milivolts
m/s	Metros por segundo

Mo	Molibdênio
n	Parâmetro de superfície
NaCl	Cloreto de sódio
NH ₃	Amônia
NH ₄ Cl	Cloreto de amônia
Ni	Níquel
pH	Potencial de hidrogênio
P _{HCl}	Pressão parcial de ácido clorídrico
P _{NH3}	Pressão parcial de amônio
R	Resistência elétrica (Ω)
R _{ct}	Resistência elétrica de transferência de carga(Ω)
R _e	Resistência elétrica do eletrodo (Ω)
R _s	Resistência elétrica da solução (eletrólito) (Ω)
R _p	Resistência elétrica à polarização (Ω)
R _{pit}	Resistência elétrica da reação do pite em crescimento (Ω)
R ₂	Resistência à transferência de carga (Ω)
R ₃	Resistência do filme passivo (Ω)
R _{sol}	Resistência da solução/eletrólito (Ω)
t	Tempo (s)
V _{pp}	Valor pico-a-pico (V)
V _{rms}	Valor médio quadrático do potencial elétrico (V)
YQ	Admissão do elemento de fase constante
Z	Impedância (Ω)
Z	Módulo da impedância (Ω)
ZQ	Impedância do elemento de fase constante (Ω)
Z _r ou Z'	Impedância real ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Z _i ou Z''	Impedância imaginária ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Z _u	Impedância de Warburg (Ω)
ϕ	Ângulo de fase (rad)
π	Constante 3,141592
Ω	Unidade de resistência elétrica (Ω)
σ	Condutividade (S)
ω	Frequência angular (rad/s)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. Objetivo Geral.....	18
2.2. Objetivos Específicos.....	18
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1. Aços inoxidáveis.....	19
3.1.1. Definições.....	19
3.1.2. Classificação dos aços inoxidáveis.....	26
3.1.3. Os aços inoxidáveis austeníticos.....	29
3.2. Cloreto de amônio.....	34
3.2.1. A formação do cloreto de amônio.....	34
3.2.2. A corrosão por cloreto de amônio em refinarias de petróleo.....	36
3.3. Técnicas eletroquímicas de avaliação da corrosão.....	41
3.3.1. Técnica de polarização potenciodinâmica.....	43
3.3.2. Técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.1. Materiais.....	60
4.2. Caracterização mecânica e microestrutural.....	61
4.3. Soluções eletroquímicas.....	65
4.4. Planejamento experimental.....	65
4.5. Ensaio de corrosão.....	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
5.1. Resultado da caracterização dos materiais.....	70
5.2. Resultado da análise microestrutural.....	71
5.3. Resultado da medição de microdureza Vickers.....	75
5.4. Resultado do ensaio de polarização potenciodinâmica.....	76
5.5. Resultado do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	82
5.6. Resultado da corrosão das amostras metálicas.....	94
5.7. Resultados da microscopia eletrônica de varredura das amostras.....	96
6. CONCLUSÃO.....	99
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

1. INTRODUÇÃO

A interação dos equipamentos industriais com o meio de operação como, por exemplo, a atmosfera ou o fluido de processo, pode causar desgastes imprevistos ou prematuros, ou até mesmo afetar as propriedades de seus materiais construtivos, como perda da resistência mecânica e tenacidade, tornando-os mais susceptíveis às falhas (GROVSMAN, 2017). Mesmo equipamentos e materiais projetados, fabricados, montados e operados de maneira adequada podem vir a falhar por esgotamento de sua vida útil prevista no projeto, com relevante destaque para a setor produção de óleo e gás (SPEIGHT, 2015).

No atual cenário das refinarias de petróleo, nota-se a aplicação costumeira dos aços inoxidáveis, sendo uma das variações da liga de ferro carbono, com adições de cromo e níquel, o que proporciona uma alta resistência à corrosão ao aço e são utilizados em toda a cadeia produtiva do petróleo e gás, desde os poços *offshore* até os setores químico e petroquímico. Devem suportar severas condições operacionais, como elevadas temperaturas e pressões, impostas pela necessidade de produção, otimização e requisitos ambientais (ABADIE, 2003).

A indústria de petróleo contém uma grande variedade de ambientes corrosivos e alguns destes são exclusivos para essa indústria (SPEIGHT, 2015). Na produção de derivados de petróleo os processos devem ser concebidos para minimizar a corrosão e seus consequentes custos, pois, os equipamentos em todas as etapas do ciclo de produção dos produtos refinados de petróleo tendem a sofrer ataques constantes pela corrosão, o que acaba por danificar os diversos tipos de materiais empregados.

De uma forma simples, o fenômeno da corrosão é considerado como a degradação dos materiais metálicos e não metálicos em contato com o meio ou ambiente, devido a interações químicas e eletroquímicas (GROVSMAN, 2017). Essa deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o meio em que se encontra leva a alterações prejudiciais e indesejáveis sofridas pelo material, tais como: desgaste, falhas, transformações químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso (OBOT, 2023).

O controle da corrosão em unidades de processamento de óleo cru tem sido um desafio desde os primórdios da indústria do petróleo (SPEIGHT, 2015). Com o passar dos anos, este desafio continua crescendo com o processamento de petróleos cada vez mais pesados e que contêm um maior teor de contaminantes, levando consequentemente a um ambiente ainda mais corrosivo, que acaba por degradar os diversos tipos de materiais deste ramo industrial (AL-JANABI, 2020).

Neste contexto, no presente trabalho, o processo corrosivo analisado é a corrosão por cloreto de amônio (NH_4Cl), uma forma de sal formado pela reação entre a amônia (NH_3) e o ácido clorídrico (HCl). Esta forma de corrosão é muito observada nas unidades de hidrotreatamento de gasolina e de diesel de refinarias de petróleo, afetando equipamentos, tais como: reatores, permutadores de calor, *air coolers*, tubulações, torres e vasos de pressão (API-RP 571, 2011).

Foi analisada a resistência à corrosão de três tipos de aços inoxidáveis austeníticos de grande aplicação em refinarias de petróleo: AISI 304L, AISI 316L e AISI 317L, em meio aquoso contendo cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de amônio (NH_4Cl), na concentração de 3,5% (m/v). Para tanto, ensaios de corrosão do tipo polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados.

A publicação mais contundente sobre a corrosão por sais de amônio, ocorrida em refinarias de petróleo, em especial nas seções de hidrotreatamento de derivados como diesel ou gasolina, data de 2004, (API RP 932B, 2004), elaborada pelo Instituto de Petróleo norte-americano (API). Após a época de grandes investimentos financeiros na construção de novas unidades de tratamento de produtos refinados, o Brasil, por meio da Sociedade de Economia Mista PETROBRAS, viu a implantação de 13 novas unidades de hidrotreatamento em meados de 2012-2013.

A contribuição deste trabalho visa fomentar a área de projetos, seleção de materiais, inspeção e manutenção das refinarias de petróleo que sofrem com danos ocasionados pela corrosão por sais de cloreto de amônio em equipamentos e instalações; com um estudo comparativo sobre o comportamento de materiais metálicos de elevada aplicabilidade em unidades de processamento de petróleo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Determinar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L, AISI 316L e AISI 317L em meio aquoso contendo cloreto de amônio (NH_4Cl) na concentração de 3,5% (m/v), comparativamente com o meio padrão de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% (m/v), empregando-se as técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

2.2. Objetivos Específicos

- Analisar a resistência à corrosão dos aços por meio da aplicação da técnica de polarização potenciodinâmica e da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Identificar e sugerir a melhor opção de material, dentre os três analisados, para emprego em unidades de hidrotreatamento.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Aços Inoxidáveis

3.1.1. Definições

Denominam-se, genericamente no meio industrial, que os aços inoxidáveis, “*são os aços que não se oxidam*”, mesmo pela exposição prolongada a uma atmosfera normal. No ambiente acadêmico, “*os aços inoxidáveis são aços que resistem à oxidação e corrosão*”, motivados pela ação de agentes atmosféricos e dos agentes químicos (GENTIL, 2011). Essa propriedade é conseguida pela adição de, pelo menos, 12% de cromo (em massa). Segundo Telles (2003), o cromo é o elemento de liga básico dos aços inoxidáveis, cuja passivação é conseguida pela formação de uma película de óxidos e hidróxidos de cromo na superfície do metal.

Conforme Telles (2003), os aços inoxidáveis são, portanto, aços de alta liga, contendo de 12% a 26% de cromo (em massa), até 22% de níquel (em massa) e, frequentemente, pequenas quantidades de outros elementos de liga. A película passivadora de óxidos de hidróxidos de cromo, que é resistente e uniforme, tem excelente aderência e plasticidade, baixa porosidade e volatilidade e solubilidade praticamente nulas. O grau de inoxidabilidade do aço depende da estabilidade dessa película, que tem uma espessura média de cerca de 0,02 μ m (TRESSE, 2019).

Embora a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis seja, em geral, muito boa, isso não significa que sejam imunes a qualquer oxidação e muito menos a qualquer processo corrosivo (OBOT, 2023). Como a passivação desses aços é devida à formação de óxidos de cromo, a sua resistência é boa, principalmente, em meios oxidantes, aumentando, em geral, com a elevação da quantidade de cromo. Quase todos esses aços estão sujeitos à corrosão por pites e corrosão em frestas nos meios em que a passivação é rompida ou não consegue se formar completamente (TELLES, 2003).

Segundo Carbó (2008), outros elementos metálicos também integram estas ligas, mas o cromo é considerado o elemento mais importante porque é o que dá aos aços inoxidáveis uma elevada resistência à corrosão.

Os aços inoxidáveis surgiram de estudos realizados em 1912, tanto na Inglaterra como na Alemanha. O aço estudado na Inglaterra era uma liga ferro-cromo (Fe-Cr), com cerca de 13% (em massa) de cromo. Na Alemanha, tratou-se de uma liga que, além de ferro e cromo, continha também níquel. No primeiro caso, era um aço inoxidável muito próximo ao que hoje denomina-se de 420 e, no segundo, outro aço inoxidável bastante parecido com o que hoje classifica-se como 302 (BSSA, 2022).

Hoje é geralmente aceito que o aço inoxidável foi descoberto na Europa no início do século 20 (BSSA, 2022). Existe ainda algum debate sobre o local onde a primeira aplicação comercial foi feita, no entanto, tudo indica que o aço inoxidável foi descoberto por Harry Brearley (1871-1948). Brearley começou a trabalhar como operário numa produtora de aço com a idade de 12 anos, na sua terra natal, Sheffield, Inglaterra (BSSA, 2022).

Em 1912, foi dada a oportunidade a Harry e ele começou a investigar, a pedido de fabricantes de armas, uma liga metálica que apresentasse resistência maior ao desgaste que ocorria no interior dos canos das armas de fogo, resultado do calor liberado pelos gases. No início, sua pesquisa consistia em investigar uma liga com maior resistência a corrosão (GROVSMAN, 2017).

Porém, ao realizar o ataque químico para revelar a microestrutura desses novos aços com altos teores de cromo que estava a pesquisar, Brearley notou que o ácido nítrico (um reativo comum para os aços) não surtia efeito algum. Brearley não obteve uma liga metálica que resistia ao desgaste, obteve, porém, uma liga metálica resistente à corrosão (BSSA, 2022).

Para Silva; Mei (2011), os aços inoxidáveis são excelentes materiais quando adequadamente empregados, mas o seu comportamento pode até ser pior do que o do aço carbono, quando a sua indicação não for correta para o caso.

Para Larosa (2010), os aços inoxidáveis são ligas que se caracterizam-se, principalmente, por apresentar uma maior resistência à corrosão em meios líquidos, gasosos e até mesmo atmosféricos. Estes aços podem também adquirir passividade quando ligados a outros elementos metálicos como níquel, cobre, titânio, nióbio, silício, molibdênio e alumínio (COLE; MARNEY, 2012).

Segundo Modenesi (2001), de um modo geral, a resistência à corrosão de todos os aços inoxidáveis depende bastante do estado de acabamento da superfície do metal, sendo tanto melhor quanto mais lisa ou mais polida estiver a superfície. Por esse motivo, recomenda-se a remoção e esmerilhamento das irregularidades, o polimento da superfície e o arredondamento de arestas.

As principais características dos aços inoxidáveis são, em geral, segundo Harston; Ropital (2014): alta resistência à corrosão, facilidade de limpeza, baixa rugosidade superficial, boa soldabilidade, boas propriedades mecânicas a alta e a baixa temperaturas e baixo custo de manutenção. A seleção de um aço inoxidável depende do tipo da aplicação, sendo considerados como requisitos o ambiente, o tempo de vida útil e a resistência à corrosão (AHMAD, 2006).

Atualmente, o processo produção dos aços inoxidáveis ocorre em fornos elétricos a arco, a partir da fusão de sucata, ferros ligas e ferro gusa. Posteriormente, a carga fundida é conduzida para o refino nos conversores, descarburização por argônio-oxigênio e descarburização por oxigênio-vácuo, sendo o processo argônio-oxigênio responsável por 80% da produção mundial de aços inoxidáveis (SABARÁ, 2013).

É através da adição de elementos de ligas que podem ser obtidas melhorias de algumas propriedades. Em geral, a adição de elementos de liga nos aços inoxidáveis objetiva uma ou mais das seguintes características conforme Harston; Ropital (2014): alterar as propriedades mecânicas, aumentar a capacidade de corte, conferir resistência à corrosão, conferir resistência ao desgaste, conferir resistência à oxidação, modificar as características elétricas e magnéticas e melhorar a soldabilidade (OBOT, 2023).

Para Modenesi (2001) cada classe de aço inoxidável possui características e aplicações específicas que estão diretamente relacionadas com o tipo de estrutura cristalina. Os aços inoxidáveis que utilizam Cr e Mo para auxiliar na resistência à corrosão estão sujeitos à precipitação da fase delta, que pode precipitar na matriz e/ou nos contornos de grão, causando significativos impactos nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Os elementos de liga exercem influência nas propriedades dos aços inoxidáveis. Segundo Kou (1987); Modenesi (2001); Villamil et al., (2002), os principais elementos de liga adicionados aos aços inoxidáveis são:

- Cromo: É o principal elemento de liga do aço inoxidável. É o responsável por dar a resistência a corrosão destes aços. É considerado como um aço inoxidável todo aço que possua um mínimo de 10,5% (em massa) de cromo na liga. Maiores concentrações de cromo aumentam a resistência a corrosão. Também é empregado para aumentar a temperabilidade do aço e contribuir para a resistência ao desgaste e dureza.
- Níquel: O níquel aumenta a ductilidade (consiste no grau de deformação que um material pode ter até o rompimento completo da sua estrutura) e tenacidade (habilidade de um material de absorver energia até sua fratura, incluindo o regime plástico). O níquel também reduz a taxa de corrosão e é adequado para ambientes ácidos. Este elemento também pode ser utilizado para endurecimento da liga por precipitação. Normalmente o principal motivo para adicionarmos o níquel é para promover uma microestrutura austenítica.
- Molibdênio: O molibdênio aumenta significativamente a resistência à corrosão localizada ou uniforme. Ele aumenta um pouco a resistência mecânica, mas promove fortemente uma microestrutura ferrítica. No entanto, o molibdênio também aumenta o risco de formação de fases secundárias em aços ferríticos, duplex ou austeníticos. A precipitação das fases intermetálicas acontece devido a tratamentos térmicos realizados entre uma faixa de temperaturas de 300 °C a 1000°C, causando um efeito deletério na resistência à corrosão e resistência mecânica.

- Cobre: O cobre aumenta a resistência de corrosão a certos ácidos e promove uma microestrutura austenítica. Também pode ser acrescentado para reduzir o endurecimento mecânico em graus projetados para melhor usinabilidade (consiste no processo de desgaste mecânico que visa dar forma a uma peça, seja ela metálica ou não). Pode melhorar a conformabilidade (facilidade com que o material pode ser conformado sem prejuízos à sua integridade física).
- Manganês: O manganês é geralmente empregado para melhorar a ductilidade a quente. O seu efeito sobre o equilíbrio de ferrita/austenita varia conforme a temperatura: em baixas temperaturas estabiliza a austenita, mas em altas temperaturas estabiliza a ferrita.
- Silício: O silício aumenta a resistência à oxidação (processo de degradação do materiais que são expostos a ambientes contendo uma atmosfera altamente oxidante), tanto em altas temperaturas como em ambientes fortemente oxidantes de temperaturas mais baixas. Promove uma microestrutura ferrítica e aumenta a resistência mecânica.
- Carbono: O carbono é um formador de austenita que também aumenta a força mecânica. Em graus ferríticos, ele reduz fortemente a tenacidade e resistência à corrosão. Em graus martensíticos, o carbono aumenta a dureza e a resistência mecânica, mas reduz a tenacidade.
- Nitrogênio: O nitrogênio é um poderoso formador de austenita que também aumenta significativamente a resistência mecânica. Também aumenta a resistência à corrosão localizada ("*pits*"), especialmente quando combinado com o molibdênio.
- Titânio: O titânio é um forte estabilizador da ferrita e formador de carbonetos. Ele também abaixa o carbono equivalente (conceito numérico empírico adotado para avaliar como a composição química do carbono e dos demais elementos de liga induz o processo de endurecimento). O titânio é adicionado no grau austenítico com teor de carbono elevado para aumentar a resistência à corrosão intergranular, mas também para aumentar as propriedades mecânicas em altas temperaturas.

- **Nióbio:** O nióbio é um forte estabilizador da ferrita e formador de carbonetos. Assim como o titânio, promove uma estrutura ferrítica. Nos graus austeníticos é adicionado para melhorar a resistência à corrosão intergranular, aumentar as propriedades mecânicas em altas temperaturas.
- **Alumínio:** Se acrescentado em grandes quantidades o alumínio melhora a resistência a oxidação e, por isso, é usado em certos graus resistentes ao calor. É usado também para formar compostos intermetálicos que aumentam a resistência mecânica no estado envelhecido (tratamento térmico que consiste em aquecer a uma temperatura relativamente baixa, mantida durante centenas de horas).
- **Cobalto:** O cobalto é usado em aços martensíticos, onde aumenta a dureza e a resistência ao tratamento térmico de revenimento (tratamento térmico caracterizado pelo reaquecimento abaixo da zona crítica que normalmente é realizado sempre após o tratamento térmico da têmpera), especialmente em temperaturas mais altas.
- **Vanádio:** O vanádio forma nitritos e carbeto em temperaturas mais baixas, estabilizando a ferrita e aumentando a tenacidade. Aumenta a dureza em aços martensíticos devido ao seu efeito sobre o tipo de carboneto formado.

A Tabela 01 faz menção aos principais elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis com relação à ampliação dos campos austenítico e ferrítico do diagrama de fases (ARMAS, 2008).

Tabela 01 - Elementos gamagêneos e alfa-gêneos nos aços inoxidáveis.	
Gamagêneos	Alfa-gêneos
Níquel	Cromo
Manganês	Alumínio
Carbono	Titânio
Nitrogênio	Vanádio
Cobre	Molibdênio
Cobalto	Nióbio

Fonte: ARMAS, 2008.

Em relação à formação da camada passiva, ou camada passivadora, no aço inoxidável, a mistura de cromo cria uma camada passiva, que é extremamente fina e contínua, apresentando estabilidade e resistência, formada sobre a superfície do aço pela combinação do oxigênio com o cromo e protegendo o material da corrosão (MODENESI, 2001). Essa camada passiva aparece de forma espontânea sempre que o cromo é exposto ao oxigênio. A camada é extremamente estável e permanece em toda a superfície do aço, não apresentando porosidade e, portanto, bloqueando toda a ação do oxigênio sobre o aço (MODENESI, 2001; OBOT, 2023).

Aparentemente, nos aços inoxidáveis, duas regiões poderiam ser consideradas dentro deste filme passivo: uma, mais próxima ao metal, onde predominam os óxidos, e outra, mais próxima do meio ambiente, onde predominam os hidróxidos (SANDVIK STEEL, 1999). Powell; Lamb (1999), afirmam que o filme passivo dos aços inoxidáveis é muito fino e aderente. Os aços inoxidáveis formam e conservam filmes passivos em uma grande variedade de meios, o que explica a elevada resistência à corrosão destes materiais e a elevada empregabilidade que existem para a utilização em vários meios.

A diferença de comportamento entre um aço inoxidável e outro material, que não tenha a capacidade de formar filmes passivos em um determinado meio, se manifesta com o traçado de curvas “velocidade da corrosão versus concentração de oxidante no meio” (MODENESI, 2001). Na indústria, o aço inoxidável é utilizado em equipamentos relacionados a alimentos, refrigeração, arquitetura, construção civil, utensílios, mobiliário, hidrelétricas, termelétricas, nucleares, torres de transmissão, plataformas, tubulações, equipamentos de prospecção e extração de petróleo, perfuratrizes e diversos outros equipamentos (CHIAVERINI, 2005; GENTIL, 2011).

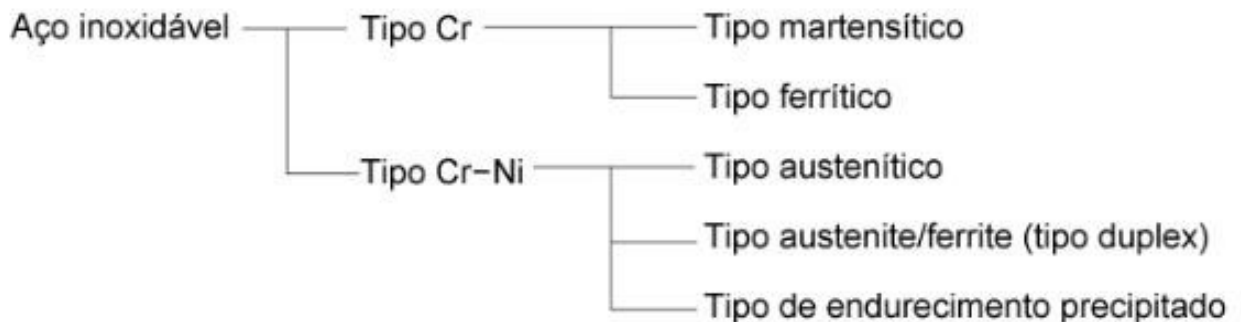
Como exposto, os aços inoxidáveis representam um grupo de ligas metálicas especiais cuja importância como materiais de engenharia se dá não somente em função de sua resistência à corrosão, característica pela qual foram inicialmente desenvolvidos, mas também à ampla gama de propriedades que podem ser apresentadas, como dureza, resistência mecânica, tenacidade, ductilidade, resistência ao desgaste, resistência à fluência, conformabilidade, dentre outras (DAVIS, 1994).

3.1.2. Classificação dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são divididos em cinco classes: austeníticos, martensíticos, ferríticos, duplex (ferríticos-austeníticos) e endurecíveis por precipitação (PADILHA; GUEDES, 1994; ASM: STAINLESS STEELS, 2000). Como existem diversas classes de aços inoxidáveis e dentro de cada classe uma grande variedade de ligas metálicas, a seleção específica do aço se dá principalmente pela resistência à corrosão e pelas propriedades mecânicas. Todavia, devem-se levar em conta outros fatores como processo de fabricação, disponibilidade e custos (DAVIS, 1994).

Desde sua descoberta, o aço inoxidável passou por uma evolução constante, criando diversos tipos de aço, cada um com suas próprias características. As principais famílias dos aços inoxidáveis são apresentadas na Figura 01.

Figura 01 – As famílias dos aços inoxidáveis.



Fonte: PADILHA, A. F.; GUEDES, 1994.

➤ Aços inoxidáveis martensíticos

Esta é a classe de aço inoxidável que tem a menor participação no volume de utilização dos aços inoxidáveis (MCGUIRE, 2008). A princípio são semelhantes a alguns aços carbono que são austenitizados, endurecidos por têmpera (processo de tratamento térmico com o objetivo é gerar alta dureza e grande resistência ao aço) e então revenidos para aumento da ductilidade e tenacidade (DAVIS, 1994), resultando em uma microestrutura predominantemente martensítica na temperatura ambiente. Porém sua composição é bem distinta pois, além de ferro e carbono, apresentam altos teores de cromo de 11% a 18% (em massa), conforme Galvele (1983); Mei (2010).

Outros elementos podem ser adicionados com funções específicas, como o níquel e/ou molibdênio que objetivam melhorar a tenacidade e a resistência à corrosão, enxofre ou selênio para melhorar a usinabilidade e nióbio, silício, tungstênio e vanádio para modificar o tratamento térmico (ASM, 2003).

Estes aços apresentam resistência à corrosão moderada, ótima resistência ao desgaste (CARBÓ, 2008), são magnéticos, podem alcançar elevados valores de dureza e limite de resistência mecânica, por outro lado apresentam trabalhabilidade e soldabilidade inferiores às demais classes de aços inoxidáveis (SAWCZEN, 2014), têm resistência à fluência mais baixa que os aços austeníticos e são suscetíveis a fraturas frágeis (os materiais frágeis não suportam alterações significativas na sua estrutura antes da ruptura, quando submetidos a algum esforço) em temperaturas inferiores a 15°C (TELLES, 2003).

➤ Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são a classe de aços inoxidáveis de menor custo e a que apresenta maior crescimento quanto à utilização (MCGUIRE, 2008). Têm composição semelhante aos martensíticos pois também são ligas a base de ferro e cromo, entretanto apresentam geralmente maiores teores de cromo de 11% a 30% (em massa) e teor de carbono mais baixo (MEI, 2010).

Os aços ferríticos não são temperáveis, mas podem ser endurecidos com trabalho à frio (TELLES, 2003). Porém o aumento de resistência resultante dessas operações não é muito relevante, uma vez que as taxas de encruamento (fenômeno pelo qual um metal dúctil se torna mais duro e mais resistente quando submetido à deformação plástica) da ferrita são relativamente baixas (WOLFART, 2002).

Em relação às suas propriedades, os aços inoxidáveis ferríticos têm ductilidade moderada e boa capacidade de estampagem (ASM, 2003), em geral, têm maior resistência à corrosão que os aços inoxidáveis martensíticos devido aos teores de cromo mais elevados e ótima resistência à oxidação em altas temperaturas, comparável a dos aços austeníticos e com a vantagem de menor custo (MEI, 2010).

➤ Aços inoxidáveis duplex

A classe de aços dúplex é o membro mais recente da família de aços inoxidáveis (MCGUIRE, 2008) e são ligas compostas por ferro, cromo (18% a 27%) (em massa), níquel (4% a 7%) (em massa), molibdênio (1% a 4%) (em massa) (MEI, 2010), carbono (geralmente menos que 0,03%) (em massa), nitrogênio, tungstênio, cobre, entre outros (SAWCZEN, 2014).

O principal diferencial desses aços (e a razão de sua nomenclatura) é que na temperatura ambiente apresentam uma microestrutura bifásica de ferrita e de austenita (ASM, 2003) em proporções volumétricas aproximadamente iguais na maioria das ligas dessa classe, sendo que o controle da quantidade de cada fase é definido pelo tratamento térmico e pela composição química da liga (SAWCZEN, 2014; OBOT, 2023).

Em relação as suas propriedades estes aços combinam atributos dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, com destaque para a elevada resistência mecânica, boa tenacidade, ótima resistência à corrosão, contudo, em geral, apresentam elevados custos monetários (MEI, 2010).

➤ Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são ligas compostas por ferro, carbono, cromo (12% a 17%) (em massa), níquel (4% a 8%) (em massa), molibdênio (0% a 2%) (em massa), (MEI, 2010), e outros elementos responsáveis pelo endurecimento por precipitação como cobre, alumínio, titânio e/ou nióbio (WOLFART, 2002). São classificados em três tipos de acordo com a microestrutura final: martensíticos, austeníticos e semiausteníticos (CHIAVERINI, 2005).

Apresentam alta resistência mecânica e apesar de sua resistência à corrosão ainda ser inferior à dos aços austeníticos (TELLES, 2003), estas ligas apresentam combinação resistência mecânica/resistência à corrosão superior à dos aços martensíticos (DAVIS, 1994).

3.1.3. Os aços inoxidáveis austeníticos

Dentre os aços inoxidáveis, os austeníticos são os que possuem maior volume de produção (CALLISTER, 2020) e são caracterizados por terem composição química à base de ferro, cromo (16% a 30%) (em massa), níquel (8% a 35%) (em massa), carbono (em geral abaixo de 0,08%) (em massa), além de outros elementos que podem ser adicionados para complementar a liga, como o molibdênio, ou para substituir o níquel, como o manganês ou nitrogênio (SAWCZEN, 2014).

Devido à presença de elementos estabilizadores da austenita (níquel, manganês ou nitrogênio), estes aços no estado sólido apresentam microestrutura austenítica em qualquer temperatura, inclusive na temperatura ambiente (MEI, 2010). Dentre os aços inoxidáveis convencionais, são os austeníticos que apresentam superior resistência à corrosão, além de outras características relevantes, como: sublime resistência à fluência e à fadiga mecânica (TELLES, 2003), ótima ductilidade (CARBÓ, 2008), grande resistência ao impacto, elevada tenacidade, boa soldabilidade, resistência à deformação a quente e no estado recozido são não magnéticos (MEI, 2010).

Segundo Telles (2003), existe uma variedade muito grande de aços inoxidáveis austeníticos, os aços convencionais são classificados pelo *American Iron and Institute* (AISI) e pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) em dois grupos, denominados de “série 300” e “série 200”.

A série 300, que é a mais difundida comercialmente, abrange os aços com 16% a 25% de cromo (em massa) e 7% a 22% (em massa) de níquel, tendo ainda, pequenas quantidades de outros elementos de liga. Nos aços da série 200, o níquel é parcialmente substituído pelo manganês, tendo esses materiais até 6% (em massa) de níquel e até 15% (em massa) de manganês.

