

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS - UFMG
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS
CARBONO BAIXA LIGA USANDO A ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E ENSAIOS DE CAMPO**

Renata Braga Soares

Belo Horizonte

2013

Dissertação de mestrado

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS
CARBONO BAIXA LIGA USANDO A ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E ENSAIOS DE CAMPO**

Dissertação de mestrado apresentada
ao Departamento de Engenharia
Química da Escola de Engenharia da
Universidade Federal de Minas
Gerais como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Renata Braga Soares

Orientadora: Prof. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Co-orientadora: Prof. Dra. Maria das Mercês Reis de Castro

Soares, Renata Braga

Avaliação da resistência à corrosão de aços carbono baixa liga usando a espectroscopia de impedância eletroquímica e ensaios de campo/ Renata Braga Soares. 2013.

xix, 68 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

Co-Orientadora: Maria das Mercês Reis de Castro

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Química.

Referências Bibliográficas: p. 64-68.

1. Aços carbono baixa liga. 2. Impedância Eletroquímica. 3. Ensaio de campo. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha, Orientadora. II. Castro, Maria das Mercês Reis de, Co-Orientadora. III. Título.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

Agradecimentos

A Deus, pela presença constante na minha vida, pelo auxílio nas minhas escolhas e por me confortar nas horas difíceis.

A professora Dr.^a Vanessa de Freitas Cunha Lins pela dedicação, orientação, confiança e apoio incondicional.

Aos meus pais, Paulo e Aparecida, por serem o sentido de minha vida, pela dedicação e pelo amor incondicional.

Aos meus irmãos Guilherme e Paula pelo amor e pela amizade sincera. Amo muito vocês!

A minha avó Namir pelo carinho e por cada oração.

A minha prima Flávia pelo carinho, pelos conselhos e inúmeras ajudas.

A Professora Dr.^a Maria das Mercês Reis de Castro pela co-orientação e apoio dado nos momentos mais necessários.

Ao engenheiro Evandro de Azevedo Alvarenga por participar de maneira significativa na elaboração e discussão de resultados deste trabalho.

Ao professor Alexandre Bracarense (DEMEC, UFMG) pela assistência e colaboração.

Ao Dr. Eric Marsalha Garcia pela amizade, incentivos e, juntamente com a professora Vanessa, pela tentativa de dividir os seus conhecimentos, que foram úteis e preponderantes para a elaboração final dessa dissertação; principalmente para meu próprio entendimento sobre eletroquímica, em especial na espectroscopia de impedância eletroquímica.

A Dr.^a Cíntia Gonçalves pela colaboração.

Aos diversos companheiros do laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície por toda convivência e aprendizado.

Ao técnico de laboratório Alexandre e a estagiária Débora pelas inúmeras ajudas e pelos momentos de pura risada e descontração.

A secretária do DEQ Alessandra pela paciência em tentar resolver ao mesmo tempo os problemas e as reivindicações de todos os alunos da pós-graduação.

A todos os funcionários do DEQ que ajudaram neste trabalho.

Ao órgão de fomento CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

O meu muito obrigado!

Sumário

Resumo	x
Abstract	xi
Índice de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Abreviaturas	xviii
Capítulo 1. Introdução	1
Capítulo 2. Objetivos	2
2.1. Objetivo geral	2
2.2. Objetivos específicos	2
Capítulo 3. Revisão Bibliográfica	3
3.1. Aços - Classificação dos aços baseada na composição química	3
3.1.1. Aço baixa liga	4
3.2. Processo de corrosão atmosférica do aço baixa liga	5
3.3. Influência dos elementos de liga na resistência à corrosão atmosférica	7
3.4. Corrosão atmosférica	9
3.4.1. Teoria da corrosão atmosférica	10
3.5. Principais parâmetros que afetam o processo de corrosão atmosférica	12
3.5.1. Tempo de umedecimento	12

3.5.2. Dióxido de Enxofre	13
3.5.3. Cloretos	14
3.5.4. Temperatura	14
3.6. Métodos Eletroquímicos	16
3.6.1. Potencial de Corrosão	16
3.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	16
Capítulo 4. Experimental	22
4.1. Materiais	22
4.2. Perda de massa após corrosão não-acelerada	22
4.3. Medidas Eletroquímicas	25
4.3.1. Eletrodos	26
4.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	28
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	28
Capítulo 5. Resultados e discussão	30
5.1. Teste de campo	30
5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	31
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	43
5.3.1. Eletrólito de NaCl 0,6 mol/L	44

5.3.2. Eletrólito de H_2SO_4 0,10 mol/L	53
Capítulo 6. Conclusões	62
Capítulo 7. Sugestões para trabalhos futuros	63
Capítulo 8. Referências	64

Resumo

Os aços baixa liga possuem alta resistência mecânica, ductilidade e, quando recebem adição de certos elementos de liga, boa resistência à corrosão atmosférica. Tais aços são, portanto, de grande interesse tecnológico e econômico. Este trabalho consistiu em estudar a resistência à corrosão de três aços baixa liga com adição intencional de certos elementos de liga utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e teste de campo não acelerado de corrosão em atmosfera marinha e industrial. Os resultados dos testes de campo mostraram que a perda de massa para o aço SbMo foi maior se comparado aos demais aços. Com tempos menores de exposição, observou-se que a perda de massa tende ao mesmo valor para todos os aços. Desta forma, para estudar a cinética de corrosão em dimensões temporais mais reduzidas, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de NaCl 0,6 mol/L mostraram que o aço mais resistente à corrosão foi o aço SbMo, e o aço que apresentou a menor resistência à corrosão foi o aço CuSb. Em solução de H₂SO₄ 0,10 mol/L, os aços que apresentaram maior resistência à corrosão foram os aços CuSbMo e SbMo em relação ao aço CuSb. Foi observado que o aumento do teor (Al + Cr) dos aços aumenta a resistência à corrosão nos meios estudados. Isto também foi evidenciado pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).

Abstract

Low alloy steels have great mechanical strength, ductility and when receive addition of certain alloying elements good resistance to atmospheric corrosion. Such steels are therefore of great technological and economic interest. This work aimed at studying the corrosion resistance of three low alloy steels with intentional addition of certain alloying elements using the electrochemical impedance spectroscopy technique and corrosion non-accelerated field tests in marine and industrial atmosphere. The mass loss tests showed that in both atmospheres mass loss for SbMo steel was higher compared to other steels. With exposure lower time it was observed that the mass loss tended to be the same value for all steels. Hence, to study the kinetics of corrosion in lower temporal dimensions, we used the technique of electrochemical impedance spectroscopy. Analyses of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0,6 mol/L NaCl solution showed that the steel that showed higher corrosion resistance was SbMo steel. On the other hand the steel that had the lower resistance corrosion was CuSb steel. In 0,10 mol/L H₂SO₄ solution steels with higher corrosion resistance were CuSbMo and SbMo compared to CuSb steel. Thus, it appears that the enhanced content (Al + Cr) directly influences polarization resistance. This was also evidenced by measurements of scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS).

Lista de Figuras

Capítulo 3

- Figura 3.1.** Corrosão atmosférica do ferro (ROBERGE, 2000). 11
- Figura 3.2.** Montagem experimental para a determinação do potencial de corrosão.
ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003). 16
- Figura 3.3.** Montagem experimental para a realização das medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra eletrodo. (WOLYNEC, 2003) 18
- Figura 3.4.** Representação do (a) circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução (MCCAFFERTY, 2010) e (b) Diagrama de *Nyquist* correspondente (WOLYNEC, 2003). 20
- Figura 3.5.** Representações dos Diagramas de *Bode* (a) ângulo de fase versus logaritmo da frequência e (b) logaritmo do módulo de impedância ($|Z|$) versus logaritmo da frequência (WOLYNEC, 2003). 21

Capítulo 4

- Figura 4.1.** Corpos de prova expostos em atmosfera (a) marinha e (b) industrial (CARNEIRO e ALVARENGA, 2011). 23
- Figura 4.2.** Sistema experimental utilizado para a realização das medidas eletroquímicas. (a) cela eletroquímica; (b) Potenciostato *Princeton Applied Research*; (c) computador. 25

Figura 4.3. Montagem da cela eletroquímica ampliada. (a) eletrodo de trabalho, (b) contra eletrodo e (c) eletrodo de referência. 26

Figura 4.4. Esquema do eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ 27

Capítulo 5

Figura 5.1. Medidas de perda de massa para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb, em atmosfera marinha (a) e atmosfera industrial (b). 31

Figura 5.2. Espectros representativos de impedância eletroquímica para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb em solução de NaCl 0,6 mol/L obtidos a 25 °C com seu respectivo circuito equivalente. Diagrama de *Nyquist*. 32

Figura 5.3. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço SbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L obtido a 25 °C. Diagrama de *Bode*. 33

Figura 5.4. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço CuSbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L obtido a 25 °C. Diagrama de *Bode*. 33

Figura 5.5. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço CuSb em solução de NaCl 0,6 mol/L obtido a 25 °C. Diagrama de *Bode*. 34

Figura 5.6. Valores de Resistência de polarização obtidos por EIE para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb em solução de NaCl 0,6 mol/L. 35

Figura 5.7. Valores de Resistência de polarização obtidos por EIE para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb em solução de NaCl 0,6 mol/L em função do teor de Al. 36

Figura 5.8. Valores de Resistência de polarização obtidos por EIE para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb em solução de NaCl 0,6 mol/L em função do teor de Cr.	36
Figura 5.9. Valores de Resistência de polarização obtidos por EIE para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb em solução de NaCl 0,6 mol/L em função do teor de (Al + Cr).	37
Figura 5.10. Espectros representativos de impedância eletroquímica para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L obtidos a 25 °C com seu respectivo circuito equivalente. Diagrama de <i>Nyquist</i>	38
Figura 5.11. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço SbMo em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L obtido a 25 °C. Diagrama de <i>Bode</i>	39
Figura 5.12. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço CuSbMo em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L obtido a 25 °C. Diagrama de <i>Bode</i>	39
Figura 5.13. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço CuSb em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L obtido a 25 °C. Diagrama de <i>Bode</i>	40
Figura 5.14. Valores de Resistência de polarização obtidos por EIE para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L em função do teor de Al.	42
Figura 5.15. Valores de Resistência de polarização obtidos por EIE para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L em função do teor de Cr.	42

Figura 5.16. Valores de Resistência de polarização obtidos por EIE para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L em função do teor de (Al + Cr).	43
Figura 5.17. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço SbMo. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.	45
Figura 5.18. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço SbMo. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L a 25 °C.	46
Figura 5.19. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço CuSbMo. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.	48
Figura 5.20. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço CuSbMo. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L a 25 °C.	49
Figura 5.21. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço CuSb. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.	51
Figura 5.22. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço CuSb. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L 25 °C.	52

Figura 5.23. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço SbMo. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.	54
Figura 5.24. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço SbMo. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L a 25 °C.	55
Figura 5.25. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço CuSbMo. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.	57
Figura 5.26. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço CuSbMo. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L a 25 °C.	58
Figura 5.27. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço CuSb. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.	60
Figura 5.28. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço CuSb. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de H ₂ SO ₄ 0,10 mol/L a 25 °C.	61

Lista de Tabelas

Capítulo 3

- Tabela 3.1.** Fórmulas químicas dos principais produtos de corrosão (OCAMPO C., 2005). 6
- Tabela 3.2.** Natureza dos produtos de corrosão formados em quatro metais (ROBERGE, 2000). 13

Capítulo 4

- Tabela 4.1.** Composição química dos aços CuSb, CuSbMo e SbMo. 22

Capítulo 5

- Tabela 5.1.** Perda de massa por corrosão não acelerada dos aços SbMo, CuSbMo e CuSb, expostos durante 3, 6, 12 e 16 meses em atmosfera marinha e industrial. 30
- Tabela 5.2.** Valores médios obtidos por EIE para os aços CuSb, CuSbMo e SbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L. 34
- Tabela 5.3.** Valores médios obtidos por EIE para os aços CuSb, CuSbMo e SbMo em solução de H₂SO₄ 0,10 mol/L. 41

Lista de Abreviaturas

- A - amplitude do sinal de potencial
AC - corrente alternada
B - amplitude do sinal de corrente
 C_{dc} - capacitância de dupla camada
CE - contra eletrodo
CPE - Elemento de Fase Constante (*Constant Phase Element*)
E - potencial elétrico (V)
EDX - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
ER - eletrodo de referência
EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ET - eletrodo de trabalho
f - frequência (Hz)
I - corrente (A)
j - número complexo
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR - Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)
OCP - Potencial de Circuito Aberto (*Open Circuit Potential*)
 R_s - resistência da solução
 R_p - resistência de polarização
t - tempo
Z - impedância
 $|Z|$ - módulo de impedância
 Z_i - componente imaginária da impedância
 Z_r - componente real da impedância
 ϕ - ângulo de fase
 $\phi_{m\acute{a}x}$ - ângulo de fase máximo
 ω - frequência (rad)
 $\omega_{m\acute{a}x}$ - frequência angular máxima
 $\omega_{m\acute{a}x}^{\phi}$ - valor de ω que determina $\phi_{m\acute{a}x}$

1. Introdução

Aços com adição de elementos de liga específicos podem apresentar maior resistência à corrosão atmosférica do que os aços carbono-manganês convencionais devido à formação de uma camada de óxido protetora (GENTIL, 2007; OCAMPO C. *et al.*, 2006).

A corrosão atmosférica do aço baixa liga é geralmente um processo eletroquímico entre o aço e o meio ambiente em que ele está inserido, o qual contribui para a formação da camada de óxido. Além da composição química dos aços, as características do produto de corrosão vão depender do tipo de atmosfera e do tempo de exposição (CASTAÑO *et al.*, 2010; HAO *et al.*, 2012).

Recentemente tem-se desenvolvido estudos visando obter um novo tipo de material mais resistente à corrosão atmosférica, destinado às indústrias automobilística e de linha branca. Dentre os aços desenvolvidos, podem-se citar os aços SbMo, CuSbMo e CuSb. Este trabalho visa contribuir para a avaliação da resistência à corrosão de aços baixa liga mediante a utilização de técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e de teste de campo após exposição em atmosfera marinha e industrial. Na literatura, não se encontrou um estudo comparativo da resistência à corrosão de aços baixa liga utilizando-se testes de campo e eletroquímicos. Assim, a pesquisa possui relevância acadêmica e tecnológica (OCAMPO C. *et al.*, 2006).

Em dados obtidos por uma revisão na literatura foi possível avaliar que, a maior parte das pesquisas realizadas com os aços de baixa liga são conduzidas pelas indústrias sendo poucos os trabalhos acadêmicos dedicados a esse tema. Isto ocorre devido ao sigilo requerido para a publicação destes dados. Entretanto, é uma informação relevante que os aços SbMo e o CuSbMo obtiveram o melhor resultado do que o aço CuSb quanto a resistência à corrosão atmosférica quando avaliados por testes de corrosão não-acelerado (norma NBR 7011). Neste trabalho, entretanto, será utilizada a técnica de impedância eletroquímica para a avaliação da resistência à corrosão dos aços. Dentre as vantagens deste método estão: a) - Facilidade de execução; b) - Tempo de execução relativamente curto; c) - Baixo custo; d) - Teste não destrutivo.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a resistência à corrosão de aços baixa liga, usando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e o teste de campo após exposição em atmosfera marinha e industrial.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a resistência à corrosão de aços baixa liga usando-se o teste de campo após exposição em atmosfera marinha e industrial.
- Avaliar a resistência à corrosão de aços baixa liga empregando-se técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Analisar por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) a natureza do filme formado sobre a superfície dos diferentes aços após teste de impedância eletroquímica.
- Comparar os resultados de resistência à corrosão de aços baixa liga usando diferentes técnicas de análise.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Aços - Classificação baseada na composição química

Aço é uma liga de natureza relativamente complexa, visto que apresenta em sua composição química outros elementos secundários, além dos seus elementos de liga principais (ferro e carbono). Nessas condições, aço é definido como sendo uma liga ferro-carbono que geralmente apresenta teor de carbono entre 0,008% p/p e 2,11% p/p, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação (CHIAVERINI, 2005).

O limite superior corresponde à quantidade máxima de carbono que se dissolve no ferro a 1148°C enquanto o limite inferior de 0,008% p/p corresponde à solubilidade máxima do carbono no ferro à temperatura ambiente (CHIAVERINI, 2005).

Considerando a composição química dos aços, pode-se classifica-los como aço carbono e aço liga (CHIAVERINI, 2005).

O aço carbono é uma liga ferro-carbono que apresenta teores considerados normais de carbono e de certos elementos residuais (como manganês, silício, fósforo e enxofre), resultantes dos processos de fabricação. Esses são subdivididos em: (1) aços de baixo teor de carbono, com teor de carbono inferior a 0,2% p/p; (2) aços de médio carbono, com teor de carbono entre 0,2% p/p e 0,5% p/p; (3) aços de alto teor de carbono, com teor de carbono acima de 0,5% p/p (CHIAVERINI, 2005).

O aço liga é um aço carbono contendo outros elementos de liga ou apresentando elementos residuais acima dos teores normais. Esses aços possuem a seguinte subdivisão: (1) aços baixa liga, contendo teor total dos elementos de liga inferior a um valor determinado (geralmente 3% p/p a 3,5% p/p); (2) aços alta liga, com teor total de elementos de liga no mínimo de 10% p/p a 12% p/p e (3) aços média liga, sendo esse um grupo intermediário aos anteriores (CHIAVERINI, 2005).

3.1.1. Aço baixa liga

Os aços baixa liga foram desenvolvidos pela companhia norte-americana “United States Steel Corporation” no início da década de 1930, para permitir a construção de vagões mais leves por uma indústria ferroviária norte-americana, que os fabricavam a partir de peças de aço carbono (OCAMPO C., 2005).

Os aços baixa liga possuem em sua composição teores relativamente baixos de elementos de liga como Cu, Cr, P, Ni, na qual a soma é inferior a 5% p/p (OCAMPO C., MARGARIT-MATTOS e FABRIS, 2008).

Os aços baixa liga, possuem alta resistência mecânica, ductilidade e quando recebem adição de certos elementos de liga boa resistência a corrosão atmosférica, por isso são muito usados em construções de pontes e estruturas, expostas ao meio ambiente (DAMGAARD *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2009).

A maior resistência à corrosão do aço carbono com adição de elementos de liga específicos é devida à formação de uma camada de óxido protetora e aderente, que dificulta o ataque do aço por agentes agressivos presentes no meio ambiente (GENTIL, 2007; OCAMPO C. *et al.*, 2006).

Segundo CASTAÑO *et al.* (2010) e HAO *et al.* (2012) a formação dessa camada protetora vai depender de vários fatores, tais como composição química dos aços, tipo de atmosfera e tempo em que os aços ficam expostos.

3.2. Processo de corrosão atmosférica do aço baixa liga

Quando expostos à atmosfera, os aços baixa liga podem desenvolver uma película de óxido aderente e protetora. Essa camada causa uma redução na velocidade de ataque dos agentes corrosivos presentes no meio ambiente, proporcionando maior resistência à corrosão atmosférica (RAMAN, NASRAZADANI e SHARMA, 1989).

No processo de corrosão atmosférica a formação e desenvolvimento da camada de óxido protetora dos aços baixa liga depende, entre outros fatores, dos elementos de liga, das condições ambientais e do tempo de exposição dos aços (OH, COOK e TOWNSEND, 1999).

Durante o desenvolvimento da camada de óxido dos aços baixa liga, uma camada de oxidação contínua e dupla se desenvolve. A camada interna é mais aderente e é composta por uma fase amorfa enriquecida com alguns elementos de liga, a qual conduz às baixas taxas de corrosão. A camada externa contém diversos oxihidróxidos cristalinos (RAMAN, NASRAZADANI e SHARMA, 1989).

Os principais produtos de corrosão formados em aços de baixa liga corroídos sob a condição de períodos de umidificação e secagem alternados são α -FeOOH (goethita), γ -FeOOH (lepidocrocita) e Fe_3O_4 (magnetita) e substâncias amorfas (MISAWA et al., 1971). Na tabela 3.1 são apresentadas as fórmulas químicas dos principais produtos de corrosão.

Tabela 3.1. Fórmulas químicas dos principais produtos de corrosão (OCAMPO C., 2005).

Produto de Corrosão	Fórmula Química
Lepidocrocita	γ -FeOOH
Goethita	α -FeOOH
Magnetita	Fe_3O_4
Hematita	α - Fe_2O_3
Akaganeita	β -FeOOH
Feroxita	δ' -FeOOH

Para OCAMPO C., MARGARIT-MATTOS e FABRIS (2008) a camada de óxido de aços baixa liga expostos em atmosfera marinha e em um teste de corrosão acelerada em laboratório por períodos de até 5 anos e de 6 meses respectivamente, estava composta por lepidocrocita, goethita, magnetita e akaganeita para todos os tempos de exposição.

