

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Análise comparativa da resistência à corrosão de aços carbono em ensaios de campo e testes eletroquímicos

Edelize Angélica Gomes

**Orientadora: Profa Vanessa de Freitas Cunha Lins
Co - orientadora: Maria das Mercês Reis de Castro**

**Belo Horizonte – MG
*Fev. 2013***

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Análise comparativa do comportamento frente à corrosão de aços carbono em ensaios
de campo em atmosfera marinha e testes eletroquímicos**

Edelize Angélica Gomes

**Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Minas Gerais como requisito necessário
para a obtenção do grau de Mestre. Programa de Pós-
Graduação do curso de Engenharia Química.**

**Belo Horizonte – MG
Fev.2013**

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória nem derrota."

(Theodore Roosevelt)

***Aos meus pais, Maria Aparecida e Edson, e irmão, Edson Jr., por
todo o amor.***

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

A Deus por me guiar e estar presente em todos os momentos.

A minhas orientadoras Maria das Mercês Reis de Castro e Vanessa de Freitas Cunha Lins pelos conhecimentos transmitidos e por possibilitar que esse trabalho fosse realizado da melhor forma.

Ao Professor Alexandre Queiroz Bracarense do Laboratório de Robótica, Soldagem e Simulação (LRSS), no do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG, por toda atenção e disponibilidade para a confecção dos eletrodos de trabalho e apoio técnico para a realização do preparo prévio das amostras para as medidas eletroquímicas e a toda sua equipe do LRSS, professores, técnicos, alunos de Doutorado, de Mestrado, de IC e voluntários (André, Ariel, Cláudio, Eustáquio, Ezequiel, Fernando, Geraldo, Guilherme Soares, Guilherme Tostes, Ismail, Kenny, Luciano, Luis, Marcelo, Newton, Rafael, Siderley, Vinícius) pela ajuda, amizade e excelente ambiente de trabalho.

A todas as minhas colegas do Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície (Amanda, Dalila Sicupira, Dalila Silveira, Elaine, Kenia, Larissa, Luiza, Tatiana) pelo companheirismo e apoio.

Aos alunos de Pós-doutorado, Cíntia e Eric, pela transmissão de todos os conhecimentos eletroquímicos, atenção e disponibilidade.

A toda minha família e amigos, especialmente a meus pais (Edson e Aparecida) e irmão Edson Jr. pelo apoio em todos os momentos.

Ao meu namorado, Guilherme, pelo carinho, companheirismo e apoio durante todo esse tempo.

A minhas amigas da Engenharia Ambiental (Carla, Flávia, Ingrid), pelos maravilhosos momentos de descontração compartilhados.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À USIMINAS (em especial ao engenheiro Rogério Carneiro) pela elaboração dos aços, pela exposição em campo e medidas de perda de massa dos aços expostos em campo.

RESUMO

Aços com baixo teor de carbono são de grande interesse para diversos tipos de indústrias. Eles possuem baixa resistência e dureza e alta tenacidade e ductilidade. São usináveis e soldáveis, além de apresentar baixo custo de produção. Apesar de sua resistência à corrosão relativamente limitada, o aço carbono é usado em larga escala em aplicações marítimas, em indústria nuclear e instalações de combustíveis fósseis de energia, transporte, processamento químico, produção e refino de petróleo, oleodutos, mineração, construção e equipamento para processamento. Este estudo consistiu em comparar a resistência à corrosão de aços não pintados, usando-se testes eletroquímicos e ensaios de campo em atmosfera marinha. Foram utilizados quatro aços baixo carbono contendo elementos de liga em teores diferentes, sendo que um deles é considerado patinável. O ensaio de campo foi realizado em atmosfera marinha de Arraial do Cabo-RJ, sendo o período de teste de campo de oito anos, e os testes eletroquímicos utilizados foram a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e a análise de Tafel. A morfologia e a composição da camada de produto de corrosão foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, além de difração de raios-X e fluorescência de raios-X. As camadas de ferrugem com maior teor de lepidocrocita e goetita foram encontradas nos aços com menores taxas de corrosão e maiores valores de resistência à polarização nos diagramas de impedância. As taxas de corrosão das amostras expostas nos ensaios de campo foram menores para os aços JQ0013-19 e JQ0017-19. As fases encontradas nos produtos de corrosão identificadas para os aços expostos em atmosfera marinha foram goetita, lepidocrocita, akaganeíta e magnetita. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica demonstraram que o aço JQ0013-19 apresentou o melhor desempenho frente à corrosão nos meios salinos de NaCl 3,5 m/v e NaCl 10% m/v e o aço JQ0017 apresentou o segundo maior valor da resistência à polarização para o meio salino de NaCl 10% m/v, dentre os aços estudados. Dentre as técnicas eletroquímicas utilizadas, a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica permitiu diferenciar melhor os aços quanto à resistência à corrosão nos meios de NaCl 10% m/v e NaCl 3,5% m/v.

ABSTRACT

Low carbon steel is a very interesting material for many kind of industries. Carbon steel have low resistance and high hardness and high toughness and ductility. They are machinable and weldable, and has low production cost. Despite its limited corrosion resistance, carbon steel has been used in large-scale in marine applications, nuclear industry, fossil fuel plants energy, transportations, chemical processing, petroleum production and refining, pipelines, mining, construction and equipment for processing. The present work aims to compare the corrosion resistance of unpainted carbon steels using a field test in marine atmosphere and electrochemical tests in saline electrolytes. Low carbon steel containing different contents of alloying elements was studied; one of them is considered a weathering steel. The marine atmosphere studied is at Arraial do Cabo/RJ, the period of field tests was eight years, and the eletrochemical tests used were eletrochemical impedance spectroscopy and Tafel analysis. The morphology and composition of the rust layer were studied using scanning electron microscopy and spectroscopy of dispersive energy, X-ray diffraction and X-ray fluorescence. The rust layer with a higher content of lepidocrocite and goethite were found in steels with a lower corrosion rates and a higher values of polarization resistance. The corrosion rate of the samples exposed in the field testing was low for the JQ0017 JQ0013-19-19 steels. The phases identified in corrosion layers on steels exposed to marine atmosphere were goethite, lepidocrocite, magnetite, and akaganeite. Measurements of electrochemical impedance spectroscopy showed that the JQ0013-19 steel showed the best performance against corrosion in aqueous solutions of NaCl 3.5 w/v and NaCl 10% w/v. The JQ0017 steel showed the second highest value of polarization resistance in saline solution of NaCl 10% w/v among the carbon steels studied. The technique of electrochemical impedance spectroscopy allowed distinguishing the steels according to the corrosion behavior in saline media.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	O SISTEMA FERRO-CARBONO	16
3.2	AÇOS	17
3.2.1	TIPOS DE AÇOS CARBONO	18
3.3	CORROSÃO NOS AÇOS CARBONO	19
3.3.1	A CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO AÇO	21
3.3.2	PRINCIPAIS FATORES DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA	22
3.4	ENSAIOS DE CORROSÃO	26
3.4.1	ENSAIOS DE LABORATÓRIO E DE CAMPO	26
3.4.2	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	28
A.	CURVAS DE POLARIZAÇÃO	30
B.	RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR	33
C.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	35
4.	METODOLOGIA	41
4.1	MATERIAIS	41
4.2	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO E CORROSÃO	42
4.2.1	Difratometria de Raios-X	42
4.2.2	Fluorescência de Raios-X	42
4.2.3	Espectroscopia de impedância Eletroquímica	43
4.2.4	Análise de Tafel	47
4.2.5	Polarização Linear	47
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	48
4.2.7	Ensaio de campo	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Perda de Massa	49
5.2	Difração de Raios-X	50
5.3	Fluorescência de Raios-X	52
5.4	Teste de Polarização Linear	53
5.5	Taxas de Corrosão por Extrapolação de Tafel	58
5.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica	63
5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	69
6.	CONCLUSÕES	85
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
	ANEXO I	91
	ANEXO II	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3-1-Polarização do aço em solução 0.1M de NaCl para exposição em ângulos de 0–90° na atmosfera de Valparaíso. (a) e (c) Anódica, 4 e 16 meses; (b) e (d) Catódica, 4 e 16 meses (VERA et al, 2002).....	31
Figura 3-2 - Taxa de corrosão do aço exposto à atmosfera de Valparaíso em função do tempo de exposição (VERA et al., 2002).....	33
Figura 3-3-Limite da corrente anódica do aço exposto na atmosfera de Valparaíso em função do tempo de exposição (VERA et al., 2002).	33
Figura 3-4- Relação linear entre a densidade de corrente e o potencial (NÚÑEZ, 2006).....	34
Figura 3-5- Interface eletrodo-eletrólito(a), circuito equivalente em (b). (NÚÑEZ, 2006).....	35
Figura 3-6- Potencial aplicado e corrente resultante relativo ao método de espectroscopia de impedância eletroquímica (NÚÑEZ, 2006).	37
Figura 3-7- Diagrama de Nyquist para aço carbono e aço patinável em solução de NaCl 3% em massa.	38
Figura 3-8- Circuito equivalente para os aços expostos em solução de NaCl 3% em massa.....	38
Figura 3-9- Diagrama de Nyquist (NÚÑEZ, 2006).....	39
Figura 3-10- Diagrama de Bode (NÚÑEZ, 2006).....	40
Figura 4-1-Aspectos representativos dos corpos-de-prova após 8 anos de teste não acelerado de corrosão em atmosfera marinha.....	44
Figura 4-2- Aspectos representativos dos corpos-de-prova após jateamento para confecção dos eletrodos de trabalho.....	45
Figura 4-3- Modelo do eletrodo de trabalho utilizado para os ensaios eletroquímicos.....	46
Figura 4-4- (1) Célula eletroquímica composta pelo eletrodo de trabalho, contra eletrodo (espiral de platina), e eletrodo de referência Ag/AgCl. (2) Potenciostato ligado à célula eletroquímica.	47
Figura 5-1- Taxa de Corrosão para tempos de exposição de 1 a 8 anos em Atmosfera Marinha (Arraial do Cabo)	49
Figura 5-2 – Curva de polarização linear para o aço JQ0043-19 em NaCl 3,5%.	53
Figura 5-3– Curva de polarização linear para o aço JQ0044-19 em NaCl 3,5%.	54
Figura 5-4– Curva de polarização linear para o aço JQ0013-19 em NaCl 3,5%.	54
Figura 5-5– Curva de polarização linear para o aço JQ0017-19 em NaCl 3,5%.	55
Figura 5-6– Curva de polarização linear para o aço JQ0017-19 em NaCl 10%.	55
Figura 5-7– Curva de polarização linear para o aço JQ0043-19 em NaCl 10%.	56
Figura 5-8– Curva de polarização linear para o aço JQ0044-19 em NaCl 10%.	56
Figura 5-9Curva de polarização linear para o aço JQ0013-19 em NaCl 10%.	57
Figura 5-10– Curva de Tafel para o aço JQ0013-19 em NaCl 3,5%.	58
Figura 5-11– Curva de Tafel para o aço JQ0017-19 em NaCl 3,5%.	59
Figura 5-12– Curva de Tafel para o aço JQ0043-19 em NaCl 3,5%.	60
Figura 5-13– Curva de Tafel para o aço JQ0044-19 em NaCl 3,5%.	60
Figura 5-14– Curva de Tafel para o aço JQ0013-19 em NaCl 10%.	61
Figura 5-15– Curva de Tafel para o aço JQ0017-19 em NaCl 10%.	61
Figura 5-16– Curva de Tafel para o aço JQ0043-19 em NaCl 10%.	62
Figura 5-17– Curva de Tafel para o aço JQ0013-19 em NaCl 10%.	62
Figura 5-18– Diagrama de Nyquist para o aço JQ00 JQ0013-19 JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 em NaCl em NaCl 3,5%.	64
Figura 5-19– Diagrama de Nyquist para o aço JQ00 JQ0013-19 JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 em NaCl 10%.	65
Figura 5-20– (A) Circuito equivalente para o aço JQ0017-19 em NaCl 10% (m/v); (B) Circuito equivalente para o aço JQ0017-19 em NaCl 3,5% (m/v).....	66