De todos os aços austeníticos, o 304 apresenta elevada empregabilidade na prática, por exibir uma ótima combinação de excelente resistência à corrosão e custo não muito elevado, cabendo por isso, a esse tipo de aço, cerca de 50% de todas as aplicações de aços inoxidáveis em geral (GROYSMAN, 2017; CALLISTER, 2020).

Os aços contendo molibdênio “Mo” (316 e 317) têm superior resistência à fluência (comportamento do material submetido a tensão inferior ao limite de escoamento por tempos longos e temperaturas elevadas quando o material é metálico) e melhor resistência à corrosão (principalmente em meios ácidos) do que os outros aços austeníticos, porém, apresentam custo elevado. A adição de molibdênio obriga, também, a aumentar a quantidade de níquel para manter a estrutura austenítica, porque o molibdênio é um forte formador de ferrita (TELLES, 2003).

Segundo Telles (2003), em relação à quantidade de carbono, distinguem-se três grupos de aços austeníticos: os aços de carbono normal (até 0,08%) (em massa) como o aço 304, os aços de baixo carbono (até 0,03%) (em massa) e possuem o sufixo “L” como o 304L, tem-se ainda os aços de extra baixo carbono (até 0,02 %) (em massa) com o sufixo “ELC”, como o 304 ELC.

Por fim, têm-se os aços austeníticos de carbono controlado (tipos “H”), os quais são especificados os limites máximos (0,10%) (em massa) e mínimo (0,04%) (em massa) de carbono, usados em serviços de temperaturas elevadas, como o aço 304H (TELLES, 2003).

Segundo Tschiptschin (2015), a adição de níquel como elemento de liga, em determinadas quantidades, permite transformar a estrutura ferrítica em austenítica e isso tem como consequência uma grande mudança em muitas propriedades. Os aços inoxidáveis austeníticos, dos quais o 304 (18% Cr e 8% Ni) (em massa) é o mais popular, têm excelente resistência à corrosão, excelente ductilidade (existe aqui, neste caso, uma grande mudança nas propriedades mecânicas se os comparamos com os ferríticos) e excelente soldabilidade (TSCHIPTSCHIN, 2015).

Os inoxidáveis austeníticos são utilizados em aplicações em temperatura ambiente, em altas temperaturas (até 1150°C) e em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas), que dificilmente são conseguidas com outros materiais (MEI, 2010).

Na Tabela 02 são apresentadas as principais aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos, segundo (ARMAS, 2008).

Tabela 02 - Principais aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos.

AISI	Principais Aplicações
304	Equipamentos para a indústria petroquímica, papel e celulose, têxtil, hospitalar, farmacêutica, tubos e tanques.
304L	Equipamentos para a indústria petroquímica, papel e celulose, têxtil, farmacêutica, para estampagem profunda.
304H	Equipamentos para a indústria petroquímica, papel e celulose, usado quando que exigem maior resistência em altas temperaturas.
316	Equipamentos da construção civil, arquitetura, equipamentos para a indústria petroquímica, refinarias, papel e celulose, têxtil,
317	Equipamentos das indústrias químicas e petroquímicas, papel e celulose, condensadores, equipamentos para indústria nuclear.
321	Aplicação na indústria elétrica, alimentícia e petroquímica.
347	Aplicação na indústria petrolífera, principalmente em refinarias, em forma de tubos, conexões ou chapas planas.

Fonte: ARMAS, 2008.

Para Bernardelli (2007), um dos problemas enfrentados pelos aços inoxidáveis é o da ação corrosiva provocada pelo ânion cloreto. Dependendo da concentração de cloretos no meio, da temperatura e do potencial de hidrogênio (pH), três formas de corrosão podem ocorrer: por pites, por frestas e sob tensão.

Para Davis (1994), em meios que contêm ânion cloreto, os aços inoxidáveis austeníticos correm o risco de sofrer formas localizadas de corrosão (como as corrosões por pites e em frestas). Neste caso, o ataque provocará lacunas metálicas no filme passivo. A velocidade de criação de lacunas aumenta com a concentração de cloretos no meio (CALLISTER, 2020).

Dessas três formas de corrosão, os ferríticos também são propensos às duas primeiras e, em geral, os austeníticos possuem melhor resistência que os ferríticos às corrosões por pites e em frestas, devido à ação do níquel, que favorece a repassivação do material nas regiões onde o filme passivo foi rompido por estas formas de corrosão (GENTIL, 2011).

A corrosão por pites e a corrosão por frestas, são formas de corrosão extraordinariamente localizadas e são bastante parecidas, pelo menos em seus mecanismos de propagação (DAVIS, 1994).

A quantidade máxima de carbono nos aços 304, 316 e 317 é de 0,08% (em massa). Quando esses materiais são submetidos a temperaturas entre 425°C e 850°C, o carbono e o cromo se combinam e se precipitam como carboneto de cromo (Cr_{23}C_6) (ISAACS, 1990).

Para Beraldo (2013), esta precipitação ocorre preferencialmente nos contornos de grão do material, o que provoca um empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes. O fenômeno é conhecido como sensitização e um material sensitizado, dependendo da intensidade da precipitação de carbonetos de cromo, pode ficar com quantidades de cromo em solução sólida, nas adjacências dos contornos de grão, tão baixas que essas regiões já não terão a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.

Como o empobrecimento do cromo ocorre nas adjacências dos contornos de grão, esse tipo de processo de corrosão, que acaba destacando os grãos do material, é conhecido como corrosão intergranular (MEI, 2010). Como o cromo precipita como carboneto, uma solução óbvia é reduzir a quantidade de carbono nestes materiais.

Os aços inoxidáveis com carbono máximo de 0,03% (em massa) são as versões utilizadas na fabricação de equipamentos que trabalham com meios capazes de provocar corrosão em materiais sensitizados. Elementos estabilizadores, como titânio e nióbio, podem ser adicionados com o objetivo de evitar a sensitização (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

Conforme Mei (2010), o aço inoxidável 317 tem como principal característica a adição superior de molibdênio em sua composição química, o que garante o aumento da resistência ao ataque químico quando comparado aos demais aços austeníticos cromo-níquel-molibdênio. Oferece ainda melhores características de fluência e resistência mecânica a elevadas temperaturas quando comparados aos aços inoxidáveis convencionais (MEI, 2010; CHAVES; MELCHERS, 2011).

A combinação de molibdênio e nitrogênio da composição química desse aço é particularmente efetiva em aumentar a resistência à corrosão por pites, especialmente em meios ácidos contendo cloretos. Além disso, o nitrogênio também contribui para o aumento da resistência mecânica da liga (GEMELLI, 2001).

As principais aplicações do aço 317 estão voltadas para a indústria química, indústria de petróleo e petroquímica, nas indústrias produtoras de papel e celulose, e como condensadores em estações geradoras de energia a base de combustível fóssil e nuclear (GEMELLI, 2001). Destina-se às aplicações onde exige-se resistência à corrosão por ácidos orgânicos fortes, como os ácidos naftênicos encontrados no refino de petróleo.

O molibdênio é um elemento de liga frequentemente adicionado aos aços inoxidáveis austeníticos para melhorar sua resistência à corrosão. Ele desempenha um papel crucial na proteção contra a corrosão em ambientes agressivos, como soluções salinas, ácidos e ambientes com altas temperaturas (OBOT, 2023). Existem dois principais mecanismos pelos quais o molibdênio influencia a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos (MAURICE, et al., 2015):

- Resistência à corrosão localizada: O molibdênio aumenta a resistência do aço inoxidável à corrosão localizada, como corrosão por pite e corrosão sob tensão. Esses tipos de corrosão são especialmente problemáticos em ambientes contendo cloretos, como água do mar. O molibdênio restringe a formação e o crescimento de pites e aumenta a capacidade do aço inoxidável para resistir à corrosão sob tensão, melhorando a sua durabilidade (MAURICE, et al., 2015).
- Resistência à corrosão generalizada: O molibdênio também melhora a resistência à corrosão generalizada dos aços inoxidáveis austeníticos. Ele forma uma camada de óxido de molibdênio (MoO_3) na superfície do material, que atua como uma barreira protetora contra a corrosão. Essa camada de óxido é altamente aderente e estável em uma ampla faixa de pH, protegendo o aço inoxidável contra a corrosão em ambientes ácidos e alcalinos (MAURICE, et al., 2015).

3.2. Cloreto de amônio

3.2.1. A formação do cloreto de amônio na indústria petroquímica

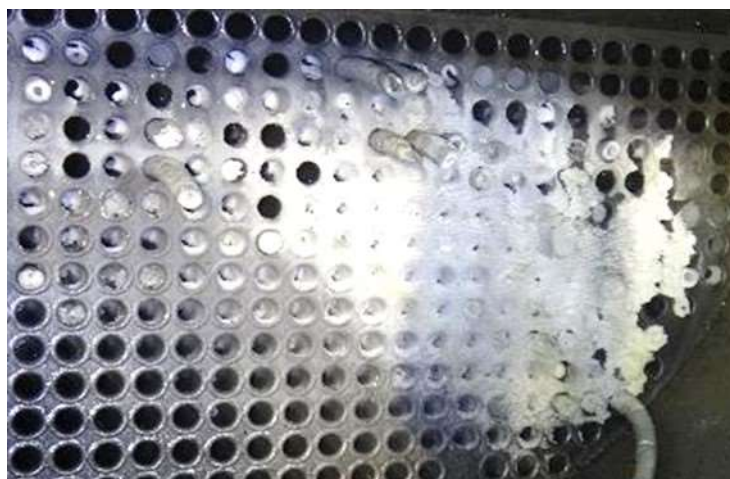
O cloreto de amônio (NH_4Cl) é um tipo de sal formado na seção de alta pressão das unidades de hidrotratamento, estando associado aos contaminantes presentes na carga (API-RP 571, 2011). Em geral, a formação do cloreto de amônio é observada para concentrações de cloretos na carga acima de 2,0% (em massa) (BAHRI; ARIFF, 2018; MAZEEDI et al., 2018; API RP-932, 2019; LIU et al., 2020).

As cargas destas unidades apresentam compostos de cloreto e nitrogênio, que reagem com o hidrogênio formando o ácido clorídrico (HCl) e amônia (NH_3). Aditivos utilizados em correntes de petróleo como neutralizadores podem adicionar traços de compostos nitrogenados à carga (HIRATA, 2009).

Conforme Lin (2017), algumas cargas podem ainda conter compostos à base de halogênios (bromo e flúor), que na presença de NH_3 podem formar os respectivos halogenetos de amônia (NH_4Br e NH_4F). O hidrogênio proveniente do processo de reforma catalítica pode conter teores de ácido clorídrico (TREESE, 2019).

A Figura 02 mostra o espelho fixo de um feixe tubular de trocador de calor pertencente a uma unidade de hidrotratamento de diesel com incrustação pelo sal cloreto de amônio.

Figura 02 – Incrustação de cloreto de amônio em feixe tubular.



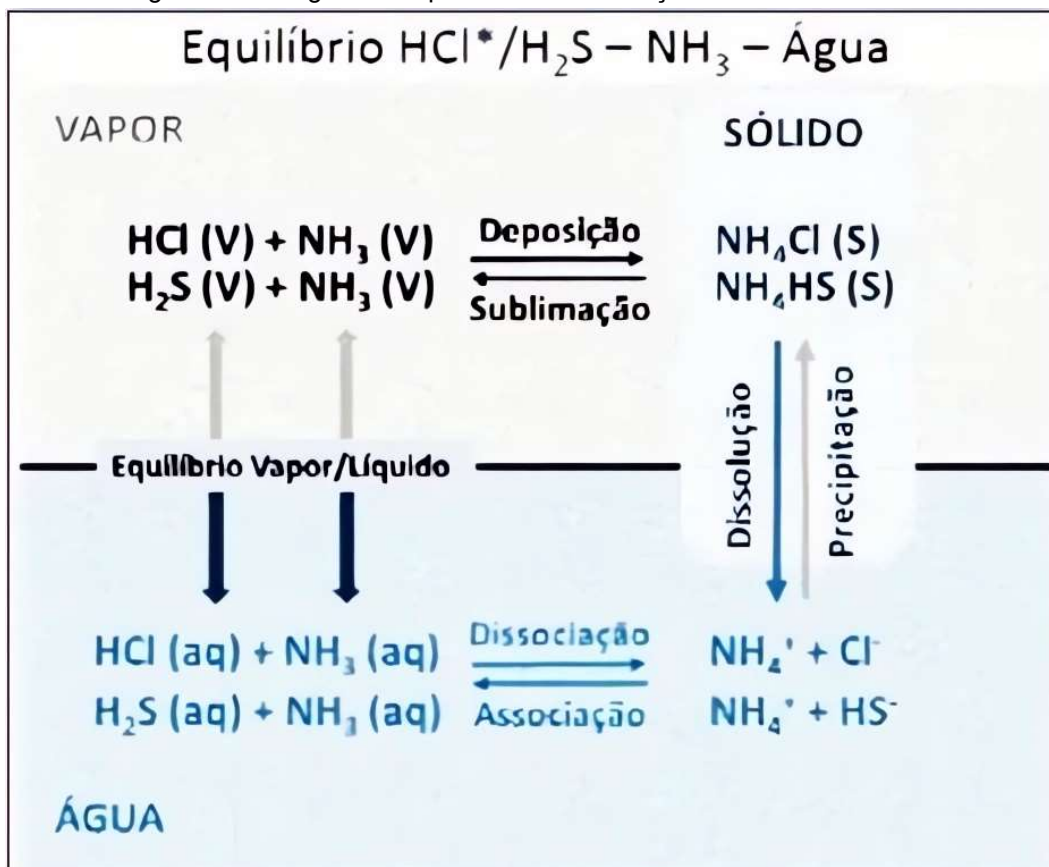
Fonte: PETROBRAS, 2023.

A formação do sal cloreto de amônio, Equação (01), é oriunda das reações de hidrodesnitrogenação na seção de reação das unidades de hidrotratamento com os íons cloreto (API RP-932, 2019):



A Figura 03 mostra o diagrama esquemático dos mecanismos envolvidos na formação de sais de halogenetos de amônia (PETROBRAS, 2018). Observa-se o equilíbrio termodinâmico do sistema vapor-água-sal, responsável pela deposição de sais de cloreto de amônia e bissulfeto de amônia.

Figura 03 – Diagrama esquemático de formação de sais de amônia.



Fonte: PETROBRAS, 2018.

Em relação à concentração de contaminantes, esta é função do teor de contaminantes na carga e da severidade (elevadas pressões e temperaturas) do processo de hidrotratamento, quanto maior a severidade, maior a concentração de HCl e NH₃ (ZHU et al., 2015).

3.2.2. A corrosão por cloreto e amônio em refinarias de petróleo

Segundo Al-Moubaraki e Obot (2021), nas indústrias de refino de petróleo, a corrosão pelo cloreto de amônio pode ser considerada uma das principais causas de falhas na integridade de equipamentos e tubulações. As unidades afetadas por este tipo de corrosão envolvem os hidrotratamentos, as torres de destilação e as unidades de conversão catalítica. O sal de cloreto de amônio promove a corrosão localizada nos materiais (TOBA, et al., 2011).

O aço carbono é o material de construção mais comumente utilizado nos processos de refino de petróleo. A taxa de corrosão do aço carbono é geralmente considerada elevada em meios contendo o cloreto de amônio, não sendo, portanto, indicado seu emprego nestas unidades (AL-MOUBARAKI; OBOT, 2021).

O cloreto de amônio é considerado um sal ácido porque é formado por um ácido forte, ácido clorídrico, e uma base fraca, a amônia. As soluções diluídas de cloreto de amônio (< 0,1% em massa) não são geralmente consideradas corrosivas. A corrosão é mais severa próximo ao ponto de orvalho da água, onde as concentrações de cloreto de amônio podem ser extremamente elevadas (AL-MOUBARAKI; OBOT, 2021).

Para Al-Mazeedi et al. (2021), nas unidades de hidrotratamento, são empregados os processos de dessulfurização e desnitração que efetuam a remoção do enxofre em equipamentos denominados de reatores, em elevada pressão e temperatura de operação. Nota-se, a jusante desses reatores a presença de sais de amônio que promovem elevada corrosão, em especial, nos trocadores de calor.

A corrosão por sais de cloreto de amônio é um importante causador de falhas em equipamentos da indústria do refino de petróleo, os fatores da corrosão pelo NH_4Cl no aço carbono foram investigados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e medições de polarização potenciodinâmica. Os resultados dos experimentos indicaram que o processo de corrosão era principalmente controlado pelo processo de transferência de carga (WANG, H. et al., 2018).

Fatores críticos do processo de corrosão por cloreto de amônio (API-RP 571, 2011):

- As concentrações de NH_3 , HCl e sais de amina, a temperatura e a disponibilidade de água são os fatores críticos a serem considerados;
- Os sais de cloreto de amônio podem precipitar em correntes de alta temperatura à medida que são resfriados, dependendo da concentração de NH_3 e HCl , e podem corroer tubulações e equipamentos em temperaturas bem acima do ponto de orvalho da água (acima de 149°C);
- Os sais de cloreto de amônio são higroscópicos e adsorvem água rapidamente. Uma pequena quantidade de água pode, em geral, levar a uma corrosão muito severa e agressiva (acima de $2,5\text{mm.ano}^{-1}$);
- Os sais de cloreto de amônio são altamente solúveis em água, altamente corrosivos e formam uma solução ácida quando misturados com água. Algumas aminas neutralizantes reagem com cloretos para formar cloridratos de amina que podem agir de maneira semelhante, ao cloreto de amônio;
- As taxas de corrosão aumentam com a elevação da temperatura do meio;
- Quando os sais de cloreto de amônio se depositam em temperaturas acima do ponto de orvalho da água, uma injeção de água pode ser necessária para dissolver os sais e mitigar o processo corrosivo.

Unidades ou equipamentos afetados pela corrosão (ZHU, et al., 2015):

- Unidades de sistemas de topo de torres de destilação de petróleo:

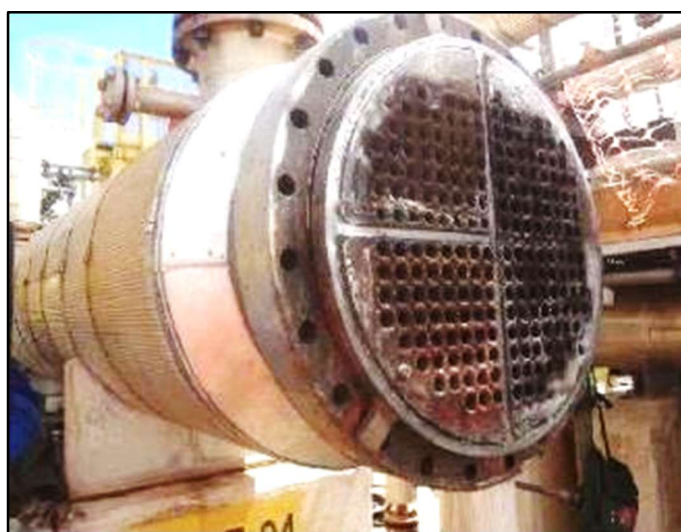
O topo da torre, as bandejas internas, a tubulação de topo e os trocadores de topo podem estar sujeitos a incrustação e corrosão por cloreto de amônio. Depósitos podem ocorrer em zonas de baixo fluxo devido à condensação de sais de amônia na fase de vapor (API-RP 571, 2011).

- Unidades de hidrotratamento de derivados de petróleo:

Os fluxos de efluentes do reator estão sujeitos a incrustação por cloreto de amônio e consequentemente, ocasionar a corrosão. A concentração de cloreto na carga das unidades de hidrotreatamento em torno de 15ppm pode provocar este tipo de corrosão, segundo o (API RP-932, 2019).

Na Figura 04 pode ser observado um trocador de calor com sais de cloreto de amônio em seu espelho fixo.

Figura 04 – Trocador de calor exposto a sais de cloreto de amônio.



Fonte: PETROBRAS, 2023.

Os sais de cloreto de amônio representam um problema comum para a indústria da refinação de petróleo (OBOT, 2023). Estes sais levam a obstrução de feixes de tubos de permutadores de calor, resultando em perda de eficiência de troca térmica, corrosão por depósitos, corrosão localizada, quando expostos em meio aquoso (MUNSON; CAYAD, 2018).

Aparência e morfologia da corrosão por cloreto de amônio (OU, et al., 2022):

Os sais de cloreto de amônio têm aspecto esbranquiçado, esverdeado ou acastanhado. A lavagem com água e/ou vaporização irá remover os depósitos de forma que durante a inspeção visual, não seja evidente a ocorrência do processo de deposição dos sais. A corrosão por baixo dos sais é tipicamente muito localizada e resulta em corrosão por pites. As taxas de corrosão podem ser extremamente altas.

Prevenção e/ou mitigação desta forma de corrosão:

A boa prática dos projetos das unidades de refino deve prever um escoamento simétrico e hidraulicamente equilibrado dentro e fora dos trocadores de calor (API-RP 571, 2011). As ligas que são mais resistentes à corrosão terão melhor resistência aos sais de cloreto de amônio, mas mesmo as ligas à base de níquel e de titânio mais resistentes à corrosão em geral, podem sofrer este tipo de corrosão (OBOT, 2023). Uma lavagem contínua ou intermitente de água pode ser necessária no efluente para lavar os depósitos de sal, é a denominada de água de lavagem (API-RP 571, 2011).

Em unidades de hidrotreatamento, destaca-se o uso de água de lavagem na remoção e diluição dos sais de amônio presentes tipicamente após os reatores dessas unidades e nos trocadores a ar, com isso evitando-se a acumulação, e posterior incrustação nos tubos de troca térmica (THORAT; SONWANI, 2022).

Inspeção e monitoramento:

O acúmulo de sais de cloreto de amônio, em geral, é feito de forma localizada e a corrosão resultante pode ser difícil de se detectar. O monitoramento de espessura por ultrassom pode ser usado para determinar a espessura remanescente da parede do equipamento ou tubulação (API-RP 571, 2011).

O monitoramento dos fluxos de alimentação dos efluentes dará uma indicação da quantidade de amônia e cloretos presentes na carga. O monitoramento e o controle da temperatura podem ser eficazes para manter as temperaturas do material metálico acima da temperatura de deposição de sal (API-RP 571, 2011).

A comunidade acadêmica tem publicado algumas referências sobre a corrosão por sais de amônio em unidades de hidrotreatamento em refinarias de petróleo, como os seguintes: Damini (1978); Stepnowski (2002); API RP 932B (2004); NACE 06576, 06577 (2006); Lordo (2007); Alvisi, Lins (2008); Zhu et al. (2015); Grovsmann (2017); Zheng et al. (2017); Baranwal, Rajaramn (2019); Treese (2019); Beck et al. (2019); Yang et al. (2017); Akpanyung et al. (2019); Fasihi et al. (2020); Liu et al. (2020).

Contudo, nota-se a escassez de publicações de artigos com estudos em refinarias brasileiras.

De uma forma geral os artigos afirmam se tratar de uma forma de corrosão agressiva, causadora de diversas ocorrências operacionais como perfurações em tubos de troca térmica, perda de espessura localizada em cascos de permutadores de calor, em tubulações de processo, principalmente as seções após os reatores de hidrotratamento de diesel e de gasolina (IWAWAKI, 2007).

Nota-se também a elevada incrustação e obstrução observada em tubos de troca térmica, causando perda de carga no sistema e problemas no equilíbrio do escoamento hidráulico e deficiência da troca térmica entre os produtos.

OU et al. (2022), analisaram uma falha operacional ocorrida em um permutador de calor, da unidade de hidrogenação a diesel, de uma refinaria de petróleo chinesa. De acordo com os resultados da investigação, a falha ocorrida no permutador de calor foi causada pela corrosão por cloreto de amônio. A distribuição física do escoamento (fluxo) hidráulico dos tubos levou à falha por corrosão do permutador de calor. As partículas de cloreto de amônio formam uma solução corrosiva de alta concentração, que destrói a película protetora na parede metálica dos tubos e leva à perfuração por corrosão localizada dos tubos de troca térmica.

Segundo Liu, X. et al. (2020), o cloreto de amônio provém principalmente das impurezas do petróleo bruto. Durante a decomposição e quebra das cadeias do petróleo bruto na torre de destilação, os elementos contaminantes como o enxofre e o cloreto reagirão com o hidrogênio e formarão a amônia e o ácido clorídrico. As partículas de sais de amônio, são suficientes para a deposição nas paredes internas dos feixes tubulares, causando obstrução e bloqueio do escoamento. Em algumas condições corrosivas severas, a deposição do sal de cloreto de amônio formará uma corrosão localizada, com consequente perda da contenção de produtos derivados de petróleo para o meio-ambiente Baranwal; Venkatesh (2017), Mahajanam et al. (2018), Munson; Cayard (2018), Baranwal; Rajaraman (2019), Shokri (2019).

3.3. Técnicas eletroquímicas de avaliação da corrosão

Para Wolyneć (2003), as técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataques corrosivos. É o caso, por exemplo, da determinação da suscetibilidade de um metal à corrosão por pite através da determinação do potencial de pite por meio de curvas de polarização anódica (PULINO; ALONSO, 1993).

Para que haja a ocorrência de corrosão eletroquímica, é necessária a transferência de elétrons, isto é, a ocorrência de reações de oxirredução. Este tipo de corrosão desencadeia-se através da formação de uma pilha de corrosão eletroquímica, a qual contém obrigatoriamente os seguintes elementos que, conforme Gentil (2011), são:

- ânodo: região em que ocorrem as reações de oxidação. Consequentemente, é a superfície na qual a corrosão ocorre;
- cátodo: região em que ocorrem as reações de redução, assim, a superfície torna-se protegida, não há corrosão;
- eletrólito: solução condutora que envolve o cátodo e o ânodo e capaz de conduzir elétrons e ligação elétrica entre cátodo e ânodo.

A distância que a corrente elétrica percorre numa reação de corrosão eletroquímica pode variar bastante, desde uma dimensão da ordem de um tamanho de grão (micrometros), como no caso da dissolução de um metal em uma solução ácida, até quilômetros de distância, como no caso da corrosão por correntes de fuga de tubulações enterradas nas vizinhanças de uma estrada de ferro (MATTIUSI et al., 2015).

Segundo Wolyneć (2003), na maioria das reações eletroquímicas os íons se movimentam através de eletrólito líquido, normalmente aquoso. No entanto, em reações de oxidação não se têm eletrólito líquido e o movimento de íons ocorre através da película de óxido metálico que se forma na superfície do metal (MATTIUSI et al., 2015). Este óxido funciona como um eletrólito sólido e garante a natureza eletroquímica da reação.

Os aços ligados ao Cr-Mo são materiais que, sob certas condições, podem vir a apresentar importantes limitações relativas à resistência a corrosão em meio aquoso. Por meio aquoso, considera-se não apenas a imersão, mas também o contato do aço com filmes condensados que, sob certas condições, se formam e recobrem sua superfície (ALVISI, 2007).

De acordo com Wolynech (2003), a corrosão por pites é caracterizada por um ataque altamente localizado de metais que se apresentam passivados, tais como os aços inoxidáveis. Somente ocorre num dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como potencial de pite (E_{pite}).

Assim, esse potencial tem-se constituído num parâmetro padrão na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque, bem como a dependência desse potencial para com as diversas variáveis do metal e do meio, e tem sido extensivamente utilizada na investigação do mecanismo dessa forma de corrosão, como citado por Fenga et al. (2016); Shen et al. (2022); Vasyliiev et al. (2022).

O potencial de pite pode ser determinado por meio de várias técnicas de polarização eletroquímicas, sendo as mais comuns as que utilizam a técnica potenciocinética (ou potenciodinâmica) e a técnica potenciostática (MATTIUSI et al., 2015).

Segundo Kano et al (2021), o potencial de corrosão (E_{corr}) é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. De fato, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência, essa medida é também designada como medida de potencial de circuito aberto ou *Open Circuit Potential* (OCP).

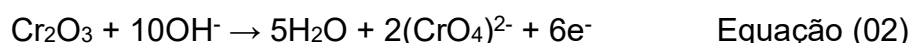
Em resumo, existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial de circuito aberto. O acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo é recomendado sobretudo nos estágios iniciais do ensaio de corrosão.

3.3.1. Técnica de polarização potenciodinâmica

Conforme Gentil (2011), a polarização potenciodinâmica é uma técnica para a obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial à taxa de varredura constante.

Influenciam a forma das curvas de polarização, a velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio. A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente (WANG et al., 2022).

As curvas de polarização permitem a determinação dos potenciais de ruptura dos filmes passivantes, os potenciais de pites (E_{pite}). Quando o material sofre altas polarizações anódicas, a dissolução do óxido de cromo, no caso de aços inoxidáveis, ocorre através da Equação (02), Kano et al (2021).



Esta reação não pode ser entendida como um processo de corrosão, já que não há quebra da camada passiva e não implica a dissolução do metal base. No entanto, a reação sugere uma possível diminuição da capacidade de proteção da camada passiva quando exposta a uma determinada faixa de potencial. A capacidade de proteção das camadas passivas em aços inoxidáveis tem sido, tradicionalmente, relacionada com o seu conteúdo de óxido de cromo (Cr_2O_3), (GIRISHA et al., 2017).

Para se obter uma curva de polarização experimental, segundo Wolynech (2003), pode-se lançar mão de um dos seguintes métodos convencionais: o primeiro é o método potencioestático, no qual aplicam-se valores discretos, crescentes ou decrescentes, ao potencial de eletrodo (E) em volts e, em cada potencial, determina-se o correspondente valor da variação da densidade de corrente (Δi) em A.cm⁻².

O segundo é o método potenciocinético ou potenciodinâmico, nos quais varia-se continuamente o potencial de eletrodo e registra-se a variação densidade de corrente, que também varia de uma forma contínua. O declive da reta de variação do potencial de eletrodo com o tempo representa a velocidade de varrimento, expressa, por exemplo, em mV.min⁻¹. Este varrimento de potencial é provido por uma unidade específica já contida no potencioestato (WANG et al., 2022).