Em outro trabalho, OCAMPO C., MARGARIT-MATTOS e FABRIS (2008) analisaram os produtos de corrosão formados em aços baixa liga expostos em atmosfera industrial. Os produtos de corrosão identificados foram lepidocrocita, goethita, hematita

e feroxita para todos os tempos de exposição. Foram também identificadas zonas avermelhadas na parte mais externa, constituídas principalmente por lepidocrocita e zonas cinza por goethita e feroxita. Nestes trabalhos, também foi observado que a morfologia, coloração, espessura das camadas de ferrugem, velocidade de corrosão diferem segundo o tipo de aço e o tempo de exposição. Os aços com as menores espessuras de camada de óxido apresentam as menores velocidades de corrosão, camada de óxido mais compacta e maiores valores de resistência à corrosão.

De acordo com YAMASHITA *et al.* (1994) a composição da camada de óxido dos aços baixa liga varia ao longo do tempo. Eles analisaram os produtos de corrosão de aços baixa liga expostos durante 26 anos em atmosfera industrial. Inicialmente, a camada de óxido estava composta por lepidocrocita. Após vários anos, a lepidocrocita foi convertida em uma camada de oxihidróxidos amorfos e a partir dessa camada e após várias décadas, estará formada por goethita enriquecida com cromo.

WANG *et al.*(1997) também encontraram resultados semelhantes aos de YAMASHITA *et al.* (1994). Eles analisaram a camada de óxido de um aço baixa liga exposto durante 6 anos em atmosfera industrial. Inicialmente, o principal produto de corrosão foi a lepidocrocita. Após três anos de exposição, a lepidocrocita foi convertida em goethita. Por testes de campo, também foi observada uma diminuição na taxa de corrosão após três anos de exposição, o que foi atribuído à formação de uma camada de óxido protetora, compacta e livre de fraturas.

3.3. Influência dos elementos de liga na resistência à corrosão atmosférica

Alguns aços baixa liga possuem em sua composição teores relativamente baixos de elementos de liga como Cr, Cu, Ni, Si e P (CHOI, SHIM e KIM, 2005).

O Cr é o elemento de liga mais abordado na literatura. A presença de Cr em aços baixa liga expostos em atmosfera industrial favorece a formação de uma camada interna de nanopartículas de goethita substituída com cromo, estável e protetora (YAMASHITA *et al.*, 1994).

Pesquisas realizadas por YAMASHITA *et al.* (1994) e OH, COOK e TOWNSEND (1999) identificaram que a principal influência do P nos aços baixa liga

expostos em atmosfera industrial era de diminuir o tamanho das partículas de goethita. Para YAMASHITA *et al.* (1994) o efeito do fósforo é ambíguo, mas eles sugerem que o íon H_2PO_4^- acelera a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , além de diminuir o crescimento da lepidocrocita e da goethita superparamagnética. OH, COOK e TOWNSEND (1999) compararam o comportamento de aços com diferentes teores de P expostos em atmosferas industrial e marinha durante 16 anos. Eles encontraram que baixos teores de P no aço aumentavam a quantidade relativa de goethita superparamagnética e, portanto, aumentavam o poder protetor da camada e reduziam a taxa de corrosão.

Para OCAMPO C. *et al.* (2006) os elementos de liga Cu e Ni influenciam na taxa de corrosão, na espessura da camada de óxido e na forma como são distribuídos na camada de óxido de aços baixa liga expostos em atmosfera industrial. Os produtos de corrosão identificados (lepidocrocita, goethita, hematita e feroxita) pelas diferentes técnicas de caracterização foram os mesmos para todos os aços, mostrando que os elementos de liga não exercem nenhuma influência na composição dos produtos de corrosão, mas têm influência nas quantidades relativas desses produtos de corrosão. As áreas da camada de óxido em que as composições químicas de Cu e Cr foram maiores apresentaram maior proporção de goethita.

MEJÍA GÓMEZ *et al.* (2012) avaliaram a resistência à corrosão de aços baixa liga com diferentes teores de Si em condições salinas. Os resultados mostraram que os aços apresentaram desempenho melhor à corrosão, com o aumento do teor de Si. A formação de produtos de corrosão tais como a goethita, lepidocrocita e magnetita foi observada. Goethita superparamagnética é a fase dominante na camada de óxido desenvolvida nos aços que possuem Si em sua composição, o que indica que a presença de Si favorece formação de goethita com partículas de tamanho pequeno.

De acordo com Díaz *et al.* (2011) atmosferas com SO_2 , se não forem fortemente poluídas ($> 90 \text{ mg} / (\text{m}^2 \text{ d})$ de SO_2), promovem a estabilização das camadas de oxidação em 3 anos, possivelmente devido à vedação da porosidade interna da camada de óxido com a formação de produtos de corrosão entre SO_2 e o Cu em aços com adição desse elemento de liga, como sulfatos de cobre.

3.4. Corrosão atmosférica

Corrosão atmosférica pode ser definida como a corrosão de materiais expostos ao ar e aos seus poluentes. A corrosão atmosférica envolve os estágios molhado, úmido e seco (ROBERGE, 2000).

A umidade relativa do ar e as variações de temperatura levam a ciclos de períodos úmidos e secos, chamados de ciclos de umidificação-secagem (*wet-dry*). Esses ciclos são uma característica crítica da corrosão atmosférica, e a alternância de períodos secos e molhados influenciam drasticamente nos mecanismos de corrosão. A taxa de corrosão e as modificações da camada de oxidação são, assim, relacionadas com o número e a frequência dos ciclos de umidificação-secagem (GUEDES *et al.*, 2009).

A agressividade da corrosão atmosférica varia de acordo com os diferentes locais, e estes têm sido classificados como rural, urbano, industrial, marinho, ou uma combinação desses ambientes (ROBERGE, 2000).

O ambiente rural é geralmente menos agressivo aos metais e, geralmente, não contém substâncias químicas poluentes, mas contém partículas orgânicas e inorgânicas. Os principais agentes corrosivos são umidade, oxigênio e dióxido de carbono. Contaminantes atmosféricos adicionais como variedades de SO_x e NO_x, provenientes de emissões de combustíveis domésticos e de veículos motorizados, estão presentes na atmosfera urbana em relação ao ambiente rural (ROBERGE, 2000).

A atmosfera industrial está associada com instalações de processamento industrial pesado e podem conter concentrações de dióxido de enxofre, cloretos, fosfatos e nitratos (ROBERGE, 2000).

Finas partículas de cloreto carregadas pelo vento que se depositam sobre as superfícies caracterizam a atmosfera marinha. Ambientes marinhos são geralmente altamente corrosivos e a corrosividade tende a ser função da direção e velocidade do vento, e da distância da costa (ROBERGE, 2000).

De acordo com DÍAZ *et al.* (2011) a corrosão do aço baixa liga aumenta a partir de uma atmosfera praticamente livre de poluição (rural), para uma atmosfera urbana, para a industrial e atmosferas marinhas.

O tempo necessário para a camada de óxido estabilizar certamente depende das condições ambientais e varia de 3 anos-5 anos para ambientes rurais ou urbanos; 5 anos-10 anos para ambientes industriais e mais de 15 anos para ambientes marinhos (se um estado de equilíbrio for realmente alcançado neste tipo de atmosfera) (DÍAZ *et al.*, 2011).

3.4.1. Teoria da corrosão atmosférica

A presença de eletrólito é requisito essencial para os processos de corrosão eletroquímica. Películas finas "invisíveis" de eletrólitos tendem a formar em superfícies metálicas em condições de exposição atmosférica depois que certo teor de umidade crítica é alcançado (ponto de orvalho). Na presença de películas finas de eletrólitos, a corrosão atmosférica prossegue equilibrando as reações anódicas e catódicas. A reação de oxidação anódica envolve a dissolução do metal, enquanto a reação catódica é muitas vezes considerada como a reação de redução de oxigênio (ROBERGE, 2000). Para o ferro, as equações 1 e 2 representam as reações anódica e catódica respectivamente.



Estas equações são ilustradas esquematicamente na figura 3.1.

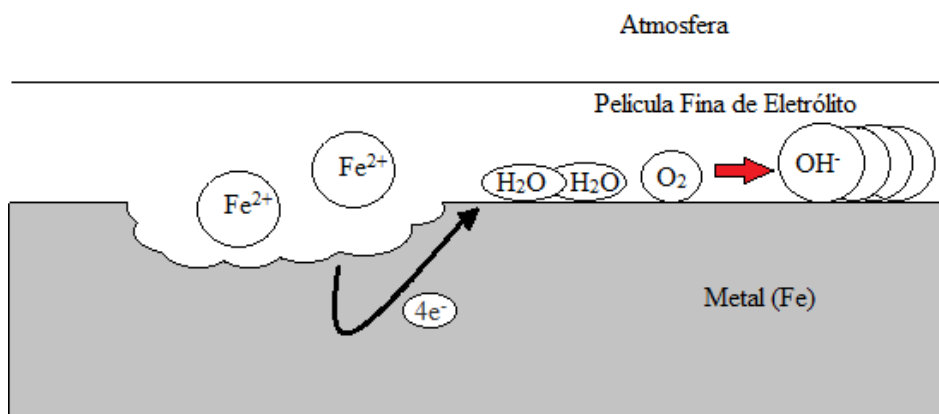


Figura 3.1. Corrosão atmosférica do ferro (ROBERGE, 2000).

Quando o eletrólito presente na superfície do metal é neutro ou ligeiramente ácido a reação catódica de redução de hidrogênio (equação 3) pode ser desconsiderada para a corrosão atmosférica da maioria dos metais e ligas (ROBERGE, 2000).



A redução de oxigênio atmosférico é uma das reações mais importantes. Porém, na presença de poluentes gasosos, outras reações de redução, envolvendo espécies de ozônio, enxofre e nitrogênio tem que ser consideradas, visto que as concentrações dos contaminantes corrosivos podem atingir valores relativamente elevados nas películas finas de eletrólitos, especialmente sob condições de umidificação e secagem alternadas (ROBERGE, 2000). Para corrosão atmosférica em solução de eletrólito quase neutro, a reação de redução de oxigênio é aplicável (equação 2).

Duas etapas de reação podem estar envolvidas, com peróxido de hidrogênio como produto intermediário (ROBERGE, 2000), de acordo com as equações 4 e 5.



As taxas de corrosão atmosférica são controladas pelo processo de oxidação anódica. A equação 6 representa a reação anódica generalizada que corresponde ao passo determinante da taxa de corrosão atmosférica (ROBERGE, 2000).



Então a cinética da reação global em processos de corrosão atmosférica é afetada pela formação de produtos de corrosão, solubilidade dos produtos de corrosão na superfície do metal e formação de filmes passivos (ROBERGE, 2000).

Um dos mecanismos de corrosão atmosférica de aços consiste na redução do óxido no estágio úmido, levando à formação da espécie FeOHOH e pouco oxigênio é reduzido. No estágio úmido, a principal reação catódica é a de redução de oxigênio, como já citado. No período de secagem, o óxido é reoxidado e caso o filme de eletrólito evapore o processo de corrosão cessa (HOERLÉ *et al.*, 2004).

A tabela 3.2 mostra a natureza de produtos de corrosão encontrados em diferentes metais expostos à atmosfera.

Tabela 3.2. Natureza dos produtos de corrosão formados em quatro metais (ROBERGE, 2000).

	Espécies Comuns	Espécies Raras
Al	Al(OH) ₃ Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ .3 H ₂ O	AlOOH, Al _x (OH) _y (SO ₄) _z , AlCl(OH) ₂ .4H ₂ O
Fe	Fe ₂ O ₃ , FeOOH, FeSO ₄ .4H ₂ O	Fe _x (OH) _y Cl _z , FeCO ₃
Cu	Cu ₂ O, Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ , CuSO ₄ (OH) ₆ .2 H ₂ O, Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄	Cu ₂ Cl(OH) ₃ , Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ , Cu ₂ NO ₃ (OH) ₃
Zn	ZnO, Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂ , ZnCO ₃	Zn(OH) ₂ , ZnSO ₄ , Zn ₅ Cl ₂ (OH) ₈ .H ₂ O

3.5. Principais parâmetros que afetam o processo de corrosão atmosférica

3.5.1. Tempo de umedecimento

O tempo de umedecimento (presença de eletrólito sobre a superfície do metal) é o principal parâmetro que afeta o processo de corrosão atmosférica e por meio deste tempo determina-se diretamente a duração do processo de corrosão eletroquímica. Essa variável é complexa, visto que devem ser considerados todos os meios de formação e de evaporação de uma solução eletrolítica na superfície do metal (ROBERGE, 2000).

A presença de eletrólito sobre a superfície do metal depende fortemente da umidade relativa crítica (ROBERGE, 2000).

3.5.2. Dióxido de Enxofre

A presença de dióxido de enxofre, produto proveniente da combustão de combustíveis fósseis sulfurados, desempenha papel importante na corrosão atmosférica em ambientes urbanos e industriais. Ele é adsorvido pelas superfícies metálicas, tem elevada solubilidade em água e tendência para formar ácido sulfúrico na presença de água (equação 7).

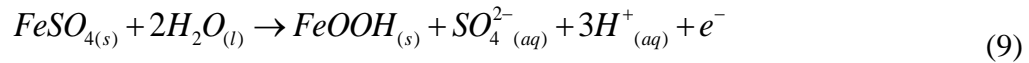


Os íons sulfato são formados na camada de umidade presente na superfície do metal, pela oxidação do dióxido de enxofre, conforme mostrado na equação 8 (ROBERGE, 2000).



A formação de íons sulfato é considerada como sendo o principal efeito acelerador de corrosão a partir de dióxido de enxofre. Para o ferro e o aço, a presença

destes íons sulfato, conduz à formação de sulfato de ferro (FeSO_4). O sulfato de ferro é hidrolisado, como mostra a equação 9 (ROBERGE, 2000).



Os íons sulfato se autorregeneram a partir do sulfato de ferro, o que conduz a um ataque autocatalítico do ferro. A acidificação do eletrólito poderia também provocar a aceleração das taxas de corrosão, mas devido aos efeitos de tamponamento de hidróxido e óxido formado a partir de produtos de corrosão esse efeito acelerador é reduzido (ROBERGE, 2000).

3.5.3. Cloretos

A salinidade da atmosfera causa aumento na taxa de corrosão atmosférica dos metais. Em metais ferrosos, ânions cloreto competem com os íons hidroxila para combinar com cátions ferrosos produzidos na reação anódica. No caso dos íons hidroxila, espécies passivadoras estáveis tendem a ser produzidas. Entretanto, complexos de cloreto de ferro tendem a ser instáveis (solúvel), resultando na autorregeneração de íon Cl^- e o consequente ataque corrosivo (ROBERGE, 2000).

De acordo com Guedes *et al.* (2009) a corrosão em ambiente marinho é influenciada pela umidade e é acentuada pelos contaminantes como o cloreto de sódio. A duração da exposição à umidade é uma variável crítica e a composição química da película de eletrólito também é importante no processo de corrosão atmosférica.

3.5.4. Temperatura

O efeito da temperatura sobre as taxas de corrosão atmosférica é bastante complexo. Um aumento de temperatura tende a estimular o ataque corrosivo devido ao aumento da taxa de reações eletroquímicas e dos processos de difusão. Entretanto, o aumento da temperatura geralmente conduz a

uma diminuição da umidade relativa e evaporação mais rápida do eletrólito presente na superfície. Assim, com a redução do tempo de umedecimento, a taxa global de corrosão tende a diminuir (ROBERGE, 2000).

De acordo com GUEDES *et al.* (2009) a temperatura ambiente afeta a umidade relativa, o tempo de umedecimento e a cinética do processo de corrosão atmosférica. Sendo a presença de umidade, determinada pelo tempo de umedecimento, provavelmente o fator mais importante para a corrosão atmosférica.

3.6. Métodos Eletroquímicos

3.6.1. Potencial de Corrosão

A medida do potencial de corrosão, também conhecida como medida do potencial em circuito aberto é feita de forma direta com relação a um eletrodo de referência (como o eletrodo de calomelano saturado), conforme a montagem da figura 3.2.

O resultado da medida de potencial de corrosão é uma curva de estabilização de potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential - OCP*) que fornece a variação do potencial com o tempo na interface metal/solução do sistema eletroquímico em relação a um eletrodo de referência. Assim, quando o processo de corrosão for estabilizado, temos o potencial de corrosão, que deverá manter-se estabilizado (WOLYNEC, 2003).

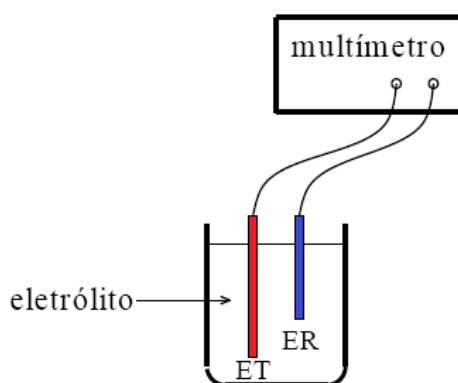


Figura 3.2. Montagem experimental para a determinação do potencial de corrosão.

ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).

3.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (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 e ANDRADE,

2006). A EIE tem sido empregada para estudar a interface metal/solução, películas de óxido e avaliar a eficiência de revestimentos orgânicos de metais frente à corrosão (MCCAFFERTY, 2010).

O método em questão é conhecido como método de impedância eletroquímica (ou método de impedância AC) e apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua (WOLYNEC, 2003), dentre essas se destacam:

- ✓ Utilização de sinais baixos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- ✓ Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- ✓ A 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; as curvas de inclinação de Tafel têm que ser determinados por outro método (WOLYNEC, 2003).

A EIE 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. 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. As medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas a partir de uma célula convencional constituída pelo eletrodo de trabalho, um contra eletrodo e um eletrodo de referência, com um analisador de resposta de frequência acoplado a um potenciostato, conforme a figura 3.3 (BRETT *et al.*, 1996; WOLYNEC, 2003).

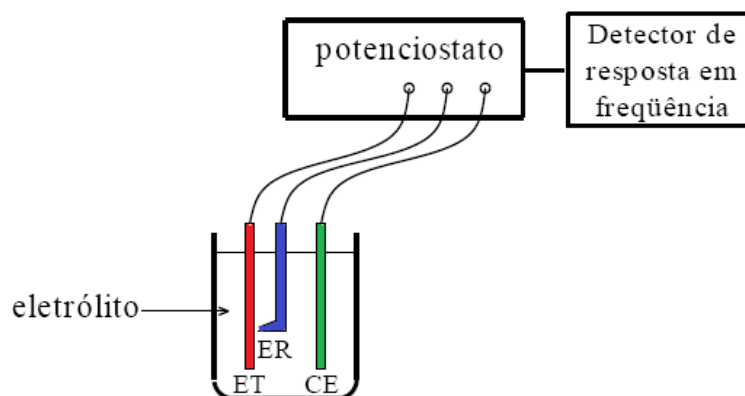


Figura 3.3. Montagem experimental para a realização das medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra eletrodo. (WOLYNEC, 2003).

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; WOLYNEC, 2003).

Em um circuito de corrente alternada o potencial elétrico (E) varia com o tempo t , de acordo com a equação 10:

$$E = A \cos \omega t \quad (10)$$

onde A é a amplitude do sinal de potencial e ω a frequência angular medida em (rad/s), sendo $\omega = 2\pi f$ e f a frequência na qual a corrente alternada oscila, usualmente medida em Hertz (Hz) (WOLYNEC, 2003).

A resposta da corrente $I(t)$ em função da oscilação do potencial é dada pela equação 11:

$$I(t) = B \sin(\omega t + \varphi) \quad (11)$$

onde B é a amplitude do sinal de corrente e φ é a defasagem da corrente em relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase (WOLYNEC, 2003).

A relação entre o potencial e a corrente pode ser dada por uma expressão semelhante à da lei de Ohm, representada pela equação 12:

$$E(t) = ZI(t) \quad (12)$$

onde Z é chamado de impedância, expressa em unidades de resistência, Ω (LASIA, 2002; WOLYNEC, 2003).

A impedância também pode ser representada pela equação 13.

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (13)$$

onde Z_r e Z_i são as componentes real e imaginária (respectivamente) da impedância e j é o número complexo $j = \sqrt{-1}$ (WOLYNEC, 2003).

As definições de módulo e ângulo de fase da impedância complexa são as equações básicas dos diagramas de representações gráficas (WOLYNEC, 2003), representadas pelas equações 14 e 17 respectivamente:

$$|Z|^2 = (Z_r)^2 + (Z_i)^2 = \left(\frac{A}{B}\right)^2, \quad (14)$$

$$Z_r = |Z| \cos \varphi, \quad (15)$$

$$Z_i = |Z| \sen \varphi \text{ e} \quad (16)$$

$$\varphi = \text{arctag} \frac{Z_i}{Z_r}. \quad (17)$$

Uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais podem ser conseguidas através de representações gráficas. As representações 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 importante visto em frequências mais baixas (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008; WOLYNEC, 2003).

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 3.4 representa o circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução e o diagrama de *Nyquist* (com grandezas associadas) correspondente a este circuito, onde R_s e R_p são a resistência da solução e a resistência à polarização respectivamente e C_{dc} é a capacitância de dupla camada associada com a interface metal/solução (MCCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2003).