Figura 5-21– (A) Circuito equivalente para o aço JQ0043-19 em NaCl 10% (m/v); (B) Circuito equivalente para o aço JQ0043-19 em NaCl 3,5% (m/v).....	66
Figura 5-22– (A) Circuito equivalente para o aço JQ0044-19 em NaCl 10% (m/v); (B) Circuito equivalente para o aço JQ0044-19 em NaCl 3,5% (m/v).....	67
Figura 5-23–Circuito equivalente para o aço JQ0013-19 em NaCl 10% (m/v) e NaCl 3,5% (m/v).....	67
Figura 5-24–Resistência à polarização dos aços JQ0013-19 JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 em NaCl 10% (m/v) e NaCl 3,5% (m/v).....	68
Figura 5-25 –(A) e (B) Diagramas de Nyquist e Bode respectivamente para o aço JQ0013-19 em NaCl 3,5% (m/v).(C) e (D) Diagramas de Nyquist e Bode respectivamente para o aço JQ0044-19 em NaCl 10% (m/v).....	69
Figura 5-26–(A) aço JQ0044-19. (B) Aço JQ0017-19. (C) Aço JQ0043-19. (D)Aço 19JQ0013-19.Meio NaCl 3,5%.....	70
Figura 5-27–(A) aço JQ0044-19. (B) Aço JQ0017-19. (C) Aço JQ0043-19. (D) Aço 19JQ0013-19. Meio NaCl 10%.....	71
Figura 5-28– Óxidos formados em NaCl 3,5%. (A) aço JQ0044-19. (B) Aço JQ0013-19. (C) Aço JQ0043-19. (D) Aço JQ0017-19.	73
Figura 5-29– Óxidos formados em NaCl 10%. (A) aço JQ0044-19. (B) Aço JQ0013-19. (C) Aço JQ0043-19. Aço (D)JQ0017-19.	74
Figura 5-30– Áreas selecionadas para análise de EDS no aço JQ0044-19 em NaCl 3,5% (m/v).....	75
Figura 5-31 – Espectros obtidos por EDS no aço JQ0044-19 em NaCl 3,5% (m/v) .(1)-Área correspondente à figura 5.30. (2)-Área correspondente à figura 5.30 (B) (3)-Área correspondente à figura 5.30 (C) (4)-Área correspondente à figura 5.30 (D)	76
Figura 5-32– Áreas selecionadas para análise de EDS. (A)-aço JQ0017-19. (B)-aço JQ0013-19. (C)-aço JQ0043-19. Meio NaCl 3,5% (m/v).....	77
Figura 5-33– Espectros obtidos por EDS no aço JQ0017-19 em NaCl 3,5% (m/v) .(1)-Área 1 da figura 5.32 (A) (2)-Área 2 da figura 5.32 (A) (3)-Área 3 da figura 5.32 (A)	78
Figura 5-34– Espectros obtidos por EDS no aço JQ0013-19 em NaCl 3,5% (m/v) .(1)-Área 1 da figura 5.32 (B) (2)-Área 2 da figura 5.32 (B)	79
Figura 5-35– Espectros obtidos por EDS no aço JQ0043-19 em NaCl 3,5% (m/v) .(1)-Área 1 da figura 5.32 (C) (2)-Área 2 da figura 5.32 (C)	79
Figura 5-36– Áreas selecionadas para análise de EDS. (A)-aço JQ0044-19. (B)-aço JQ0017-19. (C)-aço JQ0043-19. (D) aço JQ0013-19. Meio NaCl 10% (m/v).....	80
Figura 5-37- Espectros obtidos por EDS nos aços JQ0044-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0013-19 em NaCl 10% (m/v). (1)-Área 1 da figura 5.36 (A) (2)-Área 2 da figura 5.36. (3)- Área 1 da figura 5.36 (B) (4)-Área 2 da figura 5.36 (B) (5)-Área 1 da figura 5.36 (C) (6)-Área 2 da figura 5.36 (C) (7)-Área 1 da figura 5.36 (D) (8)-Área 2 da figura 5.36 (D).....	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.I - Valores de taxa média de corrosão de aços carbono para diversos ambientes (PANNONI, 2002).....	24
Tabela 3.II - Comparação de atmosfera em função da corrosividade (PANNONI, 2002)	25
Tabela 4.I - Composição química dos aços fornecida pela USIMINAS.....	41
Tabela 5.I -Taxas de corrosão dos aços submetidos ao ensaio de corrosão não acelerada em atmosfera marinha fornecida pela Usiminas.	49
Tabela 5.II- Difração de raios-X – Fases cristalinas identificadas nos óxidos dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19, expostos na atmosfera marinha.	51
Tabela 5.III- Análise semiquantitativa por FRX das amostras JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19, expostos na atmosfera marinha.....	53
Tabela 5.IV- Valores de Resistência à Polarização dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19	57
Tabela 5.V- Taxa de corrosão dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 a partir das curvas de Tafel.	63
Tabela 5.VI- Resistência à polarização (R_p) dos aços. JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 nos meios NaCl 3,5% e NaCl 10%.....	66

LISTA DE NOTAÇÕES

φ - Ângulo de fase
 φ_{\max} - Ângulo de fase máximo
 ω - frequência angular

Al – Alumínio
 β_a – Coeficiente de Tafel no ramo anódico
 β_c - Coeficiente de Tafel no ramo catódico
Ck- Carbono em centésimo
C- Capacitância
 C_{eq} - Equivalente de Carbono
CPE – Elemento de fase constante
d- dia
 E_{corr} - Potencial de corrosão
 i_{corr} – Densidade de corrente de corrosão
m- massa
M- molar
 P_{CM} – Parâmetro de trinca modificado
R - Resistencia
 R_F - Resistência à ferrugem
 R_p - Resistência à polarização
 R_T - Resistencia à transferência de cargas do metal
 R_s - Resistência à solução
t – tempo
v- volume
W- Warburg
Z - Impedância
 Z' - Componente real da impedância
 Z'' - Componente imaginária da impedância
 Δi_{app} - Corrente externa aplicada

AISI - American Iron and Steel Institute – Instituto Americano de Ferro e Aço
ASTM- American Society for Testing and Materials – Sociedade Americana de Testes e Materiais
DIN- Deutsche Industrie Normen- Instituto Alemão para Normatização
EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR – Normas Brasileiras - Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)
SAE - Society of Automotive Engineers – Sociedade de Engenheiros Automotivo

1. INTRODUÇÃO

O aço é definido como a liga de ferro-carbono que contém geralmente 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes do processo de fabricação (CHIAVERINI, 2005).

O ferro gusa, primeira etapa de fabricação do aço, é o mesmo para todos os produtos. Na fase posterior, quando os elementos de liga são adicionados ou suprimidos no ferro gusa, é que são determinadas as grandes famílias de aço, dos mais rígidos aos mais estampáveis. O carbono é o principal elemento endurecedor que se relaciona ao ferro. Outros elementos, como o manganês, o silício e o fósforo, participam igualmente do ajuste do nível de resistência do aço. A porcentagem de carbono define sua classificação, o limite inferior de 0,008% equivale à solubilidade máxima do carbono no ferro à temperatura ambiente, e o limite superior de 2,11% de C corresponde à máxima quantidade de carbono que se dissolve no ferro à 1148°C. Essa quantidade máxima de carbono de 2,11% depende da presença ou não de elementos de liga ou da presença dos elementos residuais em teores superiores aos normais no aço. Pode-se, então, considerar dois tipos fundamentais de aço: o aço-carbono e o aço-liga (SILVA, 2010).

Um dos materiais mais aplicados na engenharia e na indústria são os aços-carbono, mas possuem restrições, principalmente quando são necessárias propriedades como resistência à corrosão, ao calor e ao desgaste. Nestes casos, recorre-se aos aços-ligas. Tal conjunto de aço tem como propósito minimizar as limitações dos aços-carbono, além de aperfeiçoar ainda mais as propriedades destes. Os aços-liga possuem uma característica que supera uma das limitações dos aços-carbono que é a suscetibilidade à corrosão.

O emprego do aço de baixa liga se legitima ademais da sua maior resistência mecânica, a sua maior resistência à corrosão, que de acordo com a Norma NBR5008–Chapas grossas e bobinas grossas de aço de baixa liga, resistentes à corrosão atmosférica para uso estrutural, em seu item 1.1 cita que “*a resistência à corrosão de chapas grossas e bobinas grossas de baixa liga, possui um valor de aproximadamente quatro vezes a do aço carbono sem liga*” (BAGATOLI *et al.*, 2008).

Os aços patináveis, também conhecidos com o nome de aços aclimáveis, apresentam na sua composição elementos de liga (Cu, Cr, Ni e P, entre outros) em pequenas quantidades (< 1% em peso). Esses aços são utilizados no lugar do aço carbono, devido às melhores propriedades mecânicas e à formação de uma camada de ferrugem conhecida como pátina, que é aderente, compacta e densa, reduzindo a taxa de corrosão do aço.

O aço proporciona uma maior versatilidade e durabilidade da obra por ser um material leve e de alta resistência. Como os aços patináveis possuem resistência mecânica superior aos aços comuns, os projetos de engenharia podem ser executados com peças menores e mais leves. Além disso, o aço é um material altamente reciclável, podendo ser reprocessado pelas usinas siderúrgicas sem perda de qualidade. Sendo assim, obras que atingiram o fim da sua vida útil podem ser transformadas em sucata, a qual será utilizada como matéria-prima para obras futuras.

As estruturas em aço por serem mais esbeltas possibilitam ganho de espaço, com áreas menos obstruídas, pés-direitos altos e vãos maiores (FARIA *et al.*, 2003).

As construções feitas em aço são mais otimizadas e eficientes, pois a maior parte delas é feita fora do canteiro de obras, em um processo industrial que garante um maior controle tecnológico. Em função disso, o tempo de construção é menor, minimizando transtornos para a vizinhança.

Logo, embora os aços demonstrem vantagens sobre o concreto, como menor peso, possibilidade de vãos livres maiores, variedade de soluções arquitetônicas, rapidez de construção, menores perdas de material e canteiros de obra mais limpos, os gastos referentes à eventual pintura inicial da estrutura e também àqueles decorrentes de sua manutenção no decorrer da vida útil, são indícios que cooperam para a perda de competitividade deste material e para inibir sua maior utilização, sobretudo junto ao ambiente marinho (FARIA *et al.*, 2003)..

Com a intenção de melhoria de produtividade e inovação de produtos ofertados, é constante a parceria de empresas com centros de pesquisas. Atualmente o Sistema Usiminas mantém convênios com instituições de ensino superior para incrementar a pesquisa acadêmica nesta área. Uma dessas instituições é a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), e este trabalho se baseia em uma parceria da Usiminas com o Grupo de Pesquisa em Corrosão e Engenharia de Superfície da UFMG, o que tem permitido uma contribuição para a solução de problemas da indústria, além da produção de conhecimento científico.