As curvas de polarização experimentais são altamente dependentes da microestrutura do material. Wolynech (2003) afirma que através de uma análise comparativa dessas curvas é possível inferir, pelo menos qualitativamente, as curvas individuais de cada um dos componentes microestruturais dos diversos tipos de aços.

Desta forma, as curvas de polarização experimentais podem constituir-se numa importante ferramenta de investigação de processos corrosivos, além disso, essas curvas podem fornecer meios para a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos da corrosão, tais como taxa de corrosão, corrente de corrosão, potencial de corrosão, declives de Tafel e outros (KANO et al., 2021).

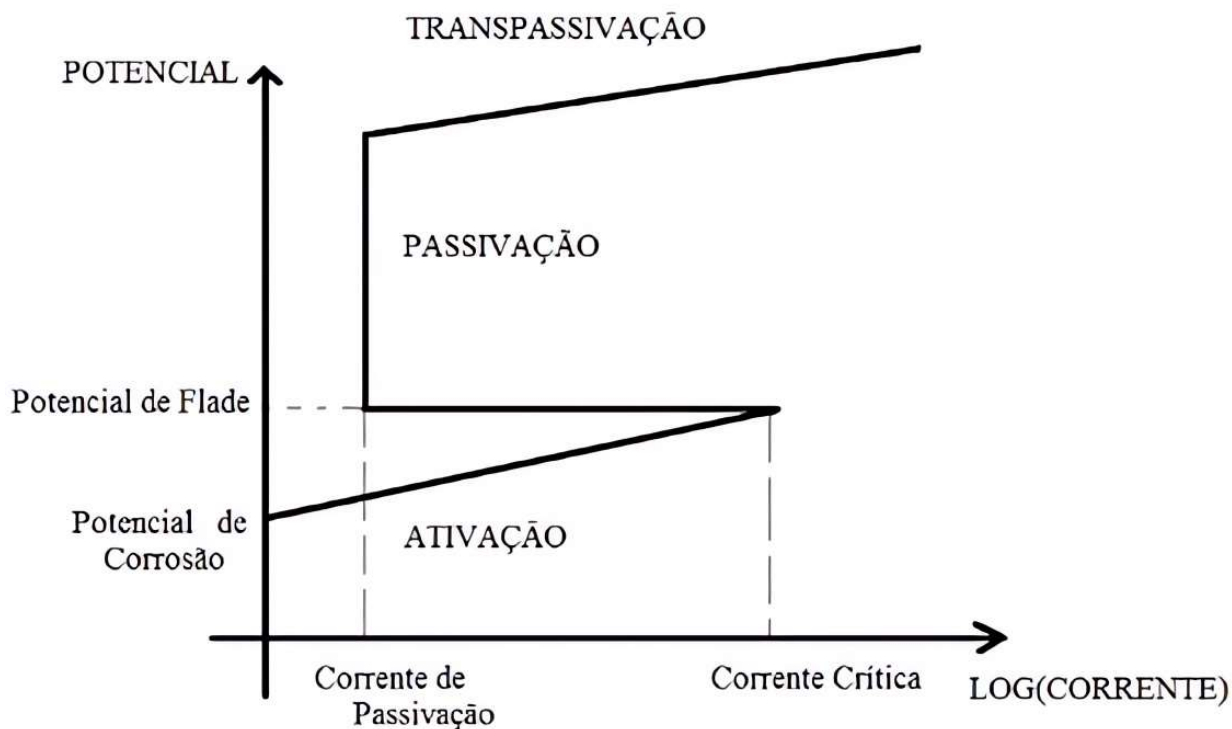
Na curva de polarização anódica potenciodinâmica mostrada na Figura 05, observa-se que, na porção catódica, abaixo do potencial de corrosão (E_{corr}), a baixa taxa de dissolução do metal ocorre devido à predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio, visto na Equação (03).



Equação (03)

Por se tratar de metais passivos, o valor da densidade de corrente é pequeno, da ordem de $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $10\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, variando muito pouco com o aumento do potencial (MACDONALD; J. R, 1990; WOLYNEC, 2003).

Figura 05 – Curva de polarização anódica do aço inoxidável em meio ácido.



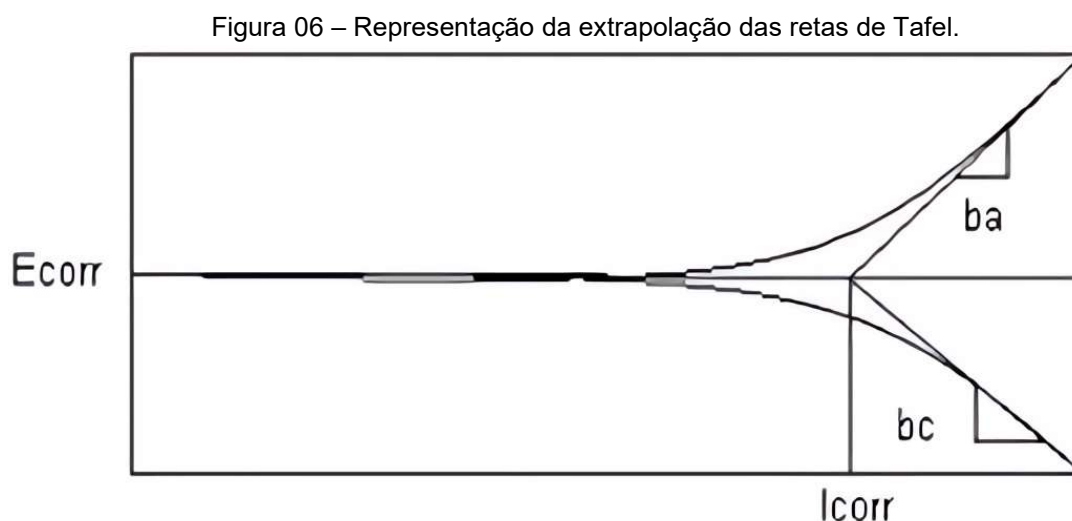
Fonte: MAGNABOSCO, 2001.

Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão e, a partir daí, tem início o trecho anódico da curva de polarização. Para aços inoxidáveis, a região anódica se divide em dois trechos distintos (GENTIL, 2011). No primeiro, denominado região anódica ativa, a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal.

A partir de certo potencial, dá-se início ao segundo trecho, chamado região anódica passiva, caracterizado pela redução da densidade de corrente e por baixa taxa de corrosão. Tal fenômeno se dá em função da formação de película passiva aderente nos aços inoxidáveis, caracterizada por excelente aderência à superfície, baixa condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de autorregeneração (ROBERGE, 1999; FONTES, 2009).

A vantagem de usar essas técnicas se deve à rápida determinação dessa taxa de corrosão. A taxa de corrosão pode ser determinada pelo método dos declives de Tafel ou método de extrapolação da reta de Tafel (WOLYNEC, 2003).

Para Kano et al. (2021), uma das vantagens desse método é que, além da taxa de corrosão, ele permite determinar também, a partir das retas de Tafel, os parâmetros de inclinação da reta anódica, b_a , e a inclinação da reta catódica, b_c , conforme mostrada na Figura 06, na qual pode ser visualizado também o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}).



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Uma condição essencial, segundo Wolyneec (2003), para que esse método possa ser utilizado é a de que o conjunto de valores experimentais de potencial e variação de corrente, quando plotado num gráfico de $E \times \log |\Delta i|$, determine pelo menos uma reta bem definida, o que nem sempre ocorre.

O método de extrapolação da reta de Tafel tem sido utilizado com sucesso na determinação da taxa de corrosão de diversos materiais metálicos, como indicado por (SHI et al., 2010; SALEH et al., 2022; WANG et al., 2022).

Os ensaios de corrosão eletroquímica, pela técnica de polarização potenciodinâmica possuem como referência as normas (ASTM G61, 2003; ASTM G5, 2011).

3.3.2. Técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica

Conforme indicado por Donald (2006) e Orazem (2008), a Técnica de Espectroscopia de Impedância (EIE) começa mesmo em 1894, com o trabalho de W. Nernst, que usou a ponte de Wheatstone para medir a constante dielétrica de eletrólitos aquosos em diferentes fluídos orgânicos.

Esta técnica se tornou uma ferramenta importante para a eletroquímica com a criação de programas de computador que podiam fazer a análise por valores de mínimo quadrado complexo não linear dos dados de impedância, os quais foram desenvolvidos por (GARBER, 1977; BOUKAMP, 1986). Para Ribeiro (2020), a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta muito útil nos estudos de vários sistemas eletroquímicos e eletrônicos. Os sistemas eletroquímicos são constituídos por duas partes: uma sólida, composta pelo eletrodo e outra formada pela interface eletrodo/solução.

Em termos de circuitos elétricos, o termo impedância é a medida da capacidade de um determinado circuito, de resistir ao fluxo de uma determinada corrente elétrica, quando aplicada tensão em seus terminais. Ou seja, é a forma de medir a maneira como a eletricidade “percorre” em cada elemento químico (MACDONALD; J. R., 1990).

É uma técnica na qual, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo em corrente contínua, como na polarização potenciodinâmica, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência, desta forma, a frequência sofre variação proposital, geralmente em forma de varredura. Este método também é conhecido como método de espectroscopia de impedância eletroquímica, conforme proposto por Mansfeld (1981).

A EIE fornece uma visão abrangente das características elétricas da interface eletrodo/solução e permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades (CARVALHO; ANDRADE, 2006).

Esta técnica tem sido empregada para estudar tanto processos corrosivos, como também na avaliação da eficiência de revestimentos orgânicos frente à corrosão (MCCAFFERTY, 2010; ESSER et al., 2022; GOMES et al., 2022).

Segundo Ribeiro (2020), a EIE é uma técnica excelente e já bem estabelecida para caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram no tempo, pelo menos naquele necessário para que a medida seja realizada. Em outras palavras, é uma técnica de estado estacionário.

A resposta da aplicação de um pequeno sinal de corrente alternada, feita em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total (MACDONALD; D., 2006). Desta forma, as medidas de impedância, por meio de um sinal senoidal em um amplo intervalo de frequência, têm sido largamente empregadas (CARVALHO; ANDRADE, 2006).

Para Wolynec (2003), o método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes: utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo; possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade e resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente a resistência de polarização; os declives de Tafel têm que ser determinados por outro método (KANO, et al., 2021).

Para o melhor entendimento desta técnica eletroquímica, faz-se necessária a abordagem de conceitos de corrente alternada (BARD; FLAUKNER, 2001).

Sabe-se que, num circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo (t) de acordo com a Equação (04):

$$E(t) = A.\cos(\omega t) \quad \text{Equação (04)}$$

Onde $\omega=2\pi f$, sendo “f” a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente, medida em Hertz (Hz). A frequência angular “ ω ” é expressa em radianos/segundo (rad.s^{-1}). Sendo “A” o valor máximo da amplitude do sinal.

A resposta em corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a Equação (05):

$$I(t) = B.\sin(\omega t + \phi) \quad \text{Equação (05)}$$

Onde ϕ representa a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase. Sendo “B” o valor máximo da amplitude do sinal.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante à da lei de Ohm, ou seja, conforme a Equação (06):

$$E(t) = Z.I(t) \quad \text{Equação (06)}$$

Onde Z é chamado de impedância. A impedância elétrica é a medida da capacidade de um determinado circuito, de resistir ao fluxo de uma determinada corrente elétrica, quando aplicado um potencial ou uma tensão em seus terminais. Ou seja, é a forma de medir a maneira como a eletricidade “percorre” cada elemento do circuito elétrico (LASIA, 2014).

Pode-se dividir a Equação (07) do valor da impedância (Z) em duas parcelas, uma delas denominada de impedância real (Z_r) e a outra chamada de impedância imaginária (Z_i).

$$Z = Z_r + jZ_i \quad \text{Equação (07)}$$

Onde “j” representa o número complexo, isto é, $j^2 = -1$, pois $j = \sqrt{-1}$. O módulo do número complexo Z, pode ser assim definido, pela Equação (08):

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_i^2 = (A/B)^2 \quad \text{Equação (08)}$$

A impedância real pode ser definida conforme mostra a Equação (9):

$$Z_r = |Z| \times \cos(\phi) \quad \text{Equação (09)}$$

A impedância imaginária pode ser definida conforme mostra a Equação (10):

$$Z_i = |Z| \times \sin(\phi) \quad \text{Equação (10)}$$

O ângulo de fase pode ser definido conforme mostra a Equação (11):

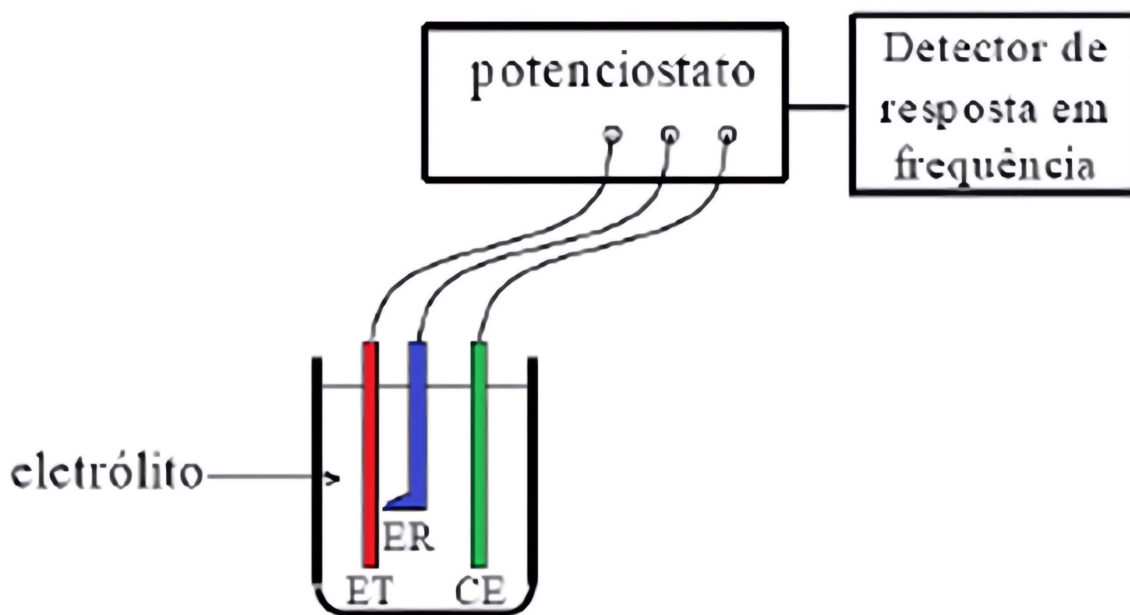
$$\phi = \arctg (Z_i/Z_r) \quad \text{Equação (11)}$$

Desta forma, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, em uma extensa faixa de frequências, analisando-se a resposta do sistema a essa perturbação, medindo-se a intensidade e a diferença de fase da outra variável (WOLYNEC, 2003).

As medidas são realizadas em uma faixa de frequência, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo, que é definida como sendo o tempo que se leva para um elemento componente de circuito elétrico alcançar 63,2% de resposta estabilizada correspondente ao estímulo aplicado (GOMES et al., 2022).

As medidas de impedância em corrente alternada em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas a partir de uma célula convencional constituída pelo eletrodo de trabalho (amostra a ser analisada), um contra eletrodo e um eletrodo de referência, com um analisador de resposta de frequência acoplado a um potenciostato, conforme mostrado na Figura 07 (BRETT et al., 1996).

Figura 07 – Montagem experimental para ensaios de impedância eletroquímica.



ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra eletrodo.

Fonte: MESQUITA, 2012.

A aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato, da mesma forma, como na técnica de polarização potenciodinâmica. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato (MCCAFFERTY, 2010).

A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para processamento, neste caso, o microcomputador manda à célula um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente (MESQUITA, 2012).

Os resultados de medida de impedância eletroquímica podem ser interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes que fornecem respostas iguais às fornecidas pelo sistema eletroquímico em estudo. A análise da resposta do sistema contém informações sobre os mecanismos de corrosão e os valores das resistências envolvidas no processo (BRETT et al., 1996).

Para Wolynech (2003), os resultados são então apresentados através de dois tipos de gráficos. O primeiro, usualmente denominado gráfico de Nyquist, relaciona a parcela imaginária da impedância com a parcela real. O segundo, usualmente denominado gráfico de Bode, relaciona a parte real da impedância e o ângulo de fase com a frequência, em escalas logarítmicas.

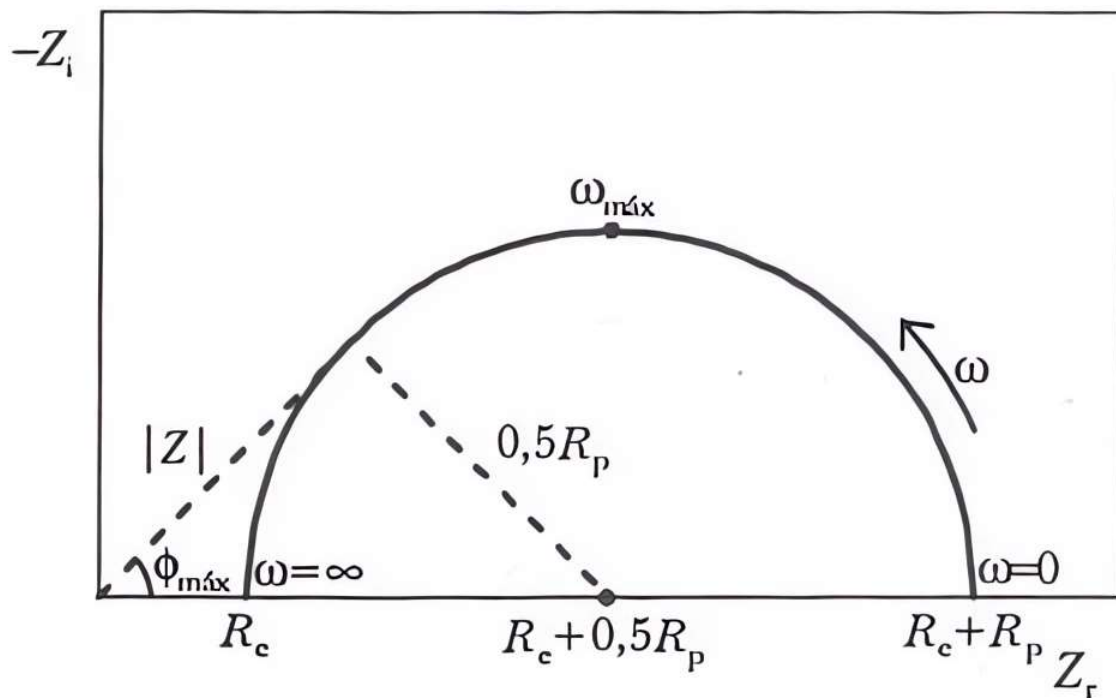
Para Soares (2013), as representações gráficas mais utilizadas são as de Nyquist e Bode. Uma desvantagem do formato Nyquist é a de que a dependência da frequência não é visível. A funcionalidade no que diz respeito à frequência, é vista com mais clareza na representação de Bode, onde a frequência é geralmente apresentada em uma escala logarítmica para revelar o comportamento corrosivo visto em frequências mais baixas (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

O diagrama de Nyquist, é formado representando-se os valores experimentais das componentes $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$ de um sistema eletroquímico, num gráfico de $-Z_i$ em função de Z_r .

A Figura 08 faz menção ao circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução e o diagrama de Nyquist (com grandezas associadas) correspondente a este circuito, onde R_e e R_p são a resistência do eletrólito (solução) e a resistência à polarização respectivamente, ω é a frequência, Z_r é impedância do campo real, Z_i é a impedância do campo complexo ou imaginário e $|Z|$ é o módulo das impedâncias da dupla camada associada com a interface metal/solução (MCCAFFERTY, 2010).

Segundo Gentil (2011) a polarização é a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração, sobrevoltagem de um gás ou variação de resistência ôhmica. Caso não houvesse o efeito do fenômeno da polarização a corrente entre ânodos e cátodos seria muito mais elevada, à semelhança de um quase curto-circuito. Já o conceito de dupla camada elétrica, envolve a interfase eletrificada próxima à região de fronteira (interface) entre o metal e a solução (eletrólito).

Figura 08 - Representação de circuitos equivalente de corrosão pela EIE.



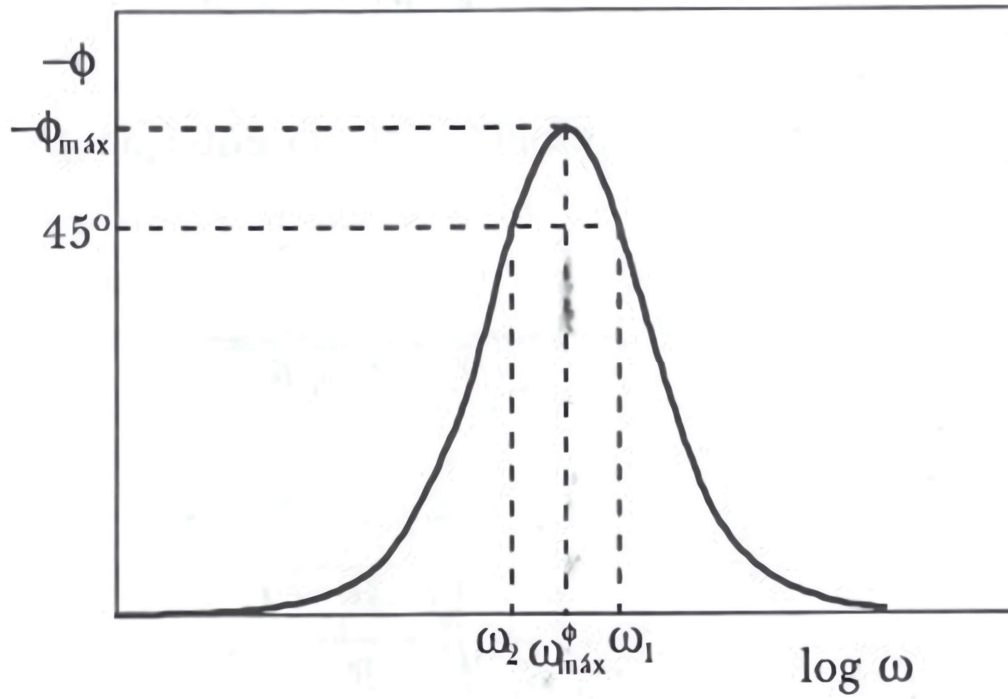
Fonte: WOLYNEC, 2003.

Assim, verifica-se pela Figura 9 que em altas frequências a impedância do sistema é dada pela resistência da solução (R_e) e para frequências mais baixas, a impedância é obtida pela soma das resistências da solução e de polarização ($R_e + R_p$) (WOLYNEC, 2003). Os diagramas de Bode são representados em termos do ângulo de fase (ϕ) e do logaritmo do módulo de impedância ($|Z|$) em função do logaritmo da frequência (ω). O ângulo de fase reflete a relação entre o componente resistência, a pura oposição dos tecidos à passagem da corrente elétrica, e reatância, o efeito resistivo produzido pela interface dos materiais.

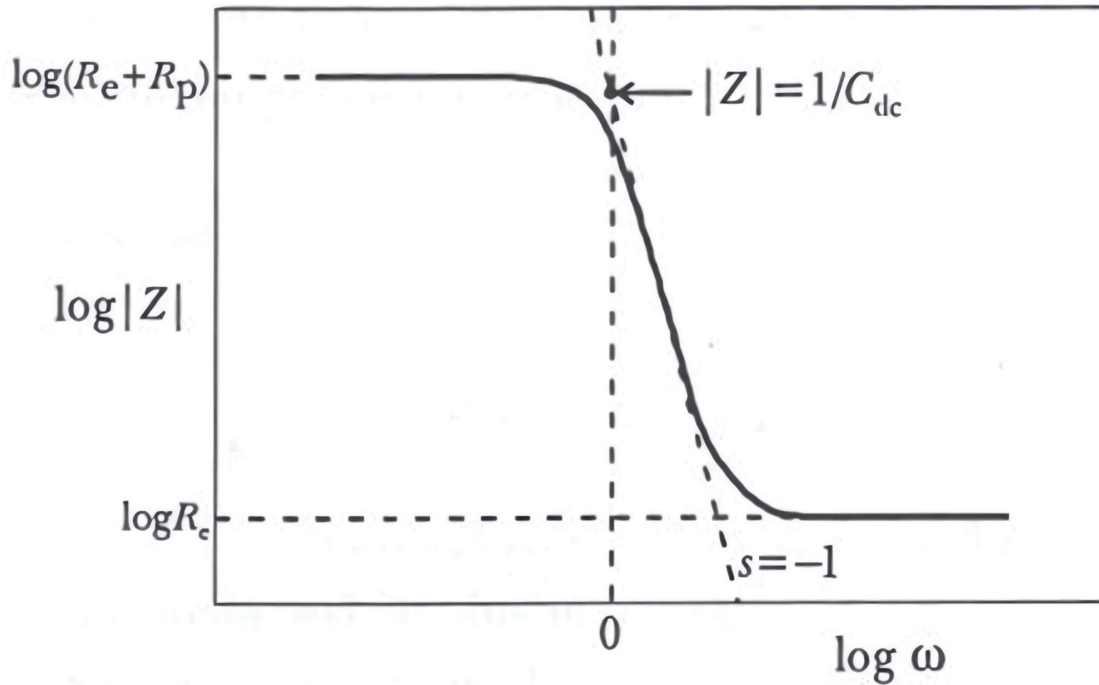
Segundo Wolyneec (2003) um circuito equivalente é um tipo de circuito que é uma representação simplificada de um circuito elétrico mais complexo. Um circuito equivalente pode assumir um circuito complexo com muitas fontes diferentes de tensões, correntes e resistências e ter essas fontes combinadas usando métodos adequados para torná-lo menos complexo e mais facilmente compreendido.

A Figura 09 faz menção aos diagramas de Bode e grandezas associadas para o circuito equivalente de corrosão.

Figura 09 - Representações dos diagramas de Bode associados a corrosão.



(a)



(b)

(a) ângulo de fase versus logaritmo da frequência.

(b) logaritmo do módulo de impedância ($|Z|$) versus logaritmo da frequência.

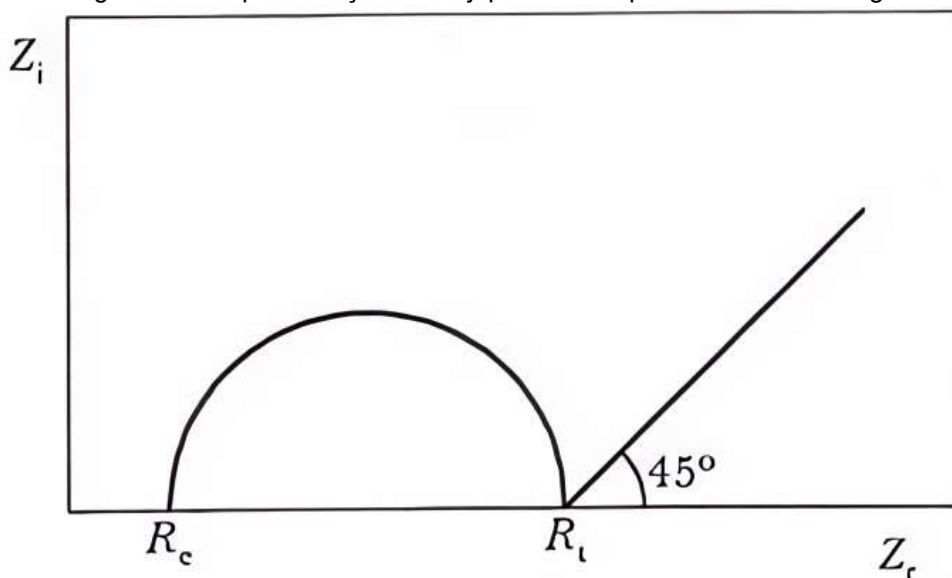
Fonte: WOLYNEC, 2003.

Nos processos corrosivos sob controle parcial ou total de transporte de massa por difusão, é necessário levar em consideração a impedância de Warburg (Z_w). A difusão é o fenômeno de transporte de matéria à curta distância no qual um soluto é transportado devido aos movimentos das moléculas de um fluido, pelo movimento térmico de todas as partículas a temperaturas acima do zero absoluto (GENTIL, 2011).

Em 1899, Emil Warburg desenvolveu expressões para a resposta de impedância associada com as leis de difusão, desenvolvidas quase 50 anos antes por Adolf Fick, e introduziu o circuito elétrico análogo para sistemas eletroquímicos, nos quais a capacitância e a resistência são funções da frequência (WOLYNEC, 2003).

Neste caso, na representação de Nyquist, obtém-se a configuração indicada na Figura 10, caracterizada pela presença de um trecho retilíneo, formando um ângulo de 45° com o eixo real. A presença deste trecho na representação de Nyquist pode ser provocada por outros fenômenos diferentes do transporte de massa (GENTIL, 2011).

Figura 10 - Representações de Nyquist com impedância de Warburg.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

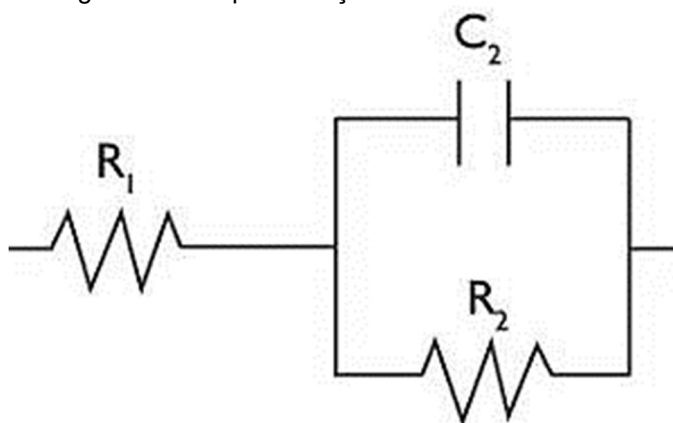
A partir dos dados de impedância, o sistema pode ser modelado como um circuito elétrico que contém capacitores, indutores e resistores, que representam cada um dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica.