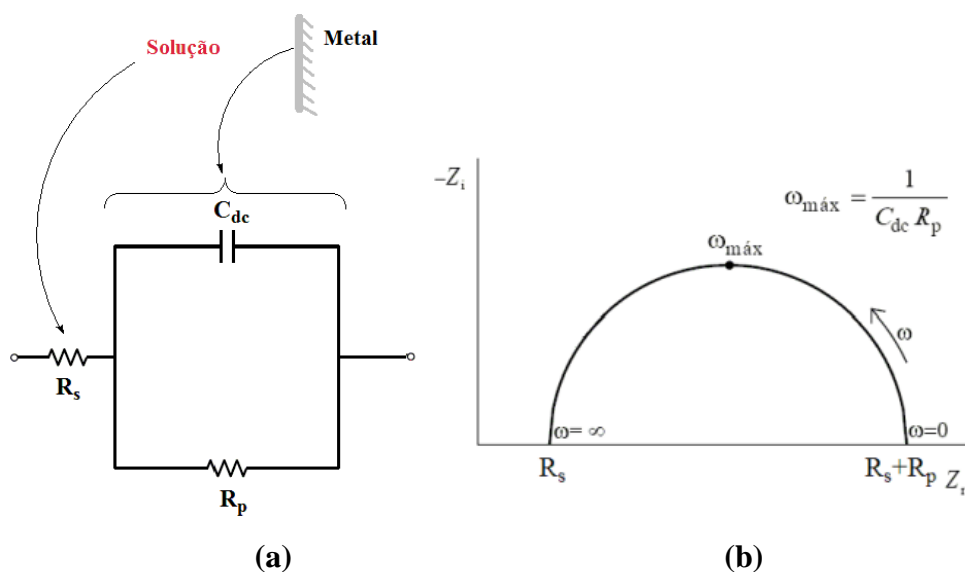
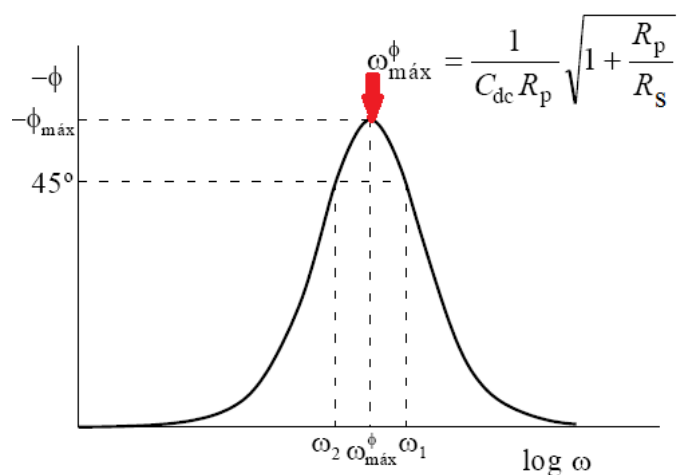


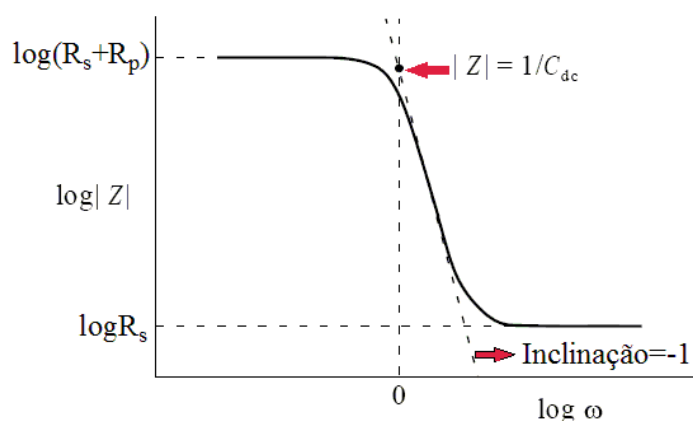
Figura 3.4. Representação do (a) circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução (MCCAFFERTY, 2010) e (b) Diagrama de *Nyquist* correspondente (WOLYNEC, 2003).

Assim, verifica-se pela figura 3.4 que em altas frequências a impedância do sistema é dada pela resistência da solução (R_s) e para frequências mais baixas, a impedância é obtida pela soma das resistências da solução e de polarização (R_s+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). A figura 3.5 representa os diagramas de *Bode* e grandezas associadas para o circuito da figura 3.4 (a) (WOLYNEC, 2003).



(a)



(b)

Figura 3.5. Representações dos Diagramas de *Bode* (a) ângulo de fase versus logaritmo da frequência e (b) logaritmo do módulo de impedância ($|Z|$) versus logaritmo da frequência (WOLYNEC, 2003).

4. Experimental

4.1. Materiais

Foram utilizados três aços de baixa liga com adição intencional de certos elementos de liga. A composição química dos aços SbMo, CuSbMo e CuSb são apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química dos aços SbMo, CuSbMo e CuSb.

Aço	Composição Química (% m/m)										
	C	Mn	S	Si	P	Al	Cu	Sb	Mo	Cr	Ni
SbMo	0,02	0,29	0,014	0,017	0,017	0,050	-	0,097	0,040	0,018	0,035
CuSbMo	0,03	0,28	0,015	0,023	0,016	0,035	0,060	0,095	0,044	0,014	0,035
CuSb	0,04	0,21	0,018	0,010	0,016	0,045	0,050	0,050	-	-	-

4.2. Perda de massa após teste de corrosão não-acelerada

Os testes de campo após teste de corrosão não-acelerada foram executados de acordo com a norma NBR 6209.

As amostras de dimensões 145 mm × 160 mm e espessuras de 1,0 mm foram expostas a testes não acelerado de corrosão em atmosferas marinha e industrial (figura 4.1). O período de exposição foi de 16 meses com avaliações após 3 meses, 6 meses, 12 meses e 16 meses.

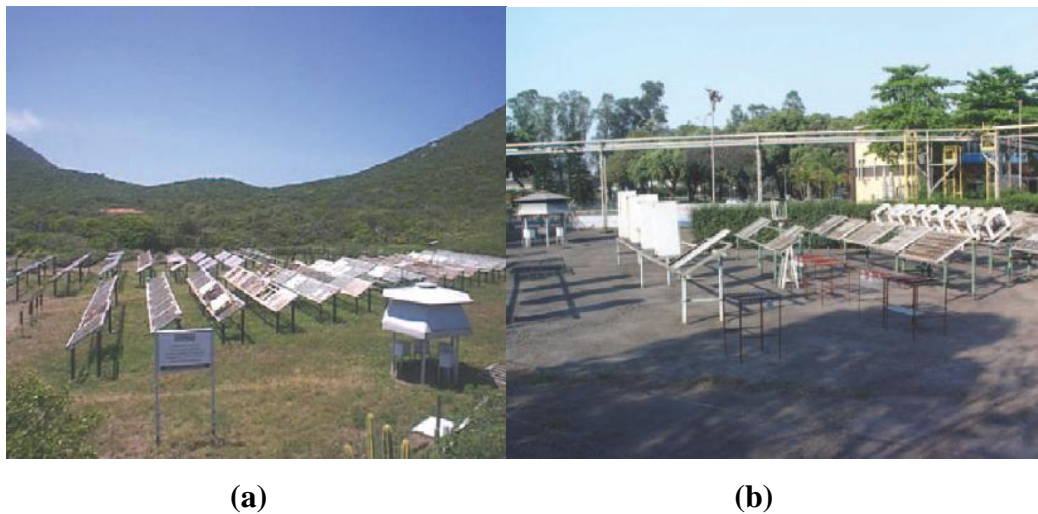


Figura 4.1. Corpos de prova expostos em atmosfera (a) marinha e (b) industrial (CARNEIRO e ALVARENGA, 2011).

Antes do teste, cada um dos corpos de prova devidamente desengraxado e limpo foi inicialmente pesados em balança analítica com uma precisão de 0,1 g.

Após o teste em cada uma das atmosferas citados, os corpos de prova foram imersos em solução de HCl (concentração 1:1), com adição de inibidor de corrosão hexametilenotetramina (3,5 g/L), até que cessasse a evolução de hidrogênio, caracterizada pela geração de bolhas (norma NBR 6210), para dissolução da camada de óxidos. Em seguida, os corpos de prova sem os produtos de corrosão foram lavados com água destilada, secados com nitrogênio e imediatamente pesados. A perda de massa dos corpos de prova foi então calculada utilizando-se a equação (18).

$$M = (m_1 - m_2) / A \quad (18)$$

onde:

M – perda de massa do corpo de prova (mg/cm^2);

m_1 – massa inicial do corpo de prova (mg);

m_2 – massa final do corpo de prova (mg);

A – área de corpo de prova (cm^2).

Com as medidas de perda de massa após teste de corrosão não-acelerada uma avaliação da resistência à corrosão dos aços baixa liga em atmosfera marinha e industrial após 3, 6, 12 e 16 meses de exposição pode ser realizada.

4.3. Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se o sistema experimental mostrado na figura 4.2.

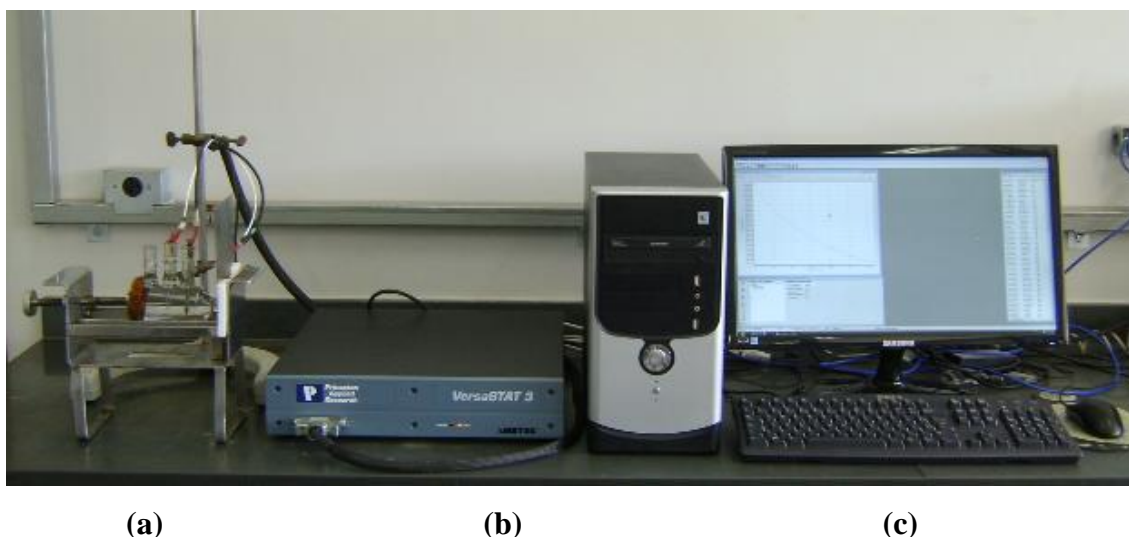


Figura 4.2. Sistema experimental utilizado para a realização das medidas eletroquímicas. (a) cela eletroquímica; (b) Potenciostato Princeton Applied Research; (c) computador.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato da marca *Princeton Applied Research*, modelo *Versa Stat 3*, software *Versa Studio*.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente de 25 °C usando uma cela eletroquímica (figura 4.3) de três eletrodos com capacidade de 200 mL.

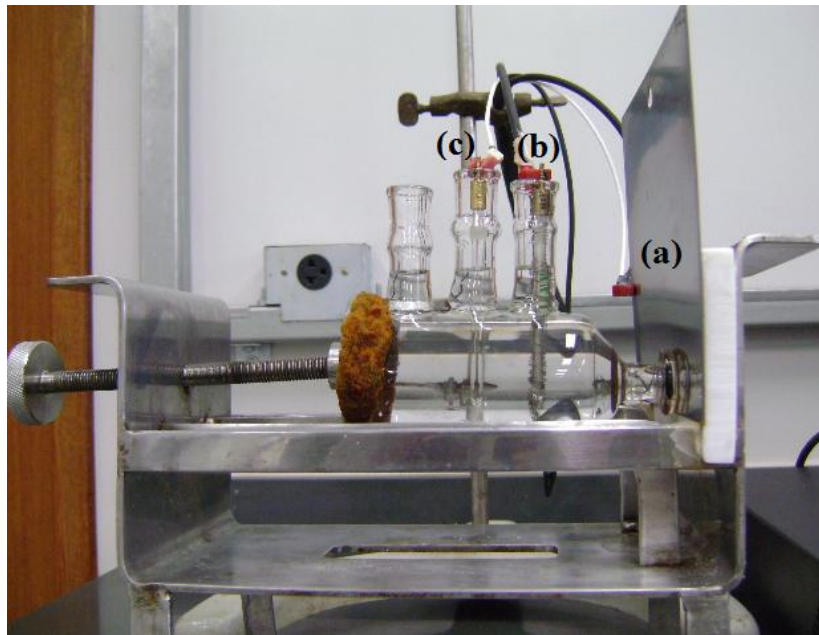


Figura 4.3. Montagem da cela eletroquímica ampliada. (a) eletrodo de trabalho, (b) contra eletrodo e (c) eletrodo de referência.

As soluções eletrolíticas utilizadas foram solução de NaCl 0,6 mol/L para simular a atmosfera marinha e solução de H₂SO₄ 0,1 mol/L para simular a atmosfera industrial.

A área exposta das amostras de aço baixa liga em contato com o eletrólito foi de 1,0 cm².

4.3.1. Eletrodos

O eletrodo de trabalho foi o aço baixa liga, com área exposta de 1 cm². Antes de cada medida eletroquímica a superfície do eletrodo de trabalho passou por um procedimento padrão, para remover qualquer camada de óxido formada devido à corrosão atmosférica e para retirar as irregularidades da superfície. As amostras foram primeiramente lixadas sequencialmente com lixas de granulometria de 240, 320, 400, 600, 1200 mesh. Depois do polimento as amostras foram lavadas com água potável, água deionizada e etanol 70% v/v.

O eletrodo de referência utilizado foi o $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$. O potencial do eletrodo de trabalho foi medido em relação ao eletrodo de referência. O mais conhecido é o eletrodo padrão de hidrogênio (Eletrodo Padrão de Hidrogênio - EPH) que por definição possui um potencial igual a 0,00 V. Entretanto, devido às dificuldades de preparação e manutenção do EPH, outros eletrodos de referência são utilizados como o $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ esquematizado na figura 4.4. Neste eletrodo de referência a semi-reação pode ser escrita pela equação 19. O valor do seu potencial de equilíbrio é igual a 0,199 V a 25 °C.

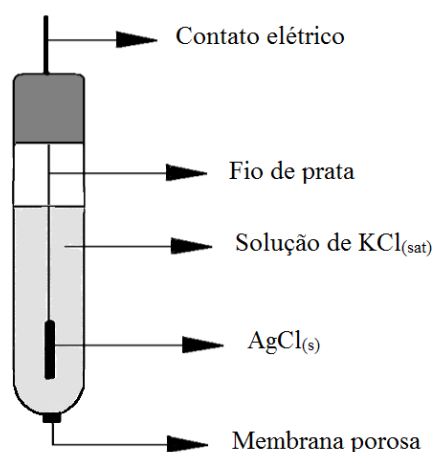
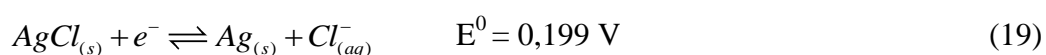


Figura 4.4. Esquema do eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$.



O contra eletrodo utilizado foi uma placa de platina. O contra eletrodo ou eletrodo auxiliar é normalmente constituído de um material inerte na faixa de potencial empregada para a realização da medida eletroquímica e deve possuir uma área superficial bem maior que a do eletrodo de trabalho.

4.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Antes de cada medida de EIE, foi medido o potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential* - OCP), inicialmente durante uma hora, ou até a sua estabilização deste, com o objetivo era determinar o potencial de repouso do sistema.

Depois da medida do potencial de circuito aberto, a impedância das amostras de aço baixa liga foi medida, na faixa de frequência de 100 kHz a 1 mHz e amplitude de 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto. Para o tratamento e simulação dos circuitos equivalentes foi utilizado o *software* ZviewTM. Com os testes de EIE avaliou-se a resistência à polarização dos aços baixa liga em soluções de NaCl 0,6 mol/L e H₂SO₄ 0,10 mol/L. Uma análise em termos do mecanismo de corrosão também foi efetuada. As medidas de impedância foram realizadas em triplicata utilizando a mesma amostra.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A superfície das amostras de aço baixa liga foi analisada com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um detector de energia dispersiva de raios-X (EDX). Para o MEV, utilizou-se o microscópio QUANTA 200 FEG (FEI) e para a microanálise de EDX empregou-se um espectrômetro EDAX. As análises por MEV/EDX foram realizadas após o polimento das amostras de aço baixa liga e após a medição da impedância eletroquímica nas soluções de NaCl 0,6 mol/L e H₂SO₄ 0,10 mol/L.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de uma imagem ampliada da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material. Para a obtenção das imagens foram captados elétrons retroespalhados e secundários. O contraste nas imagens obtidas por elétrons retroespalhados (*Backscattered electrons* - BSE) decorre das diferenças de número atômico dos elementos químicos que compõem a amostra: números atômicos mais elevados retroespalham mais elétrons resultando em pontos mais brilhantes na amostra. Desta

forma, a imagem virtual resultante expressa uma ideia da heterogeneidade da composição química da amostra (MANNHEIMER, 2002 e MANSUR, 2012). Já o contraste nas imagens obtidas com os elétrons secundários (*Secondary electrons - SE*) resulta da topografia da amostra, no qual vales e depressões são regiões mais escuras e elevações e cumes regiões mais claras (MANSUR, 2012).

A microanálise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) permite a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. As informações qualitativas, sobre os elementos químicos presentes são obtidas pela captação dos raios-X característicos resultantes da interação do feixe de elétrons incidido com a amostra (MANSUR, 2012).

5. Resultados e discussão

5.1. Teste de campo

Inicialmente foram realizados testes de campo em atmosfera marinha e industrial com os aços CuSbMo, CuSb e SbMo produzidos em escala de laboratório, durante 3, 6, 12 e 16 meses.

Os resultados dos testes de campo são apresentados na tabela 5.1. Para melhor visualização, os dados foram dispostos em forma de gráficos. Na figura 5.1 mostra-se a perda de massa dos aços CuSbMo, CuSb e SbMo, em função do tempo em atmosfera marinha e industrial. Observa-se que, em ambas as atmosferas, a perda de massa para o aço SbMo foi maior se comparado aos demais aços. Isto pode estar relacionado com a ausência de cobre neste aço. Porém outras possibilidades devem ser levadas em consideração já que a diferença na perda de massa entre os aços foi pequena.

Com o decréscimo do tempo observa-se que a perda de massa tende ao mesmo valor para todos os aços. Isto significa que esta metodologia de análise de corrosão é mais apropriada para tempos de exposição mais longos. Desta forma, para estudar a cinética de corrosão em dimensões temporais mais reduzidas, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Tabela 5.1. Perda de massa após teste de corrosão não-acelerada com os aços CuSbMo, CuSb e SbMo, expostos durante 3, 6, 12 e 16 meses em atmosfera marinha e industrial.

Aço	Perda de massa (mg/cm ²)							
	Atmosfera Marinha				Atmosfera Industrial			
	3 meses	6 meses	12 meses	16 meses	3 meses	6 meses	12 meses	16 Meses
CuSbMo	19,8	29,6	43,9	48,9	8,8	18,2	28,6	32,7
CuSb	19,6	32,5	45,6	50,2	9,2	19,4	31,3	33,5
SbMo	20,9	35,8	49,7	58,0	9,8	18,5	30,1	35,3

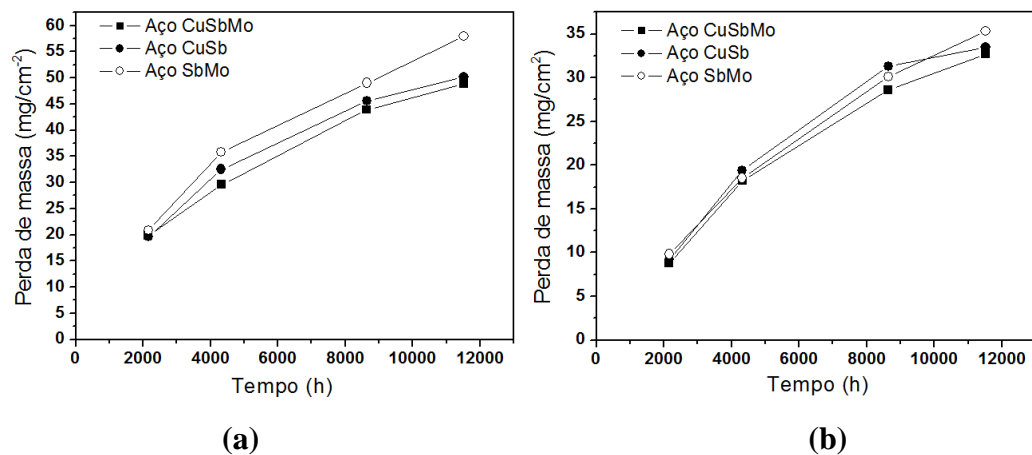


Figura 5.1. Medidas de perda de massa para os aços CuSbMo, CuSb e SbMo, em (a) atmosfera marinha e (b) atmosfera industrial.