Dessa forma, a fim de agregar valor ao aço e ampliar a participação no setor de construção civil, a Usiminas desenvolveu aços carbono ligados, para aplicação sem pintura em estruturas destinadas a ambientes marinhos. Como o mecanismo da corrosão atmosférica é eletroquímico, o objetivo deste trabalho é verificar se o comportamento frente à corrosão de aços carbono baixa liga, com adições de Ni, Cu, Mo, Cr e Al em exposição à atmosfera marinha pode ser correlacionado à sua resistência à corrosão obtida através de testes eletroquímicos. Os testes selecionados para a avaliação da resistência à corrosão dos aços foram a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e a Análise de Tafel.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Comparar a resistência à corrosão de diferentes aços carbono ligados obtida usando-se testes eletroquímicos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Análise de Tafel com a resistência a corrosão avaliada usando-se os ensaios de campo em atmosfera marinha.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o produto de corrosão dos corpos de prova utilizados nos ensaios de campo em atmosfera marinha utilizando técnicas de difração de raios-X e fluorescência de raios-X;
- Utilizar a polarização linear para comparar os resultados de resistência à polarização obtidos nos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Utilizar microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para estudar a morfologia e composição química das camadas de ferrugem dos diferentes aços após exposição em atmosfera marinha e testes eletroquímicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento contínuo das associações humanas leva o homem a buscar e aperfeiçoar seus conhecimentos com o objetivo de, mais tarde, lançar mão desses aplicando nas mais variadas áreas, sobretudo nos processos industriais. Um dos problemas recorrentes no setor industrial é o de eleger o material que tenha uma perfeita ligação entre as características necessárias para uma aplicação específica. A apropriação, facilidade de conformação e fabricação fizeram com que, presentemente, as ligas metálicas fossem o material mais utilizado na indústria automobilística, aeronáutica, ou química. É possível a alteração das propriedades do aço quando este é submetido a tratamentos térmicos apropriados ou quando são incluídos outros elementos de liga em sua composição.

As ligas metálicas podem ser agrupadas em duas classes: ferrosas e não-ferrosas. As ligas não-ferrosas são todas as ligas que não são à base de ferro. Contrariamente, as ligas ferrosas são aquelas onde o ferro é o principal constituinte. Tais ligas são fabricadas em maiores quantidades do que qualquer outro tipo de metal. Seu amplo uso é resultado de pelo menos três fatores (SILVA, 2010):

- Os compostos que contêm ferro existem em quantidades abundantes na crosta terrestre;
- O ferro metálico e suas ligas de aço podem ser produzidos usando técnicas de extração, refino, formação de ligas e fabricação relativamente econômicas;
- As ligas ferrosas são de ampla versatilidade, podendo ser projetadas para possuírem inúmeras propriedades físicas e mecânicas.

3.1 O SISTEMA FERRO-CARBONO

As ligas ferro-carbono são consideradas umas das primordiais dentre as ligas ferrosas. O carbono é uma impureza intersticial no ferro e juntamente com a ferrita α , com a ferrita δ e com a austenita forma solução sólida. Apesar de presente em baixas concentrações, o carbono afeta as propriedades mecânicas do ferro elevando a resistência, aumentando a dureza e diminuindo a ductilidade (SILVA, 2010).

O ferro altera sua estrutura quando aquecido. Essa característica é designada de alotropia. A forma estável à temperatura ambiente é a ferrita α (ferro α), que apresenta uma estrutura cristalina CCC (cúbica de corpo centrado). A transformação alotrópica da ferrita para **austenita** (ferro γ) acontece à 912°C para uma estrutura cristalina CFC (cúbica de faces centradas). A austenita permanece inalterada até 1394°C, até que uma nova transformação alotrópica ocorre, modificando novamente a estrutura cristalina, a qual passa a ser CCC. Essa fase é conhecida como **ferrita δ** (ferro delta), e enfim o ferro se funde a 1538°C (SILVA, 2010).

Um composto intermediário, o carbeto de ferro ou **cementita** (Fe_3C), pode ser formado no aço e seu teor de carbono é 6,70%(m/m). Na prática, todos os aços e ferros fundidos possuem teores de carbono inferiores a 6,70%(m/m), por isso normalmente os diagramas de fases do sistema ferro-carbono consideram somente o sistema ferro-carbeto de ferro (SILVA, 2010).

3.2 AÇOS

De acordo com a norma NBR 6215 de 1986, aço é a liga ferrosa passível de deformação plástica que em geral apresenta teor de carbono entre 0.008 e 2% (m) na sua forma combinada e/ou dissolvida e que pode conter elementos de liga adicionados ou residuais máximos de Cr =0,20%, Ni =0,25%, Al= 0,10%, B = 0,0030%, Cu =0,35% (m/m) (SILVA, 2010).

Os aços-carbono podem ser subdivididos em: (1) aços de baixo teor de carbono, com teor de carbono inferior a 0,3%; (2) aços de médio carbono, com quantidade de carbono entre 0,3 e 0,7%; (3) aços de alto teor de carbono, com concentração de carbono que ultrapassa 0,7% (PANNONI, 2006).

O aço-liga é o aço-carbono que possui outros elementos de liga ou apresenta os elementos residuais em teores acima daqueles definidos como normais. Os aços-liga, da mesma forma que os aços-carbono, também podem ser subdivididos: (1) aços de baixo teor de ligas, contendo elementos de liga em quantidades inferiores a 8%; (2) aços de alto teor de ligas, com elementos de liga acima de 8% (SILVA, 2010).

Existe um sistema de codificação da Society of Automotive Engineers (SAE)/ American Iron and Steel Institute (AISI), que tem a finalidade de classificar os mais variados tipos de aços empregados na indústria de construção mecânica. Usa-se em quatro algarismos na forma ABXX onde A e B são números que identificam os principais elementos de liga presentes no aço e seus teores dado em porcentagem de peso. XX - indicam a porcentagem em peso de carbono do aço multiplicado por 100. Esse procedimento estabelece que um aço identificado como 1045 contém 0,45 % em peso de carbono em sua composição química. Quando a letra B aparece entre os dois primeiros números, os dois últimos significam que o aço tem um teor de boro no mínimo de 0,0005% em peso. O boro, quando presente no aço em teores muito baixos, facilita a têmpera do aço, elevando a sua resistência (SILVA, 2010).

Uma vez que o teor de carbono excede 1% o sistema requer a utilização de cinco algarismos. O aço prata, utilizado especialmente na produção de anéis, esferas e roletes de rolamentos, visto que apresenta uma dureza elevada, é codificado como 52100 o que corresponde a, 1,5% Cr e 1% de carbono.

A especificação, Deutsche Industrie Normen que é Instituto Alemão para Normatização (DIN) 17 006, designa a forma de abreviar as mais variadas composições de aços. Os aços sem liga são designados pela letra C seguida do respectivo teor em carbono em centésimos (Ck se o aço é de qualidade superior - aços ditos especiais). Os aços ligados são classificados em fracamente ligados e fortemente ligados conforme não exista ou exista um elemento cujo teor seja pelo menos de 5%(m/m). Os aços fracamente ligados são designados pelo seu teor em carbono em centésimos e pela descrição da natureza dos diferentes elementos de liga (pelo respectivo símbolo químico) e um ou mais números indicando o teor dos elementos de liga, afetados por um fator multiplicador (4 ou 10) para que esse teor seja expresso por um número inteiro.

A letra X é utilizada para identificar os aços fortemente ligados e é seguida do respectivo teor em carbono (em centésimos) e da descrição da natureza dos diferentes elementos de liga através do respectivo símbolo e seu teor nominal.

3.2.1 TIPOS DE AÇOS CARBONO

Os aços carbono comuns podem ser subdivididos em (PANNONI, 2006):

1. Aços de baixo teor de carbono, com $[C] < 0,3\%$, são aços que possuem grande ductilidade, bons para o trabalho mecânico e soldagem (construção de pontes, edifícios, navios, caldeiras e peças de grandes dimensões em geral). Estes aços não são temperáveis;

2. Aços de médio carbono, com $0,3 < [C] < 0,7\%$, são aços utilizados em engrenagens, bielas, etc.. São aços que, temperados e revenidos, atingem boa tenacidade e resistência;

3. Aços de alto teor de carbono, com $[C] > 0,7\%$. São aços de elevada dureza e resistência após a têmpera, e são comumente utilizados em molas, engrenagens, componentes agrícolas sujeitos ao desgaste, pequenas ferramentas, etc..

Os aços-liga, por sua vez, podem ser subdivididos em dois grupos (PANNONI, 2006):

1. Aços de baixo teor de ligas, contendo menos de 8% de elementos de liga;

2. Aços de alto teor de ligas, com elementos de liga acima de 8%.

Exemplos de aço que atendem ao mercado da construção civil são os normalizados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), como o ASTM A-36 (um aço-carbono), o ASTM A-572 Grau 50 (um aço-carbono microligado de alta resistência mecânica) e o ASTM A-588 Grau K (um aço-carbono microligado de alta resistência mecânica com elevada resistência à corrosão atmosférica) (PANNONI, 2006).

Os aços microligados são especificados pela sua resistência mecânica, e não pela sua composição química. São desenvolvidos a partir dos aços de baixo carbono (como o ASTM A-36), com pequenas adições de Mn (até 2%) e outros elementos em níveis muito pequenos. Estes aços apresentam maior resistência mecânica que os aços de baixo carbono idênticos, mantendo a ductilidade e a soldabilidade, e são destinados às estruturas onde a soldagem é um requisito importante (teor de carbono baixo), assim como a resistência. De modo geral, estes aços proporcionam uma grande economia de aço na estrutura, a um custo muito reduzido (PANNONI, 2006).

3.3 CORROSÃO NOS AÇOS CARBONO

O ferro é um metal próximo da extremidade anódica da série galvânica, tal característica impele a ele a dificuldade de haver algum caso em que o aço carbono não seja corroído. As condições as quais o aço carbono apresenta boa resistência à corrosão são quando o meio é fortemente alcalino sem aplicação de tensão, o meio é neutro desaerado e em meios de total ausência de água ou umidade.

O aço carbono sofre uma forma de corrosão uniforme e generalizada quando este entra em contato com a atmosfera ou qualquer outro meio contendo oxigênio, água ou umidade, produzindo uma camada de ferrugem. A ferrugem normalmente não passiva o aço, uma vez que a camada de óxidos é altamente porosa e isso ocasiona a continuidade do processo de corrosão. Os meios os quais podem admitir que o progresso da ferrugem seja muito lento são em atmosferas não poluídas e com umidade inferior a 60%.

Em geral, é obrigatório o uso de revestimento anticorrosão ou pintura em peças de aço carbono que estejam em contato com a atmosfera.

Elementos de liga adicionados em pequenas quantidades, tais como cromo, cobre, nióbio ou níquel, implicam em uma melhoria sensível na resistência do aço à corrosão atmosférica, dando origem a aços que dispensam pintura, tais aços são chamados de “aços patináveis”. Esses aços possuem uma camada de óxido muito aderente e protetora que serve como revestimento.

Quando o aço carbono encontra-se em situações em que esse esteja enterrado ou em contato com o solo, há uma necessidade de revestimento protetor, visto que o contato do aço com o solo pode levar a um grave processo de corrosão uniforme e corrosão por pites perfurante.

Em água doce, a ausência de minerais e gases dissolvidos e pH superiores a 8, confere condições de corrosão desprezível para o aço. Os íons cloretos e sulfetos são bastante agressivos ao aço, principalmente os cloretos oxidantes (férico, cúprico etc.). Ambientes que possuem pH acima de 11 geralmente são propícios à ocorrência de passivação do aço. Para os casos em que se encontram

águas salgada ou salobra, o aço carbono não é indicado em qualquer caso, devido a acentuada corrosão por pites e corrosão generalizada, dessa forma nessas situações exige-se a utilização de revestimentos anticorrosivos ou pintura, ou, ainda, proteção catódica.