Assim pode-se, por exemplo, quantizar a resistência do eletrólito ou a capacitância de dupla camada presente junto ao eletrodo de trabalho (CRUZ, 2020). Desta forma, o sistema eletroquímico é modelado como um conjunto capacitor/indutor/resistor e a variação de comportamento em função da frequência revela os mecanismos eletroquímicos atuantes (MACDONALD; J. R, 1987; MERTEN, 2019; SILVA, G. F, 2020).

Segundo Wolynech (2003), a impedância eletroquímica também é largamente utilizada nos estudos de corrosão metálica. É o método mais recomendado para estudar os mecanismos de corrosão, sendo também aplicada ao estudo de corrosão localizada, como a corrosão por pites. O circuito elétrico equivalente mais comum utilizado para ajustar os dados de impedância obtidos em sistemas eletroquímicos é o circuito conhecido como circuito de Randles, em homenagem a J. E. B. Randles, que em 1947 usou esse tipo de circuito para analisar reações de eletrodos com cinética rápida (RANGLES, 1947).

O circuito é composto por uma resistência da solução R_1 associada em série com a capacitância da dupla camada (C_2) em paralelo com a resistência de transferência de carga (R_2). Esse circuito é representado na Figura 11.

Figura 11 – Representação do circuito de Randles.



Fonte: Randles, 1947.

Diversos trabalhos na literatura revelam trabalhos desenvolvidos com os aços inoxidáveis austeníticos, que foram ensaiados através da técnica de impedância eletroquímica.

Nos quais, os parâmetros de ensaio empregados foram: faixa de frequência de 100kHz a 10mHz, varredura do potencial de 0,10V a 0,45V, imposição de uma onda senoidal de amplitude de 5mV e o potencial passo foi de 10mV (WOLYNEC, 2003).

Experimentos de corrosão foram feitos por (PARDO et al., 2007; GAO et al., 2009; PEREIRA, 2013; SILVEIRA, 2013; FARIA, 2015; HERNÁNDEZ et al., 2020), visando a determinação da resistência à corrosão de amostras de diferentes aços inoxidáveis austeníticos, em meio contendo solução de NaCl 3,5% (m/v) em temperatura ambiente.

Primeiramente, os potenciais de circuito aberto (OCP) foram medidos por um período de 1 hora, de acordo com a norma ASTM G-5 (2011). Percebe-se que as mudanças nos parâmetros elétricos do circuito equivalente permitem a identificação do mecanismo de corrosão por pite (JIA et al., 2011; MEZA et al., 2014).

A partir dos testes de OCP é possível determinar o potencial de corrosão, que deve ser usado nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Utilizou-se um intervalo de frequência das medidas de 100.000Hz a 10mHz, com uma amplitude de 10mV em torno do potencial de corrosão obtido no OCP, e uma taxa de leituras de 10 pontos por década de frequência (SILVEIRA, 2013).

Através do circuito equivalente de corrosão foi possível obter os seguintes parâmetros a resistência de polarização- R_p (relacionada à densidade de corrente de corrosão), a capacitância (relacionada com a natureza da superfície metálica, especialmente a natureza protetora dos filmes anódicos) (GENTIL, 2011).

Silveira (2013), na avaliação da resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% (m/v) de juntas soldadas pelo processo de eletrodo revestido do aço inoxidável lean duplex UNS S32304, obteve as ordens de grandeza para a resistência da solução de $10^3\Omega$, resistência de polarização na ordem de $10^4\Omega$ e capacitância na ordem de $10^{-4}F$.

Soares (2013), em estudos da resistência à corrosão de três aços baixa liga (aços CuSb, CuSbMo, SbMo) em solução de NaCl 0,6mol/L, obteve os seguintes resultados de ordem de grandeza para a resistência da solução de $10^3\Omega$, resistência de polarização na ordem de $10^4\Omega$ e capacitância na ordem de $10^{-4}F$.

Marques (2011), em estudos do comportamento corrosivo do aço inoxidável na presença de biodiesel, obteve resultados que indicaram a evolução do processo oxidativo do biodiesel provocou a diminuição acentuada da resistência de polarização dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Pereira (2013), avaliou as interações entre os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L, 316L, 317L e 904L utilizados em meio a glicerina ácida em uma planta de produção de biodiesel, visando determinar o material mais adequado para ser aplicado nos equipamentos e tubulações.

Os resultados indicaram que os valores da resistência à polarização, para os aços inoxidáveis AISI 317L e 904L apresentam maiores valores do que os demais, sendo estes os mais resistentes à corrosão. Para o aço AISI 316L, os valores são maiores que os encontrados para o aço AISI 304L, mas ainda são menores que as resistências dos aços AISI 317L e AISI 904L.

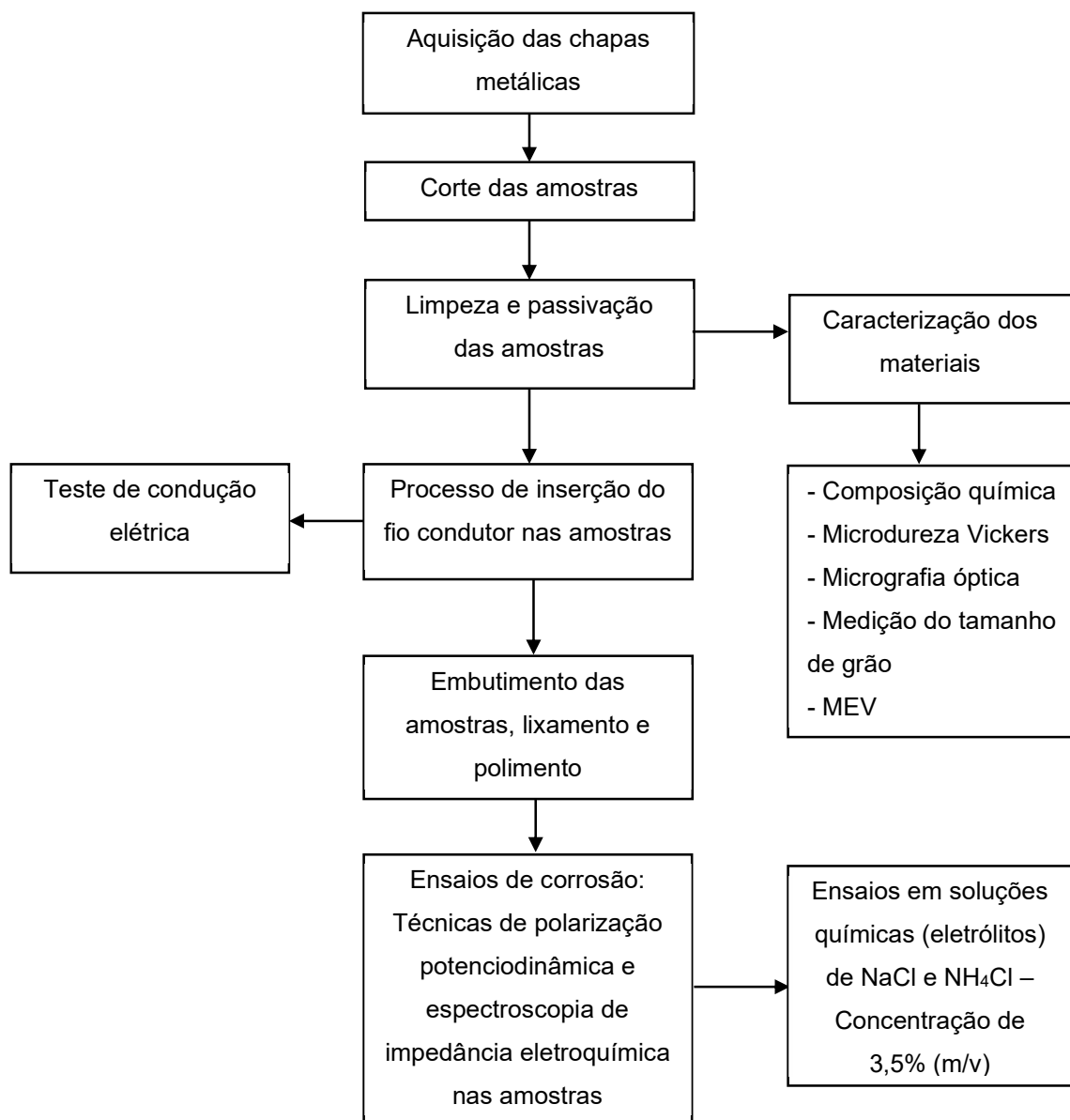
Caldeira et al. (2017), obtiveram os resultados experimentais na avaliação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex e super duplex solubilizados (os aços inoxidáveis UNS S31803 e UNS S32760) em soluções de diferentes concentrações de cloretos - NaCl (3,5% a 7,0%).

Os diagramas de Nyquist mostram semicírculos com formas equivalentes para os aços em todos os intervalos de impedâncias, esse comportamento sugere baixa atividade interfacial e alta estabilidade dos filmes passivos com características capacitivas, conforme Peng, H. et al, (2015); Tranchida, G. et al, (2018); Zanna, et al (2019); Wang, Z. et al (2020); Feng, G. et al, (2022); Li, R. et al, (2022); Wang, L. et al (2023).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi conduzido conforme o fluxograma apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma do trabalho experimental desenvolvido.



Fonte: AUTOR, 2023.

4.1. Materiais

As amostras ensaiadas foram obtidas de chapas metálicas planas. nas seguintes dimensões padronizadas: 500mm x 500mm x 6,35mm. As chapas metálicas planas utilizadas nos experimentos foram fornecidas na condição de laminadas a quente.

Foram fornecidas as especificações de materiais ASTM A240 tipo AISI 304L (aço inoxidável austenítico com baixo teor de carbono), ASTM A240 tipo AISI 316L (aço inoxidável austenítico com molibdênio e baixo teor de carbono) e ASTM A240 tipo AISI 317L (aço inoxidável austenítico com alto teor de molibdênio e baixo teor de carbono).

Na Figura 13 podem ser observadas as imagens das chapas metálicas em aço inoxidável 304L, 316L e 317L utilizadas na preparação das amostras desta pesquisa.

Figura 13 – Exemplo das chapas metálicas utilizadas nos ensaios.



Fonte: AUTOR, 2023.

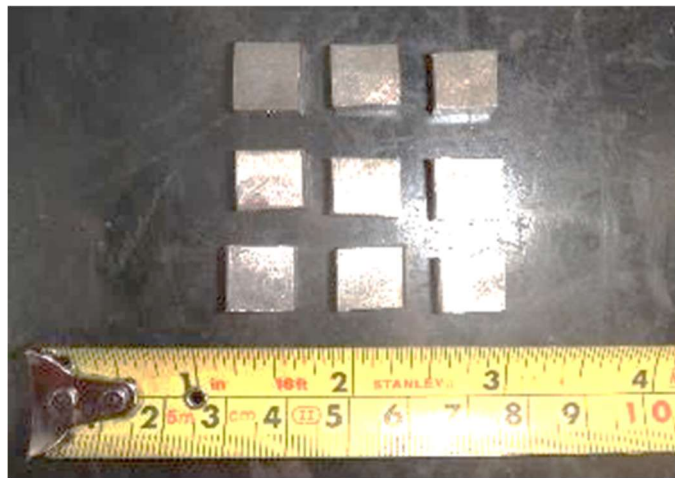
A composição química das amostras foi determinada com uso da técnica de espectrometria por emissão óptica. Foi utilizado o aparelho espectrômetro de modelo spectrotest TXC-03, marca Ametek, da empresa *Spectro Analytical Instruments*.

4.2. Caracterização mecânica e microestrutural

As amostras extraídas das chapas foram cortadas nas dimensões aproximadas de 10mm x 10mm, totalizando-se uma área de exposição aproximada de 100mm² (1cm²). Empregou-se no processo de corte a cortadeira de amostras metalográficas – Modelo: Pancut-100, da Marca: Pantec.

Na Figura 14 podem ser observadas as amostras após o processo de corte.

Figura 14 – Amostras após processo de corte.



Fonte: AUTOR, 2023.

Na Figura 15 podem ser observadas as amostras obtidas após o processo de embutimento metalográfico.

Figura 15 – Amostras obtidas após processo de embutimento metalográfico.



Fonte: AUTOR, 2023.

Foram empregados discos de corte abrasivos para cortadeira tipo bancada marca Teclago, diâmetro do disco de corte: 300mm, diâmetro do eixo: 32mm com sistema de desligamento automático quando aberta a tampa frontal. Utilizou-se o fluido de corte sintético da marca Rocast Perfection, composto por solução de solvente alifático e aditivo antidesgaste. As amostras foram extraídas de chapas metálicas planas na espessura de 6,35mm ($\frac{1}{4}$ ") por meio de corte mecânico, e foram preparadas, por meio de processo de limpeza ultrassônica conforme norma ASTM G1 (2011).

A dureza das amostras foi determinada mediante a aplicação do equipamento de ensaio de microdureza Vickers do fabricante Shimadzu, modelo HMV-2TE, 50-60 Hz de frequência, da marca Shimadzu, foram realizadas 10 (dez) impressões, em uma amostra de cada tipo de material analisado. Os seguintes parâmetros foram adotados na realização do ensaio de microdureza Vickers: ampliação de 400x, tempo de penetração de 15s e carga aplicada de 2.942N.

Foi utilizado o equipamento da marca Ultracleaner, modelo Unique 700, para o processo de limpeza ultrassônica das amostras, os insumos empregados foram a água destilada e detergente líquido, o tempo de limpeza foi aproximadamente de 10 minutos, a temperatura de 25°C para que ocorresse a efetiva decapagem e remoção de possíveis contaminantes superficiais das amostras.

O processo de preparação superficial das amostras utilizadas nos ensaios de corrosão seguiu o recomendado pela norma ASTM G-1 (ASTM, 2011). Após o processo de limpeza eletrolítica, as amostras foram submetidas ao tratamento de passivação com uso de ácido nítrico, conforme diretrizes da norma ASTM A967 (ASTM, 2017). Trata-se de um processo no qual as amostras são imersas em uma solução de ácido nítrico em 25% de volume, por um mínimo de 20 minutos de exposição na temperatura variando entre 50°C a 60°C, para que ocorra a passivação da superfície das amostras. Neste processo foi utilizado o termômetro digital de contato da marca B-Max, modelo TP 101, faixa de medição de -50°C a +300°C. também foi utilizado a aparelho agitador da marca IKA, modelo C-MAG HS7, tensão nominal de 220V. O processo de passivação das amostras foi realizado dentro de capela de exaustão de gases da marca Buzatto's, modelo BZ 120.

O contato elétrico entre as amostras metálicas e o potenciostato foi realizado mediante uso de fios de cobre rígido com diâmetro de 3,6mm e 2,5mm² de área, revestidos em material polimérico da marca Brascopper 450/750 V. A união entre a superfície das amostras e o fio de cobre foi obtida com uso de soldagem com fio de estanho de base ativada da marca 6SK EDA, fio a base de estanho do tipo maleável com diâmetro de 1mm. Foi empregada a estação de solda portátil da marca Taikd 936b com regulador de temperatura, na escala de 200°C até 480°C e ponteira manual de soldagem.

O processo de embutimento das amostras foi realizado através da técnica de embutimento a frio, com uso de resina do tipo acrílico autopolimerizante, marca JET, modelo X15. O catalisador empregado foi o metil metacrilato polimerizante da mesma marca. Utilizaram-se moldes em silicone da marca Arotec, com diâmetro de 25mm. As amostras foram lixadas com uso de lixadeiras mecânicas tipo bancada da marca Arotec, modelo Aropol VV, com emprego de lixas nas seguintes granulometrias: 120mesh, 240mesh, 320mesh, 400mesh e 600mesh, feitas em ordem sequencial, do maior grão para o menor grão. O sentido de lixamento adotado para as amostras foi o perpendicular, com uso de água como meio acoplante.

O polimento foi realizado com emprego de politrizes também do tipo bancada da marca Arotec, modelo Aropol VV, com emprego de panos, pasta de diamante em 9µm, 3µm e 1µm usada de forma sequencial, álcool etílico e secadas com jato de ar quente. O contato metálico entre a ponta do fio de cobre e a superfície exposta da amostra metálica, após processo de embutimento, foi realizado com uso de aparelho multímetro portátil da marca Fluke, modelo 87V, número de série 2074974 e pontas de prova em aço inoxidável (teste de condutividade elétrica). Para a etapa de ataque e revelação da microestrutura das amostras foi adotada a solução de Água Régia, composta pela mistura de 1 parte de ácido nítrico (HNO₃) com 3 partes de ácido clorídrico (HCl). Empregou-se o ácido nítrico da empresa Synth, P.A-A.C.S., PM.63.01, e o ácido clorídrico da empresa Synth, P.A-A.C.S., PM.63.46. A solução foi preparada minutos antes da realização do processo de ataque e revelação das amostras.

Na obtenção das imagens por microscopia óptica, empregou-se o aparelho microscópio óptico da marca Kontrol, modelo LM-719, tensão nominal de 220V. Câmera digital marca MDCE-5A acoplada ao aparelho microscópio. As imagens foram obtidas com o padrão de resolução de 640x480, com as seguintes ampliações: 100x, 200x e 400x, utilizou-se o programa visualizador e de captura de imagens Scopephoto. A obtenção das imagens pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi empregado o aparelho MEV EVO MA 10 Carl Zeiss, nas ampliações de 100x e 1.000x.

Para a medição do tamanho de grão das microestruturas dos diferentes aços inoxidáveis foi empregado o *software* Olympus Stream Image Analysis GX-51. Empregou-se o método de medição planimétrico, no qual o tamanho de grão foi definido em termos da quantidade de grãos por unidade de área. Os resultados da medição do comprimento, da largura, e da área metálica exposta de corrosão para cada amostra está indicado na Tabela 03.

Tabela 03 - Resultados da medição da área exposta das amostras.

Amostras	Dimensões (cm)	Área Exposta (cm ²)
304L-NaCl-CP01	1,01 x 0,91	0,9191
304L-NaCl- CP02	1,02 x 0,86	0,8772
304L-NaCl- CP03	1,01 x 0,92	0,9292
304L-NH ₄ Cl- CP01	1,03 x 0,86	0,8858
304L- NH ₄ Cl- CP02	1,01 x 0,87	0,8787
304L-NH ₄ Cl- CP03	1,01 x 0,88	0,8888
316L-NaCl- CP01	1,12 x 1,13	1,2656
316L-NaCl- CP02	1,14 x 1,07	1,2198
316L-NaCl- CP03	1,10 x 1,08	1,1880
316L-NH ₄ Cl- CP01	1,14 x 1,06	1,2084
316L- NH ₄ Cl- CP02	1,10 x 1,07	1,1770
316L-NH ₄ Cl- CP03	1,11 x 1,02	1,1322
317L-NaCl- CP01	1,19 x 1,06	1,2614
317L-NaCl- CP02	1,13 x 1,03	1,1639
317L-NaCl- CP03	1,12 x 1,07	1,1984
317L-NH ₄ Cl- CP01	1,19 x 1,07	1,2733
317L- NH ₄ Cl- CP02	1,13 x 1,09	1,2317
317L-NH ₄ Cl- CP03	1,13 x 1,07	1,2091

Fonte: AUTOR, 2023.

4.3. Soluções eletroquímicas

As soluções químicas empregadas nesta pesquisa foram assim descritas:

Reagente analítico (Para Análise - P.A. ACS) de cloreto de sódio (NaCl), da marca Êxodo Científica Ltda, teor de 99,5% mínimo de pureza, código: CAS 7647-14-5. Reagente analítico (Para Análise - P.A.) de cloreto de amônio (NH₄Cl), da marca Vetec Química Fina Ltda, teor de 99,5% mínimo de pureza.

Durante a etapa de preparação das soluções de cloreto de sódio e de cloreto de amônio foram empregados 35 gramas de cada componente os quais foram diluídos em 1000ml de água destilada, a temperatura ambiente, o que proporciona uma concentração de 3,5g para cada 100ml de água destilada, ou seja, 3,5% (m/v). Para a medição da massa de cloreto de sódio e de cloreto de amônio foi empregada a balança eletrônica analítica da marca Eletronic Balance, modelo EL-220AB-BI.

As dimensões de comprimento e de largura da área exposta de cada amostra foi determinada com uso de aparelho de medição do tipo paquímetro em aço inoxidável da marca Marberg, escala de 0mm a 200mm, precisão de 0,05mm.

4.4. Planejamento experimental

O planejamento experimental adotado nesta pesquisa foi baseado na observação do comportamento corrosivo em laboratório de amostras selecionadas dos três tipos de materiais estudados.

Foram analisadas ao todo 18 amostras para os seguintes aços inoxidáveis austeníticos: 304L, 316L e 317L, em duas condições diferentes de soluções químicas: a solução de cloreto de sódio (NaCl) a 3,5% (m/v) de concentração e a solução de cloreto de amônio (NH₄Cl) a 3,5% (m/v) de concentração.

A Tabela 04 mostra a matriz de planejamento dos experimentos, por ensaio, material analisado e respectivas amostras empregadas.

Tabela 04 - Matriz dos ensaios de corrosão realizados em laboratório.

Solução Eletroquímica Empregada	Materiais Analisados		
	304L	316L	317L
Cloreto de sódio – NaCl (3,5 %)	03	03	03
Cloreto de amônio – NH ₄ Cl (3,5 %)	03	03	03
Total de amostras por material	06	06	06
Total de amostras ensaiadas no trabalho	18		

Fonte: AUTOR, 2023.

4.5. Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados conforme a seguinte definição: separação em três grupos de materiais, 304L, 316L e 317L; separação em dois tipos de soluções eletroquímicas: cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de amônio (NH₄Cl), em concentração de 3,5% (m/v); e separação em número sequencial de amostras em triplicata, 01, 02 e 03 para cada material diferente.

A Figura 16 mostra a montagem da célula de corrosão utilizada nos ensaios eletroquímicos.

Figura 16 – Cuba de ensaios de corrosão com três eletrodos.



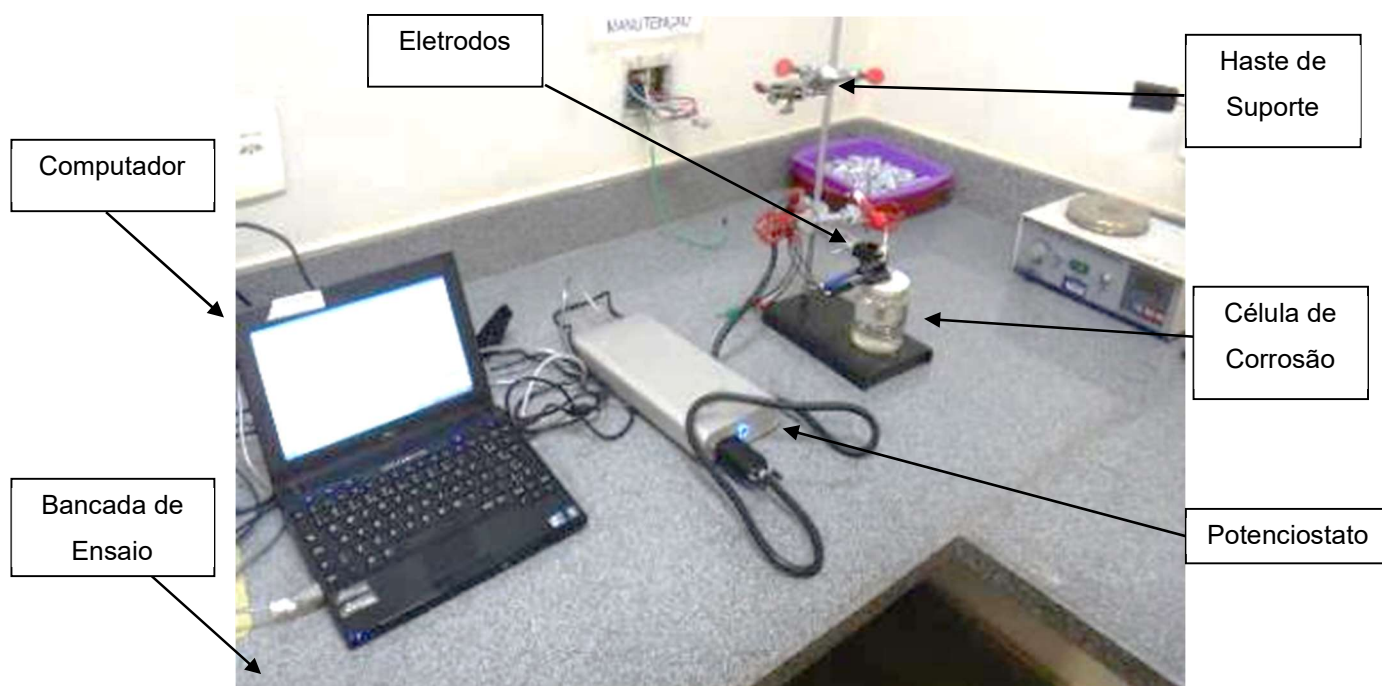
Fonte: AUTOR, 2023.

Na realização dos ensaios de corrosão foram adotadas as técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, nas quais foram empregados os seguintes eletrodos de ensaio, com as seguintes características: contra eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), código XH286, modelo RE-1B, borne azul; contra de referência de platina espiralado com 65mm de comprimento e 0,5mm de espessura, código 012961, borne preto; eletrodo de trabalho amostra a ser ensaiada (aços inoxidáveis 304L, 316L e 317L), borne vermelho e branco. O potenciostato utilizado nos ensaios eletroquímicos de corrosão é da marca Vertex, fabricante IVIUM Technologies B. V.

Para todas as amostras foi adotado o modelo indicado na literatura (modelo série-paralelo RC ou resistivo/capacitivo), como o observado em trabalhos de (WOLYNEC, 2003; PARDO et al., 2007; GAO et al., 2009; JIA et al., 2011; PEREIRA, 2013; SILVEIRA, 2013; MEZA et al., 2014; ASTM G-106, 2015; FARIA, 2015; HERNÁNDEZ et al., 2020). Antes de cada medida de impedância, foi medido o potencial de circuito aberto (OCP) do sistema para se trabalhar com a impedância na região do potencial de corrosão. As medidas de polarização potenciodinâmica e de espectroscopia impedância eletroquímica foram realizadas em triplicata.

A Figura 17 mostra a célula de corrosão montada adotada com seus respectivos eletrodos. A célula de corrosão possui uma capacidade de 250 ml.

Figura 17 – Montagem da célula de corrosão.



Fonte: AUTOR, 2023.

Os parâmetros empregados na técnica de polarização potenciodinâmica foram: corrente de 100mA, taxa de varredura do potencial de 0,16mV/s, tempo de estabilização do OCP (potencial de circuito aberto) por uma hora (3600 s) e faixa de variação do potencial entre -0,50V até +0,70V. Os parâmetros empregados na técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foram: potencial de referência do ensaio foi o potencial de circuito aberto (OCP), faixa de frequência entre 10.000Hz (10kHz) e 0,1Hz (100mHz), 10 passos por década de frequência e amplitude do potencial de 10mV.

A resistência de polarização foi obtida mediante a inclinação de uma rampa potenciodinâmica ($\Delta E/\Delta I$) decorrente da imposição de uma polarização catódica inicial de 10mV.min⁻¹ em torno do potencial de equilíbrio (ANDRADE, 1986). A resistência de polarização é obtida da curva formada pela variação da corrente (ΔI) em função da variação do potencial (ΔE).

Após os ensaios de corrosão, as amostras foram analisadas quanto à corrosão sofrida no meio eletroquímico através da avaliação do potencial de corrosão, da densidade de corrente de corrosão e do potencial de pite apresentadas pelas amostras.

Inicialmente, foram ensaiadas um conjunto de nove amostras, dos três tipos diferentes e aços inoxidáveis austeníticos, utilizando-se a técnica de polarização potenciodinâmica, no qual foram obtidas as curvas de polarização e os parâmetros de corrosão, por meio desta técnica eletroquímica. Em seguida, foram ensaiadas um novo conjunto de nove amostras, dos três tipos diferentes e aços inoxidáveis austeníticos, utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, onde foi aplicado a modelagem pelo circuito eletroquímico de Randles, e foram obtidos os diagramas de Nyquist, os diagramas de Bode, sendo também obtidos os parâmetros de corrosão por meio desta técnica eletroquímica.

O levantamento do circuito equivalente através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, visando a simulação dos processos corrosivos das amostras dos aços inoxidáveis analisados nesta pesquisa, foram fornecidos diretamente no programa Ivium Soft versão 2,5XX, em seu módulo de “*Analysis Equivalent Circuit*” ou análise do circuito equivalente.

Os ensaios de corrosão foram realizados por meio de polarização potenciodinâmica do método de extrapolação das retas de Tafel. Para leitura do potencial de corrosão (E_{corr}) em Volts e da corrente de corrosão (I_{corr}) em A.cm^{-2} , foi necessário realizar a intersecção da curva de polarização anódica com a curva de polarização catódica geradas pelo aparelho potenciostato.

O potencial de corrosão foi definido por meio da leitura direta do gráfico no ponto de intersecção das retas citadas anteriormente. As curvas de Tafel permitiram a determinação da densidade de corrente de corrosão e da taxa de corrosão. Já para a definição da densidade de corrente de corrosão (A.cm^{-2}), foi necessário o fornecimento do valor da área da superfície exposta de cada amostra ensaiada.