Quando expostos à atmosfera ambiental o cobre forma, inicialmente, óxido de cobre, Cu_2O , cuprita, de coloração castanha, que tem características protetoras, e com o tempo, na presença de oxigênio, forma-se o CuO , de cor preta. Por fim, com a presença de umidade e gás carbônico, CO_2 , aparece a coloração esverdeada, devido à formação dos carbonatos básicos $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (malaquita) e $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (azurita).

Em atmosferas poluídas, como as industriais, contendo SO_2 , ocorrem as possíveis reações corrosivas (equações 20 e 21):



que são insolúveis e esverdeados. Na atmosfera industrial, a brochantita e a anterita podem preencher os poros da camada de óxidos/hidróxidos de ferro, contribuindo para aumentar a resistência à corrosão dos aços ligados.

Em atmosferas marinhas, o cobre e suas ligas podem apresentar um produto de corrosão esverdeado, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, atacamita. Neste meio, os aços apresentaram maior perda de massa após 12000 horas de teste de campo.

5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

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 impedância foram realizadas em triplicata.

Para simular a atmosfera marinha (rica em Cl⁻), foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de NaCl 0,6 mol/L.

A figura 5.2 representa os diagramas de Nyquist para os aços baixa liga em solução de NaCl 0,6 mol/L com o circuito mais apropriado para descrever a interface eletroquímica (representado graficamente na parte superior da figura 5.2). Neste circuito, R_s representa a resistência da solução eletrolítica, R_p representa a resistência de transferência de carga (resistência de polarização) e CPE o elemento de fase constante.

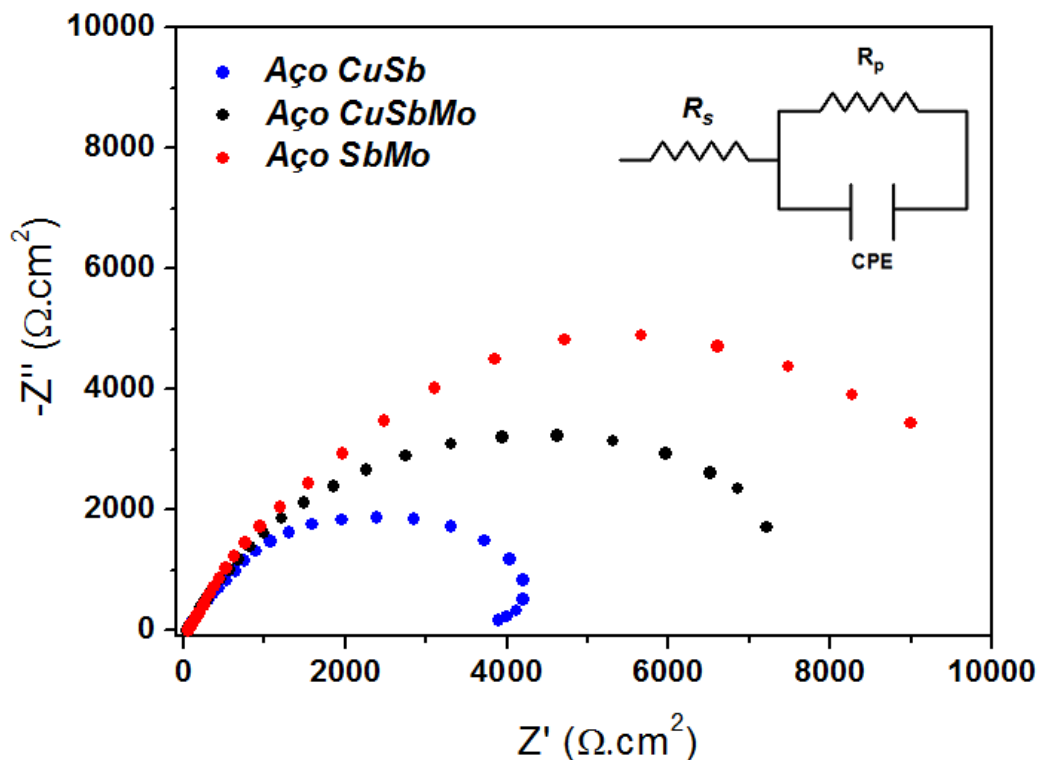


Figura 5.2. Espectros representativos de impedância eletroquímica para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb em solução de NaCl 0,6 mol/L obtidos à 25 °C com seu respectivo circuito equivalente. Diagrama de *Nyquist*.

No diagrama de *Nyquist* da figura 5.2, os espectros indicaram a formação de um semicírculo. Os espectros de impedância foram interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes. A interseção do arco a altas frequências com a abscissa informa o valor da resistência da solução (R_s). Em baixa frequência, tem-se um circuito em paralelo de uma resistência à transferência de carga (R_p) com um elemento de fase constante (CPE), este circuito está associado em série com R_s .

De maneira geral, o comportamento dos espectros para os aços CuSb, CuSbMo e SbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L foi o mesmo, assim como a simulação dos circuitos equivalentes. No caso do aço carbono com adição de CuSb, foi observado, à baixas frequências, uma tendência a um comportamento indutivo, característico do mecanismo de corrosão do ferro em água, que pode gerar espécies como (FeOH)_{ads} que adsorvem na superfície metálica. A análise do diagrama de Bode (figuras 5.3, 5.4 e 5.5) contribuiu na visualização da formação de apenas um semicírculo. A simulação associada aos espectros de impedância indica que o processo corrosivo é controlado por transferência de carga.

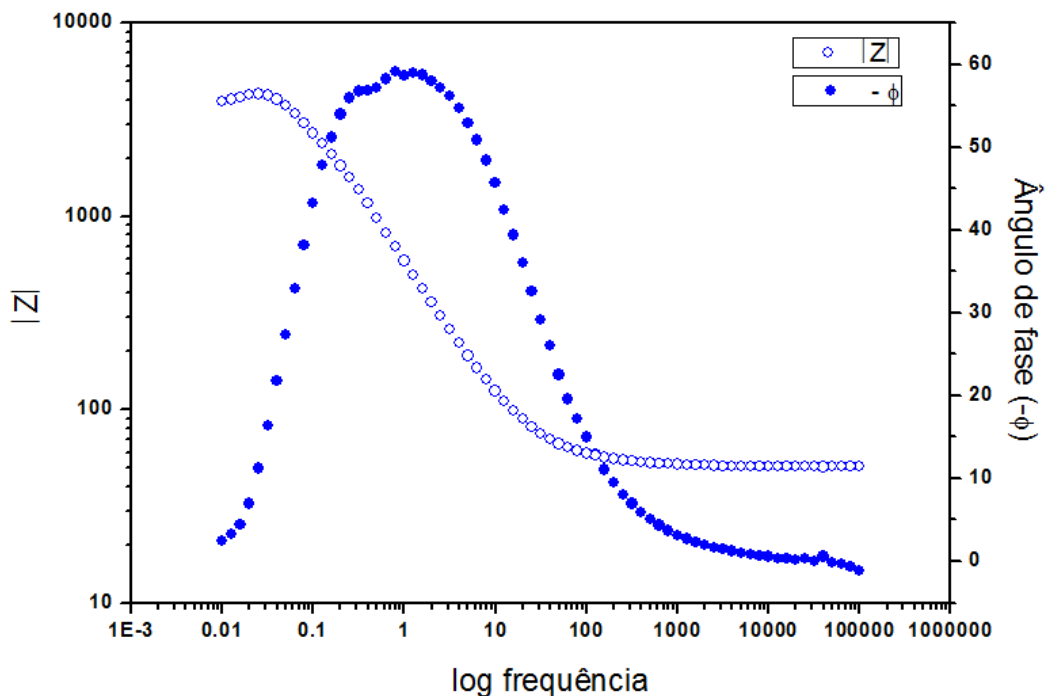


Figura 5.3. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço CuSb em solução de NaCl 0,6 mol/L obtido à 25 °C. Diagrama de *Bode*.

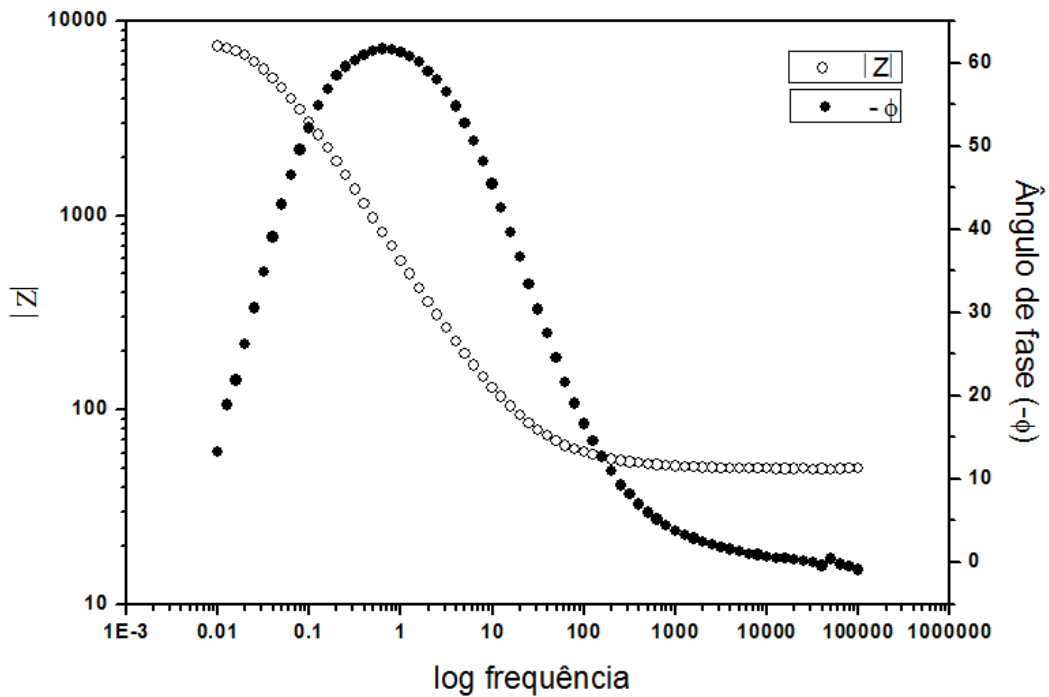


Figura 5.4. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço CuSbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L obtido à 25 °C. Diagrama de *Bode*.

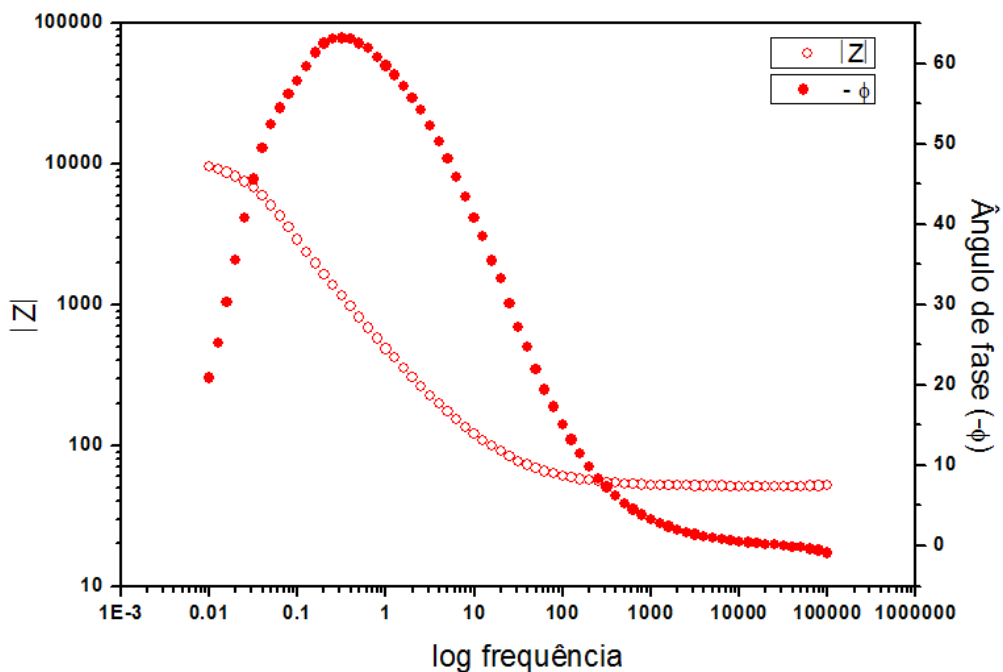


Figura 5.5. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço SbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L obtido à 25 °C. Diagrama de *Bode*.

A tabela 5.2 apresenta os parâmetros determinados por EIE para os aços baixa liga em solução de NaCl 0,6 mol/L. Ao se comparar os valores médios de R_p , o aço que apresentou maior resistência à corrosão foi o aço SbMo, que contém Mo, Cr e Ni e possui maior teor de Sb e Si que o aço CuSb, que apresentou o pior comportamento frente à corrosão em meio salino.

Tabela 5.2. Valores médios dos parâmetros de ajuste das medidas de impedância eletroquímica para os aços CuSb, CuSbMo e SbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L.

Tipo de Aço	Parâmetros Eletroquímicos	
	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
CuSb	51,2	3961,0
CuSbMo	50,19	7613,0
SbMo	52,16	14713,0

Legenda: R_s = resistência da solução eletrolítica e R_p = resistência de polarização.

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 no tratamento de água industrial como inibidor de corrosão. O molibdênio pode formar uma grande variedade de tais oxiânions que podem ser estruturas discretas ou estruturas poliméricas estendidas, embora este último tipo seja apenas encontrado no estado sólido. Os oxiânions de molibdênio discretos variam em tamanho desde o mais simples MoO_4^{2-} encontrado no molibdato de potássio até às grandes estruturas encontradas nos azuis de molibdênio que contêm até 154 átomos de Mo. É bem conhecido que o molibdênio aumenta a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em meios aquosos contendo cloretos, pela estabilização da camada passiva (Ilevbare and Burstein, 2001). Neste estudo, o molibdênio parece ter tido um importante papel contribuindo para o aumento da resistência à corrosão dos aços carbono ligados em meio salino.

Os elementos alumínio e cromo, embora presentes em teores reduzidos nos aços podem ter contribuído para as propriedades químicas dos aços. As equações 22 e 23 representam a reação de formação do filme protetor de Al e Cr, respectivamente.



A figura 5.6 mostra que parece haver uma correlação direta entre a resistência de polarização dos aços analisados, e o teor de Al e Cr.

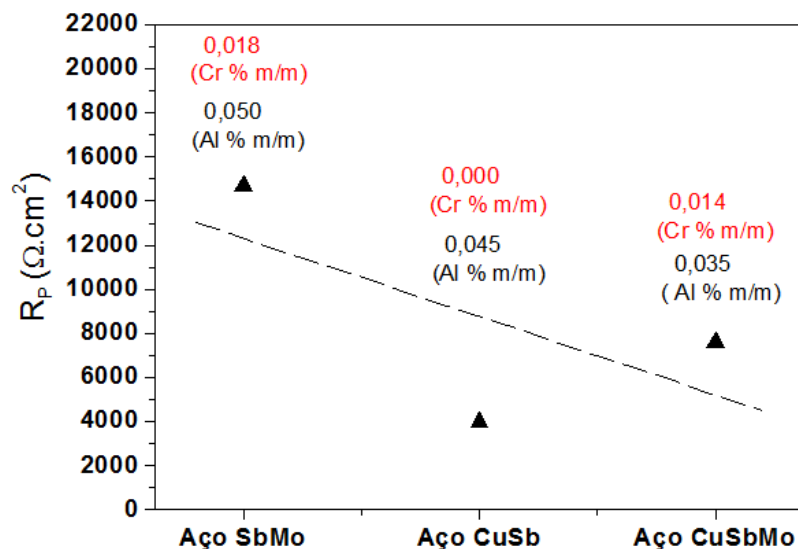


Figura 5.6. Valores de resistência de polarização obtidos por EIE para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb em solução de NaCl 0,6 mol/L.

Para determinar a correlação entre a resistência de polarização e os teores de Al e Cr são apresentadas as figuras 5.7 e 5.8, respectivamente. Pela figura 5.7, observa-se que parece haver uma correlação direta entre o teor de Al e a resistência de polarização. Já a figura 5.8 mostra que o teor de Cr parece fazer aumentar a resistência de polarização. Assim, o aumento do teor de Cr parece influenciar na resistência de polarização.

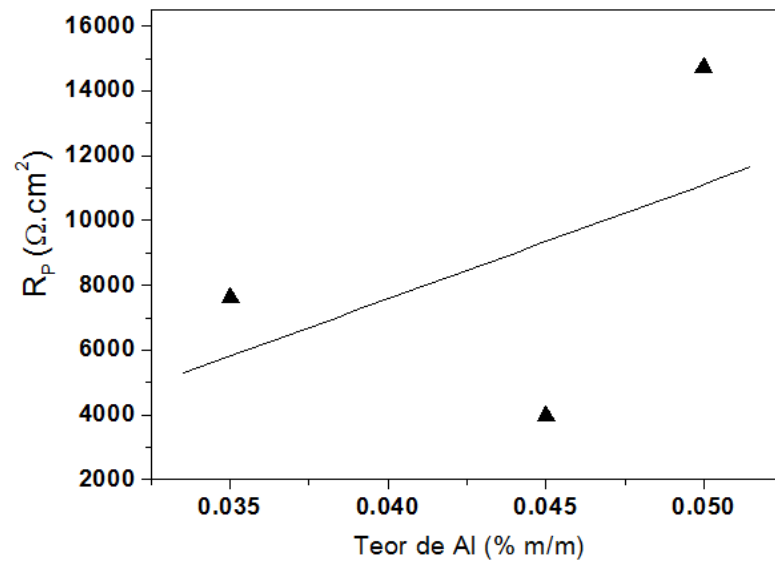


Figura 5.7. Valores de resistência de polarização obtidos por EIE para os aços CuSb, CuSbMo e SbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L em função do teor de Al.

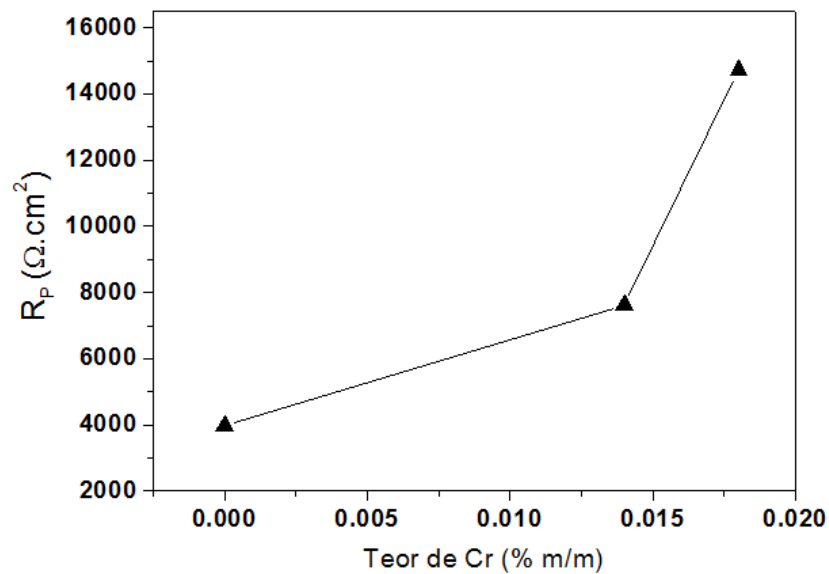


Figura 5.8. Valores de resistência de polarização obtidos por EIE para os aços CuSb, CuSbMo e SbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L em função do teor de Cr.

A figura 5.9 representa a variação da resistência de polarização com o teor de (Al + Cr). Nota-se que ocorre significativo aumento da resistência à corrosão com o

aumento do teor de (Al +Cr). Assim, o aumento do teor (Al + Cr) parece influenciar a resistência de polarização.

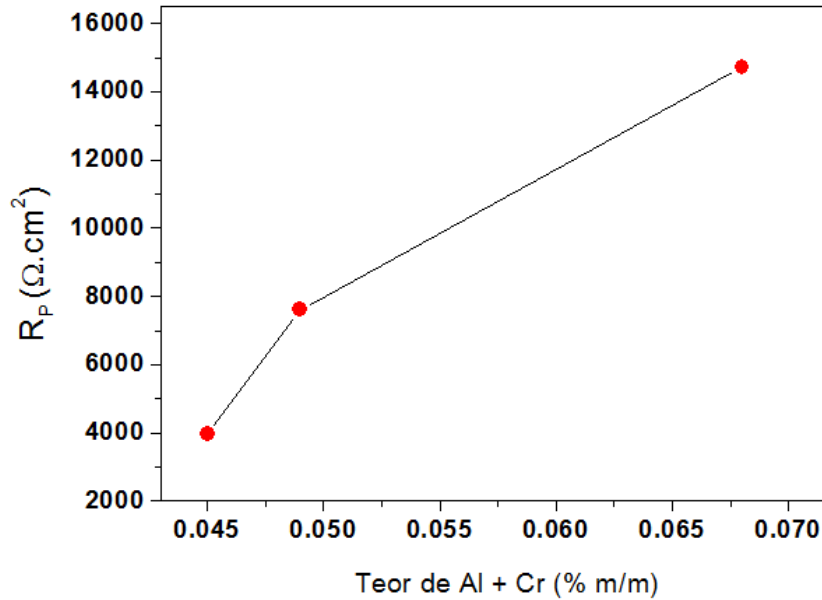
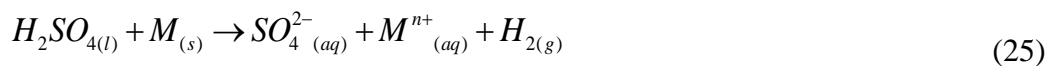


Figura 5.9. Valores de resistência de polarização obtidos por EIE para os aços CuSb, CuSbMo e SbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L em função do teor de (Al + Cr).