O aço carbono pode ser empregado a temperaturas de até 250° C, que é a temperatura limite de sua resistência. Para a utilização de aço carbono em caldeiras deve-se estar atento ao condensado proveniente do vapor que pode ser muito corrosivo para o aço carbono, quando há presença de CO₂ e formação de ácido carbônico.

Influência dos elementos de liga nos aços carbono

Segundo Larrabee e Coburn (1961), o cobre é o elemento de liga que influencia fortemente de maneira positiva no comportamento frente à corrosão dos aços baixa liga. Uma vez que a quantidade de Cu no aço é maior que 0,1%, a taxa de corrosão sofre uma diminuição, principalmente, em atmosfera industrial e semi-rural e, em uma proporção menor, em atmosfera marinha.

Entretanto, a vantagem da utilização do Cu não é melhorada quando o teor desse no aço for maior que 0,3% (HORTON, 1965).

Tratando-se de aços ligados com fósforo, quando o acréscimo de fósforo no aço for superior a 0,1%, esse se torna prejudicial para a resistência frente à corrosão e para a dureza do aço, já que há a formação de fosfeto de ferro (OLOWE *et al.*, 1991).

Os aços que utilizam o níquel como liga, têm o aumento da resistência frente à corrosão, que varia quase linearmente com o aumento do teor do elemento de liga no aço. Quando há um aumento do teor de Cu nestes aços, a taxa de corrosão diminui de forma geral nos ambientes industrial e marinho (sendo menor em atmosfera industrial e maior em atmosfera marinha) (CARMONA, 2005).

O uso do cromo (Cr) como elemento de liga para aços tem diferentes efeitos, pois, quando o teor de Cr varia entre 0,61 e 1,3% e o teor de Cu e de P é de 0,01% e de Ni < 0,05%, a taxa de corrosão é elevada em todas as atmosferas. Para os mesmos aços, uma vez que se aumenta o teor de Cr, a taxa de corrosão decresce nas atmosferas industrial e rural (sendo menor na rural) e cresce na atmosfera marinha. Quando se eleva o teor dos outros elementos de liga (principalmente do cobre), a taxa de corrosão diminui de forma pronunciada em todas as atmosferas (sendo menor em atmosfera industrial e maior em atmosfera marinha) (CARMONA, 2005).

A adição de silício na liga de Fe-Al-Mn-C aumenta a sua resistência à oxidação devido à formação de uma película passiva protetora de SiO₂ (CHEN *et al.*, 2008). O silício também melhora as propriedades mecânicas da liga a temperaturas elevadas (BHATTACHARYA *et al.*, 2009).

O alumínio (Al) é largamente usado como um desoxidante e um refinador de grão. Como o Al forma nitretos com nitrogênio, ele é geralmente um elemento de liga em aços de nitretação. O alumínio também é usado em aços de baixo teor de carbono com estrutura martensítica (TCC). O alumínio aumenta a resistência à corrosão em aços de baixo carbono. De todos os elementos de liga, o alumínio é um dos elementos mais eficazes no controle de têmpera e tamanho de grão, entretanto, tem a desvantagem da tendência para promover a grafitação (TOTTEN, 2006).

O cobalto (Co) é um elemento de liga importante, usado em muitas ligas, tais como ligas resistentes à corrosão, as ligas de Fe-Mn, e aços ferríticos com elevado teor de Cr, de forma a melhorar suas propriedades químicas, físicas e mecânicas (KIM *et al.*, 2011).

Kim *et al.*(2011) estudaram o efeito da adição de cobalto sobre a resistência à corrosão do aço baixa liga em solução de ácido sulfúrico à temperatura ambiente. Todas as amostras apresentaram comportamentos passivos para a faixa de potencial de 0.5-1.55 V e a densidade de corrente passiva diminuiu com o aumento da adição de Co. Os aços contendo Co também mostraram maior resistência à polarização e menor taxa de corrosão. O efeito benéfico da adição de Co foi atribuído à formação de uma camada uniforme e contínua de ferrugem devido a uma interação entre Co e outros elementos como Fe, O e S.

Molibdênio (Mo) é muito importante para os aços baixa liga. Dissolve-se ligeiramente em cementita, e carbonetos de molibdênio são formados quando o teor de Mo no aço é elevado o suficiente. Molibdênio pode induzir endurecimento secundário durante a têmpera dos aços e melhora a fluência de deformação de aços baixa liga a temperatura elevada. A adição de Mo produz aços de grão fino, aumenta a capacidade de endurecimento, e melhora a resistência à fadiga. O molibdênio aumenta a resistência à corrosão, e é usado em ligas de Cr de aço inoxidável ferrítico e em aços inoxidáveis austeníticos Cr-Ni. Altos teores de Mo reduzem a susceptibilidade do aço inoxidável sofrer corrosão localizada por pite (TOTTEN, 2006).

O vanádio (V) se dissolve na cementita e influencia na capacidade de endurecimento da liga. O vanádio é um refinador de grão, e promove a tenacidade da liga. Carbonetos e nitretos de vanádio promovem o endurecimento em aços microligados após a laminação controlada. O vanádio afeta o endurecimento secundário da têmpera, por conseguinte, aumenta a dureza a quente. O vanádio aumenta a resistência à fadiga, promove a soldabilidade dos aços tratáveis termicamente e retarda a taxa de fragilização da têmpera (TOTTEN, 2006).

3.3.1 A CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO AÇO

A corrosão atmosférica é função do tempo em que a superfície metálica está recoberta por eletrólitos (tempo de umedecimento) e da velocidade média de corrosão durante estes períodos em que a superfície está umedecida (PANNONI, 2002).

Dessa forma, a propagação da corrosão está sujeita a condições climáticas do lugar de exposição, e é dependente da umidade relativa da atmosfera, da direção e frequência da chuva, da

neblina, do orvalho, da temperatura do ar e da superfície metálica, da velocidade dos ventos, da quantidade de horas de insolação e dos poluentes presentes na atmosfera.

Zhanga *et al.*(2003) verificaram que as ferrugens formadas no aço carbono e aço patinável expostos por quatro anos em atmosfera marinha são compostas principalmente de α -FeOOH (goethita), γ -FeOOH (lepidocrocita) e Fe_3O_4 (magnetita). A análise por espectroscopia Raman demonstrou que a camada de ferrugem do aço durante 4 anos de exposição consistiu de oxi-hidróxido de ferro. Além disso, como se concentrou nas camadas de óxidos/hidróxidos é razoável assumir que a ferrugem da camada compacta é composta por oxi-hidróxido de Cr e o Cr substituiu o ferro. Seus resultados mostravam que o Cr foi observado apenas na camada compacta da ferrugem sendo que Cu e P não se encontraram concentrados na camada, talvez por possuírem uma taxa de corrosão diferente em relação ao cromo.

Yamashita *et al.*(2000) relataram que o cromo poderia substituir o ferro, parcialmente, em FeOOH para formar $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{OOH}$.

É bem conhecido que o cromo pode ser dissolvido em Fe para formar uma solução sólida com uma grande solubilidade, enquanto o teor de Cr no composto de óxido é limitado até certo ponto. Quando um substrato de aço é transformado em óxidos, o elemento Cr do aço tem que ser redistribuído devido à razão de solubilidades diferentes na ferrugem e no aço. Parte do Cr substitui o Fe no oxi-hidróxido de ferro para formar α - $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{OOH}$, e parte do Cr forma precipitados sobre os defeitos e contornos de grãos. O fato de a ferrugem consistir de $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{OOH}$ permite a proteção da matriz do aço contra o ataque dos íons cloreto devido a propriedade de troca catiônica (ZHANGA *et al.*, 2003).

Vera *et al.*(2002) analisaram amostras de aço carbono baixa liga, expostas em atmosfera marinha durante 12 e 16 meses e identificaram lepidocrocita (γ -FeOOH) como o principal componente da camada oxidada. Identificaram, ainda, goethita (α -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4) em menor proporção, sendo este último um produto geralmente encontrado em ambientes marinhos após a exposição de períodos prolongados.

3.3.2 PRINCIPAIS FATORES DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA

Tempo de Umedecimento

A corrosão atmosférica depende da fração de tempo em que a superfície metálica fica revestida por uma película de água (como a chuva e o orvalho) (PANNONI, 2002).

Guedes *et al.*(2009) em seu estudo sobre a modelagem dos efeitos da umidade relativa, de cloretos, e da temperatura sobre o comportamento frente à corrosão de estruturas metálicas de navios

sujeitas a atmosferas marinhas, relatam que a Umidade Relativa (UR) influencia a corrosão pela duração do período em que a superfície fica molhada. A umidade relativa pode ser definida como a percentagem da pressão de vapor de água na atmosfera em relação à pressão de saturação da atmosfera, à mesma temperatura.

A umidade relativa do ar e as variações de temperatura levam à ciclos de períodos úmidos e secos, os chamados ciclos *wet-dry*. Os ciclos *wet-dry* são uma característica crítica da corrosão atmosférica com a alternância de períodos secos e molhados que influenciam drasticamente os mecanismos da corrosão (GUEDES *et al.*, 2009).

Estudos têm mostrado que durante um ciclo *wet-dry* à pressão atmosférica, a corrosão do aço pode ser dividida em três fases: fase molhada, fase úmida e a etapa de secagem. Na fase molhada, a principal reação de redução é a redução da ferrugem, e pouco oxigênio é reduzido. Já na etapa úmida, a principal reação catódica é a redução do oxigênio. Na etapa seca, a ferrugem é novamente oxidada, sendo o processo auto-catalítico. A taxa de corrosão e as modificações da camada de oxidação são, assim, relacionadas com o número e a frequência dos ciclos *wet-dry* (GUEDES *et al.*, 2009).

Poluição Atmosférica

No que diz respeito à influência do tipo de atmosfera na corrosão do aço patinável, como no caso do aço carbono, pode ser visto claramente que a corrosão do aço patinável aumenta a partir de uma atmosfera praticamente livre de poluição (rural), para uma atmosfera urbana e para a industrial e atmosferas marinhas (DÍAZ *et al.*, 2011).

O tempo necessário para a camada de ferrugem estabilizar obviamente depende das condições ambientais, e varia de 3-5 anos para ambientes rurais ou urbanos; 5-10 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).

No que se refere à morfologia das camadas de ferrugem formadas na atmosfera, DÍAZ *et al.*(2009) relatam que se formam duas subcamadas tanto em aço carbono como em aço patinável, que são inerentemente responsáveis pelas propriedades protetoras da ferrugem no caso do aço patinável.

Cloretos

Os cloretos são encontrados em ambientes marinhos e são sedimentados no formato de pequenas gotas ou cristais produzidos pela evaporação das gotículas carregadas pelo vento que vem do mar. A sedimentação dos sais (portanto, a agressividade) diminui de forma efetiva com o aumento da

distância da proximidade costeira; grande parte dos cloretos fica retido por decantação ou filtragem pelas espécies vegetativas nos primeiros 5 km do continente adentro (PANNONI, 2002).

A tabela 3. I apresenta dados que mostram alguns valores característicos da taxa média de corrosão em aço carbono para diversos ambientes.

Tabela 3.I - Valores de taxa média de corrosão de aço carbono para diversos ambientes (PANNONI, 2002)

<i>Local</i>	<i>Ambiente</i>	<i>Taxa média μm/ano</i>
Sorocaba, SP, Brasil	Rural	15
Brasília, DF, Brasi	Urbana	9
São Paulo, SP, Brasi	Urbana	40
Cubatão, SP, Brasil	Industrial	61
Santo André, SP, Brasil	Industrial	69
Praia Grande, SP, Brasil	Marinho	171
Arraial do Cabo, RJ, Brasil	Marinho	126
		Nota: $1\mu\text{m}(1\text{micron})= 10^{-6}\text{m}$

Gardiner e Melchers (2001) aproximam a taxa de corrosão atmosférica como linear e proporcional à deposição de sal mostrando a avaliação ser consistente com os dados experimentais disponíveis ao se estudar a corrosão atmosférica em estrutura primárias de navios constituídas basicamente de aço macio.