Destaca-se que o próprio *software* utilizado na realização dos ensaios de corrosão forneceu os valores de potencial de corrosão e de corrente de corrosão, assim como a taxa de corrosão (mm.ano^{-1}) e o potencial de pite (E_{pite}) em Volts observados em cada ensaio por tipo de amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados da caracterização dos materiais

As especificações técnicas (teores máximos) das amostras dos aços inoxidáveis utilizados, previstas segundo a norma ASTM A240 são demonstradas na Tabela 05:

Tabela 05 – Especificações técnicas das amostras conforme norma.
Valores percentuais em massa (teores máximos)

Material	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
304L	0,07	2,00	0,045	0,030	0,75	15,5-19,5	8,0-10,5	-
316L	0,030	2,00	0,045	0,030	0,75	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0
317L	0,030	2,00	0,045	0,030	0,75	18,0-20,0	11,0-15,0	3,0-4,0

Fonte: Norma ASTM A240-16a, 2017.

A etapa de caracterização dos materiais foi composta pela determinação da composição química das amostras, com a identificação dos principais elementos químicos dos materiais e seus respectivos valores de desvio-padrão.

A composição química das amostras é mostrada na Tabela 06, determinada pelo método de espectrometria por emissão óptica.

Tabela 06 - Composição química das amostras.
Valores percentuais em massa (%)

Material	C	Cr	Ni	Mn	Co	Mo
304L	0,03 ±0,01	18,4 ±0,2	7,9 ±0,2	1,5 ±0,2	0,2 ±0,2	0,9 ±0,3
316L	0,03 ±0,02	16,6 ±0,2	9,8 ±0,2	1,3 ±0,1	0,2 ±0,1	2,6 ±0,2
317L	0,04 ±0,01	18,5 ±0,1	11,7 ±0,2	1,9 ±0,1	0,1 ±0,2	3,2 ±0,3

Fonte: Autor, 2023.

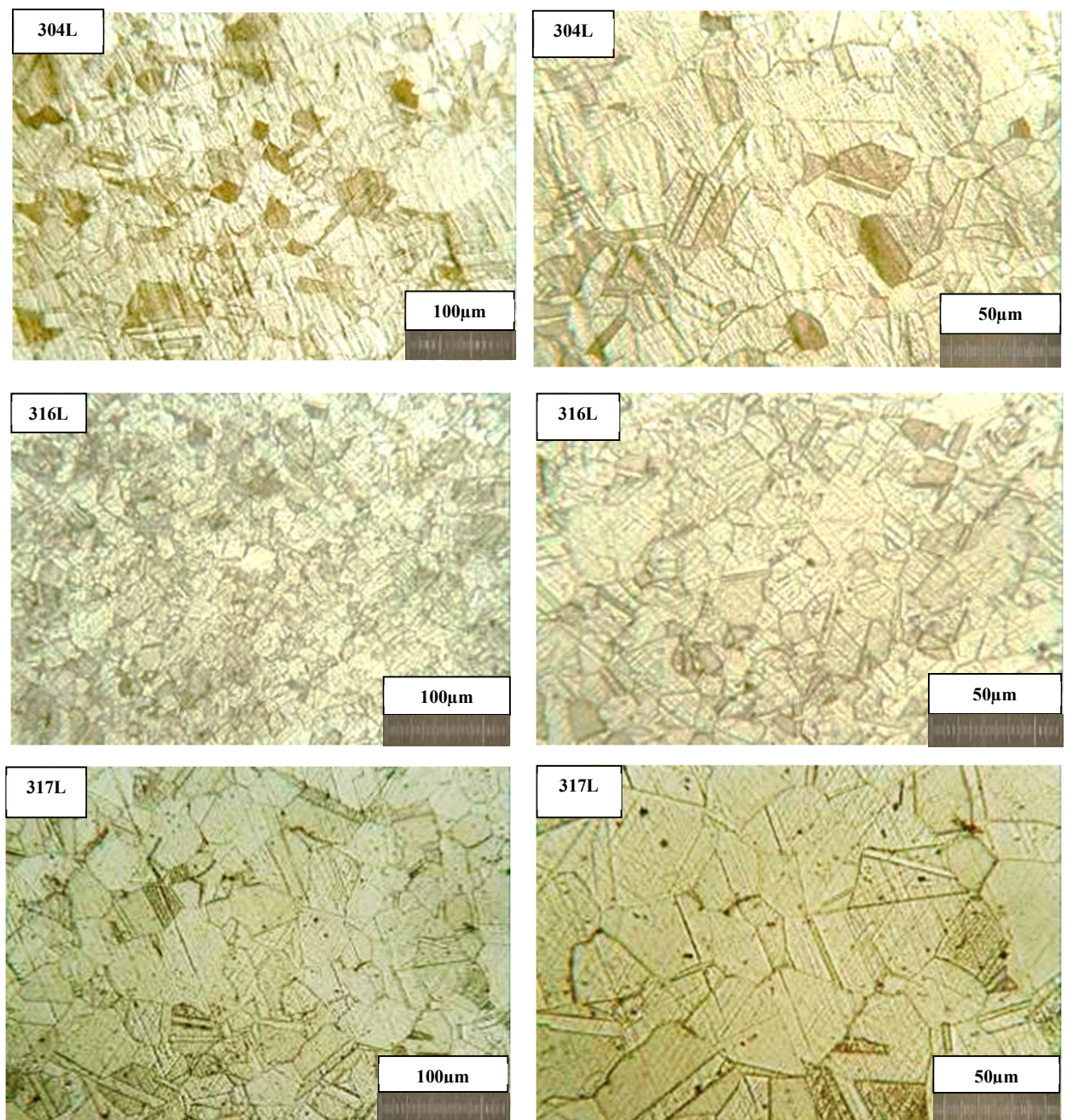
Nota-se que os resultados da obtenção da composição química dos materiais empregados neste trabalho estão dentro das faixas permitidas de variação da especificação técnica conforme a norma de fabricação ASTM A240-16a, 2017.

5.2. Resultados da análise microestrutural

➤ Micrografias dos aços inoxidáveis austeníticos

Na Figura 18 podem ser observadas as fotomicrografias obtidas através de microscopia óptica para os aços inoxidáveis austeníticos.

Figura 18 – Micrografias dos aços inoxidáveis austeníticos.



Fonte: AUTOR, 2023.

As imagens reveladas do aço 304L indica se tratar de microestruturas típicas dos aços inoxidáveis austeníticos. Nessas micrografias, verifica-se uma microestrutura com presença de grãos poligonais, com contornos bem delineados e com presença de maclas, características da fase austenítica, sem a presença de encruamento, pois os grãos não se encontram alongados, em uma possível direção de laminação.

Lembrando-se que os grãos são as regiões distintas do material que possuem orientações cristalográficas diferentes. Em geral, os aços podem conter a presença de inclusões e impurezas, como sulfetos, óxidos, ou outros materiais estranhos. Essas inclusões podem aparecer como pontos ou manchas escuras na imagem, conforme indicado em trabalhos de (ROACH et al., 2013; SABARÁ, 2013).

Segundo Talha et al., (2013), o aço 316L possui composição química diferenciada em relação ao 304, com menor teor de níquel e maior quantidade de manganês, bem como adição molibdênio substitucional. As presenças desses elementos têm como objetivo elevar a resistência à corrosão e estabilizar a microestrutura austenítica.

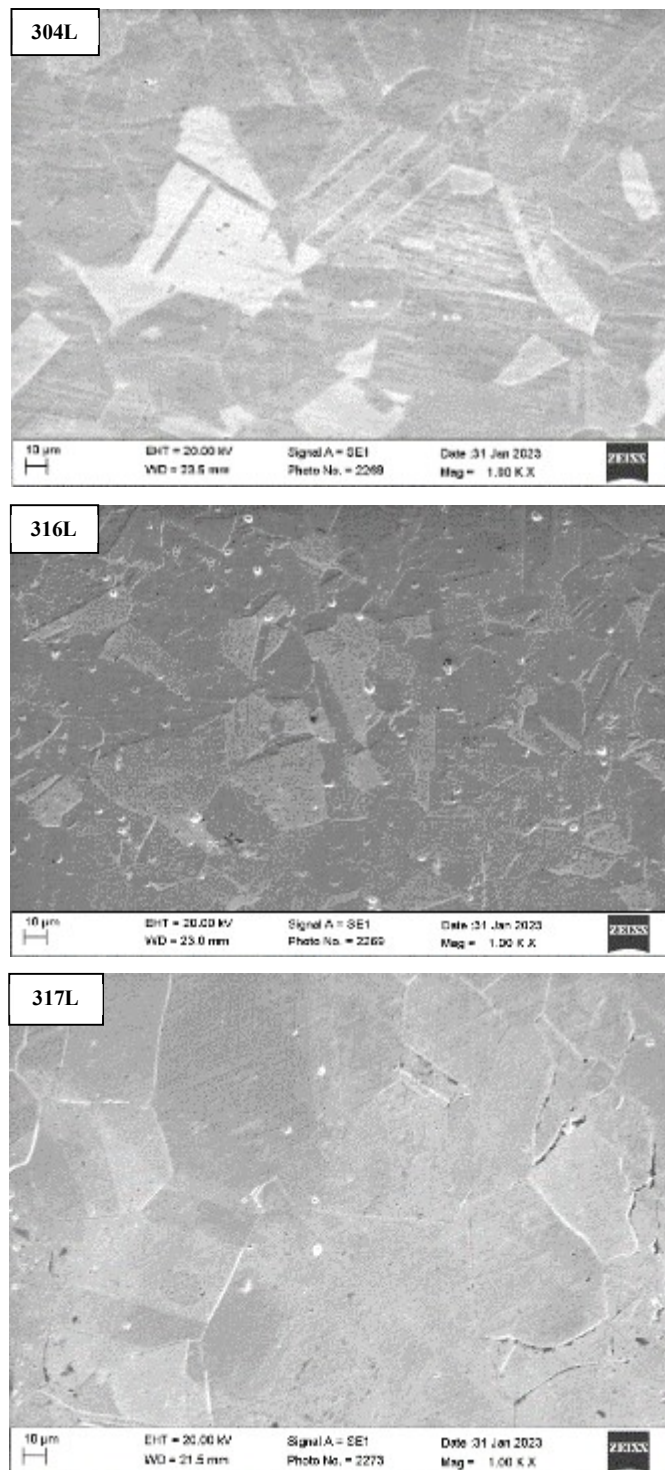
O aço inoxidável austenítico 317L possui características visuais semelhantes aos aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L. No entanto, existem algumas diferenças específicas na microestrutura do aço inoxidável 317L que podem ser observadas na micrografia. As características visuais da micrografia do aço inoxidável austenítico 317L das amostras podem indicar uma relativa presença de pites associados ao próprio processo de ataque químico do processo de preparação das amostras. Essas inclusões são indicadas como os pontos ou manchas escuras na imagem, na região interna aos grãos.

Segundo Guimarães et al. (2010), a influência dos elementos químicos no aço não depende apenas do tipo de elemento adicionado ao metal, mas também da quantidade adicionada. Os elementos químicos mais adicionados em ligas de aço são: carbono, níquel, cromo, molibdênio, vanádio, tungstênio, silício, manganês, enxofre e fósforo (GAO, et al., 2009). No caso do aço inoxidável austenítico AISI 317L, a adição de teores de molibdênio tem efeitos semelhantes ao manganês e ao vanádio, e costuma ser usado em combinação com um ou outro (LAFFLER, 1999).

➤ Microscopia eletrônica de varredura para os aços inoxidáveis austeníticos

Na Figura 19 podem ser observadas as imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os aços inoxidáveis austeníticos.

Figura 19 – Imagem da MEV dos aço inoxidáveis austeníticos.



Fonte: AUTOR, 2023.

Comparando as microestruturas dos três aços, através das imagens feitas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura das amostras dos aços empregados neste trabalho, nota-se que os aços possuíam grãos de austenita de características equiaxiais e maclas de recozimento, há diferença no tamanho médio de grão, pois nota-se que o aço AISI 316L apresenta menor tamanho de grão que os demais aços inoxidáveis austeníticos, portanto, maior valor de interseção por relação de comprimento linear.

Os resultados da medição do tamanho de grão das amostras dos aços inoxidáveis austeníticos estão representados na Tabela 07, conforme norma ASTM E112-13.

Tabela 07 - Resultados da medição do tamanho de grão dos aços.

Parâmetros	304L	316L	317L
Número ASTM do tamanho de grão	6,67	8,09	4,28
Comprimento Principal (μm)	31,71	19,39	42,64
Número médio de interseção	126	206	55
Número médio de interseção por unidade de comprimento	31,54	51,56	13,77

Fonte: AUTOR, 2023.

Conforme Torres et al. (2016), o refinamento do tamanho de grão pode modificar o comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis austeníticos como consequência da variação na densidade de contornos de grão, sendo que a relação entre tamanho de grão e resistência à corrosão não é direta, o que tem motivado a condução de vários estudos para a compreensão deste efeito.

A redução no tamanho de grão de uma liga prejudica a resistência à corrosão. Porém, se o material for exposto a um ambiente em que a passivação pode ser estabelecida, o refinamento provoca melhora na resistência à corrosão, pois se forma um filme passivo mais estável (TORRES et al., 2016), contudo o estudo desta relação não é objeto desta pesquisa.

5.3. Resultados da medição de microdureza Vickers

Os resultados da medição de microdureza Vickers estão representados na Tabela 08. O procedimento de medição foi realizado de forma que o penetrador fosse aleatoriamente distribuído sobre a superfície metálica das amostras.

Tabela 08 - Resultados da medição de microdureza Vickers das amostras.

Medida	304L	316L	317L
1	161	177	190
2	186	180	181
3	171	175	171
4	186	182	186
5	174	182	192
6	166	192	192
7	165	185	189
8	172	181	192
9	169	176	190
10	167	194	184
Média	172	182	187
Desvio-Padrão	±8	±6	±6

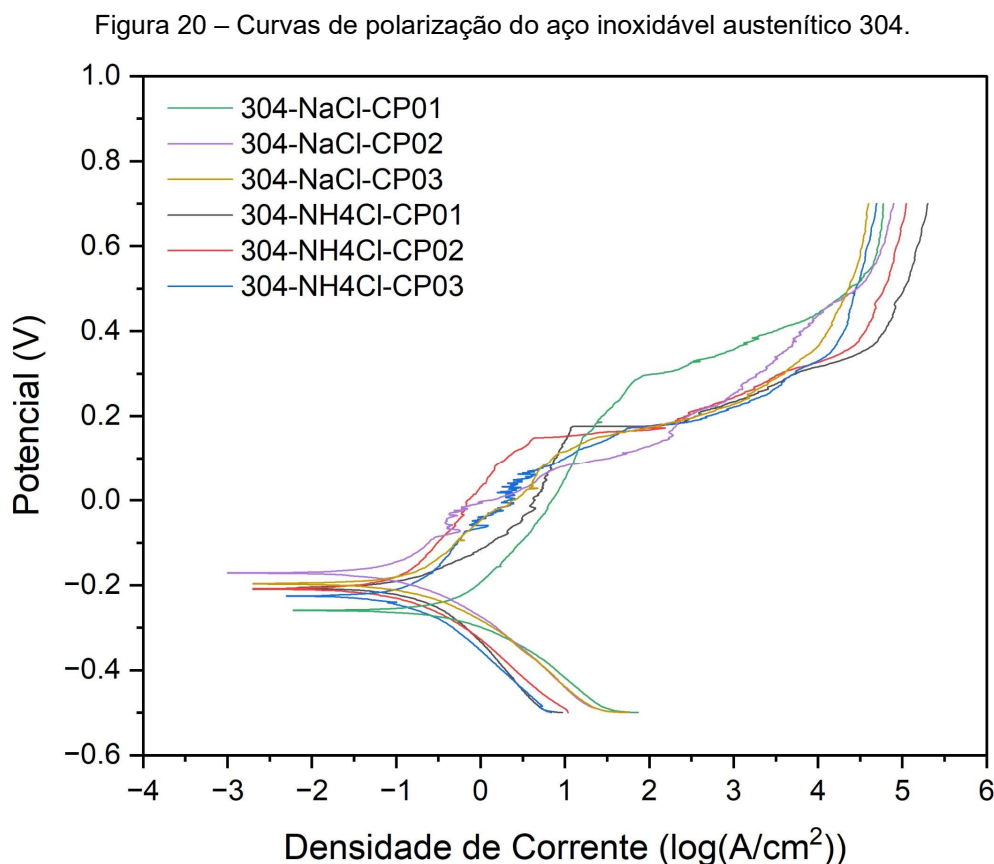
Fonte: AUTOR, 2023.

As amostras foram obtidas de chapas conformadas mecanicamente a quente. O aço 304L apresenta menor valor de dureza média, em torno de 172 HV, o que o torna relativamente macio em comparação com outros aços. Essa baixa dureza pode ser atribuída à sua composição química, que contém baixos teores de molibdênio, e ao fato deste aço não ser endurecido por tratamento térmico (CARBÓ, 2008).

O aço 316L apresenta maior dureza do que o aço 304L, cerca de 182 HV, isso se deve em parte à presença de maiores teores de molibdênio e nitrogênio em sua composição química, que contribuem para a resistência à corrosão e aumentam sua dureza. Por fim, o aço 317L é ainda mais duro, cerca de 187 HV. Esse aumento na dureza pode ser atribuído à presença de adições de elementos como molibdênio, tungstênio e nióbio em sua composição química, que aumentam a resistência à corrosão e proporcionam maior resistência mecânica, também denominado de endurecimento por solução sólida (SEDRIKS, 1986). Nota-se que os resultados da medição de microdureza Vickers estão dentro das faixas permitidas de variação conforme a norma de fabricação ASTM A240-16a, 2017. Destaca-se que o mesmo comportamento da dureza foi observado em trabalhos de (LIU, X. et al., 2020) e (AL-MAZEEDI, H.A.; AL-WAKAA, B.; RAVINDRANATH, 2021).

5.4. Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica

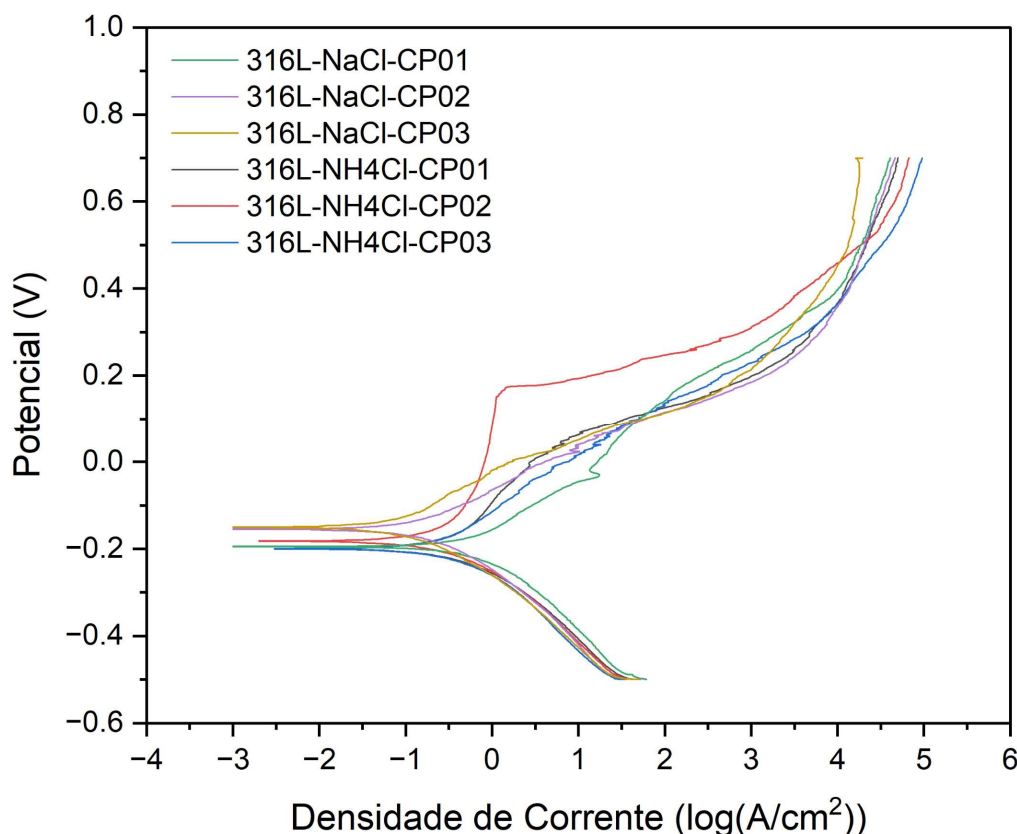
Na Figura 20 são apresentadas as curvas de polarização para o aço inoxidável austenítico AISI 304L.



As curvas obtidas do ensaio de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável austenítico 304L, indicaram uma similaridade de comportamento corrosivo, para ambos os meios de exposição, os eletrólitos cloreto de sódio e de amônio, para a concentração de 3,5%. Os valores médios dos parâmetros de corrosão para a condição experimental em solução de cloreto de sódio foram os seguintes: potencial de corrosão -0,218V; corrente de corrosão $2,639 \text{ A.cm}^{-2}$, taxa de corrosão foi de $5,597 \times 10^{-4} \text{ mm.ano}^{-1}$, e potencial de pite de +0,215V. Já para a condição experimental em solução de cloreto de amônio foram os seguintes: potencial de corrosão -0,205V; corrente de corrosão $4,519 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$; taxa de corrosão foi de $5,249 \times 10^{-4} \text{ mm.ano}^{-1}$, e potencial de pite de +0,175V.

Na Figura 21 são apresentadas as curvas de polarização para o aço inoxidável austenítico AISI 316L.

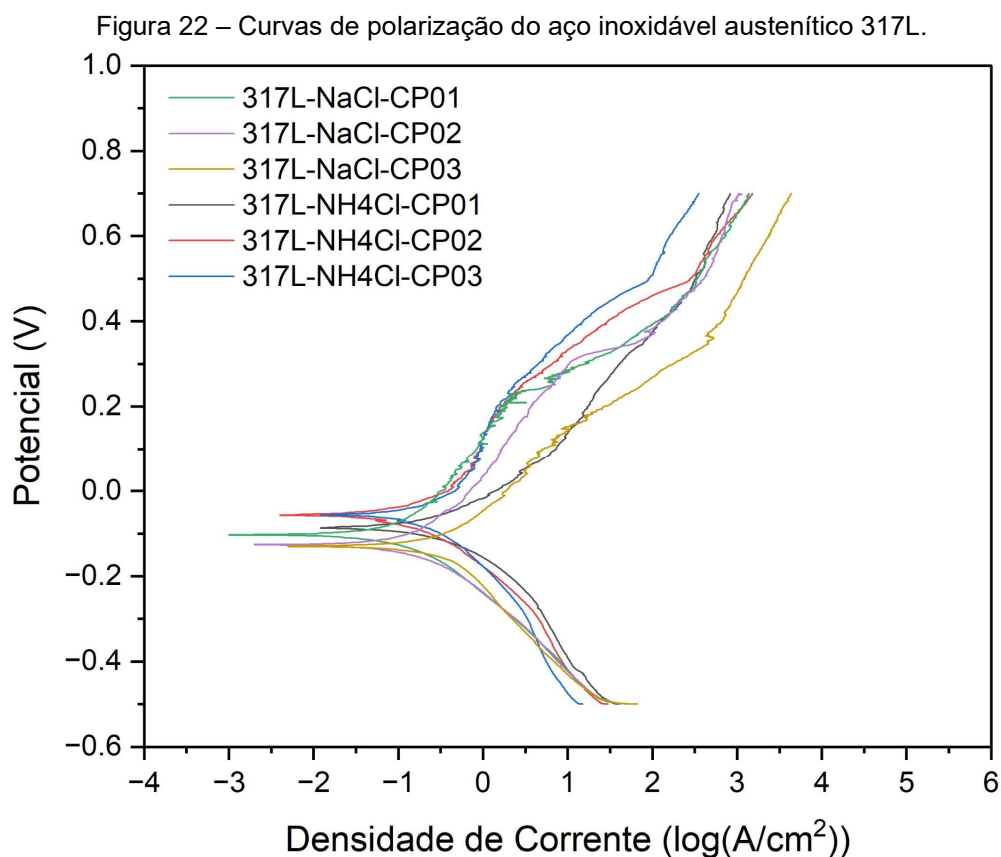
Figura 21 – Curvas de polarização do aço inoxidável austenítico 316L.



Fonte: AUTOR, 2023.

As curvas obtidas do ensaio de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável austenítico 316L, indicaram uma similaridade de comportamento corrosivo, para ambos os meios de exposição, os eletrólitos cloreto de sódio e de amônio, para a concentração de 3,5%. Exceção feita ao potencial de pite da amostra em cloreto de amônio para o CP02, que atingiu patamares superiores as demais curvas (+0,190V). Os valores médios dos parâmetros de corrosão para a condição experimental em solução de cloreto de sódio foram os seguintes: potencial de corrosão -0,182V; corrente de corrosão $2,422 A \cdot cm^{-2}$; taxa de corrosão foi de $2,708 \times 10^{-4} mm \cdot ano^{-1}$, e potencial de pite de +0,140V. Já para a condição experimental em solução de cloreto de amônio foram os seguintes: potencial de corrosão -0,142V; corrente de corrosão $1,602 \times 10^{-8} A \cdot cm^{-2}$; taxa de corrosão foi de $1,858 \times 10^{-4} mm \cdot ano^{-1}$, e potencial de pite de +0,125V.

Na Figura 22 são apresentadas as curvas de polarização para o aço inoxidável austenítico AISI 317L.



Fonte: AUTOR, 2023.

As curvas obtidas do ensaio de polarização para o aço 317L, indicaram uma similaridade de comportamento corrosivo, para ambos os meios de exposição. Os valores médios dos parâmetros para a condição experimental em solução de cloreto de sódio foram os seguintes: potencial de corrosão -0,113V; corrente de corrosão $2,508 A \cdot cm^{-2}$; taxa de corrosão de $2,914 \times 10^{-4} mm \cdot ano^{-1}$, e potencial de pite de +0,300V. Já para a condição experimental em solução de cloreto de amônio foram os seguintes: potencial de corrosão -0,090V; corrente de corrosão $5,256 \times 10^{-8} A \cdot cm^{-2}$; taxa de corrosão foi de $6,418 \times 10^{-4} mm \cdot ano^{-1}$, e potencial de pite de +0,483V. Observa-se em geral, que o comportamento corrosivo das amostras metálicas apresentam resultados similares aos obtidos por (ZHENG, Z. et al., 2017; JIN, et al., 2020; YAN, Z. et al., 2021; OU, G. et al., 2022; OBOT, et al., 2023). Nas Tabelas 9, 10 e 11 são apresentados os resultados individuais de cada amostra, como também os valores médios dos parâmetros empregados para a análise da resistência à corrosão dos materiais, pela técnica de polarização potenciodinâmica.

Tabela 09 - Parâmetros obtidos pela técnica de polarização potenciodinâmica.

Amostras	Densidade de Corrente de Corrosão (A)	Resistência de Polarização (Ohm)	Inclinação Anódica [ba] (V/dec)	Inclinação Catódica [bc] (V/dec)	Ecorr – [OCP] (V)	Icorr - log(A.cm ⁻²)	Taxa de Corrosão (mm.ano ⁻¹)	Potencial de Pite [E _{pite}] (V)
304L-NaCl-CP01	1,81x10 ⁻⁷	6,19x10 ⁵	0,049	0,061	-0,260	1,906x10 ⁻⁷	2,524x10 ⁻³	+0,300
304L-NaCl-CP02	6,75x10 ⁻⁷	1,92x10 ⁵	0,059	0,061	-0,195	6,754x10 ⁻⁷	8,442x10 ⁻³	+0,195
304L-NaCl-CP03	6,52x10 ⁻⁷	1,48x10 ⁵	0,045	0,043	-0,200	6,972 x10 ⁻⁷	8,098x10 ⁻³	+0,150
304L-NH ₄ Cl-CP01	3,21x10 ⁻⁷	4,30x10 ⁵	0,063	0,064	-0,205	3,621x10 ⁻⁷	4,205x10 ⁻³	+0,180
304L-NH ₄ Cl-CP02	3,76x10 ⁻⁷	3,85x10 ⁵	0,074	0,061	-0,200	4,227x10 ⁻⁷	4,910x10 ⁻³	+0,170
304L-NH ₄ Cl-CP03	2,08x10 ⁻⁷	2,59x10 ⁵	0,076	0,052	-0,210	5,711x10 ⁻⁷	6,633x10 ⁻³	+0,175
316L-NaCl-CP01	2,18x10 ⁻⁷	6,78x10 ⁵	0,074	0,063	-0,200	1,723x10 ⁻⁷	2,002x10 ⁻³	+0,180
316L-NaCl-CP02	4,92x10 ⁻⁷	3,81x10 ⁵	0,104	0,074	-0,175	4,141x10 ⁻⁷	4,810x10 ⁻³	+0,090
316L-NaCl-CP03	3,21x10 ⁻⁷	4,63x10 ⁵	0,075	0,065	-0,170	2,681x10 ⁻⁷	3,114x10 ⁻³	+0,150
316L-NH ₄ Cl-CP01	1,44x10 ⁻⁷	1,61x10 ⁵	0,129	0,071	-0,200	1,194x10 ⁻⁷	1,387x10 ⁻³	+0,085
316L-NH ₄ Cl-CP02	2,77x10 ⁻⁷	7,16x10 ⁵	0,096	0,087	-0,205	2,309x10 ⁻⁷	2,682x10 ⁻³	+0,180
316L-NH ₄ Cl-CP03	1,53x10 ⁻⁷	8,23x10 ⁵	0,063	0,052	-0,200	1,297x10 ⁻⁷	1,507x10 ⁻³	+0,110
317L-NaCl-CP01	3,13x10 ⁻⁸	5,32x10 ⁵	0,085	0,069	-0,100	2,457x10 ⁻⁸	2,854x10 ⁻⁴	+0,250
317L-NaCl-CP02	3,29x10 ⁻⁸	5,99x10 ⁵	0,115	0,075	-0,120	2,825x10 ⁻⁸	3,281x10 ⁻⁴	+0,300
317L-NaCl-CP03	2,69x10 ⁻⁸	6,41x10 ⁵	0,084	0,076	-0,120	2,243x10 ⁻⁸	2,606x10 ⁻⁴	+0,350
317L-NH ₄ Cl-CP01	8,72x10 ⁻⁸	1,33x10 ⁵	0,064	0,046	-0,100	6,845x10 ⁻⁸	7,950x10 ⁻⁴	+0,470
317L- NH ₄ Cl-CP02	5,45x10 ⁻⁸	2,02x10 ⁵	0,084	0,036	-0,085	4,426x10 ⁻⁸	5,141x10 ⁻⁴	+0,500
317L-NH ₄ Cl-CP03	6,42x10 ⁻⁸	1,71x10 ⁵	0,081	0,037	-0,085	5,306x10 ⁻⁸	6,163x10 ⁻⁴	+0,480

Fonte: AUTOR, 2023.