Para simular a atmosfera industrial (rica em SO₃), foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de H₂SO₄ 0,10 mol/L. As equações 24 e 25 mostram reações que podem ocorrer sobre as superfícies metálicas em atmosfera industrial.



A figura 5.10 apresenta os diagramas de Nyquist para os aços baixa liga analisados em solução de H₂SO₄ 0,10 mol/L com o circuito mais apropriado para descrever a interface eletroquímica (representado graficamente na parte superior da figura 5.10).

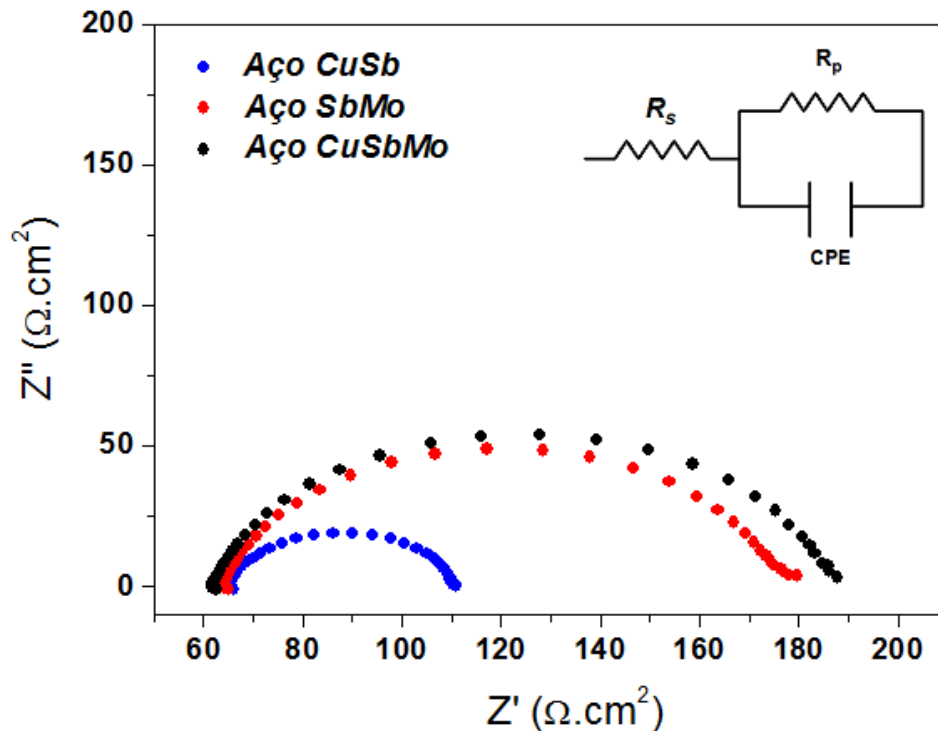


Figura 5.10. Espectros representativos de impedância eletroquímica para os aços CuSb, SbMo e CuSbMo em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L obtidos a 25 °C com seu respectivo circuito equivalente. Diagrama de *Nyquist*.

No diagrama de *Nyquist* da figura 5.10, os espectros indicaram a formação de um semicírculo. Os espectros de impedância foram interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes. A interseção do arco a altas frequências com a abscissa informa o valor da resistência da solução (R_s). Em baixa frequência tem-se um circuito em paralelo de uma resistência à transferência de carga (R_p) com um elemento de fase constante (CPE), este circuito está associado em série com R_s .

O comportamento dos espectros para os aços CuSb, SbMo e CuSbMo em solução de H_2SO_4 foi o mesmo, assim como a simulação dos circuitos equivalentes. A análise do diagrama de Bode (figuras 5.11, 5.12 e 5.13) contribuiu na visualização da formação de apenas um semicírculo. A simulação associada aos espectros de impedância indica que o processo corrosivo é controlado por transferência de carga.

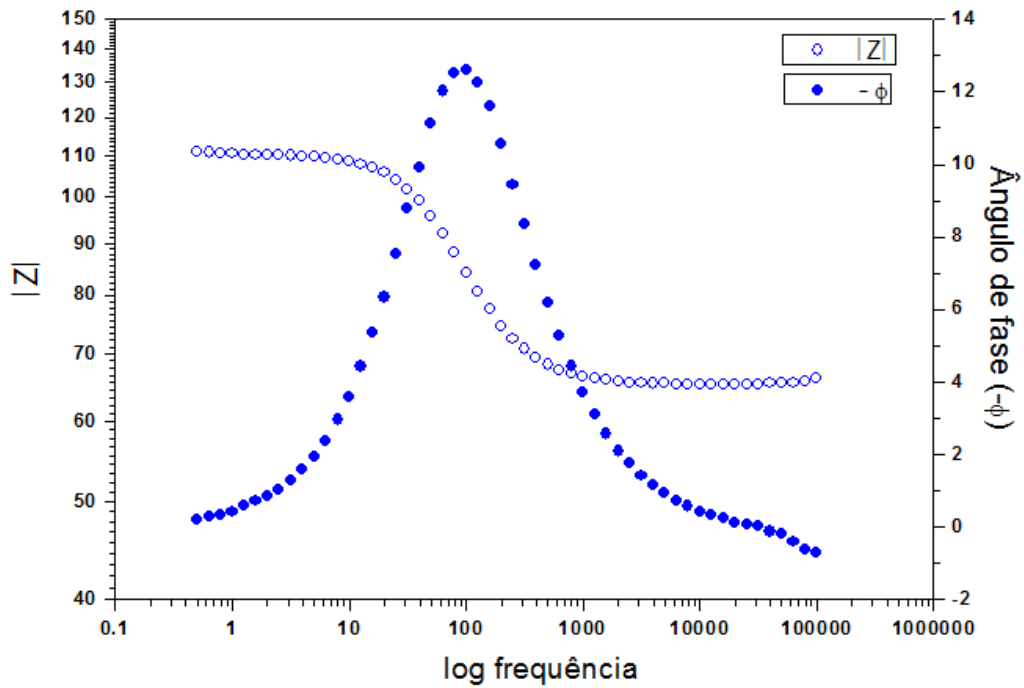


Figura 5.11. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço CuSb em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L obtido a 25 °C. Diagrama de *Bode*.

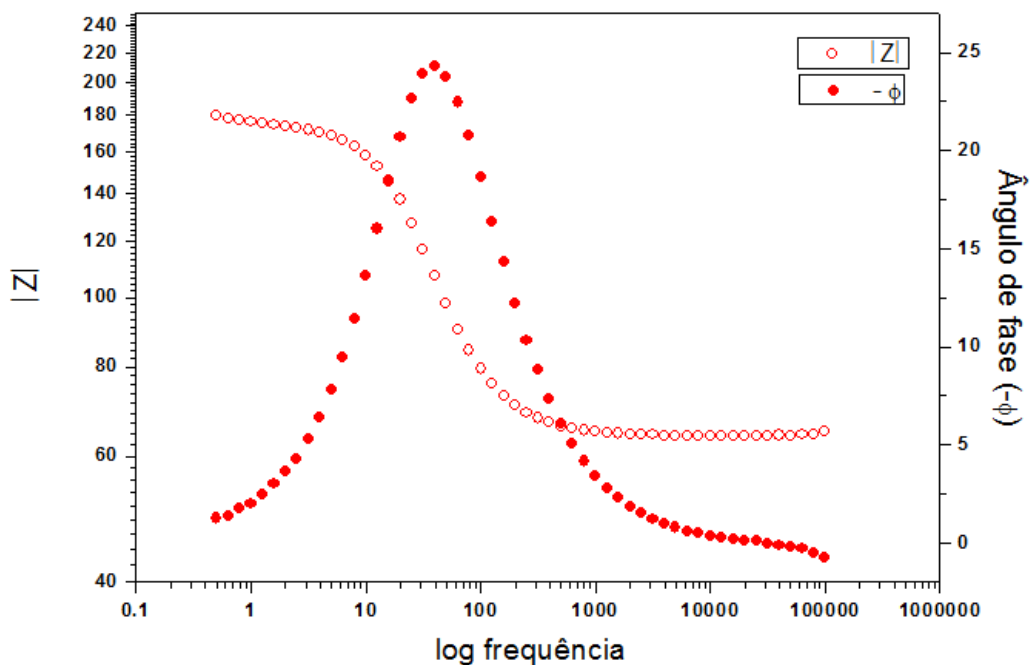


Figura 5.12. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço SbMo em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L obtido a 25 °C. Diagrama de *Bode*.

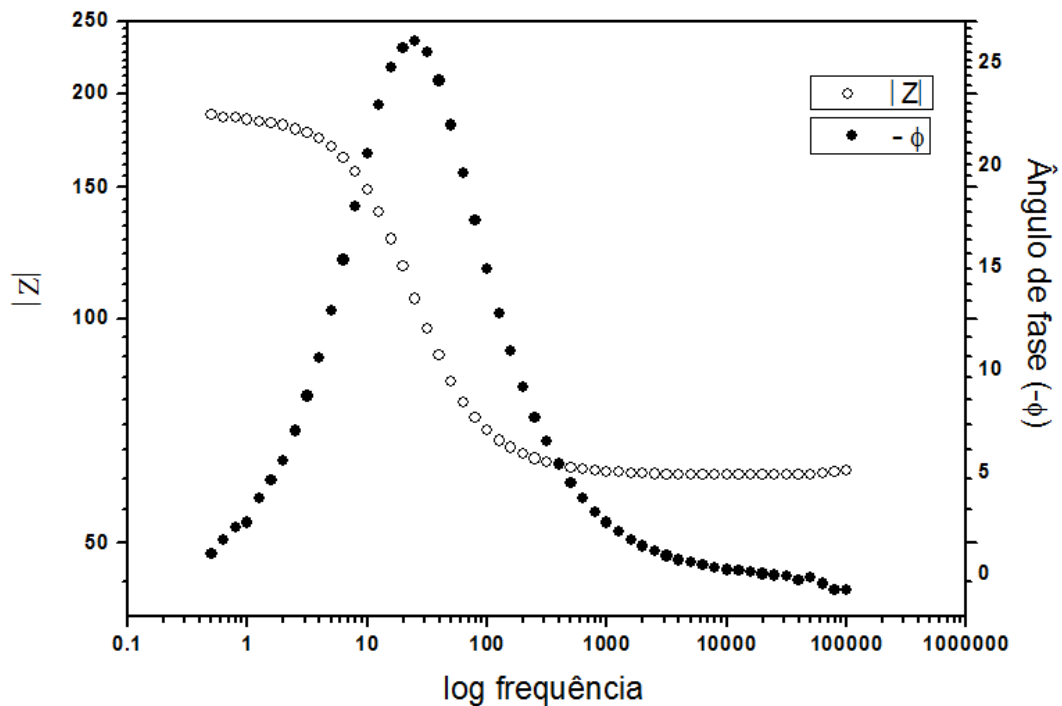


Figura 5.13. Espectros representativos de impedância eletroquímica para o aço CuSbMo em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L obtido a 25 °C. Diagrama de Bode.

A tabela 5.3 apresenta os parâmetros determinados por EIE para os aços baixa liga em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L. Comparando os valores médios de R_p , os aços que apresentaram maior resistência à corrosão foram os aços CuSbMo e SbMo, que contém Mo, Cr e Ni e possuem maior teor de Sb e Si que o aço CuSb, que apresentou o pior comportamento.

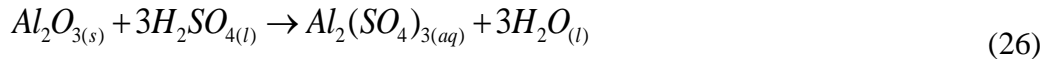
Tabela 5.3. Valores médios dos parâmetros de ajuste das medidas de impedância eletroquímica para os aços CuSb, SbMo e CuSbMo em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L.

Tipo de Aço	Parâmetros Eletroquímicos	
	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
CuSb	65,3	46,1
SbMo	63,7	137,3
CuSbMo	61,5	140,9

Legenda: R_s = resistência da solução eletrolítica e R_p = resistência de polarização.

Para cinéticas em tempos mais curtos, os elementos alumínio e cromo, embora em teores reduzidos nos aços, parecem exercer influência na resistência à corrosão dos aços carbono, tanto em meios aquosos contendo cloretos, quanto em meios ácidos. Mas novamente o molibdênio parece ter um importante papel na resistência à corrosão dos aços, quando avaliada por testes eletroquímicos.

Para determinar a correlação entre a resistência de polarização e o teor de Al e Cr são apresentadas as figuras 5.14 e 5.15 respectivamente. Pela figura 5.14, observa-se que parece não haver uma correlação direta entre o teor de Al e a resistência de polarização. Isto pode ser explicado pelo o fato do Al_2O_3 ser um óxido anfótero, podendo haver a solubilização deste em solução de ácido sulfúrico (equação 26).



Por outro lado, o teor de Cr parece aumentar a resistência de polarização até quando a sua porcentagem atinge um valor limite de 0,015 %. A partir de 0.015 % o aumento do teor Cr não parece influenciar na resistência de polarização (figura 5.15).

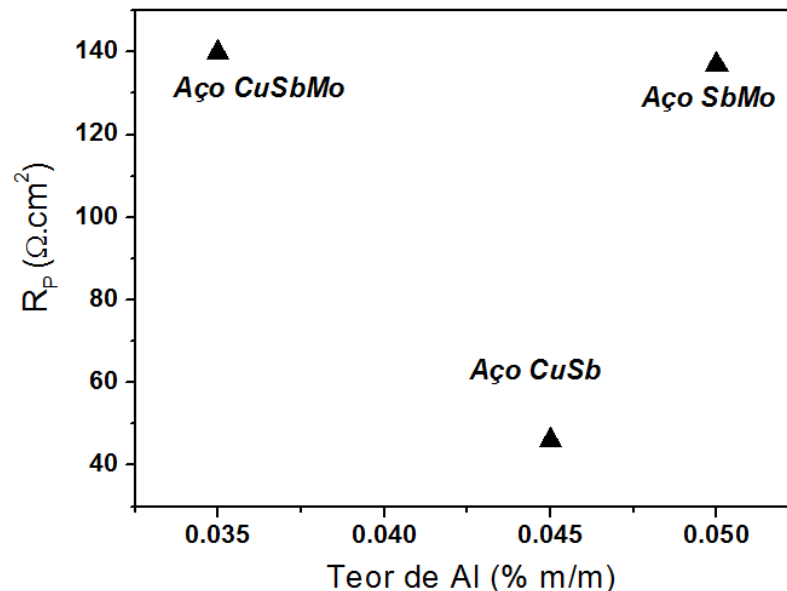


Figura 5.14. Valores de Resistência de polarização obtidos por EIE para os aços CuSb, SbMo e CuSbMo em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L em função do teor de Al.

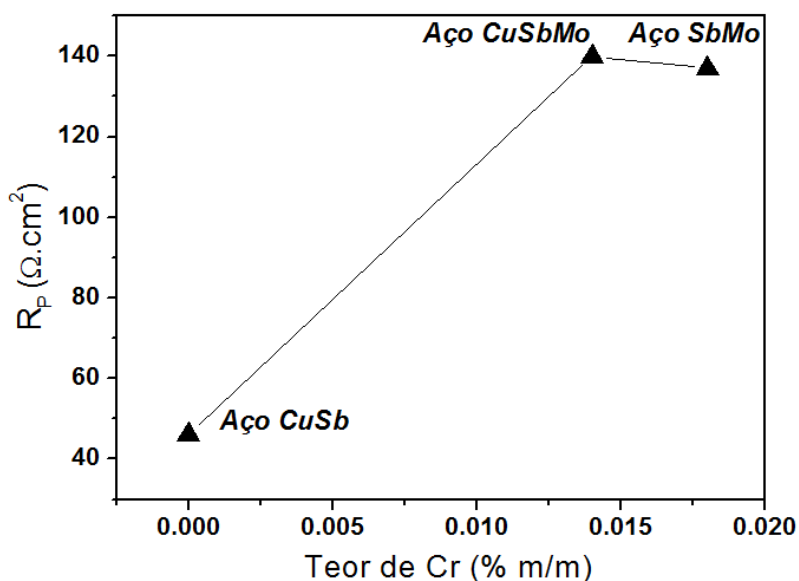


Figura 5.15. Valores de resistência de polarização obtidos por EIE para os aços CuSb, SbMo e CuSbMo em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L em função do teor de Cr.

A figura 5.16 representa a resistência de polarização com o teor de (Al + Cr). Nota-se que entre 0.045 % - 0.049 % ocorre um significativo aumento da resistência à corrosão. A partir de 0.049 % o aumento do teor (Al + Cr) parece não influenciar a resistência de polarização.

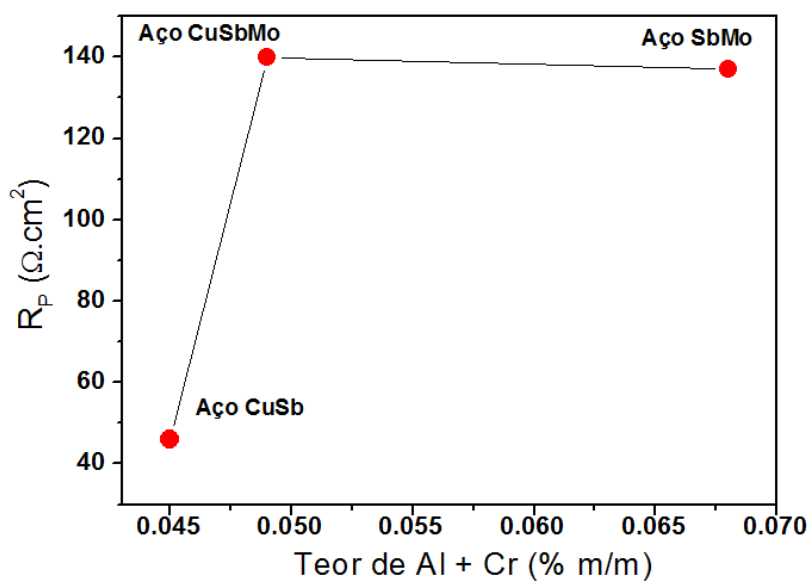


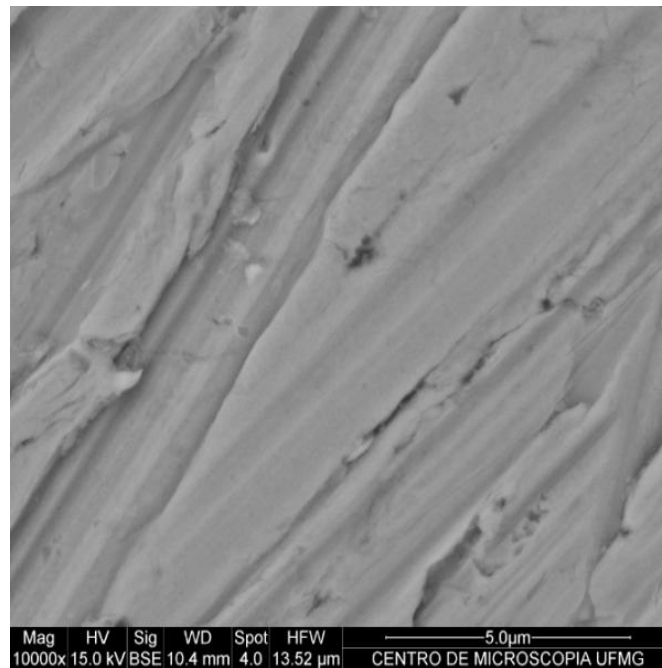
Figura 5.16. Valores de resistência de polarização obtidos por EIE para os aços CuSb, SbMo e CuSbMo em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L em função do teor de (Al + Cr).