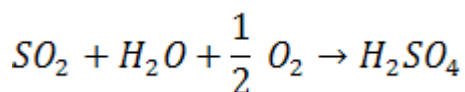
Guedes *et al.*(2009) concluíram que a corrosão em ambiente marinho é influenciada principalmente pela umidade e é acentuada pelos contaminantes como o cloreto de sódio. A duração da exposição à umidade é uma variável crítica e a composição química da película de água também é importante na determinação da taxa de corrosão do aço.

Há uma falta de critérios unificados no que tange à condições ambientais (SO_2 , Cl^-) para a utilização de aço carbono sem pintura. O nível de cloreto permitido no Japão é baixo ($6 \text{ mg} / (\text{m}^2 \text{ d})$) e no Reino Unido é elevado ($\geq 300 \text{ mg} / (\text{m}^2 \text{ d})$), enquanto que os níveis permitidos de SO_2 no Reino Unido e nos Estados Unidos são altos (200 e $168 \text{ mg} / (\text{m}^2 \text{ d})$), respectivamente (DÍAZ *et al.*, 2011).

Sulfatos

O dióxido de enxofre é um gás produzido devido à queima de combustíveis fósseis, que podem ser o carvão e derivados de petróleo ou o processo de atividade vulcânica. Esse gás é solubilizado nas

águas da chuva e no orvalho, de modo que forma ácido sulfúrico devido à presença (catalítica) de ferrugem ou íon ferroso na superfície metálica (PANNONI, 2002):



Ambientes industriais são importantes fontes de SO_x .

A tabela 3. II apresenta características de atmosferas com maior ou menor grau de corrosividade.

Tabela 3.II - Comparação de atmosfera em função da corrosividade (PANNONI, 2002)

<i>Atmosfera mais corrosiva</i>	<i>Atmosfera menos corrosiva</i>
Altos níveis de poluição, especialmente dióxido de enxofre, cloretos e particulados.	Baixos níveis de poluição.
Altos níveis de umidade persistente.	Pouca chuva com baixa umidade ou chuvas pesadas frequentes.
Temperaturas moderadas a altas com umidades moderadas a altas e/ou condensação.	Temperaturas baixas, especialmente longos períodos abaixo de 0°C.
Deposição frequente de partículas oceânicas(maresia) e pouca chuva.	Temperaturas altas com baixa umidade.
Regiões abrigadas expostas ao sal e poluentes corrosivos.	

A previsão do comportamento do aço carbono em certo ambiente é uma análise extremamente complexa, visto que está sujeito a muitos fatores, tais como a condição inicial de exposição, massa da amostra e orientação, velocidade do vento, condição de abrigo, natureza dos produtos de corrosão e poluentes não medidos. Conclui-se então que o "microclima" a que o aço está exposto é que determina a sua taxa de corrosão.

Díaz *et al.*(2011) concluíram que atmosferas poluídas 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 ferrugem pela formação de produtos de corrosão entre SO_2 e o cobre no aço patinável, como sulfatos de cobre.

3.4 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão caracterizam a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecem fundamentos básicos para o controle da corrosão.

A corrosão dos materiais metálicos é influenciada por vários fatores que modificam o ataque químico ou eletroquímico, logo não há um único método de ensaio de corrosão; na prática os fenômenos de corrosão se multiplicam, obrigando à variedade de ensaios.

Os ensaios de corrosão só devem ser efetuados depois de consideradas as suas exatas possibilidades e o desenvolvimento do processo corrosivo, uma vez que a reprodutibilidade de resultados requer a satisfação de exigências. As conclusões equivocadas devem ser evitadas, já que se visa dar certa uniformidade à execução dos ensaios de corrosão, para tal, criaram-se especificações detalhadas para o processamento (GENTIL, 2007).

3.4.1 ENSAIOS DE LABORATÓRIO E DE CAMPO

Os ensaios de corrosão podem ser feitos no laboratório ou no campo, já que há uma dependência do resultado que se almeja chegar. Nos ensaios de laboratório, faz-se o uso de pequenos corpos de prova altamente definidos, com composição do meio corrosivo fixada com rigorosa exatidão, a fim de se manter constante as condições do ensaio e aumentar a velocidade do processo, com o objetivo de se obter resultados mais rápidos. Tratando-se de ensaios de campo, a peça a ser testada está submetida diretamente às condições reais do meio corrosivo, e para que se obtenham os resultados geralmente demanda-se longo período de tempo, além disso, as condições de ataque são muito variáveis e, em certas ocasiões, não são passíveis de controle. A verificação da resistência dos materiais assim como a eficiência de uma técnica de proteção em condições naturais de utilização é decisiva para o comportamento no campo (GENTIL, 2007).

A utilidade dos ensaios de laboratório se dá para (GENTIL, 2007):

- estudar o mecanismo do processo corrosivo;
- indicar o material metálico mais adequado para determinado meio corrosivo;
- determinar os efeitos que os materiais metálicos podem ocasionar nas características de um determinado meio corrosivo, como por exemplo, contaminação por produtos de corrosão em processamento, transporte e armazenamento;
- determinar o efeito do processo de fabricação, das impurezas ou elementos de liga, do tratamento térmico e mecânico e do estado da superfície sobre o comportamento do material metálico em determinado meio corrosivo.

Os objetivos dos ensaios de campo são (GENTIL, 2007):

- estudar a eficiência de medidas de proteção anticorrosiva;
- selecionar o material mais adequado para determinado meio corrosivo e estimar a durabilidade provável nesse meio.

As condições sob as quais se realizam os ensaios de campo são comparáveis às de serviço, o que permite uma avaliação mais adequada da ação do meio corrosivo sobre o material metálico. Há, portanto a obtenção de resultados mais completos decorridos longos períodos de tempo, uma vez que se verifica também a ação dos fatores aceleradores e retardadores, dentre estes se citam com relação à atmosfera: temperatura, umidade, composição, agentes poluentes, ventos, irradiação solar, chuva; e no meio aquoso: aeração, velocidade, temperatura, composição, impurezas e crescimento biológico (GENTIL, 2007).

A resistência de diferentes materiais em um determinado meio corrosivo pode ser analisada nos ensaios de campo. Entretanto, esses se fazem mais demorados que os ensaios de laboratório, fornecendo resultados mais reais, o que condiciona um estudo comparativo que indicará o material mais adequado para o meio corrosivo estudado. Nota-se, então, esta vantagem do ensaio de campo em relação ao de laboratório, pois o de laboratório não consegue reproduzir todas as condições presentes no meio corrosivo. Dessa forma, ao se fazer o ensaio de névoa salina, procura-se reproduzir a atmosfera marinha em laboratório, contudo esta não contém apenas o cloreto de sódio, que é utilizado nas câmaras de névoa salina e umidade. A atmosfera marinha pode apresentar nas condições reais, além de cloreto e umidade, poluentes, temperaturas variáveis, períodos de umidificação, secagem e radiações ultravioleta que não constam no ensaio de névoa salina. Dessa forma explica-se as várias modificações terem sido propostas para se ter melhor correlação entre os ensaios acelerados e os de longa duração (GENTIL, 2007).

Os ensaios de campo mais usados são (GENTIL, 2007):

- ensaios na atmosfera – diferentes corpos de prova são expostos à atmosfera durante algum tempo. Devem-se levar em conta os diferentes fatores existentes na atmosfera- temperatura, umidade, vento, impureza, sólidos em suspensão, e gases provenientes da queima de combustíveis contendo enxofre.
- ensaios em água do mar
- ensaios no solo

Para que haja coerência no comportamento em meio corrosivo, dos ensaios de laboratório e de campo é aconselhável que se faça o uso de amostras ou corpos de prova de materiais metálicos nos ensaios de laboratório, que tenham comportamentos já conhecidos.

Para que se tenham resultados mais rápidos, utilizam-se ensaios de laboratório acelerados, já que os ensaios de campo são muito demorados e às vezes não atendem os prazos do projeto de instalação e de seleção dos materiais ou de revestimentos a serem utilizados. É necessário averiguar que os meios corrosivos geralmente não produzem condições reais da prática, dessa forma se desaconselha a aplicação direta dos resultados sem que haja uma adequada análise dos mesmos.

A fim de se reproduzir as condições de utilização dos materiais, realizam-se ensaios de laboratórios sob condições variadas (GENTIL, 2007).

- imersão contínua;
- imersão alterada;
- imersão contínua, com agitação;
- ensaios com fluxo contínuo;
- ensaios com líquidos em ebulição;
- ensaios com líquido a temperaturas elevadas;
- ensaios de corrosão conjugados às solicitações mecânicas;
- ensaios de corrosão conjugados a pressões elevadas e altas velocidades de fluxo;
- cabine de umidade com dióxido de enxofre;
- cabine de névoa salina.

Existem, ainda, os ensaios de campo acelerados, onde as amostras são expostas à atmosfera, mas são submetidas à aspersão de solução salina duas vezes na semana.

3.4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

O processo de corrosão necessita da existência de anodos e catodos em contato elétrico e um meio condutor de íons através de um eletrólito, uma vez que tal processo é considerado eletroquímico. Um processo eletroquímico possui um fluxo de elétrons entre as áreas anódicas e catódicas: a velocidade deste fluxo corresponde às velocidades das reações de oxidação e redução que acontecem nas superfícies. O acompanhamento deste fluxo de elétrons possibilita o estudo da cinética do processo corrosivo, não somente as propensões termodinâmicas para o processo realizar-se espontaneamente, nem simplesmente computar a perda de massa acumulada ao término do teste (SCULLY & TAYLOR, 1987; WOLYNEC, 2003).

O emprego de técnicas não destrutivas para avaliação do processo de corrosão e das taxas de reação através de análises em laboratório (*ex situ*) ou de campo (*in situ*) tornaram as técnicas eletroquímicas mais atrativas atualmente (MARSHALL & SPEIRS, 1992; KUMAR et al., 1992). Portanto, para avaliar as taxas de corrosão sem a remoção de corpos de prova do meio ou alteração da amostra, tem-se usado as técnicas eletroquímicas. Existem diferentes vantagens das técnicas eletroquímicas em relação aos ensaios de perda de massa e de inspeção visual como fornecer dados da cinética do processo de corrosão.

As técnicas eletroquímicas permitem a investigação dos fenômenos de passivação, anodização, proteção catódica e anódica e revestimento de proteção de sacrifício ou por barreira de substrato metálico, logo, a grande parte das formas típicas de corrosão podem ser analisadas por essas técnicas, incluindo a corrosão uniforme, corrosão localizada, corrosão galvânica, corrosão seletiva, corrosão sob tensão e dano induzido pelo hidrogênio. Os processos corrosivos hidrodinâmicos (controlados por transporte de massa) se encaixam também na aplicação de técnicas eletroquímicas (SCULLY & TAYLOR, 1987; SANCHEZ & SCHIFFRIN, 1982; GALVAN-MARTINEZ et al., 2007).

Certas formas de corrosão podem ser estudadas por ensaios eletroquímicos como:

- Métodos da extrapolação de Tafel e da resistência à polarização, destinado à análise de corrosão uniforme (SCULLY & TAYLOR, 1987; WOLYNEC, 2003);
- Método fundamentado na teoria do potencial misto (FONTANA & GREENE, 1967), para análise da corrosão galvânica;
- Método da polarização potenciodinâmica cíclica (SCULLY & TAYLOR, 1987; SINGH et al., 1992; WANG & BRADFORD, 1992),
- Método potencioestático ou galvanostático (SCULLY & TAYLOR, 1987) e ruído eletroquímico (ROTHWELL & EDEN, 1992), para a corrosão localizada.