Na Tabela 10 podem ser observados os valores médios do ensaio de polarização potenciodinâmica para o meio de exposição de cloreto de sódio.

Tabela 10 - Valores médios da polarização potenciodinâmica para o NaCl.

Materiais	Potencial de Corrosão Médio E_{corr} (V)	Potencial de Pite Médio E_{pite}(V)
304L	$-0,218 \pm 0,059$	$+0,215 \pm 0,081$
316L	$-0,182 \pm 0,038$	$+0,140 \pm 0,073$
317L	$-0,113 \pm 0,043$	$+0,300 \pm 0,085$

Fonte: AUTOR, 2023.

Na Tabela 11 são verificados os valores médios do ensaio de polarização potenciodinâmica para o meio de exposição de cloreto de amônio.

Tabela 11 - Valores médios da polarização potenciodinâmica para o NH_4Cl .

Materiais	Potencial de Corrosão Médio E_{corr} (V)	Potencial de Pite Médio E_{pite}(V)
304L	$-0,205 \pm 0,043$	$+0,175 \pm 0,053$
316L	$-0,142 \pm 0,029$	$+0,125 \pm 0,024$
317L	$-0,090 \pm 0,058$	$+0,483 \pm 0,067$

Fonte: AUTOR, 2023.

Para Wolyneć (2003), o potencial de pite (E_{pite}) é um parâmetro que indica, a partir de qual potencial, pelo menos um pite nucleia na superfície do material. Desta forma, pela análise do potencial de pite (E_{pite}) das amostras ensaiadas pode-se inferir sobre a medida da resistência à corrosão de ligas metálicas expostas em um determinado meio corrosivo. Segundo Pardo (2008), o material que apresenta o maior valor para o potencial de pite é, portanto, o que apresenta maior resistência à corrosão aos meios eletroquímicos analisados.

Nesta pesquisa, observa-se que o aço inoxidável austenítico 317L apresenta maior resistência à corrosão, seguindo do aço inoxidável austenítico 316L, e seguindo pelo aço inoxidável austenítico 304L. Nota-se que com relação ao potencial de corrosão, as amostras do aço inoxidável austenítico 304L expostas em cloreto de amônio apresentaram um valor médio de $-0,205\text{V} \pm 0,043\text{V}$, as amostras em aço inoxidável 316L apresentaram um valor médio de $-0,142\text{V} \pm 0,029\text{V}$, e por fim, as amostras em aço inoxidável 317L apresentaram um valor médio de $-0,090\text{V} \pm 0,058\text{V}$ para o potencial de pite.

No meio eletroquímico de cloreto de sódio na concentração de 3,5% (m/v), os valores da densidade de corrosão (i_{corr}) para os aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L apresentam uma ordem de grandeza com variação entre 10^{-7} e 10^{-8} . Já o material 317L apresentou uma ordem de grandeza predominantemente na ordem de 10^{-8} . Já em relação ao eletrólito de cloreto de amônio, os valores da densidade de corrosão para o aço inoxidável austenítico 317L, todas as amostras apresentaram a ordem de grandeza em torno de 10^{-8} .

Os maiores valores observados do parâmetro de potencial de pite (E_{pite}), foram encontrados nas amostras do aço inoxidável austenítico 317L, em ambos os eletrólitos de exposição (NaCl e NH_4Cl), no qual foram encontrados potenciais em uma faixa de variação entre +0,250V a +0,500V. Sabe-se que quanto menor o valor da densidade de corrente de corrosão do material, melhor sua resistência e sua característica à corrosão neste meio. Desta forma, dentre os três aços inoxidáveis austeníticos, o que apresenta a maior uniformidade e o menor valor de corrente de corrosão é o material 317L em ambos os meios de exposição, na ordem de 10^{-8} . Este resultado observado é corroborado pela literatura, possivelmente devido ao elevado teor do elemento molibdênio que apresenta a função de aumentar a resistência à corrosão em meio ácido (PÉREZ et al., 2002; MEI, 2010; MOORE et al., 2011).

Em geral, a taxa de corrosão pode ser vista como a velocidade que a corrosão age sobre o material (GENTIL, 2011). Observa-se que quanto maior a taxa de corrosão apresentada por um material maior será o processo corrosivo observado (NACE, 2014). Desta forma, para as amostras em aço inoxidável austenítico 304L e 316L as taxas de corrosão fornecidas pelo programa Ivium Soft, apresentaram a ordem de grandeza entre 10^{-3} e 10^{-4} , o que também foi observado em trabalhos de (CRUZ, V. et al., 2020; ESSER; ROHDE; REHTANZ, 2022). Contudo, a amostra em aço inoxidável 317L apresentou, predominantemente as menores taxas de corrosão das amostras ensaiadas que foram da ordem de grandeza de 10^{-4} . Novamente, este comportamento é suportado pela literatura, como nos trabalhos de Pérez et al. (2002); Moore et al. (2011), nos quais afirmam que os aços inoxidáveis austeníticos 317L apresentam as menores taxas de corrosão e, portanto, apresentam melhores resistência à corrosão nos meios analisados.

5.5. Resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados dos ensaios de corrosão utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica realizados nas amostras metálicas dos diferentes tipos de aços inoxidáveis austeníticos foram sumarizados e apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Amostras	Resistência da Solução Eletrolítica [Rs] - [R1] (Ohm)	Resistência da Polarização [Rp] - [R2] (Ohm)	Capacitância [CPE] - [C1] (Farad)
304L-NaCl-CP01	2,618x10 ²	7,896x10 ³	2,130x10 ⁻⁴
304L-NaCl-CP02	3,929x10 ²	1,477x10 ⁴	1,852x10 ⁻⁴
304L-NaCl-CP03	5,111x10 ²	1,571x10 ⁴	3,208x10 ⁻⁴
304L-NH ₄ Cl-CP01	4,810x10 ²	3,322x10 ⁴	2,583x10 ⁻⁴
304L-NH ₄ Cl-CP02	1,784x10 ²	4,619x10 ³	1,357x10 ⁻⁴
304L-NH ₄ Cl-CP03	4,294x10 ²	2,031x10 ⁴	4,841x10 ⁻⁴
316L-NaCl-CP01	1,543x10 ²	3,087x10 ³	2,754x10 ⁻⁴
316L-NaCl-CP02	7,846x10 ²	1,232x10 ⁴	7,890x10 ⁻⁴
316L-NaCl-CP03	8,249x10 ²	1,336x10 ³	7,842x10 ⁻⁴
316L-NH ₄ Cl-CP01	7,842x10 ²	9,513x10 ⁴	1,126x10 ⁻⁴
316L-NH ₄ Cl-CP02	8,122x10 ²	9,626x10 ³	1,006x10 ⁻⁴
316L-NH ₄ Cl-CP03	2,882x10 ²	2,170x10 ⁴	1,703x10 ⁻⁴
317L-NaCl-CP01	1,147x10 ²	1,816x10 ⁵	8,639x10 ⁻⁴
317L-NaCl-CP02	8,839x10 ²	9,132x10 ⁵	9,884x10 ⁻⁴
317L-NaCl-CP03	5,813x10 ²	2,419x10 ⁵	1,382x10 ⁻⁴
317L-NH ₄ Cl-CP01	7,284x10 ²	9,815x10 ⁵	1,919x10 ⁻⁴
317L- NH ₄ Cl-CP02	5,453x10 ²	5,533x10 ⁵	1,381x10 ⁻⁴
317L-NH ₄ Cl-CP03	6,722x10 ²	7,585x10 ⁵	1,602x10 ⁻⁴

Fonte: AUTOR, 2023.

A resistência da solução eletrolítica (Rs) refere-se à oposição que a solução apresenta ao fluxo de corrente elétrica. Quando uma solução contém íons e é submetida a uma diferença de potencial elétrico, ocorre a condução de corrente através da solução devido à movimentação dos íons (WOLYNEC, 2003). No entanto, a presença de íons e as interações entre eles podem dificultar esse fluxo de corrente, resultando em resistência.

A resistência da solução depende de vários fatores, incluindo a concentração dos íons na solução, a natureza e a mobilidade dos íons, a temperatura e a distância percorrida pela corrente através da solução. Nota-se que a ordem de grandeza da resistência da solução eletrolítica foi constante para os aços analisados, ou seja, os dois eletrólitos usados apresentaram similaridade nos valores de resistência a condução de íons, o que ao encontro do pesquisado por (JIANG, et al., 2017).

Já a resistência de polarização (R_p) refere-se à resistência adicional ao fluxo de corrente elétrica devido aos processos de oxidação e redução que ocorrem na interface metal-solução durante a corrosão (WOLYNEC, 2003). Quando um metal está imerso em um eletrólito, ocorrem reações eletroquímicas na interface metal-solução.

A resistência de polarização ocorre devido a várias razões, como a formação de camadas de óxido, adsorção de espécies na superfície do metal, reações químicas e transporte limitado de espécies na solução. Os resultados dos ensaios indicaram a presença de variações neste parâmetro, nota-se grandezas variando entre 10^3 e 10^5 , sendo grandezas também verificadas em trabalhos similares de (TRANCHIDA, 2018).

É importante destacar que a resistência de polarização não deve ser confundida com a resistência da solução eletrolítica mencionada anteriormente. Enquanto a resistência de polarização está relacionada aos processos de corrosão eletroquímica na interface metal-solução, a resistência da solução refere-se à oposição geral ao fluxo de corrente elétrica na solução eletrolítica.

O parâmetro denominado de CPE, é um conceito utilizado para descrever uma resposta de impedância complexa em sistemas eletroquímicos (WOLYNEC, 2003). O CPE é uma generalização de um capacitor ideal, onde a impedância complexa não varia linearmente com a frequência, mas mantém uma fase constante, e usado para modelar uma variedade de fenômenos eletroquímicos, como processos que ocorrem durante a corrosão. Ele oferece uma maneira de representar as não idealidades e heterogeneidades presentes na interface metal-solução, levando em consideração efeitos não lineares e não homogêneos.

Os resultados dos ensaios de EIE indicaram valores uniformes em ordem de grande para o parâmetro CPE, que foi em torno de 10^{-4} . Nota-se que a mesma grandeza foi encontrada em trabalhos de (HERNANDEZ, et al., 2020).

Na Tabela 13 são mostrados os valores médios do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para o meio de exposição de cloreto de sódio.

Tabela 13 - Valores médios dos parâmetros do ensaio de EIE para o NaCl.

Materiais	Resistência da Solução (Ω)	Resistência da Polarização (Ω)	Capacitância (Farad)
304L	$3,886 \times 10^2$	$1,279 \times 10^4$	$2,397 \times 10^{-4}$
316L	$5,879 \times 10^2$	$8,663 \times 10^4$	$6,162 \times 10^{-4}$
317L	$5,266 \times 10^2$	$9,904 \times 10^5$	$6,635 \times 10^{-4}$

Fonte: AUTOR, 2023.

O aço 317L apresentou maior valor para o parâmetro de corrosão de resistência a polarização, em segundo lugar foi o aço 316L, e por fim o aço 304L, em todos os ensaios de corrosão. Já o aço inoxidável 304L apresentou valores relativamente inferiores deste parâmetro, além de valores inferiores da capacitância da dupla camada elétrica, nesta análise comparativa, sendo justamente o material que apresentou as condições mais deletérias aos processos corrosivos em ambos os eletrólitos empregados neste trabalho.

Na Tabela 14 são exibidos os valores médios do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para o meio de exposição de cloreto de amônio.

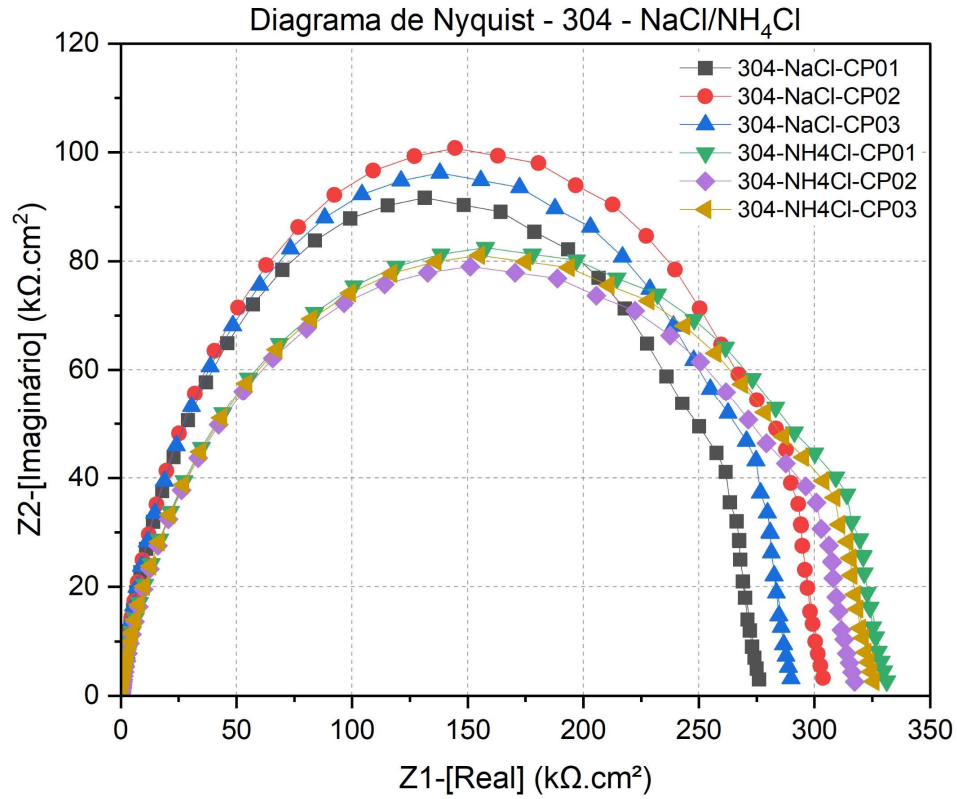
Tabela 14 - Valores médios dos parâmetros do ensaio de EIE para o NH_4Cl .

Materiais	Resistência da Solução (Ohm)	Resistência da Polarização (Ohm)	Capacitância (Farad)
304L	$4,948 \times 10^2$	$1,938 \times 10^4$	$2,927 \times 10^{-4}$
316L	$6,282 \times 10^2$	$7,103 \times 10^4$	$1,278 \times 10^{-4}$
317L	$6,486 \times 10^2$	$7,644 \times 10^5$	$1,634 \times 10^{-4}$

Fonte: AUTOR, 2023.

Percebe-se o mesmo comportamento descrito na Tabela 13 em relação os parâmetros do ensaio de corrosão para o eletrólito de cloreto de amônio. A Figura 23 mostra os diagramas de Nyquist para o aço 304 em NaCl e NH_4Cl .

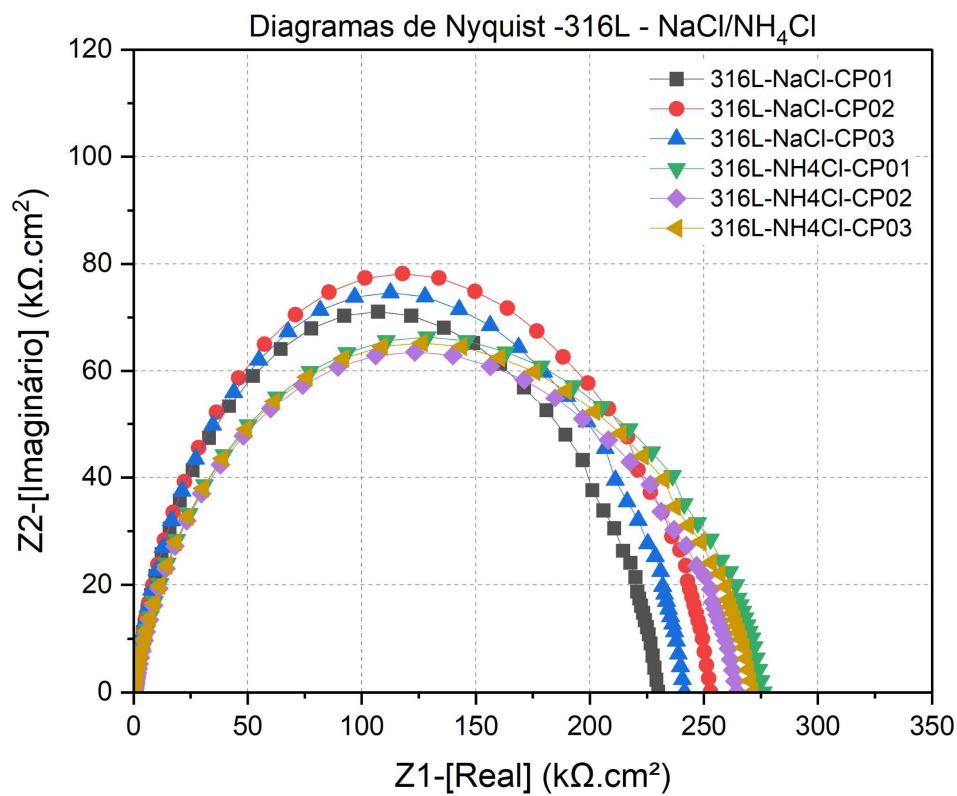
Figura 23 – Diagramas de Nyquist das amostras do aço 304L.



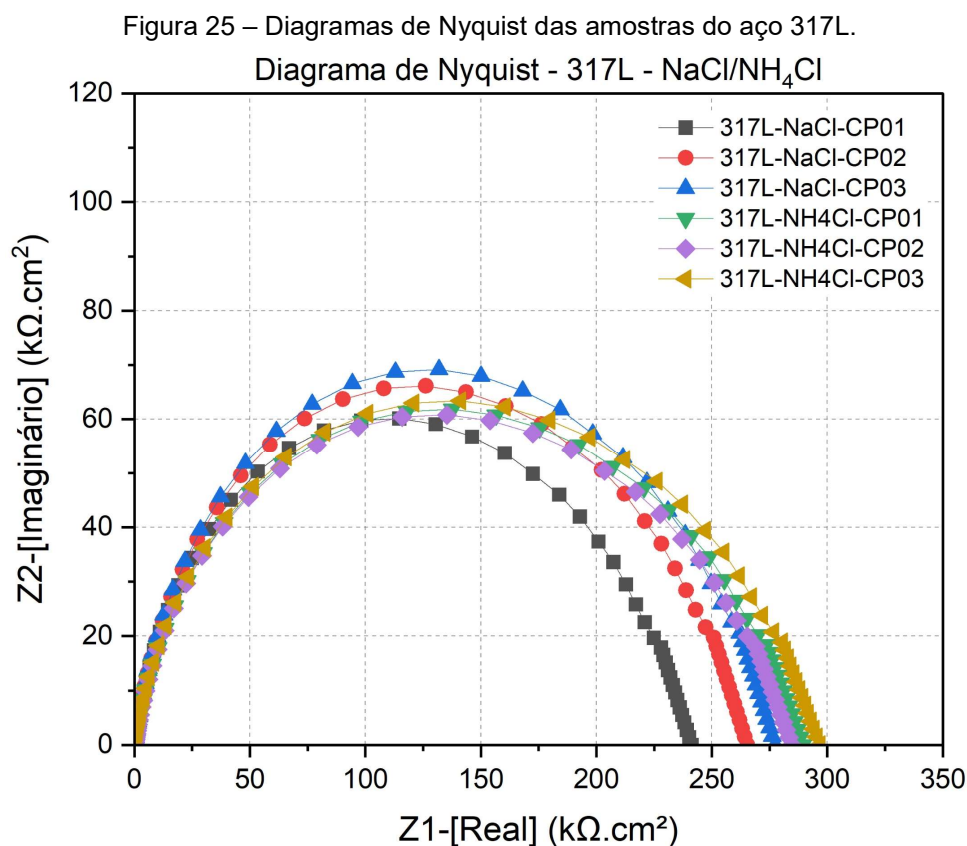
Fonte: AUTOR, 2023.

A Figura 24 mostra os diagramas de Nyquist para o aço 316L em NaCl e NH₄Cl.

Figura 24 – Diagramas de Nyquist das amostras do aço 316L.



A Figura 25 mostra os diagramas de Nyquist para o aço 317L em NaCl e NH₄Cl.



Fonte: AUTOR, 2023.

Os valores de impedância estão diretamente relacionados à capacidade dos aços de sofrerem corrosão em meios agressivos. Quanto maior o valor da impedância, maior será a resistência deste material no meio eletroquímico exposto (KANO, et al, 2021). Segundo Marques (2011), as amostras que apresentam maiores valores de impedância total são, em geral, mais resistentes aos processos corrosivos.

A impedância (real e complexa) para os aços 304L e 316L expostos em cloreto de sódio apresentou valores inferiores de impedância real, ou puramente resistiva, para o aço 304L os valores encontrados variaram de 275 $k\Omega \cdot cm^2$ a 300 $k\Omega \cdot cm^2$ para o aço 316L os valores encontrados variaram de 225 $k\Omega \cdot cm^2$ a 255 $k\Omega \cdot cm^2$ e para o aço 317L os valores encontrados variaram de 230 $k\Omega \cdot cm^2$ a 280 $k\Omega \cdot cm^2$ em relação à exposição ao meio de cloreto de sódio, mas em contrapartida também apresentaram valores superiores de impedância complexa, cuja modelagem foi realizada pelo elemento capacitivo.

Já a análise da impedância (real e complexa) expostos em solução de cloreto de amônio, para o aço inoxidável austenítico 304L apresentou uma variação de 315 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 360 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$; para o aço inoxidável austenítico 316L os valores encontrados variaram de 260 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 275 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$; e para o aço inoxidável austenítico 317L os valores encontrados variaram de 280 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 300 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

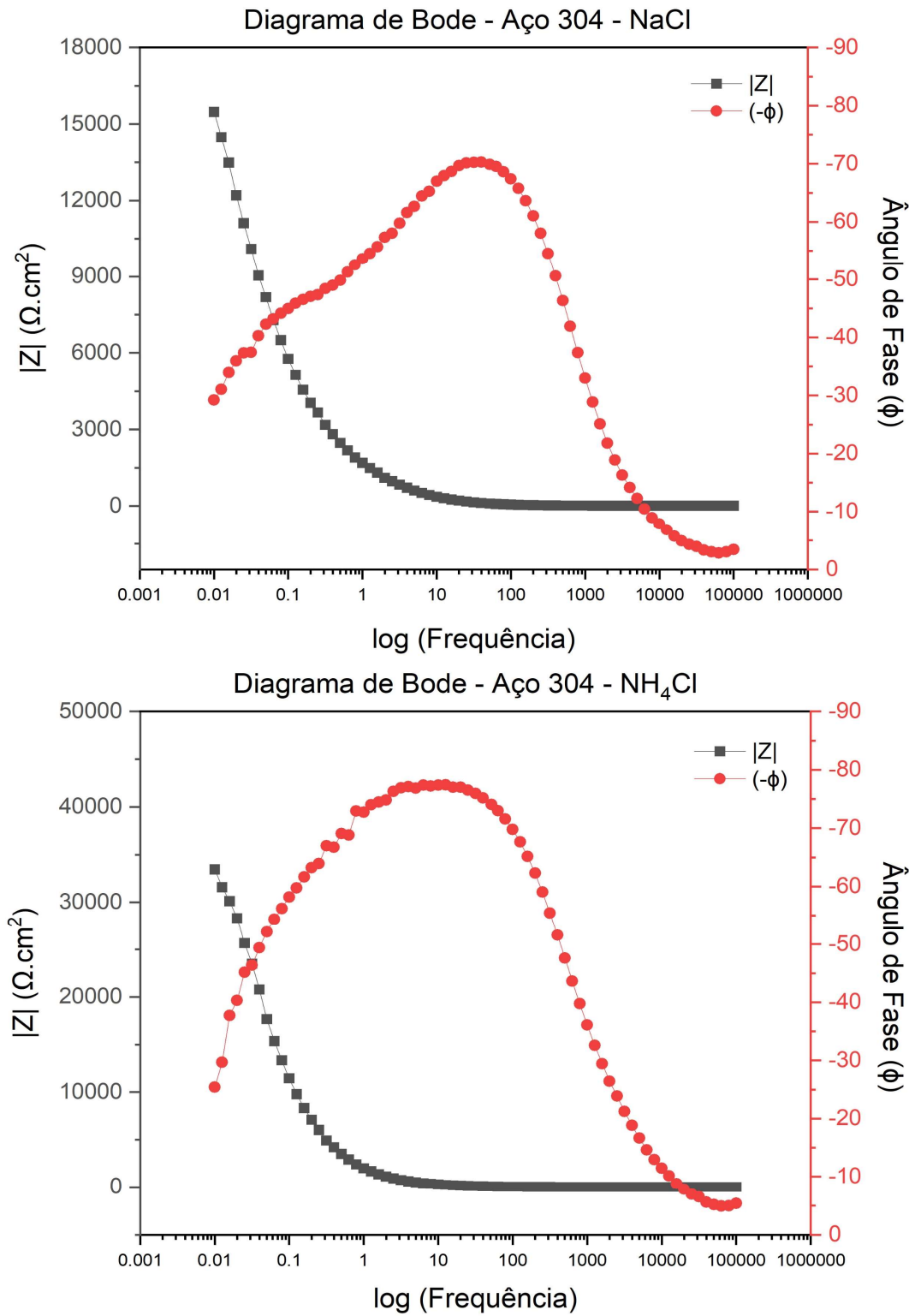
A análise da variação da impedância complexa Z_2 (com a simulação do circuito equivalente eletroquímico), os valores encontrados para o aço inoxidável 304L apresentou uma variação de 90 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 100 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$; os valores encontrados para o aço inoxidável 316L apresentou uma variação de 65 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 70 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, sendo uma faixa muito estreita, obtendo-se então valores muito próximos de impedância para este material; os valores encontrados para o aço inoxidável 317L apresentou uma variação em torno de 60 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, sendo próximo aos valores encontrados para o cloreto de sódio em torno de 60 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 70 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Nota-se uma maior homogeneidade nos parâmetros do aço 317L, em relação aos demais aços analisados.

Os resultados obtidos indicaram possuir uma pequena preponderância nos valores das resistências da solução e de polarização, assim como nos valores da capacitância do circuito de corrosão. Sendo considerado o aço inoxidável austenítico 317L mais resistente aos meios agressivos analisados. Do contrário, não se recomenda o uso industrial do aço 304L em equipamentos e tubulações contendo os íons cloreto de sódio e cloreto de amônio.

Assim, pode-se inferir que o aço inoxidável austenítico 317L, nas condições de ensaio propostas neste trabalho, apresentou maiores resistências aos mecanismos de corrosão para ambos os meios de solução empregados, sendo, pois, sensível às variações transientes que ocorrem na interface metálica. Já que, a introdução do elevados teores de Molibdênio a liga metálica possuía a finalidade de aumentar a resistência à corrosão por via úmida e a forma de corrosão localizada (como a forma de corrosão pelo cloreto de amônio), como a corrosão por pites nos aços inoxidáveis austeníticos. Já a análise dos diagramas de Bode apresentou uma similaridade e convergência de valores, indicação da repetitividade dos resultados. Por este motivo, serão apresentados apenas o diagrama de Bode e o gráfico do ângulo de fase das

médias das amostras para cada tipo de material, em ambos os eletrólitos estudados. A Figura 26 mostra o diagrama de Bode e o ângulo de fase do ensaio de EIE para o aço 304.