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

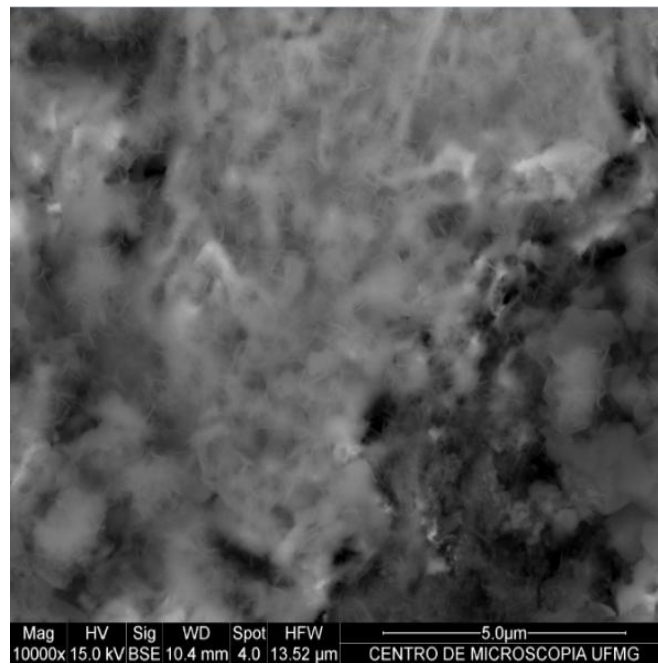
Uma técnica muito interessante para complementar este estudo é a microscopia eletrônica de varredura com microsonda de energia dispersiva de raios-X (EDX), no sentido de analisar a morfologia e composição química da superfície. Assim, foram realizadas micrografias eletrônicas das amostras dos aços baixa liga antes e após a impedância eletroquímica em soluções de NaCl 0,6 mol/L e H₂SO₄ 0,10 mol/L.

5.3.1. Eletrólito de NaCl 0,6 mol/L

Iniciando pelo aço SbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L, pode-se visualizar, pelas micrografias eletrônicas, grande diferença morfológica antes (figura 5.17 – a) e após (figura 5.17 – b) a impedância eletroquímica. Provavelmente isto se deve à formação de óxidos, hidróxidos ou compostos contendo molibdatos na superfície da amostra, o que proporciona certo grau de heterogeneidade devido aos sítios anódicos e catódicos alternantes, inerentes ao processo de corrosão. Isto pode ser mais bem evidenciado pelas microanálises de EDX antes (figura 5.18 – a) e após (figura 5.18 – b) a impedância eletroquímica. Nota-se claramente uma mudança na composição química da superfície do aço SbMo com o processo de corrosão. Antes da impedância eletroquímica foram observados picos relacionados com o ferro e um pico menor relacionado com C, que são partes constituintes dos aços em estudo. Após o processo corrosivo, observa-se um grande aumento da presença de Al e O evidenciando a formação de um filme de óxido/hidróxido contendo Al₂O₃. Foi observado, ainda, um pico atribuído ao silício, que é um elemento que tem um efeito benéfico na resistência à corrosão de aços.

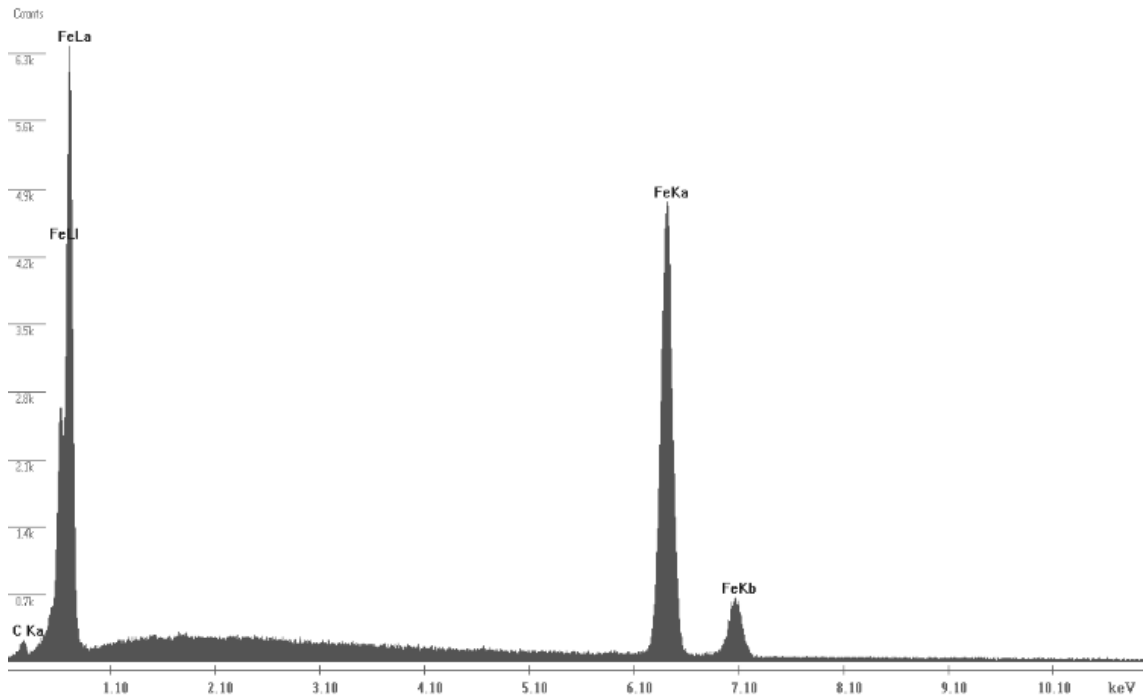


(a)

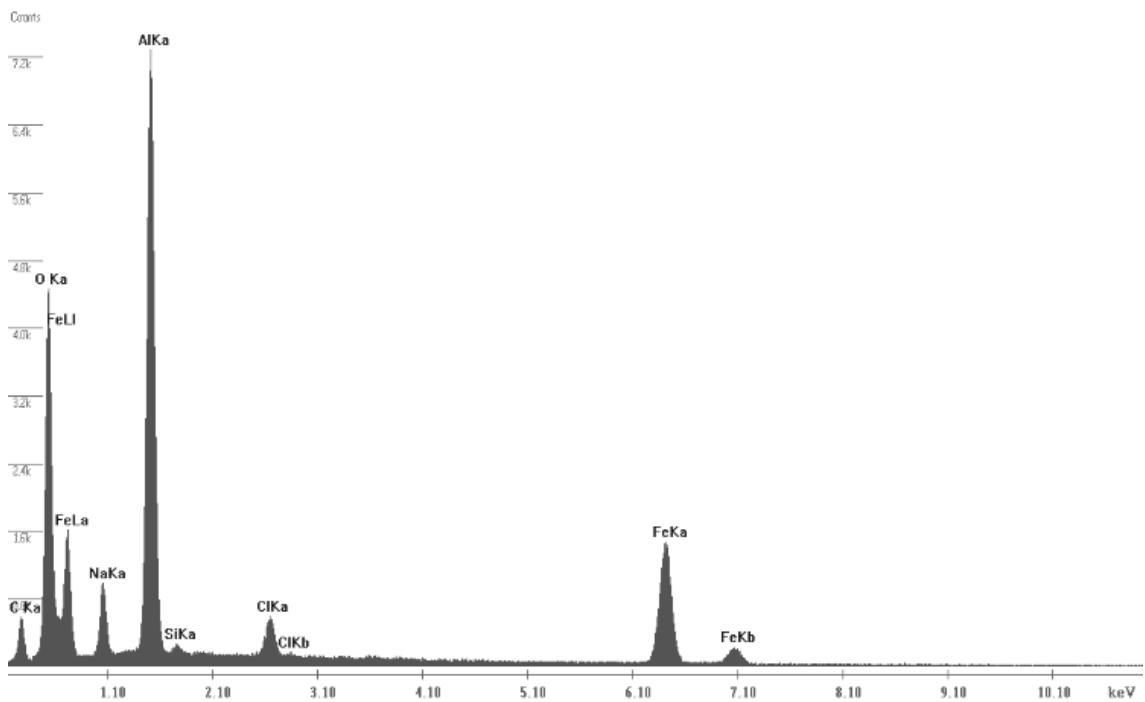


(b)

Figura 5.17. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço SbMo. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.



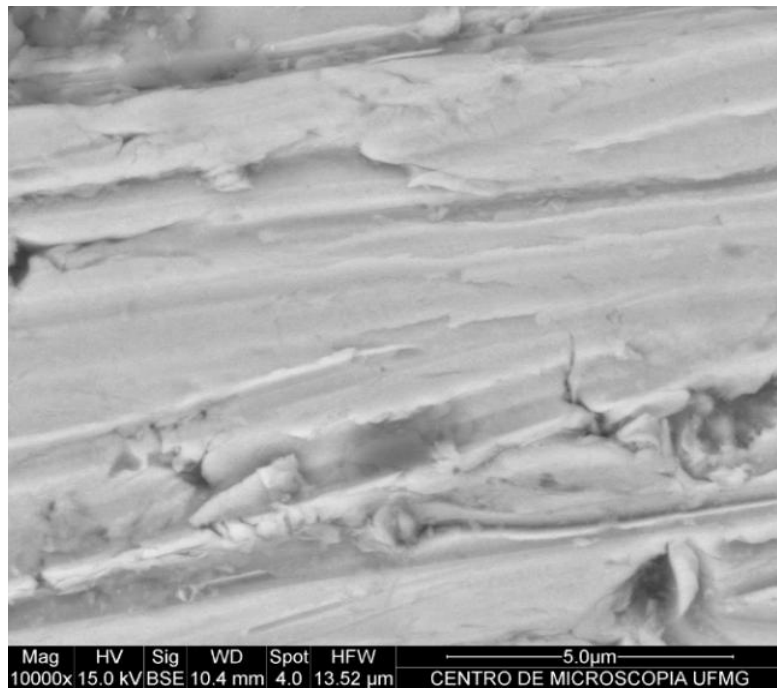
(a)



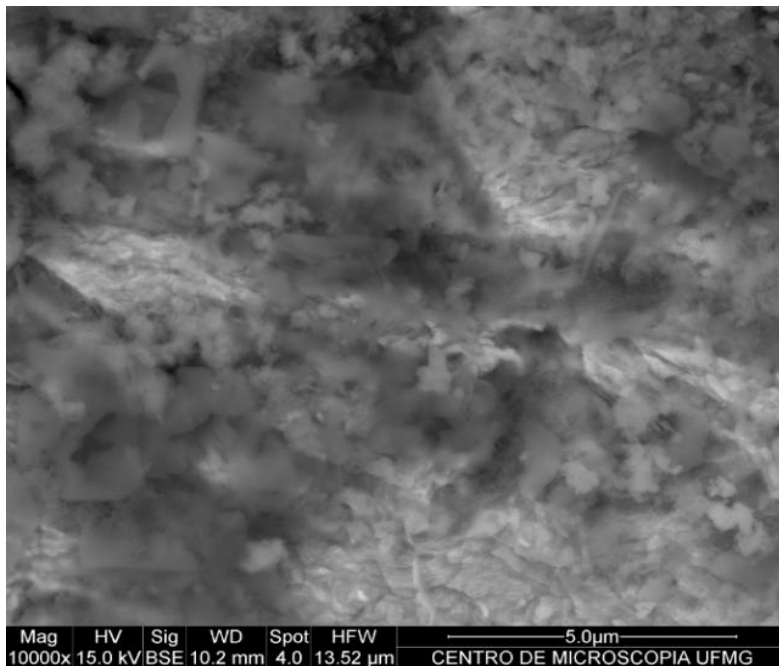
(b)

Figura 5.18. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço SbMo. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L a 25 °C.

Para o aço CuSbMo em solução de NaCl 0,6 mol/L também foi observada significativa diferença morfológica antes (figura 5.19 – a) e após (figura 5.19 – b) a impedância eletroquímica. Entretanto, nesse caso, a composição do óxido encontrado após a impedância eletroquímica não parece diferir significativamente como no aço SbMo. Pelas microanálises de EDX antes (figura 5.20 – a) e após (figura 5.20 – b) o ensaio de impedância eletroquímica, nota-se claramente que, apesar da presença de Cr (figura 5.20 – b), o aço CuSbMo não apresentou um pico significativo de Al como no aço SbMo. Além de cromo e alumínio, foram identificados os elementos silício e antimônio na superfície do aço após o teste eletroquímico. Além disso, não se observa a presença do Cu na superfície e isto parece ser uma incoerência, pois este aço apresenta Cu em sua composição química. Isto pode ser um indício de que o cobre é um constituinte do filme de óxido apenas para cinéticas mais longas. Apesar de nesse caso a microanálise de EDX não poder ser analisada quantitativamente, nota-se claramente que o pico do Al no aço CuSbMo é bem menos significativo que no aço SbMo. Isto está de acordo como o que foi observado quanto à resistência à corrosão, pois o aço CuSbMo é mais susceptível à corrosão se comparado ao aço SbMo. Além disso, também se observa a presença de Na e Cl o que caracteriza a adsorção destes elementos químicos na superfície do aço.

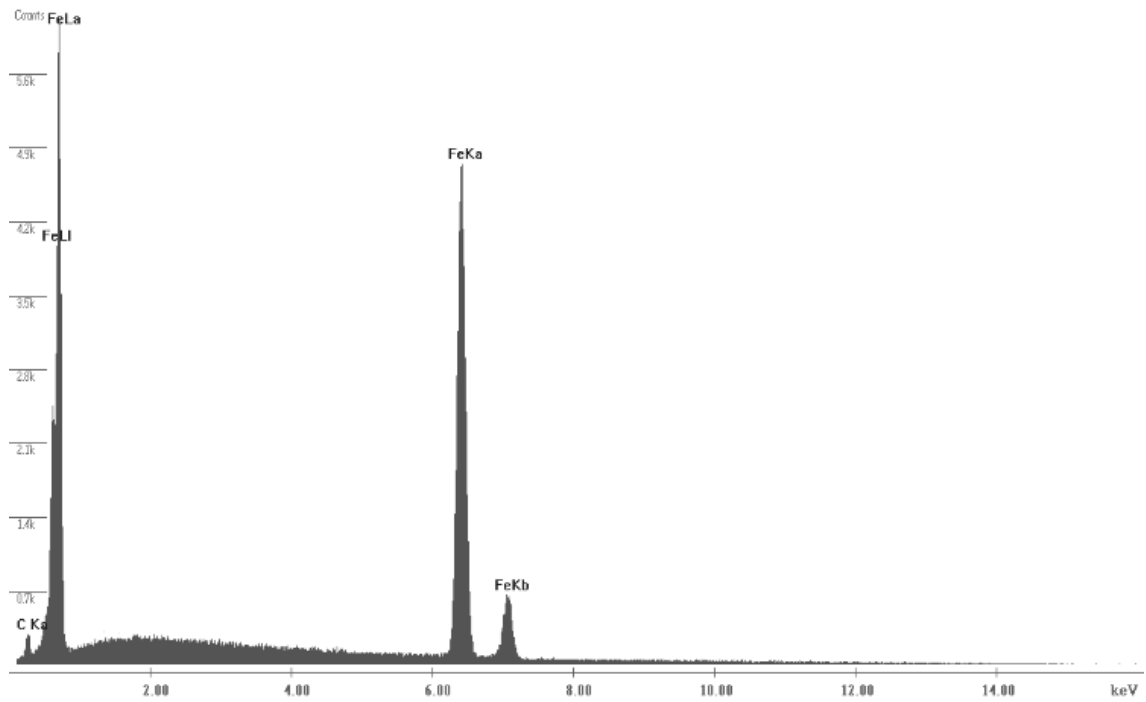


(a)

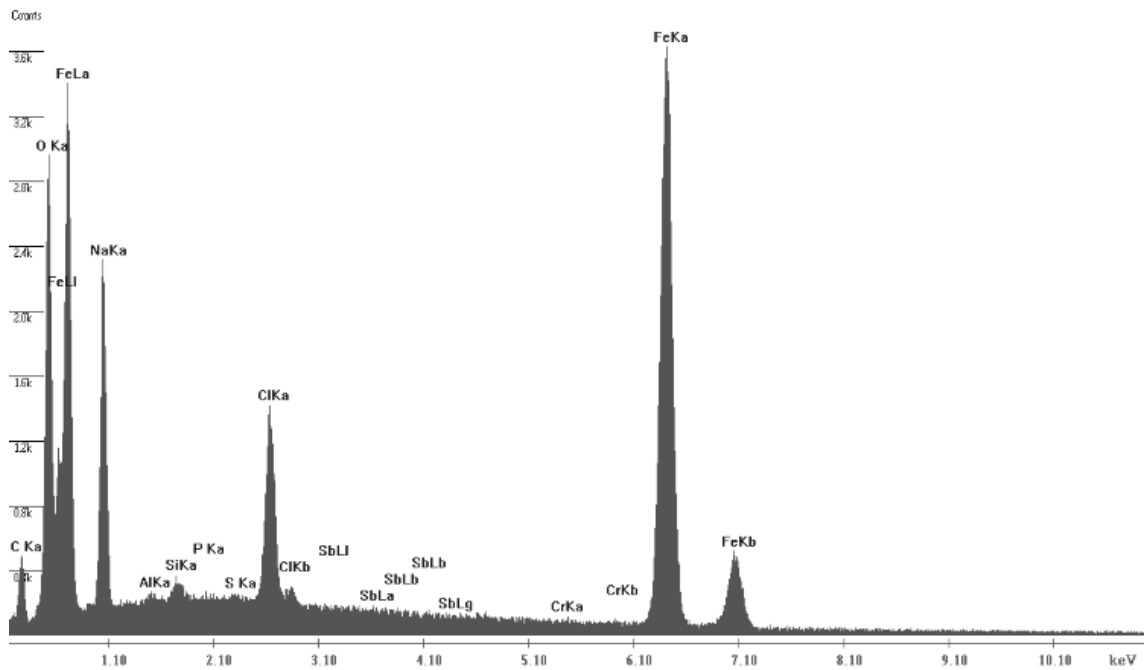


(b)

Figura 5.19. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço CuSbMo. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.



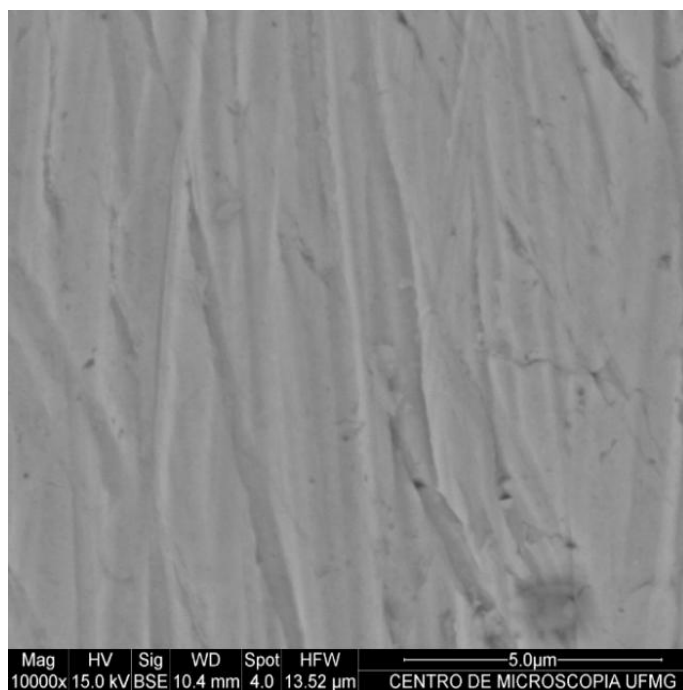
(a)



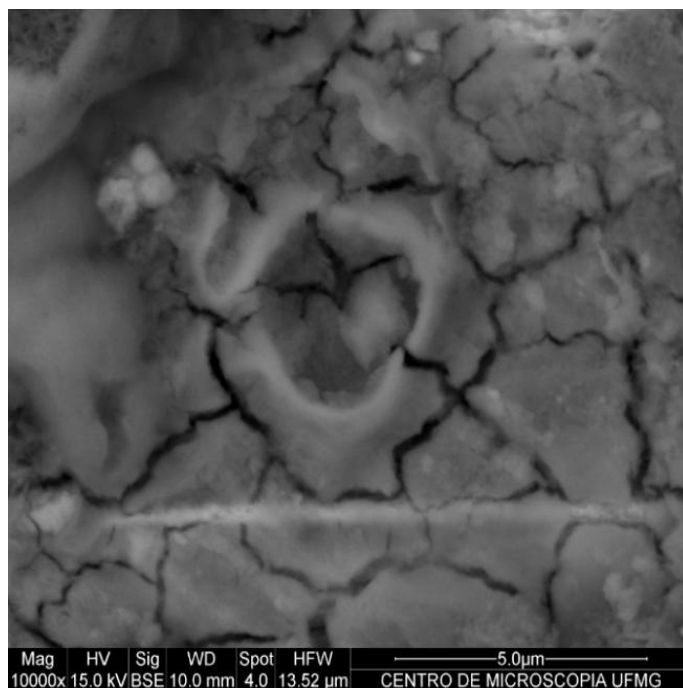
(b)

Figura 5.20. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço CuSbMo. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L a 25 °C.

Semelhante à análise anterior, o aço CuSb em solução de NaCl 0,6 mol/L apresenta significativa diferença morfológica antes (figura 5.21 – a) e após (figura 5.21 – b) a impedância eletroquímica. Nesse caso, a superfície do aço, após o teste eletroquímico, apresentou um produto de corrosão com a presença de numerosas trincas. Isto pode ser devido à incompatibilidade volumétrica do filme de óxido formado com a superfície metálica. Pelas microanálises de EDX antes (figura 5.22 – a) e após (figura 5.22 – b) a impedância eletroquímica, nota-se claramente que, neste caso, não parece haver diferença significativa em relação à composição química a não ser pela presença de O após a impedância eletroquímica. Pode-se supor que no aço CuSb não existe uma presença significativa dos elementos de liga no filme de óxido, que parece ser formado basicamente de óxidos/hidróxidos de ferro. Isto corrobora as informações obtidas nos testes de resistência à corrosão, pois o aço CuSb foi o mais susceptível à corrosão se comparado aos demais aços.