A limitação do estudo da corrosão, relacionada à temperatura, que deveria ser a ambiente não existe hoje. Atualmente, são empregados temperaturas e pressões elevadas, assim como são estudados meios não aquosos e aquosos de baixa condutividade (SCULLY & TAYLOR, 1987).

A natureza eletroquímica do processo de corrosão permite testar o caráter protetor das diferentes camadas de ferrugem através de sua diferente capacidade para bloquear a circulação de cargas como ocorre durante os ciclos de umedecimento e secagem na atmosfera (VERA *et al.*, 2002).

A. CURVAS DE POLARIZAÇÃO

O potenciostato é uma ferramenta externa de polarização que permite aplicar a um material metálico um potencial diferente do seu potencial de corrosão. Por meio do potenciostato é permitido aplicar ao metal o potencial desejado e também medir a corrente de polarização, fazendo a montagem de uma célula com três eletrodos em que o metal estudado é o eletrodo de trabalho, e a medição do potencial é feita com um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. Dessa forma torna-se possível obter curvas de polarização experimentais que exibem a relação entre o potencial do eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato.

Utilizando a polarização em solução de NaCl 0,1M com amostras de aço carbono baixa liga, oxidadas em atmosfera marinha expostas em ângulos de 0°, 30° 45° e 90° no período de 4 e 16 meses, Vera *et al.*(2002) relataram que o limite da corrente anódica decresceu com o tempo de exposição para todos os ângulos testados. A figura 3.1 mostra os resultados das curvas de polarização.

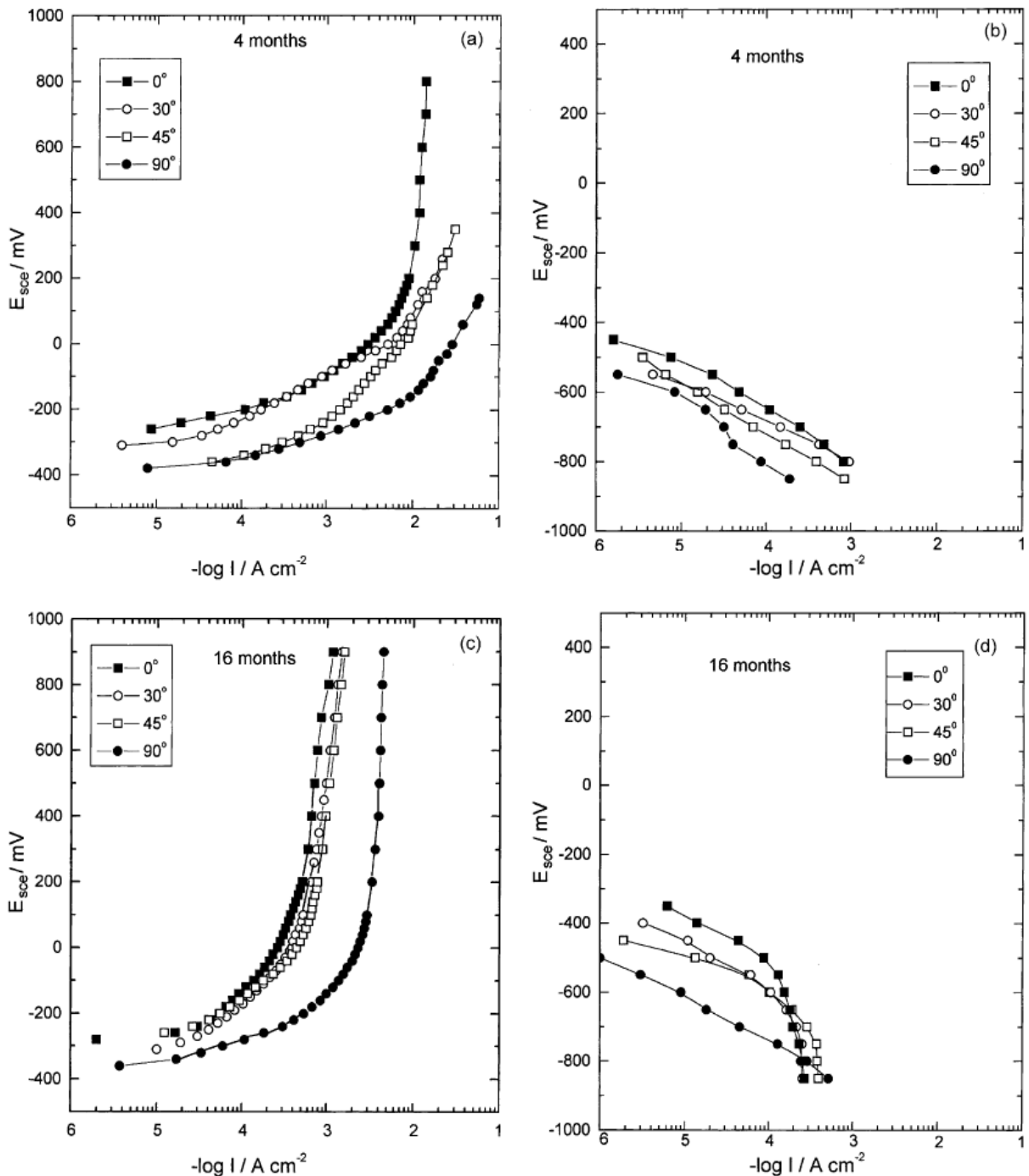


Figura 3-1-Polarização do aço em solução 0.1M de NaCl para exposição em ângulos de 0–90° na atmosfera de Valparaíso. (a) e (c) Anódica, 4 e 16 meses; (b) e (d) Catódica, 4 e 16 meses (VERA at al, 2002).

A maior proteção da ferrugem foi encontrada para as amostras expostas a 0° e a ferrugem de caráter menos protetor foi a obtida para ângulos de 90° de exposição. A corrente anódica diminuiu mais que uma ordem de magnitude para períodos de 4 e 16 meses assim como a espessura da camada de ferrugem teve sua compacidade aumentada. As curvas catódicas evidenciaram um efeito barreira

baixo para todos os ângulos durante quatros meses. O potencial de corrosão mais nobre foi observado para as amostras expostas em ângulo de 0° em todos os meses.

As curvas catódicas das amostras expostas em diferentes ângulos na figura 3.1 (d) também evidenciaram o aumento do efeito de bloqueio da oxidação para O_2 , água e difusão de poluentes para os menores ângulos. Estes fatos podem estar associados a um aumento da compacidade da camada interna da ferrugem, constatado nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

A adesão foi outra propriedade da camada de ferrugem associada à sua proteção que foi mais alta para amostras expostas a 0° diminuindo para ângulos maiores de exposição. Isto foi observado a partir da diminuição da dificuldade e do tempo necessário para remoção da camada interna da ferrugem durante a decapagem por determinação da perda de massa. Foram necessários 10 minutos para remoção de oxidação completa para amostras expostas à inclinação de 90° e mais de 50 minutos para remoção incompleta das amostras expostas ao ângulo de 0° . Estas características podem se modificar ao longo do tempo, com a variação da taxa de corrosão e da limitação da corrente anódica, como representado nas Figuras 3.2 e 3.3 para os diferentes ângulos de exposição.

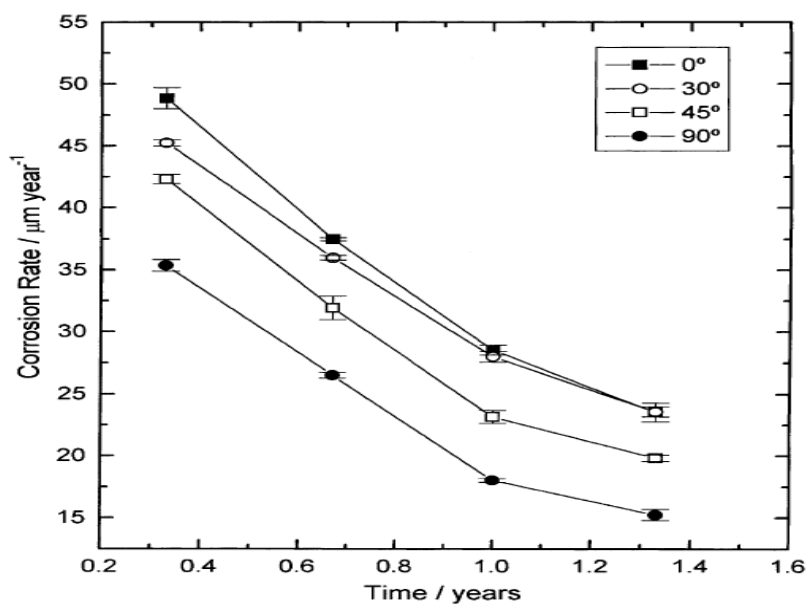


Figura 3-2 - Taxa de corrosão do aço exposto à atmosfera de Valparaíso em função do tempo de exposição (VERA et al., 2002).

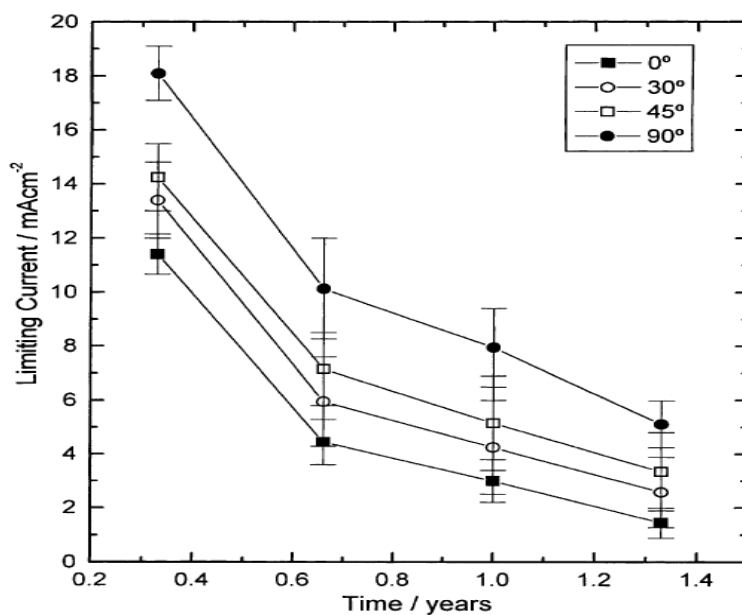


Figura 3-3-Limite da corrente anódica do aço exposto na atmosfera de Valparaíso em função do tempo de exposição (VERA et al., 2002).

B. RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR

A imposição de pequenas variações de potencial, no valor de ± 10 mV em torno do potencial de corrosão do metal, é a base que fundamenta a técnica da resistência à polarização linear, com o

objetivo de se obter respostas em corrente o mais linear possível. A finalidade desta técnica é efetuar a medição da resistência que um dado material, frente a um determinado meio, oferece à oxidação no decorrer da aplicação de um potencial externo e em razão disso fornecer taxas de corrosão instantâneas de metais expostos aos eletrólitos.

Desta maneira, ao se aplicar pequenos potenciais em torno do potencial de corrosão e ao se medir as correntes associadas, é exequível a determinação da *resistência à polarização linear* (R_p , ohm.cm^2) do eletrodo. Por meio dos coeficientes de Tafel, é possível o cálculo da corrente de corrosão pela equação E3.1:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad (E3.1)$$

Onde: Δi_{app} é a corrente externa aplicada, β_a e β_c são os coeficientes de Tafel nos ramos anódicos e catódicos, respectivamente.

A figura 3.4 demonstra a linearidade entre a corrente e o potencial.