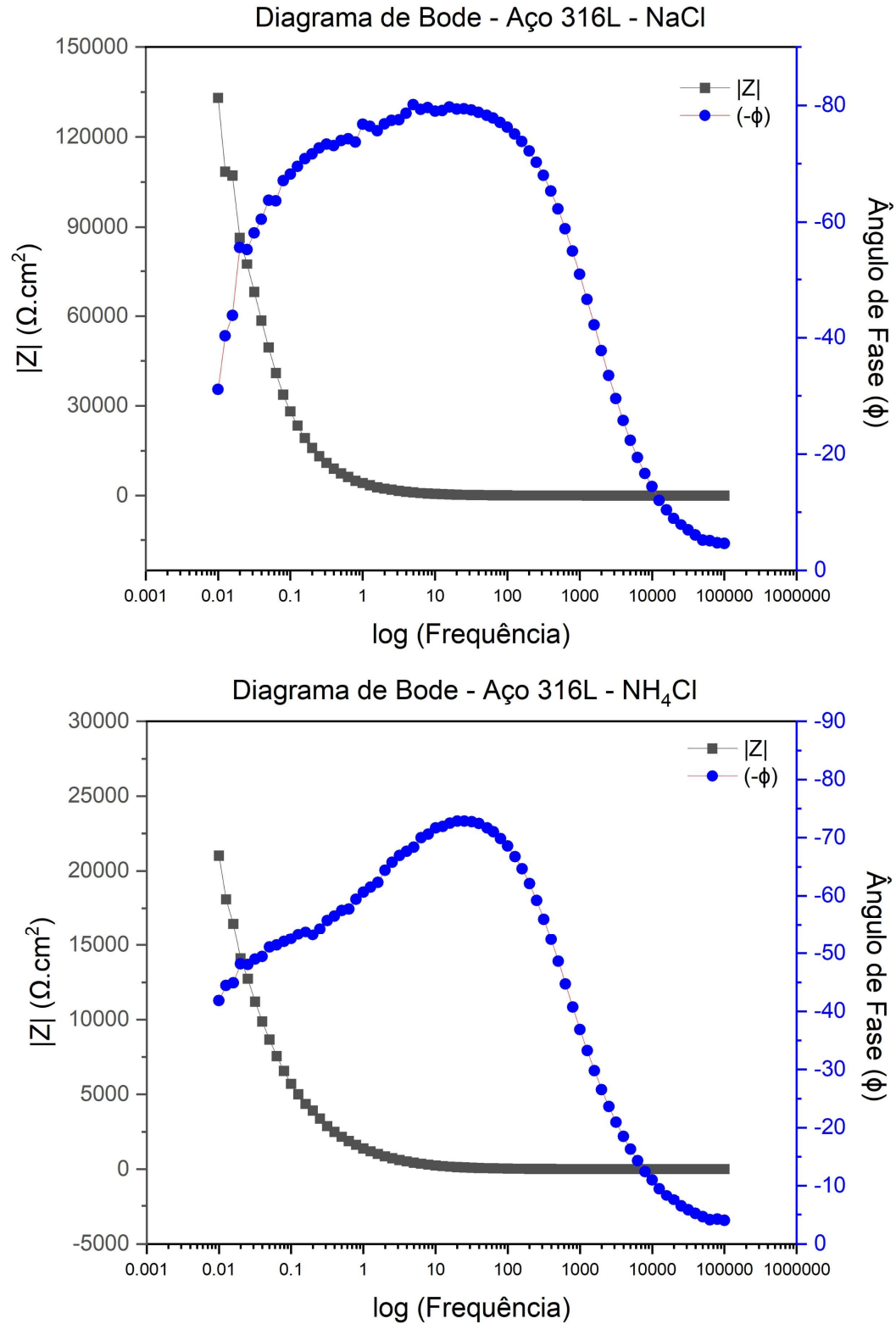
Figura 26 – Diagramas de Bode e ângulo de fase do aço 304L.



Fonte: AUTOR, 2023.

A Figura 27 mostra o diagrama de Bode e o ângulo de fase do ensaio de EIE para o aço 316L.

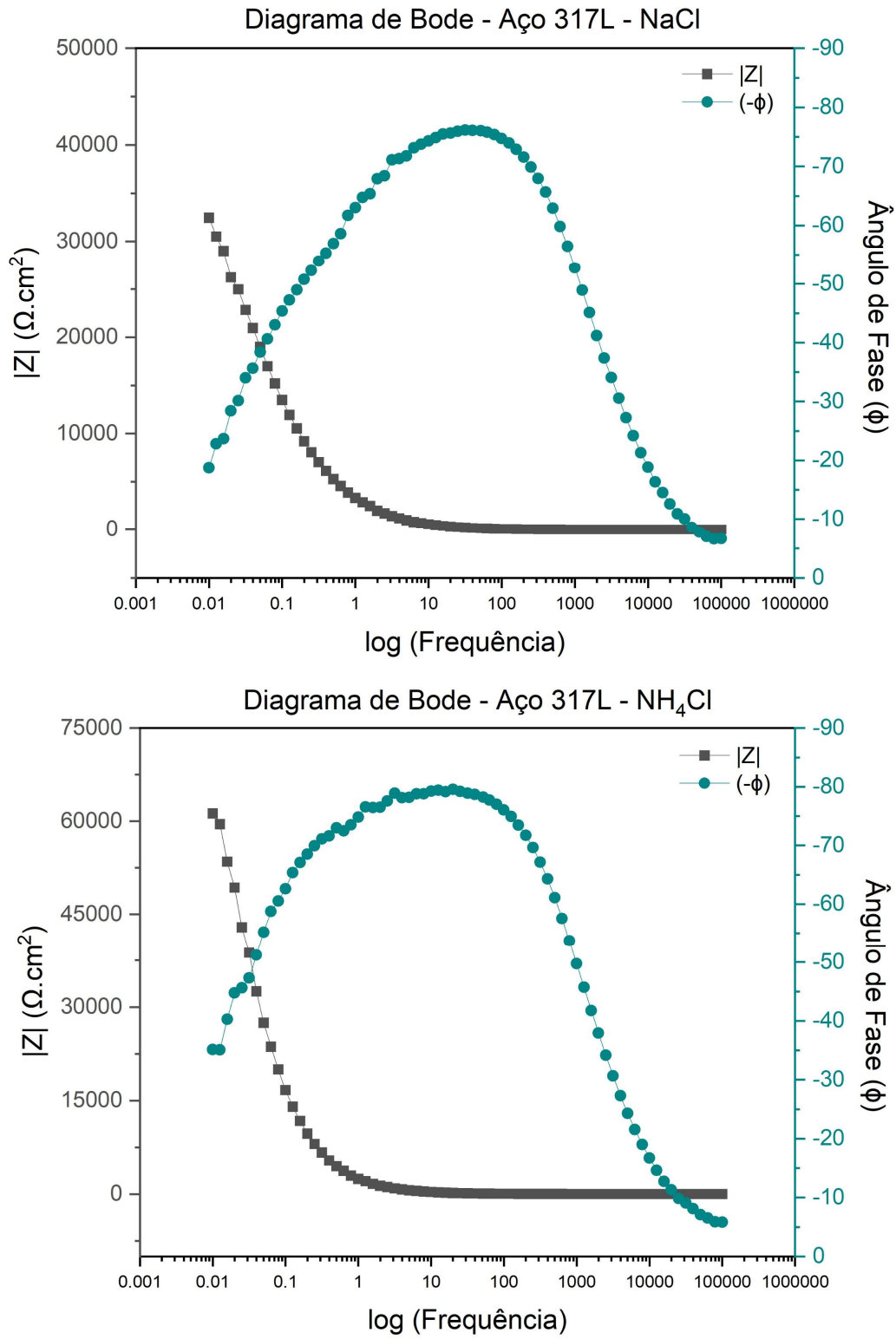
Figura 27 – Diagramas de Bode e ângulo de fase do aço 316L.



Fonte: AUTOR, 2023.

A Figura 28 mostra o diagrama de Bode e o ângulo de fase do ensaio de EIE para o aço 317L.

Figura 28 – Diagramas de Bode e ângulo de fase do aço 317L.



Fonte: AUTOR, 2023.

Para todas as amostras ensaiadas, nota-se que a análise do diagrama de Bode contribuiu na visualização da formação de apenas um semicírculo, sendo que a simulação associada aos espectros de impedância indicou que o processo corrosivo é controlado por transferência de carga (WOLYNEC, 2003).

Os diagramas de Bode referentes às amostras dos aços inoxidáveis corroboram a existência de apenas um arco capacitivo, como pode ser observado na curva do módulo de impedância $|Z|$ versus a frequência, que mostra apenas uma inflexão na inclinação da curva, conforme sugerido por (BRETT, 1993).

Na curva do ângulo de fase versus a frequência, as amostras ensaiadas apresentaram um único ponto de máximo, novamente indicando a presença de um único arco capacitivo, sendo que o ponto de inflexão obtido variou dentro da faixa de -70° até -85° . Neste caso, pode-se inferir que os fenômenos de interface provavelmente são os mesmos para todas as amostras analisadas. Esses fenômenos ocorrem na interface metal-solução e estão relacionados à interação entre o metal do aço inoxidável e o ambiente corrosivo.

No caso dos aços inoxidáveis são dois os mecanismos que governam os fenômenos de interface: a passivação e a dissolução eletroquímica. Segundo trabalhos de (SILVEIRA, 2013), a camada passiva isola o metal do ambiente corrosivo, diminuindo a taxa de corrosão. No entanto, quando danos ocorrem na camada passiva, a corrosão localizada pode se iniciar. Já a dissolução eletroquímica é influenciada pela composição química do aço, pela natureza do eletrólito e pelas condições de corrosão. Quando o aço é exposto a um eletrólito corrosivo, ocorre a dissolução eletroquímica desses elementos, levando à formação de íons metálicos na solução.

Pelos resultados indicados nas Figuras 26 a 28 nota-se a distinção da região de alta frequência, caracterizada pela presença de películas de passivação, da região de frequência média, que reflete a mudança de condutividade elétrica do material metálico durante exposição em meio corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência, onde a reação de corrosão na interface metal/solução governa o mecanismo de corrosão (LANGFORD; BROOMFIELD, 1987).

Percebe-se que o aço 304 exposto em meio contendo cloreto de amônio apresenta um elevado valor do módulo de impedância, em relação ao meio de exposição de cloreto de sódio. Portanto, seu uso não é recomendável em meios contendo cloreto de amônio. Um resultado recorrente é a maior resistência à corrosão das amostras, com maior teor de molibdênio nos aços 317L, em relação aos materiais 304 e 316L, elementos estes, responsáveis pela estabilização da camada passiva.

Segundo Jun, et al. (2011), em geral, os diagramas de Nyquist das amostras que os aços inoxidáveis austeníticos analisados apresentaram um único semicírculo, este fato é representado pela similaridade da distribuição dos pontos das curvas no plano real, definido pela variável de impedância (Z_1) e no plano complexo, definido pela variável de impedância (Z_2). Nota-se que todos os resultados obtidos foram corrigidos pela variável de área de exposição ao meio eletroquímico (solução química ou eletrólito), sendo que este processo foi indicado por trabalhos de Silveira (2013).

Este semicírculo obtido nos experimentos apresenta a característica predominante de apenas um arco capacitivo, o que descreve o comportamento característico do processo de cinética de reação por transferência de carga (elétron) na interface metal/solução eletrolítica, representando os fenômenos associados à dupla camada elétrica na interface metal/eletrólito, com reação de corrosão do tipo mostrado na Equação 12 (WOLYNEC, 2003):



Caracterizado pelo elemento capacitivo interfacial, a capacitância da dupla camada elétrica (BRETT, 1996; MCCAFFERTY, 2010). A presença de um único ponto de máximo na curva do ângulo de fase em função da frequência, das amostras metálicas indica a existência de um arco capacitivo (SILVEIRA, 2013).

O modelo de circuito elétrico equivalente empregado nas simulações (circuito de Randles) indicou que a representação proposta por (KOCIJAN et al., 2011) foi a mais adequada, sendo caracterizada pelo emprego de uma resistência R_1 em série com a combinação em paralelo de um elemento resistivo R_2 e um elemento capacitivo Q_1 ,

este fato é válido, desde que o mecanismo de formação do filme passivo não mude significativamente com o tempo. O diagrama de Nyquist para as amostras em aço inoxidável austenítico 316L e 317L apresentaram a tendência ao fechamento do arco ou semicírculo capacitivo, além da observação de que os valores da resistência de polarização (R_2) das amostras dos materiais apresentaram ordens de grandezas similares com uma variação entre 10^3 até 10^5 .

Contudo, as amostras metálicas do aço inoxidável austenítico 316L e 317L apresentaram valores superiores das resistências, implicando que essas são mais resistentes à corrosão em meio de NaCl e NH_4Cl 3,5% (m/v), devido ao diâmetro do arco capacitivo ser maior, ou seja, o filme passivo se torna mais protetor para essas amostras ensaiadas.

Esta informação corrobora com o já observado no ensaio de polarização potenciodinâmica, onde o material mais susceptível ao processo corrosivo é o aço inoxidável austenítico 304L, por isso este material apresenta uma menor resistência nos meios eletroquímicos analisados de cloreto de sódio e de cloreto de amônio. Nas amostras metálicas ensaiadas neste trabalho, observa-se um comportamento típico de superfície passivada em toda a faixa de frequência investigada, caracterizado por elevados valores de impedância, no potencial de corrosão.

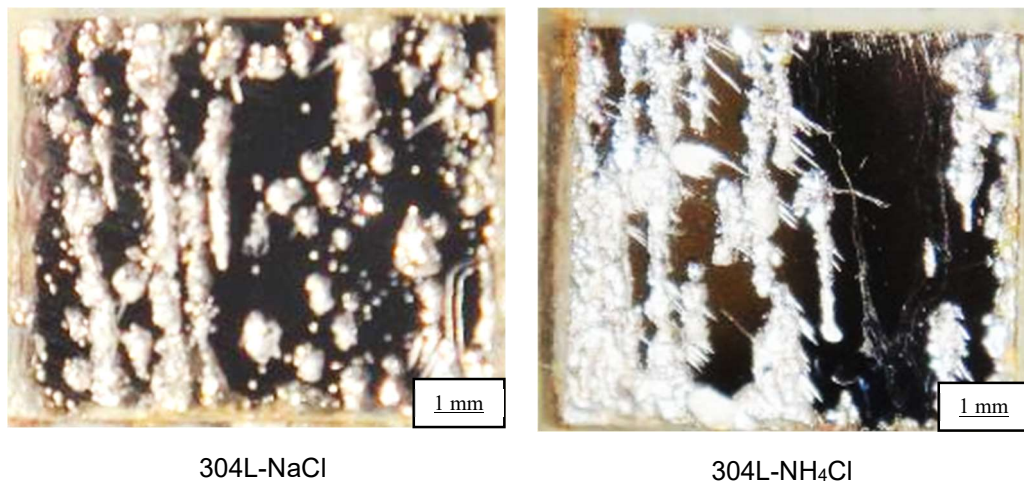
Segundo Soares (2013), os aços com adição de molibdênio apresentaram os maiores valores de resistência de polarização no meio salino e podem formar molibdato, que tem sido usado como inibidor de corrosão. O molibdênio pode formar uma grande variedade de tais oxiânions que podem ser estruturas discretas ou estruturas estendidas, embora este último tipo seja apenas encontrado no estado sólido.

Como exposto ao longo deste trabalho, o molibdênio aumenta a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em meios aquosos contendo cloretos, pela estabilização da camada passiva. Neste estudo, o molibdênio parece ter tido um importante papel contribuindo consideravelmente para o aumento da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos em meio aquoso contendo cloreto de sódio e de cloreto de amônio.

5.6. Morfologia da corrosão das amostras metálicas

A Figura 29 mostra as imagens da superfície metálica das amostras em aço inoxidável austenítico 304 expostas em meio aquoso de cloreto de sódio e cloreto de amônio, após ensaios de corrosão.

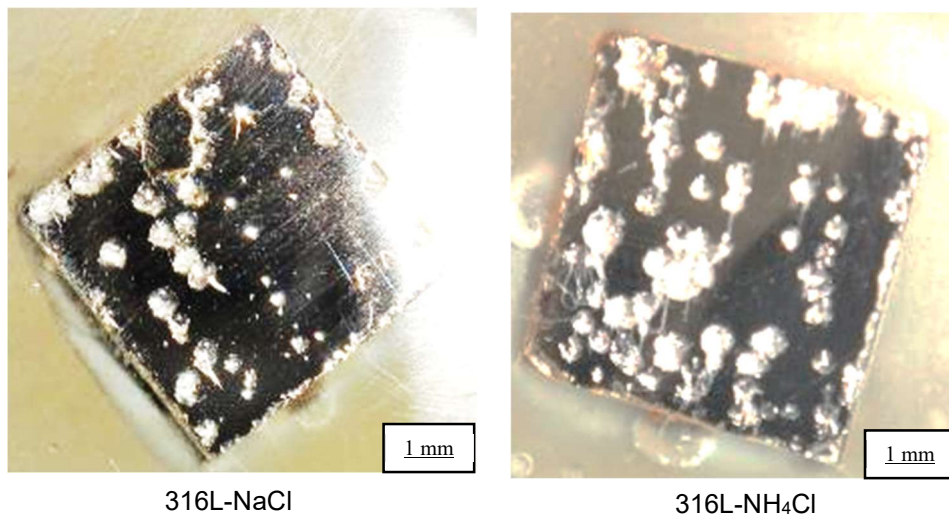
Figura 29 – Imagens das amostras após ensaios de corrosão no aço 304L.



Fonte: AUTOR, 2023.

A Figura 30 mostra as imagens da superfície metálica das amostras em aço inoxidável austenítico 316L expostas em meio aquoso de cloreto de sódio e cloreto de amônio, após ensaios de corrosão.

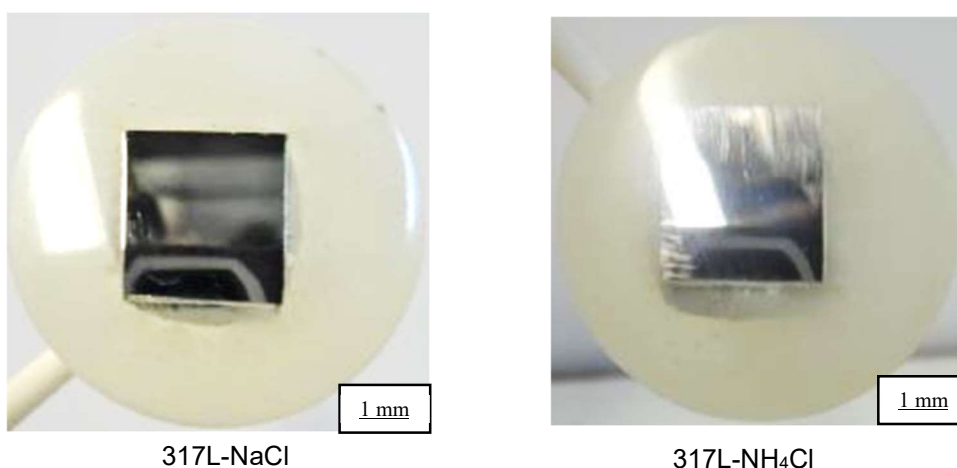
Figura 30 – Imagens das amostras após ensaios de corrosão no aço 316L.



Fonte: AUTOR, 2023.

A Figura 31 mostra as imagens da superfície metálica das amostras em aço inoxidável austenítico 317L expostas em meio aquoso de cloreto de sódio e cloreto de amônio, após ensaios de corrosão.

Figura 31 – Imagens das amostras após ensaios de corrosão no aço 317L.



Fonte: AUTOR, 2023.

Conforme exposto, a forma de corrosão predominante observada na superfície das amostras ensaiadas nesta pesquisa, foi a corrosão por pites. A corrosão por pites é um tipo de corrosão localizada que ocorre em aços inoxidáveis, podendo também ser chamada de corrosão alveolar ou puntiforme (PARDO, 2008). Ela se inicia como uma pequena “perfuração” em uma determinada superfície metálica, que vai aumentando com o tempo e pode causar grandes danos às peças industriais, como vazamentos, principalmente nas indústrias petroquímicas (WOLYNEC, 2003), (GENTIL, 2011).

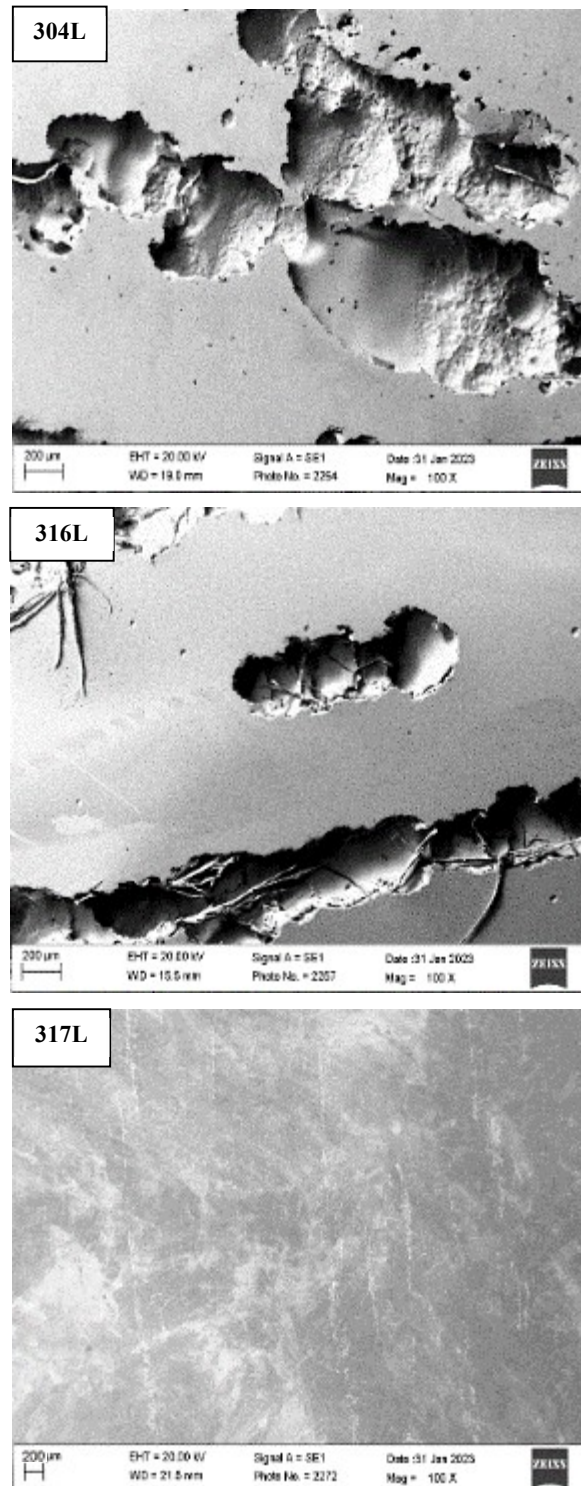
Segundo Gentil (2011) e Mccafferty (2010), a causa da corrosão por pites acontece somente com a presença de íons agressivos, que quebram a camada passivadora do metal. Geralmente, o íon cloreto é o responsável pelo início da formação da corrosão.

Foi observado que nas amostras dos aços AISI 304L e 316L o processo corrosivo foi significativo, com a formação de diversos pites em sua área de exposição superficial. Contudo, para o aço AISI 317L, a formação dos pites de corrosão foi relativamente menor, onde pode-se notar que este aço apresenta uma maior resistência à forma de corrosão por pites em relação aos meios de exposição empregados neste trabalho.

5.7. Resultados da microscopia eletrônica de varredura das amostras

A Figura 32 mostra as imagens da MEV para os aços inoxidáveis na solução de NaCl.

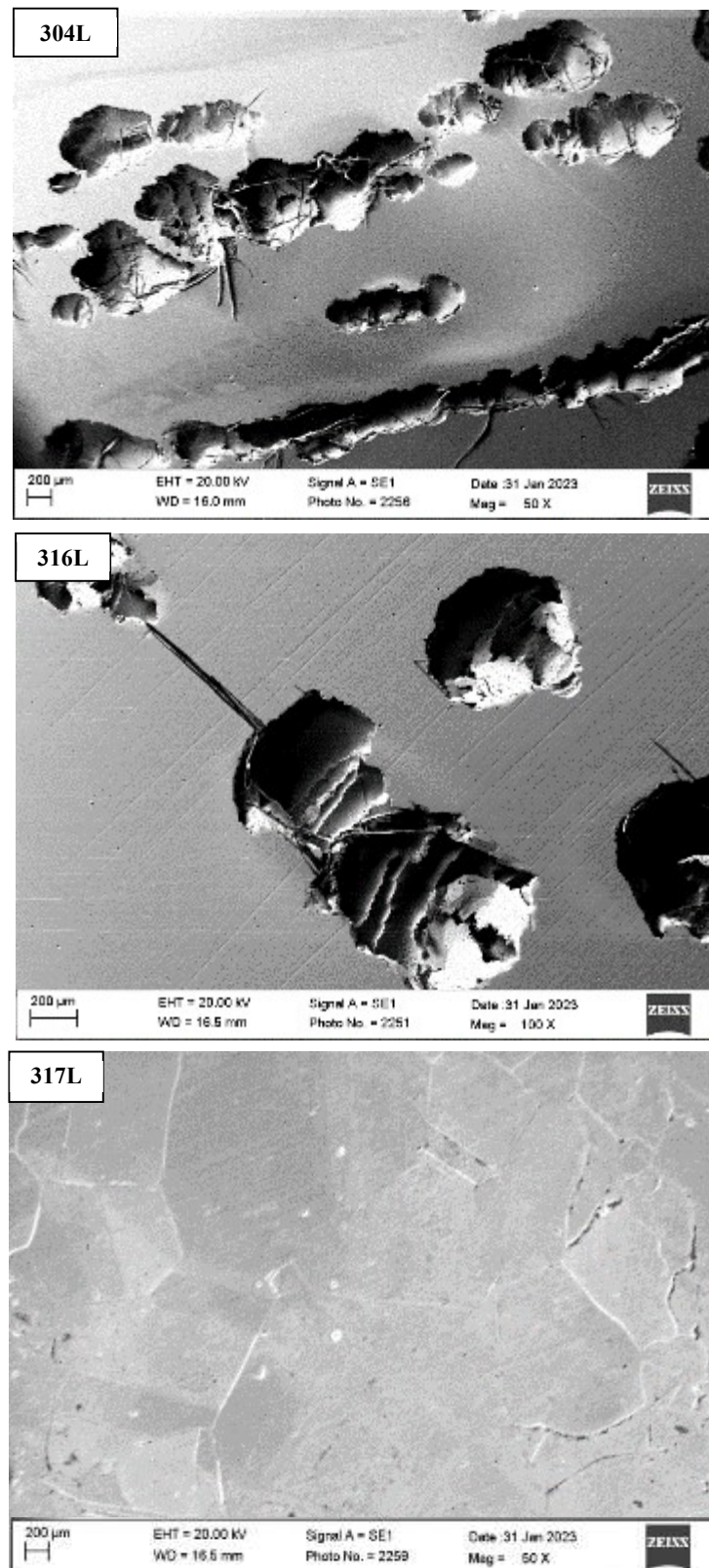
Figura 32 – Imagem da MEV dos aços inoxidáveis austeníticos em NaCl.



Fonte: AUTOR, 2023.

A Figura 33 mostra as imagens da MEV para os aços inoxidáveis na solução de NH_4Cl .

Figura 33 – Imagem da MEV dos aços inoxidáveis austeníticos em NH_4Cl .



Fonte: AUTOR, 2023.

Pela análise das imagens obtidas da caracterização das superfícies metálicas após os ensaios de corrosão nos meios contendo o cloreto de sódio e o cloreto de amônio, percebe-se a elevada intensidade do processo corrosivo em sua forma por pites nas amostras do aço inoxidável austenítico 304L e 316L, ambos os materiais portanto, são suscetíveis a estes eletrólitos. Nota-se a formação de pequenas cavidades ou "pites" na superfície do metal. Esses pites podem ter formas irregulares e variar em tamanho, geralmente variando de alguns micrômetros a alguns milímetros de diâmetro. Nota-se também que os pites formados penetram em diferentes profundidades na superfície das amostras dos aços 304L e 316L. Em alguns casos, eles são apenas superficiais, afetando apenas a camada externa do metal. Em outros casos, eles são mais profundos, penetrando nas camadas internas do material.

Porém, o aço inoxidável austenítico da classe 317L apresenta uma elevada resistência aos meios ensaiados neste trabalho. Não foi observada a formação de pontos de pites na superfície nas amostras deste material. De uma maneira geral, a resposta de pesquisa proposta é de que o aço inoxidável austenítico 317L é mais resistente a ataques corrosivos em meios contendo cloreto de sódio e de amônio, o que sintetiza diversos processos do refino de petróleo, entre elas principalmente as unidades de hidrotratamento de gasolina e diesel. Pois, o elemento molibdênio desempenha um papel crucial na melhoria da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, protegendo-os contra corrosão em ambientes agressivos.

As atividades de manutenção em equipamentos do setor de refino de petróleo são cruciais para garantir o funcionamento seguro e eficiente das instalações de refino. Esses equipamentos são expostos a condições extremas, como altas temperaturas, pressões elevadas, corrosão e desgaste, o que pode levar a falhas operacionais se não forem adequadamente mantidos. A manutenção é realizada para prevenir falhas, prolongar a vida útil dos equipamentos, otimizar a eficiência operacional e garantir a segurança dos trabalhadores e do meio ambiente. Desta forma, recomenda-se o emprego do aço inoxidável austenítico 317L na construção, montagem e manutenção de equipamentos e tubulações em unidades de processam cargas contendo teores de cloreto de sódio e de amônio, como as unidades de hidrotratamento de gasolina e de diesel.

6. CONCLUSÃO

Esta dissertação apresentou a comparação entre a resistência à corrosão de três diferentes tipos de aços inoxidáveis da classe austenítica, os aços 304L, 316L e 317L, que são materiais amplamente empregados na construção, montagem e manutenção de equipamentos para a indústria do petróleo. As amostras foram expostas a meios contendo cloreto de sódio e de amônio na concentração de 3,5% (m/v).

O cloreto de amônio (NH_4Cl) é um tipo de sal formado na seção de alta pressão das unidades de hidrotratamento, estando associado aos contaminantes presentes na carga a ser processada na refinaria de petróleo. Em geral, a formação do cloreto de amônio é observada para concentrações de cloretos na carga acima de 2,0% (em massa). As cargas destas unidades apresentam compostos de cloreto e nitrogênio, que reagem com o hidrogênio formando o ácido clorídrico e amônia.