(a)



(b)

Figura 5.21. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço CuSb. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.

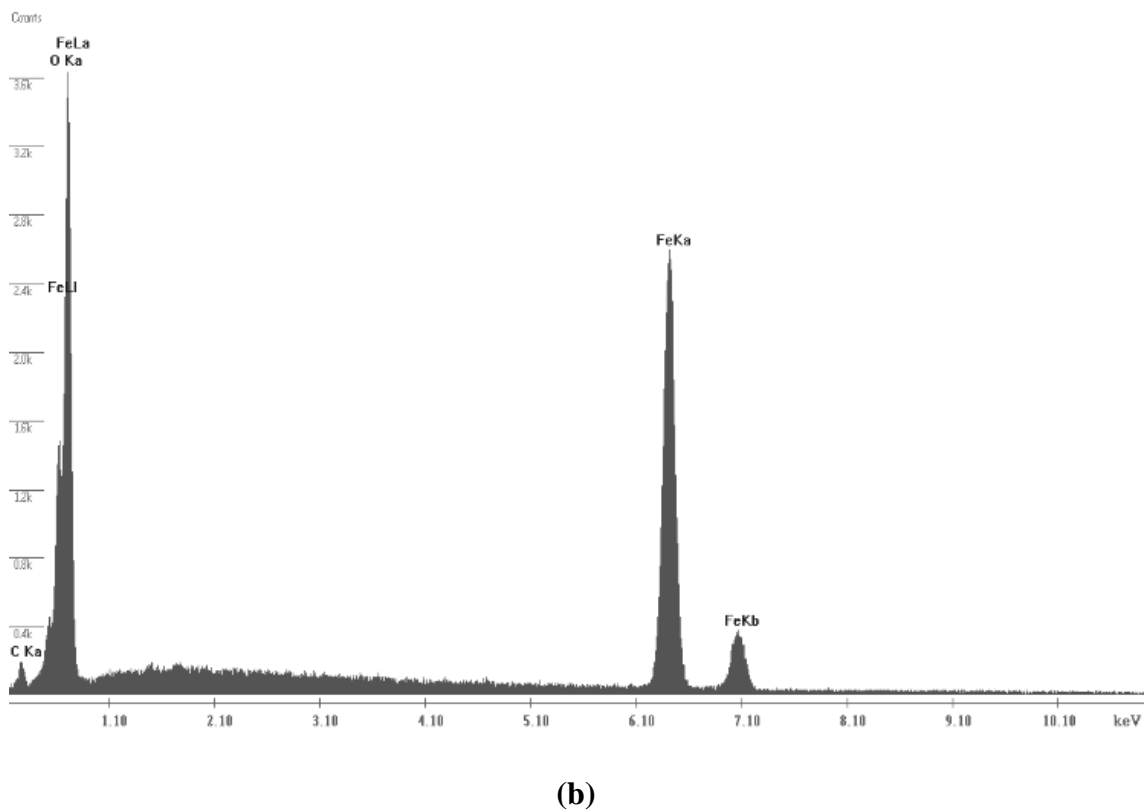
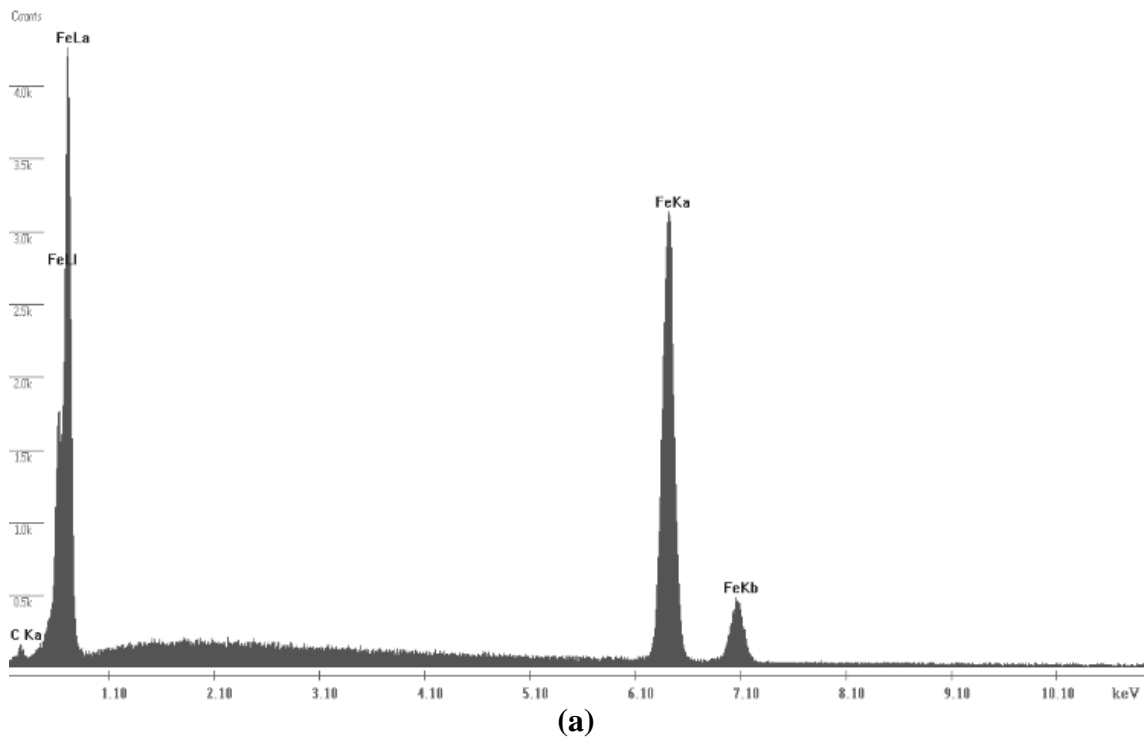
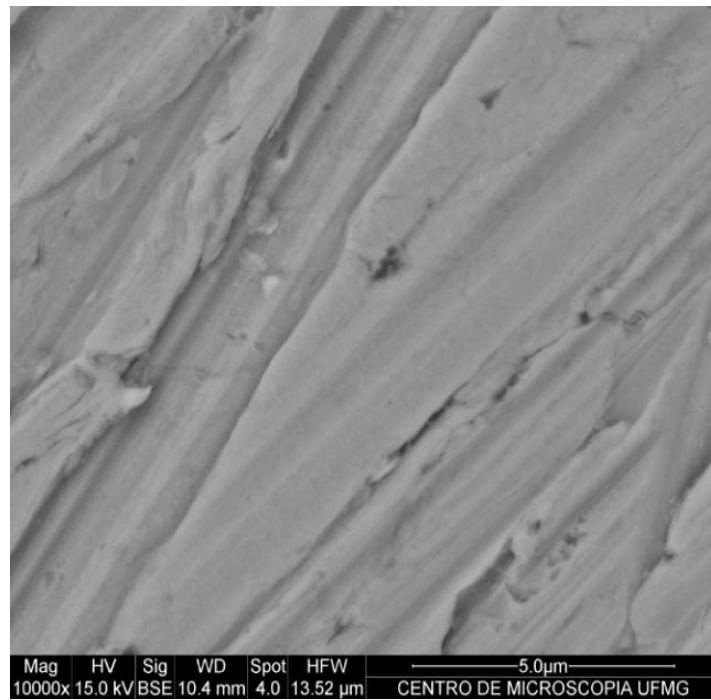


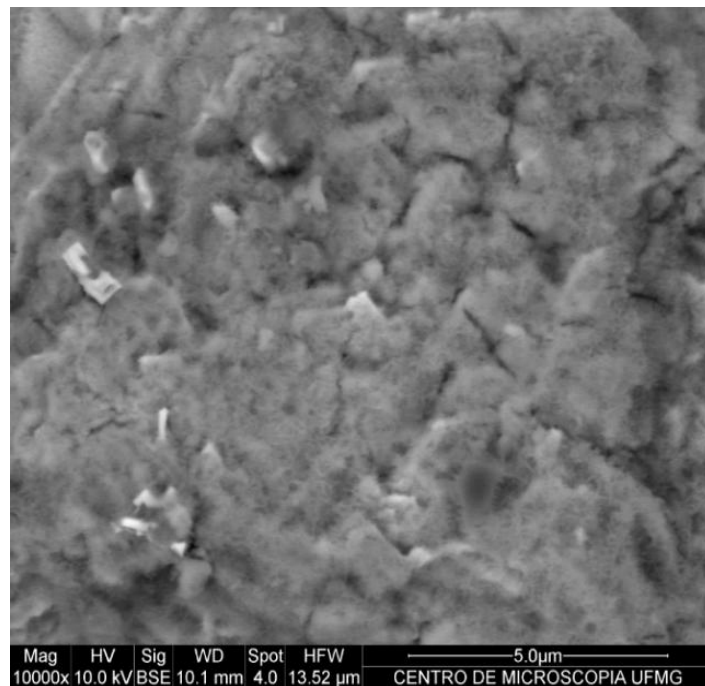
Figura 5.22. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço CuSb. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de NaCl 0,6 mol/L a 25 °C.

5.3.2. Eletrólito de H₂SO₄ 0,10 mol/L

Semelhante à discussão realizada para o meio salino, com o aço SbMo em solução de H₂SO₄ 0,10 mol/L, as micrografias eletrônicas exibem grande diferença morfológica antes (figura 5.23 – a) e após (figura 5.23 – b) a impedância eletroquímica. Nesse caso também se pode atribuir este efeito à formação de óxido na superfície da amostra, o que proporciona certo grau de heterogeneidade devido aos sítios anódicos e catódicos alternantes. Pelas microanálises de EDX antes (figura 5.24 – a) e após (figura 5.24 – b) a impedância eletroquímica, nota-se claramente que os produtos de oxidação são mais escassos em comparação com o meio salino. Apesar disso, pode ser observada a presença de Al, Cr, Mo, Sb e Ni na composição química da superfície do aço após a impedância eletroquímica. A presença desses elementos de liga no filme de óxido pode então justificar a boa resistência à corrosão deste aço em relação ao CuSb.

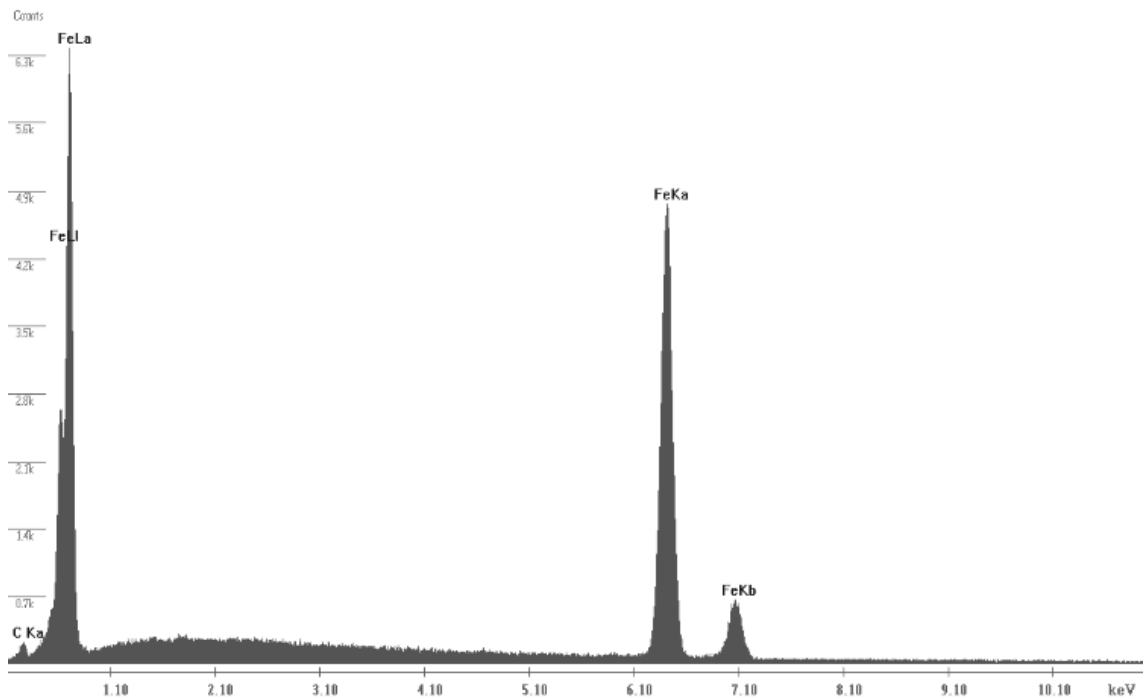


(a)

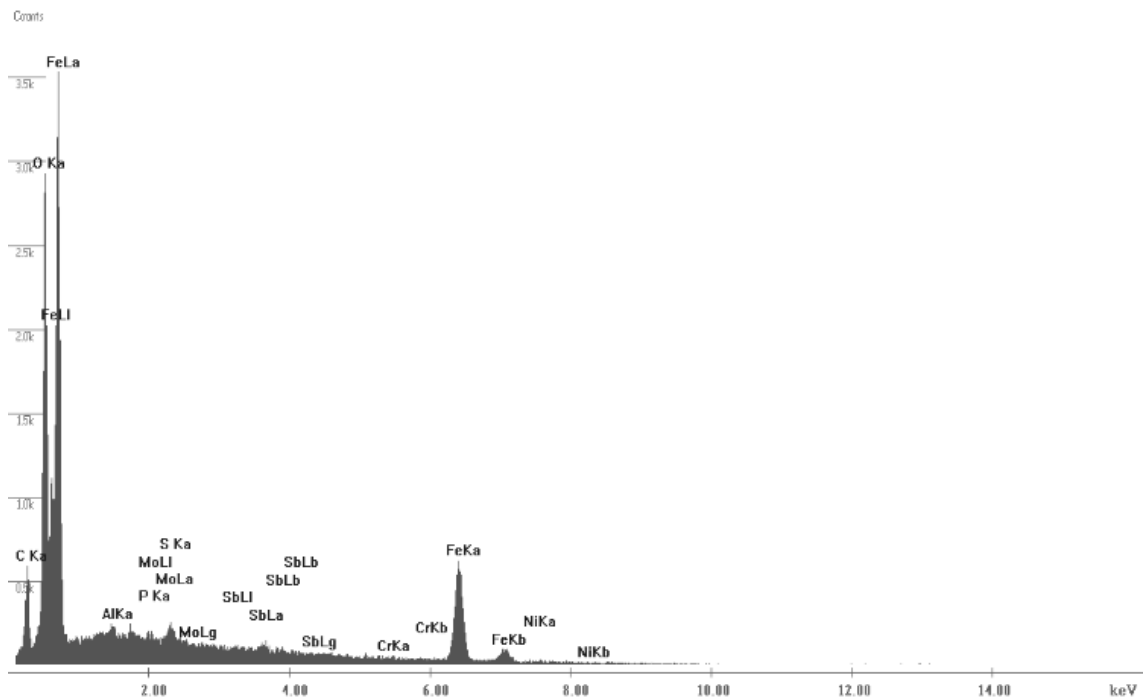


(b)

Figura 5.23. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço SbMo. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.



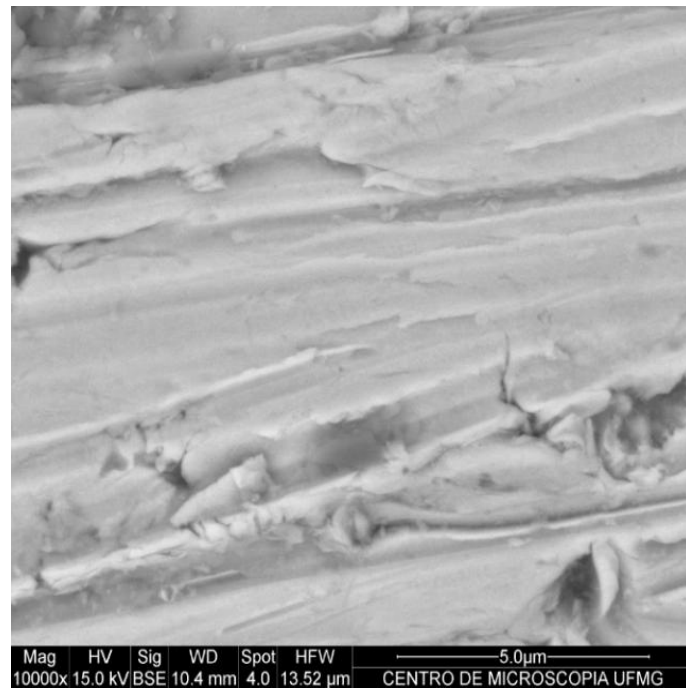
(a)



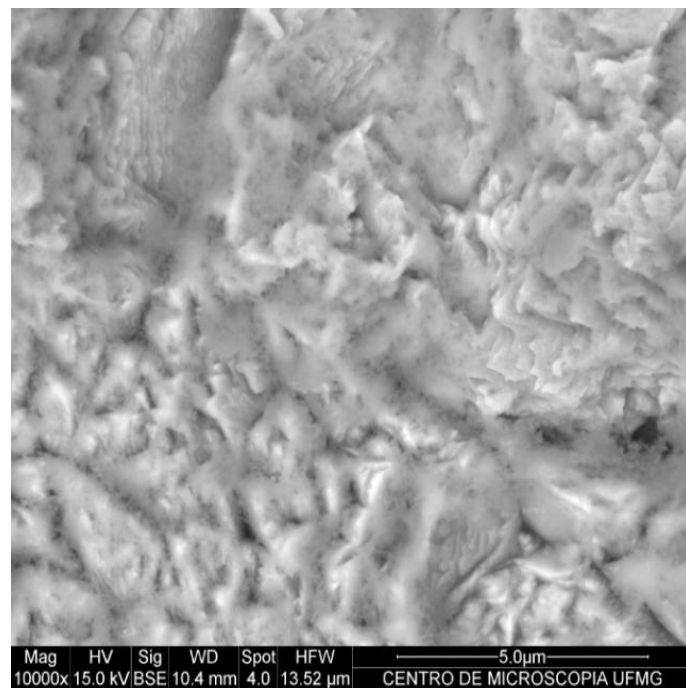
(b)

Figura 5.24. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço SbMo. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L a 25 °C.

No aço CuSbMo em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L, as micrografias eletrônicas também exibem diferença morfológica antes (figura 5.25 – a) e após (figura 5.25 – b) a impedância eletroquímica como no caso anterior e isto também pode-se atribuir à formação de óxido/hidróxido na superfície da amostra. Pelas microanálises de EDX antes (figura 5.26 – a) e após (figura 5.26 – b) a impedância eletroquímica nota-se que, neste caso, ocorre maior presença de Al se comparado ao aço SbMo, além dos elementos molibdênio e antimônio. Isto explica o fato deste aço apresentar melhor desempenho quanto à corrosão em relação aos outros dois aços estudados.