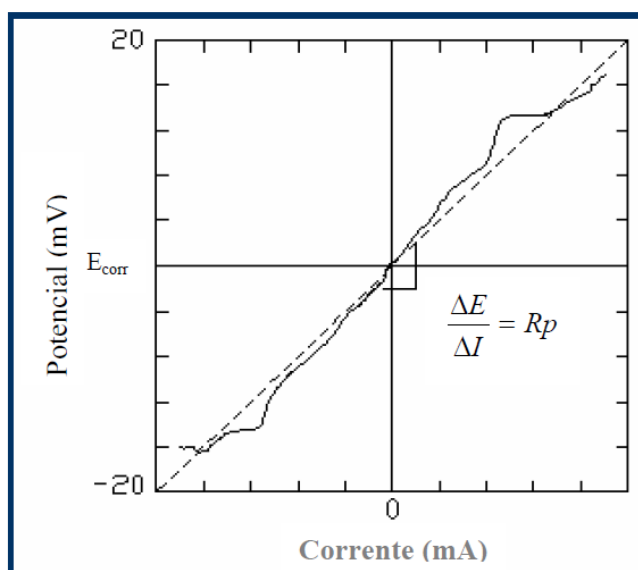


Figura 3-4- Relação linear entre a densidade de corrente e o potencial (NÚÑEZ, 2006)

Quando se tem a intenção de obter o valor da densidade de corrente de corrosão é possível escrever a equação E3.2, da seguinte forma:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} = \frac{\beta}{R_p} \quad (E3.2)$$

Esta equação é utilizada de forma direta para determinar i_{corr} , sendo β dado pela equação E3.3:

$$\beta = \frac{1}{2,3\left(\frac{1}{\beta_A} + \frac{1}{\beta_C}\right)} \quad (\text{E3.3})$$

C. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

As informações do processo de corrosão podem ser obtidas pelo método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), no qual se aplica potenciais em faixas de frequência de aproximadamente 10^{-3} a 10^4 Hz, com o objetivo de se obter o conhecimento do processo em sua totalidade. Uma vez que a amplitude da onda de potencial é pequena, a superfície do eletrodo não é destruída.

Um circuito equivalente pode ser utilizado para modelar a reação eletroquímica na impedância, em que cada elemento do circuito corresponde a um dos processos eletroquímicos, químicos ou físicos. Um circuito equivalente simples onde se tem um controle difusivo do processo de corrosão é indicado na figura 5 (b) onde R_p e R_s são a resistência à polarização e a resistência da solução, respectivamente e W é a impedância de Warburg. C é a capacitância associada com a interface eletrodo/eletrólito.

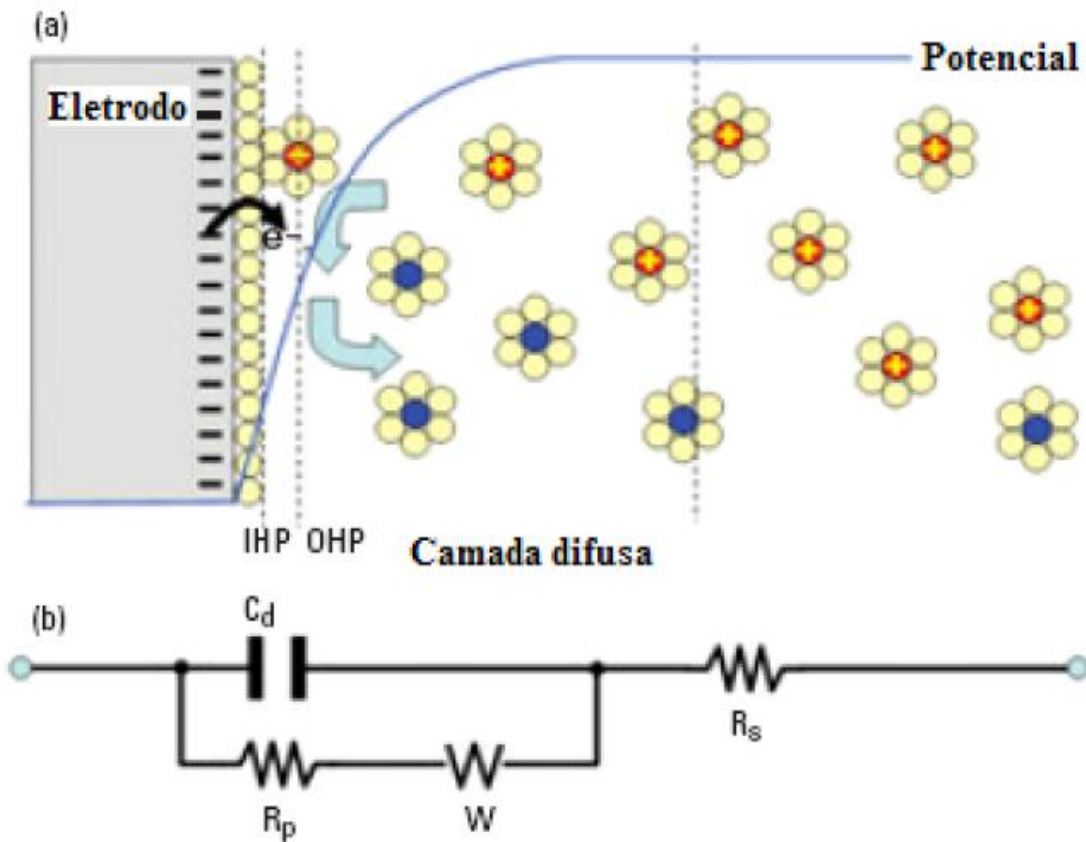


Figura 3-5- Interface eletrodo-eletrólito(a), circuito equivalente em (b). (NÚÑEZ, 2006)

Em relação às técnicas de corrente contínua, várias vantagens podem ser obtidas com o método de impedância eletroquímica, dentre elas se apresentam:

- Uso de sinais muito baixos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Possibilidades de analisar as reações de corrosão e obter as taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- A resistência à polarização e a capacitância da dupla camada admitem ser determinadas numa mesma medida.

O método apresenta limitações, como a não determinação das inclinações de Tafel.

A equação E3.4 apresenta para um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ variando em função do tempo t :

$$E = A \cos \omega t \quad (\text{E3.4})$$

onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência na qual a corrente alternada oscila, usualmente medida em Hertz (Hz), sendo a frequência angular ω expressa em radianos.

A expressão E3.5 fornece a resposta da corrente $I(t)$ de acordo com a oscilação do potencial:

$$I(t) = B \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{E3.5})$$

onde φ é a defasagem (ângulo de fase) da corrente em relação ao potencial e é designado como ângulo de fase (Figura 6).

A lei de Ohm possui uma semelhança com a expressão que relaciona o potencial e a corrente, dado pela equação E3.6:

$$E(t) = ZI(t) \quad (\text{E3.6})$$

onde Z é chamado de **impedância**. O sistema de corrente direta pode ser tomado como a aplicação de uma corrente alternada em um limite de frequência **zero**.

A resistência é dada pela equação E3.7:

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{E3.7})$$

A figura 3.6 ilustra a relação entre potencial aplicado e corrente resultante.

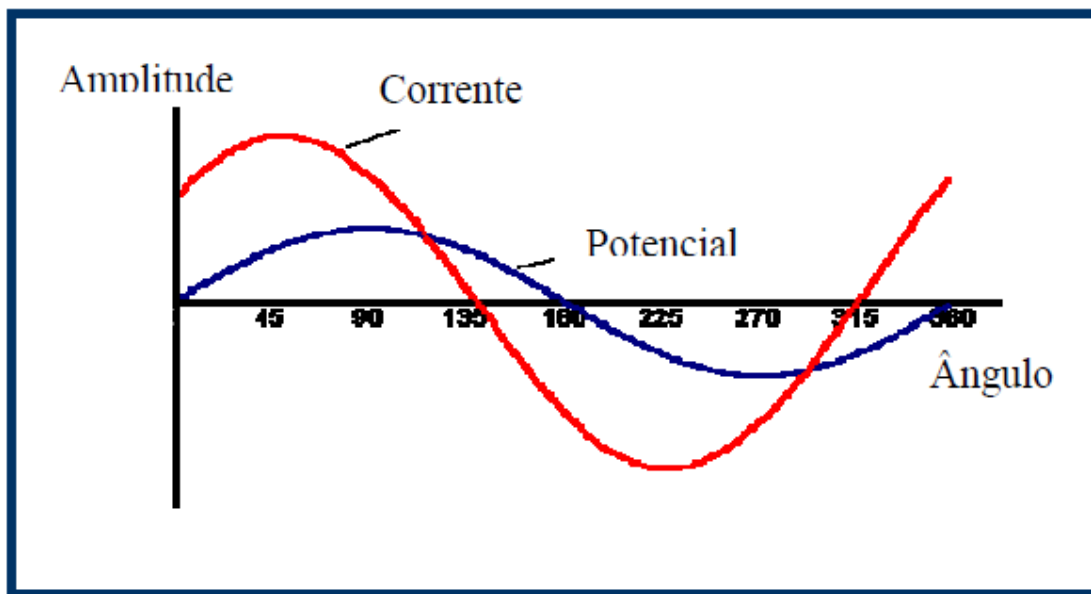


Figura 3-6- Potencial aplicado e corrente resultante relativo ao método de espectroscopia de impedância eletroquímica (NÚÑEZ, 2006).

Zhanga *et al.*(2003) analisaram por espectroscopia de impedância eletroquímica amostras de aço patinável e aço carbono após 200 horas de teste cíclico com períodos de umedecimento e secagem.

A Figura 3.7 mostra os diagramas de Nyquist para os aços em solução eletrolítica de NaCl 3% em massa. Este diagrama de impedância é composto por dois semicírculos superpostos e uma cauda de difusão. O circuito elétrico equivalente (mostrado na Fig. 3.8) é proposto para simular o processo eletroquímico dos aços testados em laboratório (ZHANGA *et al.*, 2003).

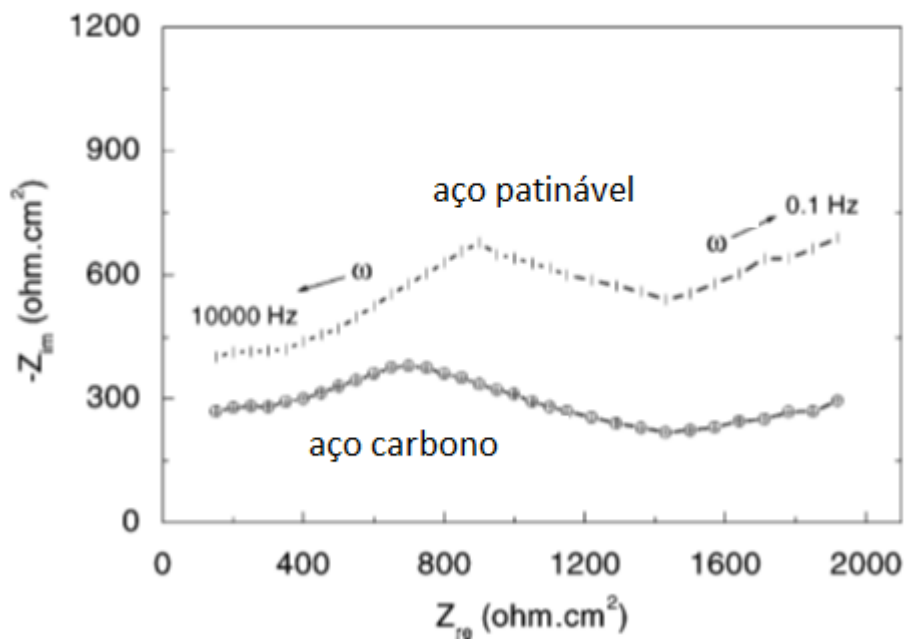


Figura 3-7- Diagrama de Nyquist para aço carbono e aço patinável em solução de NaCl 3% em massa.