Após a descoberta e posterior exploração do petróleo da denominada camada pré-sal na costa litorânea brasileira, as diversas refinarias de petróleo distribuídas ao longo do território nacional relataram a diversos casos de falhas em equipamentos de processo em suas unidades de refino, devido a ação degradante e extremamente corrosiva dos sais de cloreto de amônio, em especial, os trocadores de calor tipo casco-tubos e os resfriadores a ar (*Air Coolers*) das unidades de hidrotratamento (HTDs) de produtos finais, como diesel e gasolina.

Utilizando-se a técnica de polarização anódica potenciodinâmica, observou-se que as amostras no material aço inoxidável austenítico 317L, em meio contendo cloreto de amônio, apresentam regiões de passivação maiores, com maior potencial de pite, cerca de $+0.483 \pm 0.067$ V e menores valores de densidade de corrente de passivação, cerca de $6,86 \times 10^{-8}$ A, além de menores valores de taxas de corrosão, cerca de $6,418 \text{ mm.ano}^{-1}$ das amostras ensaiadas.

Após a mensuração dos parâmetros de corrosão, mediante a aplicação da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, os resultados dos diagramas de Nyquist, indicaram que os espectros de impedância obtidos se formam no aspecto de um semicírculo para todas as amostras ensaiadas neste trabalho, para a faixa de frequências varridas.

Os espectros de impedância foram interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes, sendo que a configuração mais indicada na literatura para estudos de comportamento corrosivo foi empregada, ou seja, um circuito equivalente representado pela resistência da solução ou eletrólito químico em série, com o paralelo (circuito de Randles), da resistência de polarização do material e a capacitância da dupla camada associada com a interface metal/solução.

Para ambas as técnicas de medições eletroquímicas empregadas neste trabalho, (polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica) mostrou-se ser o material aço inoxidável austenítico 317L o que apresentou a maior resistência à corrosão localizada entre os materiais analisados. Em sequência, na capacidade de resistência à corrosão, tem-se os aços inoxidáveis 316L e 304L.

Sendo, portanto, o aço 317L a ser especificado na etapa de projeto, construção e montagem de equipamentos, tubulações e dutos que trabalham em processos no qual o cloreto de amônio apresenta-se como um mecanismo de dano atuante, como o observado em plantas petroquímicas.

A aplicação deste aço possibilitará potenciais ganhos em termos de extensão de vida útil operacional de equipamentos e instalações, redução das intervenções para a realização de manutenção corretiva, redução no descarte de resíduos das unidades de processamento para atuação corretiva, segurança operacional aos operadores de refinarias de petróleo, além do aumento da confiabilidade ao longo do período de operação da planta industrial.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se como temas para futuros desenvolvimentos deste trabalho os seguintes itens:

- Repetir os ensaios de corrosão para diferentes tipos de concentrações de cloreto de amônio;
- Avaliar a resistência à corrosão de diferentes classes de aços inoxidáveis, tais como os aços ferríticos e martensíticos; e
- Estudar o efeito de inibidores de corrosão para a mitigação da corrosão pelo cloreto de amônio.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. **Processos de refinação**. Ed. Universidade Corporativa Petrobras, Rio de Janeiro, RJ. 2003. Disponível em: <
[http://www.ifba.edu.br/professores/iarasantos/ENG%20504%20 %20Processos%20Qu%C3%ADmicos/literaturas/Apostilas%20Petrobr%C3%A1s/processosderefino.pdf](http://www.ifba.edu.br/professores/iarasantos/ENG%20504%20%20Processos%20Qu%C3%ADmicos/literaturas/Apostilas%20Petrobr%C3%A1s/processosderefino.pdf)

AHMAD, Z. **Principles of corrosion engineering and corrosion control**. Butterworth-Heinemann, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-5924-6.X5000-4>

AL-JANABI, Y. T. An Overview of Corrosion in Oil and Gas Industry. **Upstream Midstream and Downstream Sectors**, v. 1, 2020.
<https://doi.org/10.1002/9783527822140>

AL-MAZEEDI, H. A.; AL-WAKAA, B.; RAVINDRANATH, K. Window-type rupture of carbon steel pipe in a hydroprocessing plant of a petroleum refinery due to ammonium bisulfide corrosion. **Engineering Failure Analysis**, v. 120, 2021, p. 105-089. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.105089>

AL-MOUBARAKI, A. H.; OBOT, I. B. Corrosion challenges in petroleum refinery operations: sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 25, 2021, p. 101-370. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101370>

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API RP-571**. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining and Petrochemical Industries. Second Edition, Conshohocken: API, 2011.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API RP-932-B**. Design, materials, fabrication, operation, and inspection guidelines for corrosion control in hydroprocessing reactor effluent air cooler (REAC) system. Conshohocken: API, 2004.

AMERICAN SOCIETY OF METALS. Stainless steel. **ASM International**. Davis, J.R., USA, 2000, 517p.

AMERICAN SOCIETY OF METALS. Pitting Corrosion – Introduction. Metals Park: **ASM Metals Handbook**, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A240–16a**. Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. Pensilvânia: ASTM, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A967–17**. Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts. Pensilvânia: ASTM, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1–03 (2011)**. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. Pensilvânia: ASTM, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G5-14(2021)e1**. Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. Pensilvânia: ASTM, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G61-86 (03)e1**. Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron, nickel, or cobalt-based alloys. Pensilvânia: ASTM, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G106: 89-2015**: Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. Pensilvânia: ASTM, 2015.

ANDRADE, C. **Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras**. Madrid: CSIC/IETcc, 1986. 122 p.

ANTUNES, R. A.; COSTA, I. Estudo do comportamento eletroquímico de um aço inoxidável 3216L revestido com DLC, em solução de Hanks. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Porto Alegre, nov-dez 2004. Disponível em: < <https://docplayer.com.br/83417770-Estudo-do-comportamento-eletroquimico-de-um-aco-inoxidavel-316l-revestido-com-dlc-em-solucao-de-hanks.html>>

ARMAS, I. A. Duplex stainless steels: Brief history and some recent alloys. **Recent patents on mechanical engineering**, v. 1, p. 51-57, 2008. DOI: <https://doi.org/10.2174/1874477X10801010051>

BAHRI, M. R. A.; ARIFF, S. S. **Failure of Reactor Effluent Air Cooler (REAC) in Hydrocracker Units**: A Literature Search. Pengerang, Malaysia. 19th March 2018. 47p. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/289136630_Failure_analysis_of_Reactor_Effluent_Air_Cooler_REAC_in_Hydrocracker_Unit>

BARANWAL, P., K.; RAJARAMAN, P., V. Electrochemical investigation on effect of sodium thiosulfate (Na₂S₂O₃) and ammonium chloride (NH₄Cl) on carbon steel corrosion. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n.1, 2019, p. 1366-1378. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.05.029>

BARANWAL, P., K.; VENKATESH, R. P. Investigation of carbon steel anodic dissolution in ammonium chloride solutions using electrochemical impedance

spectroscopy. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, v. 21, 2017, p. 1373–1384. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3497-8>

BARD, A. J.; FLAUKNER, L. R. **Electrochemistry methods: fundamentals and applications**. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons. INC., 2001. ISBN: 978-0-471-04372-0

BERALDO, C. **Efeito da temperatura de envelhecimento sobre as propriedades mecânicas e resistência à corrosão por pite do aço inoxidável martensítico endurecido por precipitação UNS S46500**. 2013. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.3.2013.tde-15102014-163925>

BERNARDELLI, A. **Tratamento concomitante de nitretação e envelhecimento a plasma do aço ferramenta inoxidável 15-5 PH**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007. DOI: <https://doi.org/10.17563/RBAV.V26I4.253>

BOUKAMP, A. B. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. **Solid State Ionics**, v. 20, n. 1, p. 31-44, 1986. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90031-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90031-7)

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications**. 1ª ed. New York: Editora Oxford University Press, 1996, 464 p. ISBN 978-01-9855-38-85. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)80035-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)80035-9)

BSSA. **British Stainless Steel Association**. History of Stainless Steel. Disponível em: <https://bssa.org.uk/bssa_articles/historical/>. Acesso em mar. 2022.

CALDEIRA, L.; PEREIRA, V.; SABARÁ, E. W.; OLIVEIRA, J. R.; BUENO, A. H. S. **Avaliação eletroquímica da resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis duplex e super duplex em soluções simuladoras de água do mar**. Revista Virtual de Química, v. 9, n. 6, p. 2442-2463, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170146>

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 10ª edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, RJ, 2020. ISBN 978-8521631033

CARBÓ, H. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**. Ed. Arcelor Mittal Brasil. São Paulo, SP, 2008. Disponível em: <<https://materiaisjr.com.br/acos-inoxidaveis-principios-e-aplicacoes/>>

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006. DOI: <https://orcid.org/0000-0003-2827-0208>

CHAVES, I.; MELCHERS, R. Pitting corrosion in pipeline steel weld zones. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 4026-4032, 2011. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.005>

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. Ed. ABM, São Paulo, SP, 2005. ISBN 978-8577370412

COLE, I.; MARNEY, D. The science of pipe corrosion: a review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils. **Corrosion Science**, v. 56, p. 5-16, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.001>

CRUZ, V.; CHAO, Q.; BIRBILIS, N.; FABIJANIC, D.; HODGSON, P. D.; THOMAS, S. Electrochemical Studies on the effect of residual stress on the corrosion of 316L manufactured by selective laser melting. **Corrosion Science**, n. 164, p. 108-314, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108314>

DAVIS, J. R. ASM Specialty Handbook: **Stainless Steels**. 1994. 576p. ISBN 978-0-87170-503-7

DONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 20, Issues 8–9, p. 1376-1388, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.107>

ESSER, M. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy Setup based on Standard Measurement Equipment. **Journal of Power Sources**, v. 544, p. 231-869, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231869>

FARIA, E. S. **Efeito do tempo de exposição nas temperaturas de 645°C e 820°C na corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803 avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica**. 2015. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. Disponível em: < <https://repositorio.ufes.br/handle/10/9799> >

FENG, G. et al. Influence of ammonium sulfate on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in chloride environment. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 18, 20 p., 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.07.014>

FENGA, R. et al. Electrochemical Corrosion of Ultra-high Strength Carbon Steel in Alkaline Brines Containing Hydrogen Sulfide. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 998-1009, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.070>

FONTES, T. F. **Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52 N+**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.11606/D.85.2009.tde-06112009-160837>

GALVELE, J.R. **Pitting corrosion**. Treatise on Materials Science and Technology, New York: Academic Press, v. 23, p.1-53, 1983. ISBN 978-0-12-633670-2

GAO, J. et al. Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel. Nondestructive electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 24, p. 5830–5835, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.039>

GARBER, J. A.; Mac DONALD, J. R. Analysis of impedance and admittance data for solids and liquids. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 124, n.7, p. 1022-1029, 1977. DOI: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2133473>

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Ed. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, RJ, 2001. ISBN 978-8521612902

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª Edição, Ed. LTC, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

GIRISHA, K. G. et al. Study on the free corrosion potential at an-interface between an Al electrode and an acidic aqueous NaCl solution through density functional theory combined with the reference interaction site model. **Electrochimica Acta**, v. 377, p. 377, p. 121-138, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138121>

GOMES, M. P. et al. Improved experimental setup to reach a broad frequency domain in local electrochemical impedance spectroscopy measurements. **Measurement**, v. 200, p. 111-504, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.111504>

GROVSMAN A. Corrosion Control at Oil Refinery Units. In: **Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry**. Topics in Safety, Risk, Reliability and Quality, v. 32. Springer, 2017. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-45256-2_8

GUIMARÃES, R. F. et al. Effect of the content of molybdenum in the microstructure of Fe-9Cr-xMo alloy. **Revista Soldagem & Inspeção**, v. 15, n. 4, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-92242010000400002>

HARSTON, J; ROPITAL, J. **Corrosion in refinery units**. Woodhead publishing in materials, 1 Ed., 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101370>

HERNÁNDEZ, H. H. et al. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): a review study of basic aspects of the corrosion mechanism applied to steels. In **Web of Science Core Collection**, IntechOpen, 2020, 36 p. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.94470>

HIRATA, F. **Avaliação da ocorrência de corrosão naftênica na bateria de pré-aquecimento de carga de uma unidade de HDT**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/18284>>

ISAACS, H. S. et al. **Advances in localized corrosion**. NACE. Houston, Texas, p.393, 1990. ISBN 978-1877914133

IWAWAKI, H. Corrosion behavior of steel in concentrated NH_4HS environments. **NACE**, paper 576, Corrosion 07, 2007.

JIA, Z. J., et al. Study on pitting process of 316L stainless steel by means of staircase potential electrochemical impedance spectroscopy. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 18, n. 1, p. 48-54, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12613-011-0398-9>

JIANG, R., et al. Effect of time on the characteristics of passive film formed on stainless steel. **Applied Surface Science**, n. 412, 2017, p. 214-222. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.155>

JIN, H. et al. Potential failure analysis and prediction of multiphase flow corrosion thinning behavior in the reaction effluent air cooler system. **Engineering Failure Analysis**, n. 109, 2020, p. 104-274. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.104274>

JUN, J. Z.; et al. Study on pitting process of 316L stainless steel by means of staircase potential electrochemical impedance spectroscopy. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, n. 18, v. 1, 2011, p. 48-54. <https://doi.org/10.1007/s12613-011-0398-9>

KANO, K. et al. Study on the free corrosion potential at an interface between an Al electrode and an acidic aqueous NaCl solution through density functional theory combined with the reference interaction site model. **Electrochimica Acta**, v. 377, 121-138, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138121>

KOCIJAN, A.; MERL, D. K.; JENKO, M. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. **Corrosion Science**. v. 53, p. 776–783, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.010>

KOU, S. **Welding Metallurgy**. Ed. John Wiley & Sons, Inc. Canadá, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471434027>

LAFFLER, B. Stainless Steel, and their Properties. pp.1-44, 1999. Disponível em: < <http://www.outokumpu.com/files/group/hr/documents/stainless20.pdf>>

LANGFORD, P; BROOMFIELD, J. Monitoring the Corrosion of Reinforcing Steel. **Journal of Construction Repair**, v.1, n. 2. p. 32-36, 1987. Disponível em: < <https://trid.trb.org/view/294739>>

LAPEC- **Laboratório de pesquisa em corrosão**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: < <http://www.ufrgs.br/lapec/>>

LAROSA, M. **Análise da resistência à corrosão e ao desgaste do aço inoxidável austenítico ASTM F138 tratado por laser**. 2010. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010. Disponível em: < <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1613013>>

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. 1^a. ed. New York: Editora Springer, 2014, 367 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>

LI, R. et al. Effect of ammonium salt on corrosion of pipelines and components in a crude oil distillation column: Electrochemical and AIMD studies. **Corrosion Science**, v. 203, p. 110-362, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110362>

LIMA, J. F. Espectroscopia por impedância eletroquímica em revestimento polimérico aplicado no combate à corrosão em aços. **III Congresso Online de Engenharia de Materiais**, 4^a ed. abril de 2021. ISBN 978-65-89908-00-5

LIN, H. LAGAD, V. Evaluating Ammonium Chloride Corrosion Potential with Water Partial Pressure. **NACE-2017-8960**, CORROSION 2017, 26-30 March. New Orleans, Louisiana, USA. Disponível em: <
<https://onepetro.org/NACECORR/proceedings/CORR17/All-CORR17/NACE-2017-8960/125399>>

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2005. ISBN 978-0-471-47379-4

LIU, D. et al. Failure analysis and experimental verification on the hydrogen-driven pitting corrosion of heat exchanger tube material. **Engineering Failure Analysis**, n. 137, 2022, p. 106-283. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106283>

LIU, X. et al. A study on the corrosion failure induced by the ammonium chloride deposition in a high-pressure air cooler system. **Engineering Failure Analysis**, n. 112, 2020, p. 104-529. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104529>

LIU, X. et al. Analysis on the corrosion failure of U-tube heat exchanger in hydrogenation unit. **Engineering Failure Analysis**, n. 125, 2021, p. 105-448. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105448>

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: old problems and new developments. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 10, p. 1483-1492, 1990. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80002-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80002-6)

MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems**. New York: Ed. Wiley, 1987, 368 p. ISSN: 978-04-7183-12-28

MACDONALD, D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, n. 51, v. 20, 2006, p. 1376-1388. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.107>

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001. Disponível em: <
<http://sofia.fei.edu.br/tcc/do/106163.pdf>>

MAHAJANAM, S.; ADDINGTON, F.; BARBA, A. Underdeposit corrosion in crude tower overheads. **Materials Performance**, v. 57, n. 12, 2018, p. 36 – 39. ISSN 00941492.

MARQUES, G. C. **Aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na investigação da estabilidade oxidativa do biodiesel de dendê (Elaeis guineensis)**. 2011. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011. Disponível em: <
<https://ppgeq.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/dissertacoes/Gabriela%20Cavalcante%20Marques.pdf>>

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York: Editora Springer, 2010, 302 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3>

MCGUIRE, M. **Stainless Steels for Design Engineers**. ASM, 2008. ISBN 978-0-87170-717-8

MANSFELD, F. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. **Corrosion**, v. 37, n. 5, p. 301-307, 1981. DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3621688>

MATTIUSI, E. M. et al. Behavior analysis of a porous bed electrochemical reactor the treatment of petrochemical industry wastewater contaminated by hydrogen sulfide (H₂S). **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 305–314. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.138>

MAURICE, V. et al. Effects of molybdenum on the composition and nanoscale morphology of passivated austenitic stainless-steel surfaces. **Journal of Faraday Discuss**, v. 180, 2015, p. 151-170. <https://doi.org/10.1039/C4FD00231H>

MAZEEDI, A. H. A. et al. A Study of Galvanic Corrosion in Flowing Ammonium Bisulfide Solution. **Journal of Geology and Geoscience**, v. 3, n. 1, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/1325169>

MEI, P. R. **Tecnologia dos aços**. Unicamp. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2010. Disponível em: <<https://www.blucher.com.br/livro/detalhes/acos-e-ligas-especiais-1865>>

MERTEN, B. J. E. **Electrochemical Impedance Methods to Assess Coatings for Corrosion Protection**. In: Technical Publication, n. 8540-2019-03. U.S. Department of the Interior, Bureau of Reclamation of Technical Service Center. Materials and Corrosion Laboratory, Denver-Colorado, Jan./2019. 45 p. Disponível em: <
https://www.usbr.gov/tsc/techreferences/mands/mands-pdfs/ElectrochemicalImpedanceMethods_8540-2019-03_508.pdf>

MESQUITA, T. J.; et al. On the intrinsic coupling between constant-phase element parameters α and Q in electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta** 2012, v. 72, p. 172-178, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.020>

MEZA, P. M., et al. Estudo do comportamento elétrico pela técnica de espectroscopia de impedância e simulação numérica em ligas aeroespaciais Al-2,0%Fe tratadas por refusão a laser em ácido sulfúrico. **Associação Brasileira de Corrosão: INTERCORR** 2014, n. 207, Fortaleza, 2014, 9 p. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400029>

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis**. São Paulo, SENAI-SP, 2001. Disponível em: <https://infosolda.com.br/135-soldabilidade-dos-acos-inoxidaveis/>

MOORE, S. et al. Stress Corrosion Cracking in Stainless Steels. Reference Module in **Materials Science and Materials Engineering**, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822944-6.00044-X>

MUNSON, B. R.; CAYARD, M. S. Thermodynamic derivations of various ammonium salt deposition equations common to the refining industry. **Corrosion**, v. 74, n. 10, 2018, p. 1158–1163. DOI: <https://doi.org/10.5006/2855>

NACE. Science of Pitting Corrosion. **Corrosion Journal**, National Association of Corrosion Engineers, n. 70, 2014, 781p.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. 1^a. ed., New Jersey: Editora Wiley, 2008. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8512860/>>

OBOT, I. B. et al. Key parameters affecting sweet and sour corrosion: Impact on corrosion risk assessment and inhibition. **Engineering Failure Analysis**, n. 145, 2023, p. 008-107. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.107008>

OU, G. et al. Failure analysis of ammonium chloride salt coagulation corrosion of U-tube heat exchanger in diesel hydrogenation unit. **Engineering Failure Analysis**, n. 137, 2022, p. 106-264. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2022.106264>

PADILHA, A. F. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. 3rd ed. São Paulo: **ABM**; 2005. 232 p.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. **Aços inoxidáveis austeníticos**: microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 1994. ISBN 978-8528903249

PARDO, A.; et al. Pitting corrosion behavior of austenitic stainless steels with Cu and Sn additions. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p.510–525, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.004>

PENG, H. et al. Effects of molybdenum on the composition and nanoscale morphology of passivated austenitic stainless steel surfaces. *Faraday Discuss*, v. 180, p. 151-170, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4FD00231H>

PEREIRA, A. P. **Resistência à corrosão de aços austeníticos utilizados em meio a glicerina ácida em uma planta de produção de biodiesel**. 2013. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/BUOS-9ACHDK>>

PÉREZ, J. F. Ion implantation as a surface modification technique to improve localised corrosion of different stainless steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, n. 2–3, p. 250-259, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00052-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00052-X)

PETROBRAS. **Relatório de análise de falhas causadas por processo corrosivo nas unidades de hidrorrefino**. RT INDUSTRIAL/PO/HDR27/dezembro/2018. Petróleo Brasileiro S.A. PETROBRAS/SEDE. Rio de Janeiro-RJ. 2018. 114f.

POWELL C.; LAMB, C. Stainless Steel for Potable Water Treatment Plants. **Materials of Development Institute**, NIDI Technical Series n. 10087, 1999. Disponível em: <https://nickelinstitute.org/media/1609/10087_stainlesssteelforpotablewatertreatmentplans.pdf>

PULINO, D.; ALONSO, N. **Métodos eletroquímicos de avaliação da susceptibilidade de um material à corrosão por pite**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Escola de Engenharia Metalúrgica e Materiais, n. 93, 1993.

RANDLES, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. **Discussions of the Faraday Society**, v.11, p. 11-19, 1947. DOI: <https://doi.org/10.1039/DF9470100011>

RIBEIRO, J. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: uma Ferramenta nas Investigações Eletroquímicas. **Revista Virtual Química**, v. 12, n. 6, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20200123>

RIBEIRO, D. V. et al. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. *Revista IBRACON Materiais*, v. 8, n. 4, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1983-41952015000400007>

ROACH, M. D. et al. An EBSD based comparison of the fatigue crack initiation mechanisms of nickel and nitrogen-stabilized cold-worked austenitic stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 586, p. 382-391, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.08.027>

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 1 ed. New York. USA, McGraw-Hill Professional, 1999. ISBN 9780071750370

SABARÁ, E. **Caracterização microestrutural e avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos utilizados em aplicações como biomateriais**. 2013 Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de São João del-Rei, São João Del Rei, 2013. Disponível em: <<https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppmec/Ely%20Wagner%20Ferreira%20Sabara.pdf>>

SALEH, M. A. et al. Tafel scan schemes for microbiologically influenced corrosion of carbon steel and stainless steel. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 130, p. 193-197, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.018>

SANDVIK STEEL. **Corrosion Handbook**. Stainless Steels. 1999. ISBN 91-630-2124-2

SAWCZEN, T. **Caracterização eletroquímica e proposta de metodologia para determinação da temperatura crítica de pite de aços inoxidáveis super dúplex UNS S32760**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.11606/D.46.2014.tde-30092014-113605>

SCARMAGNANI, R. **Estudo da corrosão em aços inoxidáveis austeníticos 316 e 316L, soldados por atrito e usinados**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Jaraguá do Sul, 2015.

SEDRIKS, J. A. Effect of alloy composition and microstruture on the passivity of stainless steel. **Corrosion**, n. 42, v. 7, 1986, p. 376 – 389. <https://doi.org/10.5006/1.3584918>

SHEN, K. et al. Unlocking the influence of microstructural evolution on hardness and pitting corrosion in duplex stainless welded joints. **Corrosion Science**, v. 206, p. 110-532, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110532>

SHI, Z. et al. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation. **Corrosion Science**, v. 52, n. 2, p. 579-588, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.016>

SHOKRI, A. An investigation of corrosion and sedimentation in the air cooler tubes of benzene drying column in linear alkyl benzene production plant. **Chemical Papers**, v. 73, 2019, p. 2265-2274. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00776-z>

SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 3 ed. Ed. Edgar Blucher Ltda, 2011. ISBN 978-8521205180

SILVA, C. C. et al. Alterações Microestruturais na ZAC do aço inoxidável ferrítico 410S: efeitos sobre a resistência à corrosão. **Revista Soldagem & Inspeção**, v. 11, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-9224/SI2004.13>

SILVA, M. C. S. **Correlação entre impedância eletroquímica e propriedade de revestimentos orgânicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <
<https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/dissertacoes/2006-1/456--433/file>>

SILVEIRA, D. M. **Avaliação da resistência à corrosão de juntas soldadas de aço inoxidável lean duplex UNS S32304 usando a espectroscopia de impedância**

eletroquímica. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013. Disponível em: <
<http://hdl.handle.net/1843/BUBD-9FVEXJ>>

SILVA, G. F. **Aplicação da técnica de espectroscopia de impedância de corrente alternada na caracterização de matrizes cimentícias**. 2020. Dissertação (Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Civil) – Universidade São Judas Tadeu, São Paulo, 2020. Disponível em: <
<https://repositorio.animaeducacao.com.br/handle/ANIMA/13029>>

SOARES, R. B. **Avaliação da resistência à corrosão de aços carbono baixa liga usando a espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaios de campo**. 2013. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013. Disponível em: <
<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUBD-9FVHN9>>

SPEIGHT, J.G. **Handbook of petroleum product analysis**. 2. ed. John Wiley & Sons: New Jersey, 2015. ISBN 978-1-118-36926-5

TRANCHIDA, G. et al. Electronic properties and corrosion resistance of passive films on austenitic and duplex stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 273, p. 412-423, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.058>

TELLES, P. C. S. **Materiais para equipamentos de processo**. 6.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003, 275p. ISBN 8571930767

THORAT, B. N.; SONWANI, R. K. Current technologies and future perspectives for the treatment of complex petroleum refinery wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 355, 2022, p. 127-263. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127263>

TOBA, et al. Effect of relative humidity on ammonium chloride corrosion in refinery. **Corrosion**, n. 67, v. 5, 2011, p. 13–21. <https://doi.org/10.5006/1.3590331>

TORRES, A. A. et al. Influência do tamanho de grão sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 304. 22º CBECiMat - **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal-RN.

TREESE, S. A. **The origins and fates of chlorides in hydroprocessing units**. PTQ, v.3, p. 57-65, 2019. Disponível em: <
<https://www.digitalrefining.com/article/1002443/the-origins-and-fates-of-chlorides-in-hydroprocessing-units#.Yxu-qoTMIdU>>

TSCHIPTSCHIN, A. P. **Mundo dos aços especiais**. Processos de fabricação, módulo I. Gerda, 2015. Disponível: <<http://www.pmt.usp.br/ACADEMIC/antschip/>>

VASYLIEV, G. et al. Fouling influence on pitting corrosion of stainless steel heat exchanging surface. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 30, p. 101-278, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2022.101278>

VILLAMIL, R. F. V.; et al. Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão. **Revista Brasileira Ortopedia**, v. 37, n. 11/12, nov/dez, p. 471-476, 2002. Disponível em: < <https://www.rbo.org.br/detalhes/104/pt-BR/acos-inoxidaveis-em-implantes-ortopedicos--fundamentos-e-resistencia-a-corrosao->>

WANG, L. et al. Adsorption mechanism of quaternary ammonium corrosion inhibitor on carbon steel surface using ToF-SIMS and XPS. **Corrosion Science**, v. 213, p. 110-952, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110952>

WANG, X. et al. Corrosion monitoring for prestressed concrete cylinder pipe spigot with combined use of Tafel extrapolation and surface acoustic wave methods. **Construction and Building Materials**, v. 337, p. 127-572, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127572>

WANG, Z. et al. Chloride-induced alterations of the passive film on 316L stainless steel and blocking effect of pre-passivation. **Electrochimica Acta**, v. 329, p. 135-159, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135159>

WANG, H. B.; LI, Y.; CHENG, G. X.; WU, W.; ZHANG, Y.; LI, X. Y. Electrochemical Investigation of Corrosion of Mild Steel in NH₄Cl Solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, 2018, p. 5268 – 5283. DOI: <https://doi.org/10.20964/2018.06.05>

WOLFART, M. **Nitretação a plasma do aço ABNT 316L em baixas temperaturas**. Tese de Doutorado. Porto Alegre: UFRGS, 2002. Disponível em: < <http://hdl.handle.net/10183/2775>>

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora USP. Universidade Federal de São Paulo, 2003, 161 p. ISBN 978-8531407499

YAN, Z. et al. Failure analysis of Erosion-Corrosion of the bend pipe at sewage stripping units. **Engineering Failure Analysis**, n. 129, 2021, p. 105-675. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2021.105675>

YI, Y.; CHO, P.; ZAABI, A. Al.; ADDAD, Y.; JANG, C. **Potentiodynamic polarization behavior of AISI type 316 stainless steel in NaCl solutions**. *Corrosion Science*, n. 74, p. 92-97, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.028>

ZANNA, S. et al. Mechanisms of Cr and Mo enrichments in the passive oxide film on 316L austenitic stainless steel. **Environmental Degradation of Materials**, v. 6, p. 232-243, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00232>

ZHENG, Z. et al. Analysis on the under-deposit corrosion of air cooler tubes: Thermodynamic, numerical, and experimental study. **Engineering Failure Analysis**, n. 79, 2017, p. 726-736. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.05.018>

ZHU, M. et al. Top of the REAC tube corrosion induced by under deposit corrosion of ammonium chloride and erosion corrosion. **Engineering Failure Analysis**, v. 57, p. 483–489, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.08.022>