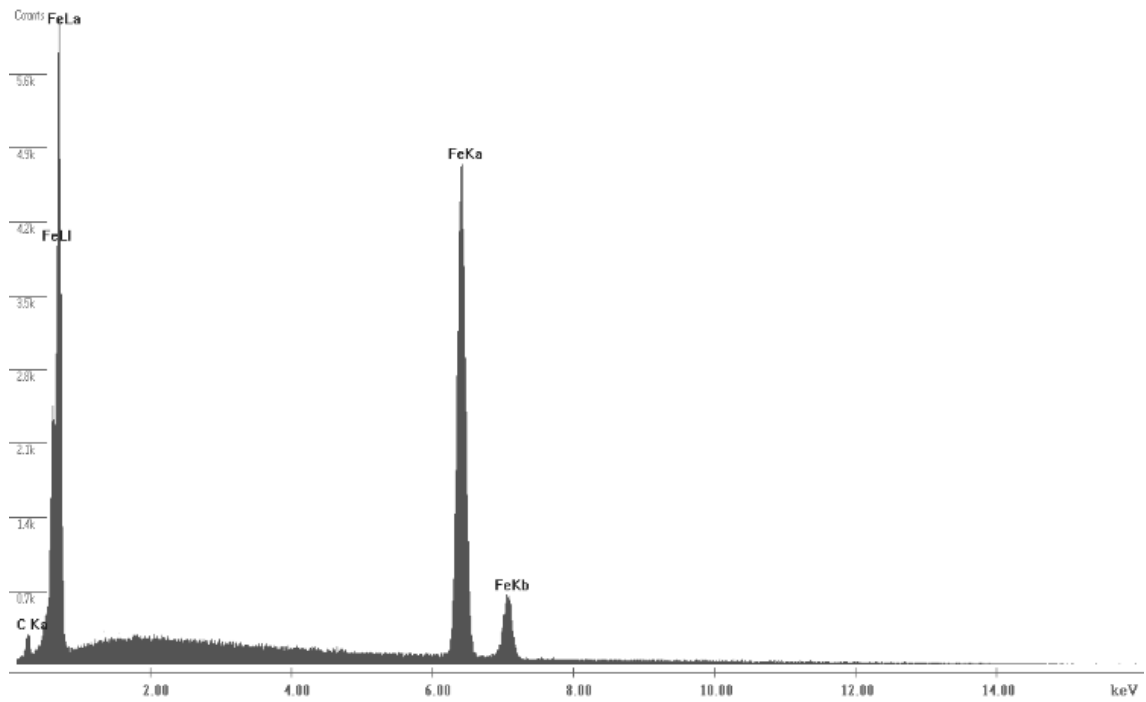


(a)

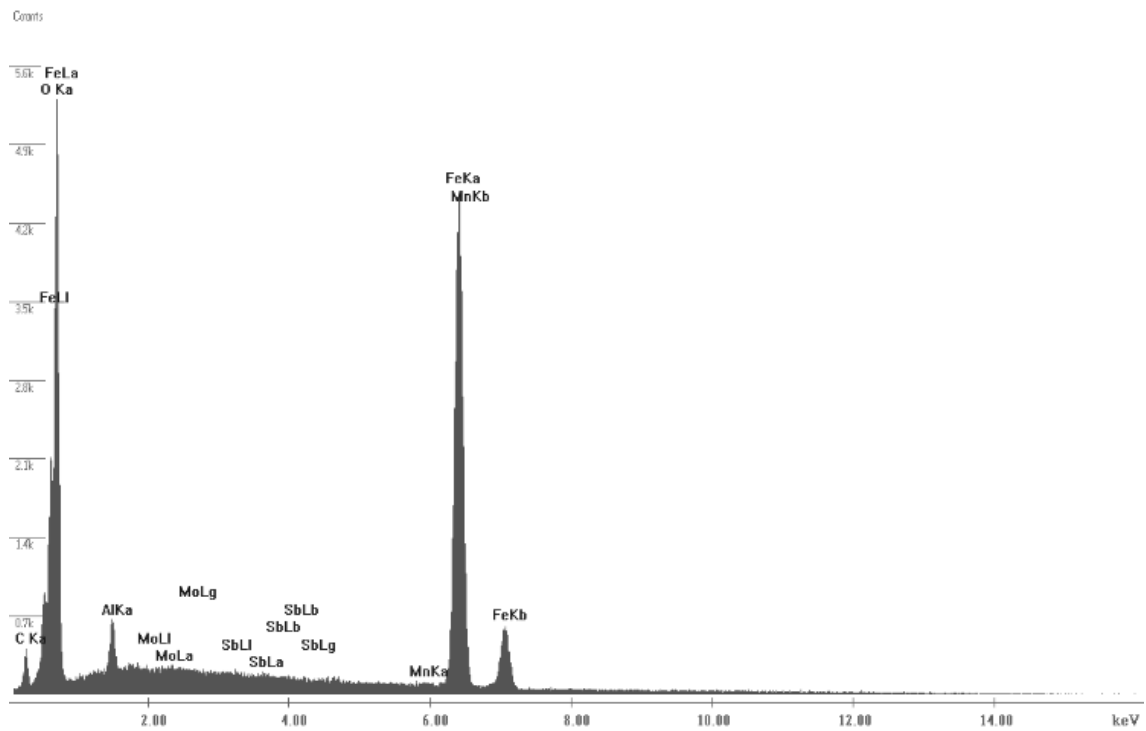


(b)

Figura 5.25. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço CuSbMo. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de H₂SO₄ 0,10 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.



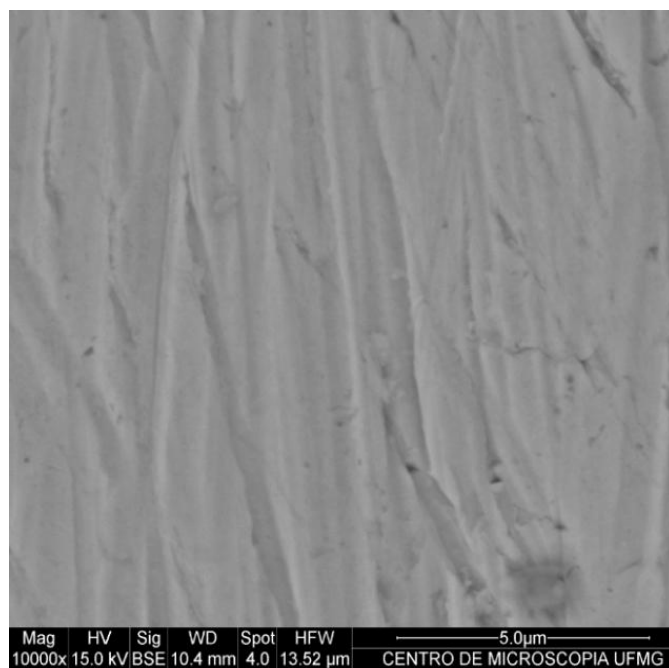
(a)



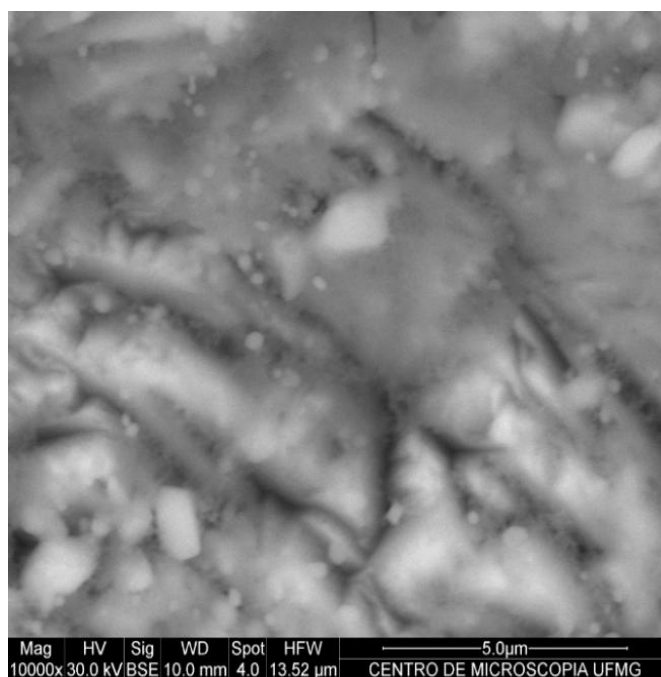
(b)

Figura 5.26. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço CuSbMo. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L a 25 °C.

No aço CuSb em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L, as micrografias eletrônicas também exibem diferença morfológica antes (figura 5.27 – a) e após (figura 5.27 – b) a impedância eletroquímica. Pelas microanálises de EDX antes (figura 5.28 – a) e após (figura 5.28 – b) a impedância eletroquímica nota-se que, neste caso, ocorre a menor presença de Al dentre os aços analisados. Foram observados ainda os elementos antimônio e cobre na superfície do aço após os testes de corrosão. Isto justifica o fato de que este aço apresentou a menor resistência à corrosão.

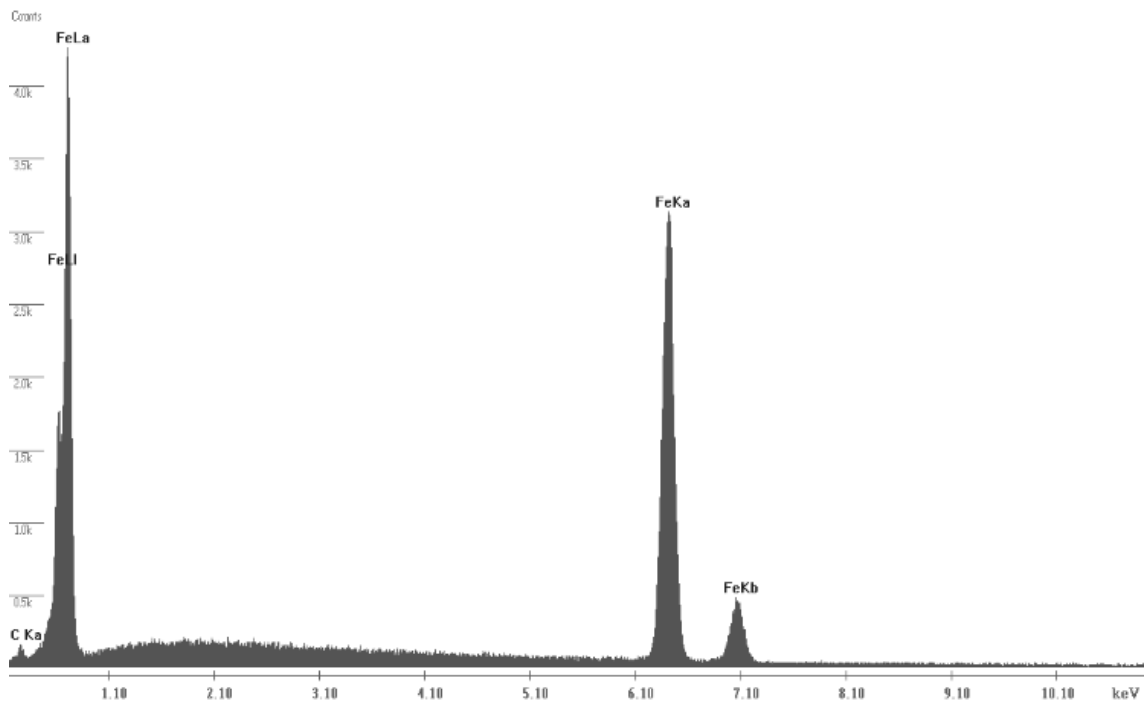


(a)

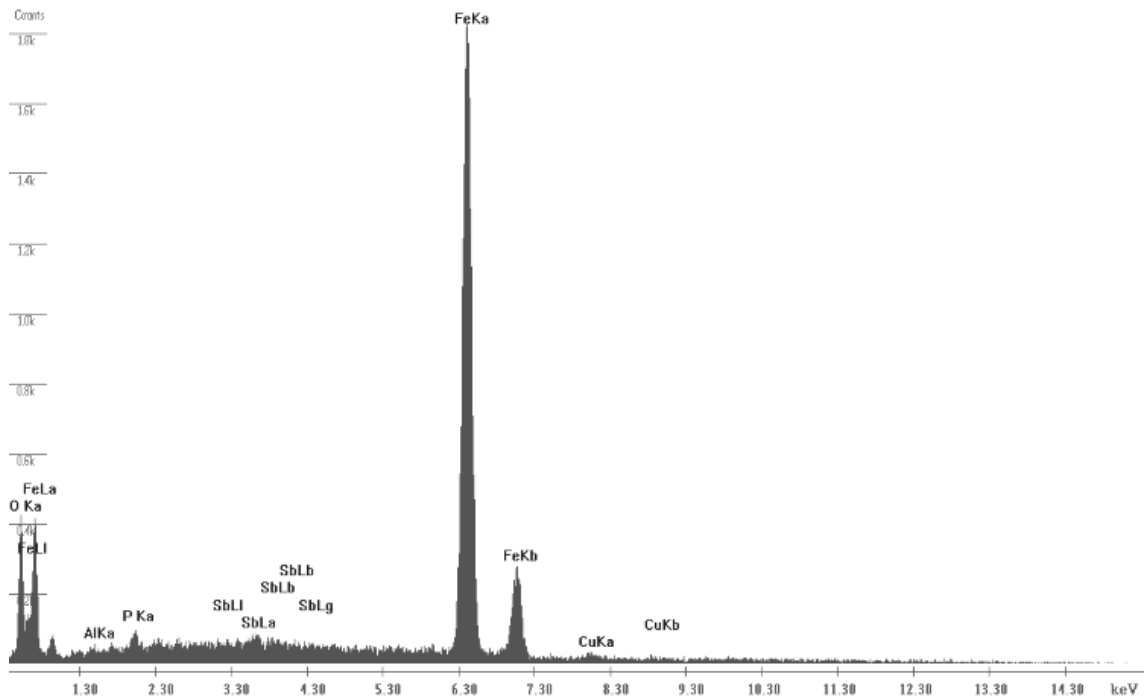


(b)

Figura 5.27. Micrografia eletrônica de varredura da amostra do aço CuSb. (a) após o polimento da amostra com resolução de 10000 x, (b) após impedância eletroquímica em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L a 25 °C com resolução de 10000 x.



(a)



(b)

Figura 5.28. Microanálise de EDX da superfície da amostra do aço CuSb. (a) após o polimento da amostra, (b) após impedância eletroquímica em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L a 25 °C.

6. Conclusões

Nos testes de campo observa-se que, em ambas as atmosferas, a perda de massa para o aço SbMo foi maior comparativamente aos demais aços. Com o aumento do tempo de exposição, observa-se que o ganho de massa tende ao mesmo valor para todos os aços.

Nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de NaCl 0,6 mol/L, os espectros para os aços SbMo, CuSbMo e CuSb apresentaram um arco capacitivo, com uma constante de tempo, resultado corroborado pela análise dos diagramas de Bode. Ao se comparar os valores médios de R_p , o aço que apresentou maior resistência à corrosão foi o aço SbMo. O aço que apresentou o pior comportamento frente à corrosão em meio salino foi o aço CuSb.

Em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L, os aços que apresentaram maior resistência à corrosão foram os aços SbMo e CuSbMo. O molibdênio parece ter um efeito benéfico no aumento da resistência à corrosão dos aços nas soluções aquosas de cloreto de sódio e ácido sulfúrico. Os resultados sugerem que o aumento do teor (Al + Cr) influencia também na resistência de polarização dos aços carbono. Isto também foi evidenciado pelas análises de MEV e EDX.

Nota-se claramente uma mudança na composição química e na morfologia da superfície para todos os aços analisados em ambos os meios estudados. Em solução de NaCl 0,6 mol/L, o aço SbMo apresentou presença de Al e O após o processo de corrosão, evidenciando a formação de um filme de óxido contendo Al_2O_3 . No aço CuSbMo o pico de alumínio apresentou menor intensidade. Neste aço foram identificados antimônio, silício e cromo, além do alumínio, no produto de corrosão. A superfície do aço CuSb apresentou um produto de corrosão com numerosas trincas e constituído basicamente de ferro. Este aço apresentou a menor resistência à corrosão no meio salino, avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica.

Em solução de H_2SO_4 0,10 mol/L, foram identificados alumínio e antimônio no produto de corrosão para todos os aços. O cobre foi identificado no produto de corrosão do aço com adição de CuSb. O molibdênio foi identificado no produto de corrosão dos

aços com adição de Mo (SbMo e CuSbMo). Os elementos níquel e cromo foram identificados no produto de corrosão do aço com adição de SbMo.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar o mecanismo eletroquímico da corrosão dos aços baixa liga variando o pH, temperatura e teor de íons no meio eletrolítico.
- Avaliar o efeito do tempo nos valores de resistência de polarização.
- Fazer um estudo comparativo no aço carbono (metal base) e em outras ligas.
- Estudar os filmes de óxido formados após o processo de corrosão eletroquímica por difração de raios-X (DRX) de baixo ângulo, espectroscopia vibracional (Raman e Infravermelho) e espectroscopia eletrônica (UV-Vis) no estado sólido.
- Realizar medidas com variação do potencial para estudar a semi-condutividade de filmes de óxido formados após o processo de corrosão eletroquímica, pela espectroscopia eletroquímica de impedância utilizando o método de Mott-Schottky.
- Estudar o efeito de recobrimento contra corrosão.
- Estudar o efeito de Al e Cu na resistência à corrosão dos aços.

8. Referências

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*, 1ª ed., New York, Oxford University Press, 1996.

CARNEIRO, R. A., ALVARENGA, E. A., “Aço estrutural com resistência à corrosão atmosférica marinha severa e de elevada resistência mecânica”, *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 8, n. 1, pp. 6-13, 2011.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R., “Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis”, *Química Nova*, v. 29, pp. 796-804, 2006.

CASTAÑO, J. G.; BOTERO, C. A.; RESTREPO, A. H.; AGUDELO, E. A.; CORREA, E.; ECHEVERRÍA, F., “Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia”, *Corrosion Science*, v. 52, n. 1, pp. 216-223, 2010.

CHIAVERINI, V., *Aços e ferros fundidos*, 7ª ed., ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

CHOI, Y. -S.; SHIM, J. -J.; KIM, J. -G., “Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 391, pp. 162-169, 2005.

DAMGAARD, N.; WALBRIDGE, S.; HANSSON, C.; YEUNG, J., “Corrosion protection and assessment of weathering steel highway structures”, *Journal of Constructional Steel Research*, v. 66, n. 10, pp. 1174-1185, 2010.

DÍAZ, L.; CANO, H.; CHICO, B.; FUENTE, D.; MORCILLO, M., “Some Clarifications Regarding Literature on Atmospheric Corrosion of Weathering Steels”, *International Journal of Corrosion*, pp. 1-9, 2011.

GENTIL, V., *Corrosão*, 5ª ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 2007.

GUEDES, S. C.; GARBATOV, Y.; ZAYED, A.; WANG, G., “Influence of environmental factors on corrosion of ship structures in marine Atmosphere”, *Corrosion Science*, v. 51, pp. 2014-2026, 2009.

GUO, J.; SHANG, C.; YANG, S.; WANG, Y.; WANG, L.; HE, X., “Effect of Carbon Content on Mechanical Properties and Weather Resistance of High Performance Bridge Steels”, *Journal of Iron and Steel Research*, v. 16, n. 6, pp. 63-69, 2009.

HAO, L.; ZHANG, S.; DONG, J.; KE, W., “Evolution of atmospheric corrosion of MnCuP weathering steel in a simulated coastal-industrial atmosphere”, *Corrosion Science*, v. 59, pp. 270-276, 2012.

HOERLÉ, S.; MAZAUDIER, F.; DILLMANN, P.; SANTARINI, G., “Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet–dry cycles”, *Corrosion Science*, v. 46, pp. 1431-1465, 2004.

ILEVBARE, G. O.; BURSTEIN, G. T., “The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels”, *Corrosion Science*, v. 43, pp. 485-513, 2001.

LASIA, A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Modern Aspects of Electrochemistry. In: Coway, B. E., Bockris, J., White, R.E. (eds), New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.

MANNHEIMER, W. A., *Microscopia dos Materiais uma introdução*, Rio de Janeiro, e-papers, 2002.

MANSUR, S. M., “Técnicas de Caracterização de Materiais”, *Biomateriais: Fundamentos e Aplicações*, 1º ed., capítulo 7, Guanabara Koogan, 2012.

MCCAFFERTY, E., *Introduction to Corrosion Science*, Springer Science, 2010.

MEJÍA GÓMEZ, J. A.; ANTONISSEN, J.; PALACIO, C. A.; DE GRAVE, E., “Effects of Si as alloying element on corrosion resistance of weathering steel”, *Corrosion Science*, v. 59, pp. 198-203, 2012.

MISAWA, T.; KYUNO, T.; SUËTAKA, W.; SHIMODAIRA S., “The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steel”, *Corrosion Science*, v. 11, pp. 35-48, 1971.

NBR 6209 – Materiais Metálicos Não-revestidos Ensaio Não Acelerado de Corrosão Atmosférica. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, outubro, (1986).

NBR 6210 – Preparo, Limpeza e Avaliação da Taxa de corrosão de Corpos-de-prova em ensaios de corrosão – Procedimento. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, maio, (1987).

Norma NBR 7011 - Materiais metálicos revestidos por pintura - Ensaio nãoacelerado de corrosão atmosférica. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, dezembro, (1981).

OCAMPO C., L. M., Tese de Doutorado “Influência dos elementos de liga na corrosão de aços patináveis”, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

OCAMPO C., L. M.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; FABRIS, J. D., “Correlação ao longo do tempo da velocidade de corrosão com a morfologia e composição da camada

de ferrugem de aços baixa-liga expostos em atmosferas marinha de campo e de laboratório”, *INTERCORR - Congresso Internacional de Corrosão*, 2008.

OCAMPO C., L. M.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; FABRIS, J. D., “Variação da velocidade de corrosão, resistência, morfologia e composição da camada de ferrugem ao longo do tempo de aços baixa-liga expostos em atmosfera industrial”, *INTERCORR - Congresso Internacional de Corrosão*, 2008.

OCAMPO C., L. M.; MATTOS, O. R.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; RECHENBERG, H. R.; FARIA, D. L. A., “Influence of Cu and Ni on the morphology and composition of the rust layer of steels exposed to industrial environment”, *Hyperfine Interactions*, v. 167, pp. 739-746, 2006.

OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E., “Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments”, *Corrosion Science*, v. 41, pp. 1687-1702, 1999.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, In: John Wiley e Sons, (eds), USA, 2008.

RAMAN, A.; NASRAZADANI, S.; SHARMA, L., “Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion tests”, *Metallography*, v. 22, pp. 79-96, 1989.

ROBERGE, P. R., *Handbook of Corrosion Engineering*, Mc-Graw Hill Companies, 2000.

WANG, J. H.; WEI, F. I.; CHANG, Y. S.; SHIH, H. C., “The corrosion mechanisms of carbon steel and weathering steel in SO₂ polluted atmospheres”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 47, pp. 1-8, 1997.

WOLYNEC, S., *Técnicas eletroquímicas em corrosão*, Editora USP, São Paulo, 2003.

YAMASHITA, M.; MIYUKI, H.; MATSUDA, Y.; NAGANO H.; MISAWA T., “The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century”, *Corrosion Science*, v. 36, n. 2, pp. 283-300, 1994.