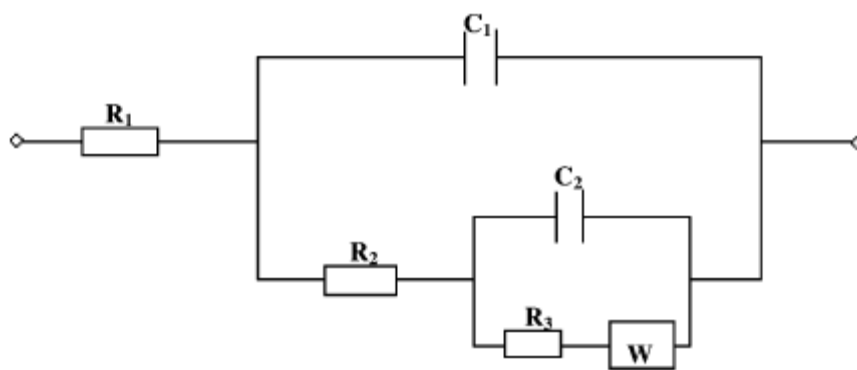


Figura 3-8- Circuito equivalente para os aços expostos em solução de NaCl 3% em massa.

Neste caso, R_1 é a resistência da solução eletrolítica, R_2 a resistência da camada de óxido, e C_1 e C_2 as capacitâncias da camada de ferrugem e da dupla camada, respectivamente. O valor de R_2 do aço patinável foi notavelmente mais elevado do que o aço carbono durante a imersão em solução de NaCl 3% em massa, embora, a redução significativa do valor de R_2 do aço carbono durante a imersão indica que a camada de oxidação não pode impedir a permeação dos íons agressivos (ZHANGA *et al.*, 2003).

Além disso, porque o processo de corrosão do aço é controlado por difusão dos elementos, a impedância de Faraday é concebida em duas partes: a resistência à transferência de carga R_3 e a impedância de Warburg W . Esta última representa o efeito de polarização por concentração e da difusão do elemento na reação do eletrodo, que existe apenas em baixas frequências (ZHANGA et al, 2002).

A resistência da camada de ferrugem que representa a barreira contra a migração de íons, em associação com a reação de corrosão, pode ser facilmente deduzida a partir de uma extrapolação do semicírculo ao eixo real, e é mais útil para estimar as propriedades de proteção da camada de ferrugem (ZHANGA et al., 2003).

As análises da técnica de impedância podem ser feitas utilizando diagramas, que são os de *Nyquist* e os de *Bode*:

a. Diagrama de Nyquist

O diagrama de Nyquist é formado plotando-se, nos eixos correspondentes, os valores das componentes real e imaginária (Z' e Z'' respectivamente) da impedância do sistema (figura 3.9).

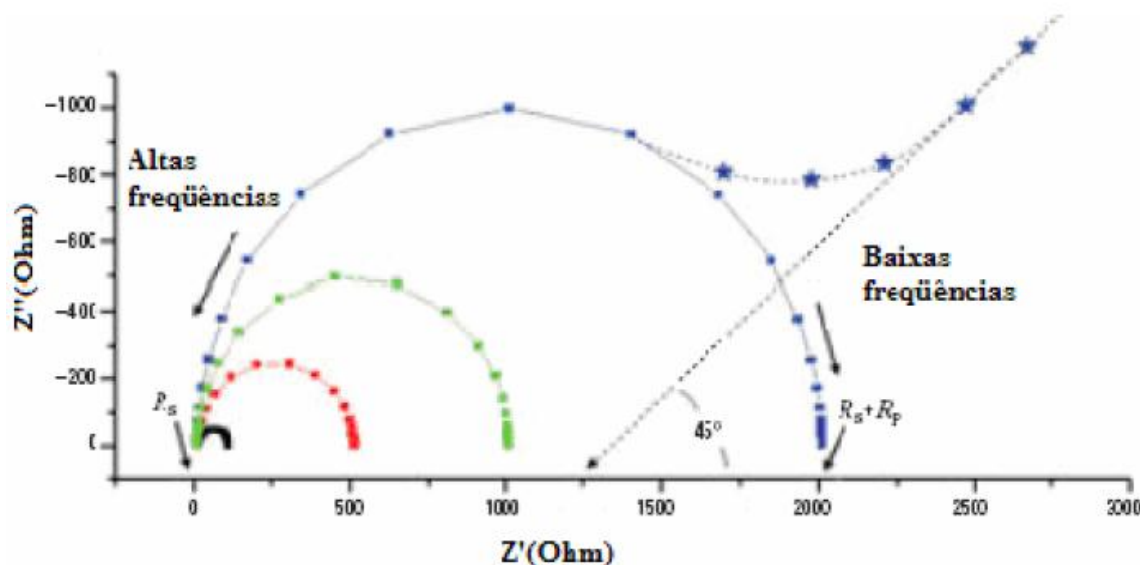


Figura 3-9- Diagrama de Nyquist (NÚÑEZ, 2006)

Para um sistema eletroquímico, esse diagrama possui como vantagem a facilidade de observação dos efeitos da impedância. Em altas frequências, a impedância é dada exclusivamente pela resistência da solução (R_s). Para frequências mais baixas, a impedância é representada a soma das resistências da solução e de polarização ($R_s + R_p$).

b. Diagrama de Bode

O diagrama de Bode torna possível uma representação da variação da impedância absoluta $|Z|$ e do ângulo de fase (φ) em função da frequência (ω), como ilustra a figura 3.10.

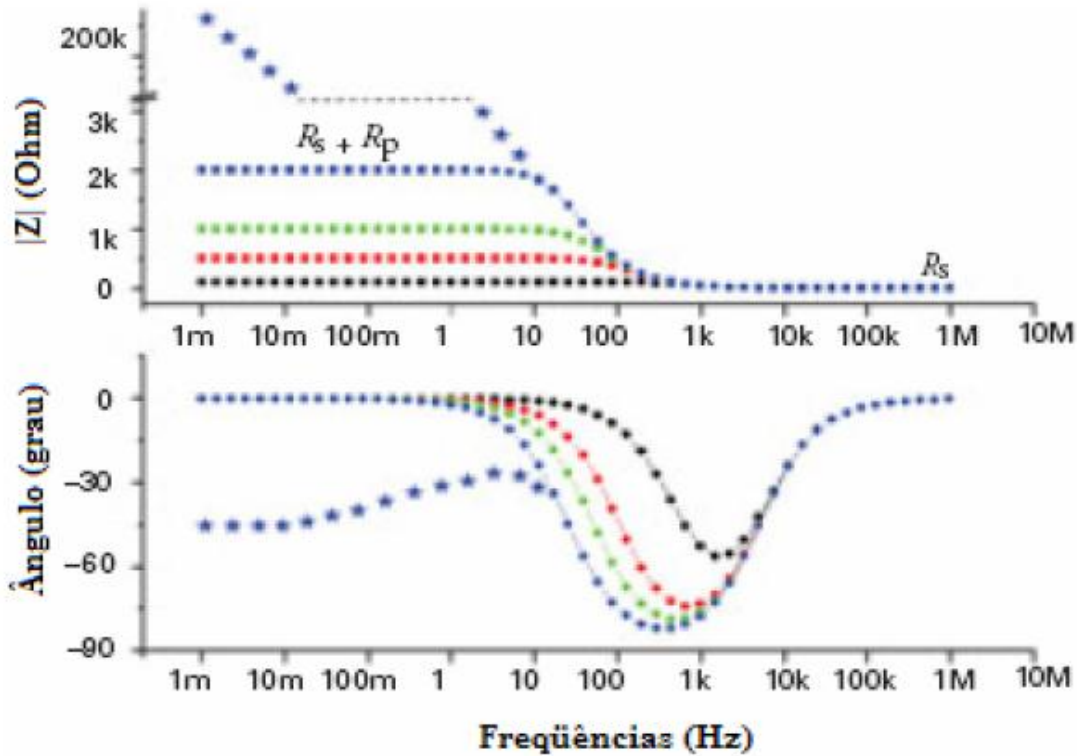


Figura 3-10- Diagrama de Bode (NÚÑEZ, 2006).

O gráfico da Figura 3.10 de $|Z| \times \log(f)$ demonstra que a altas frequências, a resistência ôhmica prevalece à impedância do sistema, visto que R_s pode ser lido extrapolando-se o eixo y à plataforma horizontal gerada na curva. Para os pequenos valores das frequências obtém-se a soma de R_s e R_p .

Da parte do gráfico ângulo de fase (φ) $\times \log(f)$, confere-se que em frequências próximas à zero, o ângulo de fase também é próximo de zero, explicando o comportamento resistivo do sistema eletroquímico. Para ângulo de fase máximo (φ_{\max}) obtém-se o valor da capacitância de dupla-camada.

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

As amostras estudadas foram fornecidas pela USIMINAS. A dimensão das amostras foram de 10cmx15cm e a composição química é apresentada na Tabela 4. I.

Tabela 4.I - Composição química dos aços fornecida pela USIMINAS.

Aço		Composição química (% p/p)											
	Código	C	Mn	P	S	Ni	Cu	Mo	Si	Cr	Al	C _{eq} ⁽¹⁾	PCM ⁽²⁾
JQ0013	2N	0,10	0,70	0,015	0,01	2,0	0,08	-	0,20	-	0,030	0,35	0,18
JQ0017	2NMS	0,10	0,70	0,015	0,01	2,0	0,08	0,40	1,10	-	0,030	0,43	0,24
JQ0043	SAC	0,08	0,55	0,032	0,005	0,014	0,090	-	1,20	0,220	0,040	0,21	0,16
JQ0044	SAE1006	0,029	0,47	0,017	0,006	0,018	0,012	-	0,20	0,025	0,029	0,12	0,06

OBS.: 1) $C_{eq} = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15$

2) $PCM = C + Si/30 + (Mn + Cu + Cr)/20 + Ni/60 + (Mo + V)/15 + 5B$

Como a soldabilidade e a temperabilidade do aço carbono é muito influenciada pela quantidade de carbono, adota-se na prática um índice denominado equivalente de carbono que é dado pela equação E4.1:

$$C_{eq} = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15 \quad (E4.1)$$

Para os aços com pequena quantidade de carbono (até 0,25%, aproximadamente) a soldabilidade é função principalmente do equivalente de carbono, sendo a soldagem tanto mais difícil quanto maior for esse índice. Recomenda-se que o equivalente de carbono seja sempre menor que 0,45. Para aços com mais que 0,25% de carbono o fator predominante para a soldabilidade é a própria percentagem de carbono.

Outra correlação bem conhecida que pode ser usada para uma quantidade maior de aços foi desenvolvida por Ito e Bessyo e é demonstrada pela equação E4.2 (ITO and BESSYO, 1969).

$$PCM = C + Si/30 + (Mn + Cu + Cr)/20 + Ni/60 + (Mo + V)/15 + 5B \quad (E4.2)$$

Esta formula só é aplicável para aços com teores de carbono abaixo de 0,1 %. Deve-se notar que estas fórmulas somente demonstram como os elementos de liga podem influenciar a

temperabilidade dos aços, e conseqüentemente aços com a junta soldada mais dura tendem a ser mais susceptíveis a trincas (MACIEL, 1994).

Os aços JQ0013-19 e JQ0017-19 são aços fabricados em escala piloto, enquanto o aço JQ0043-19 é um aço aclimável ou patinável e o JQ0044-19 é o SAE 1006, um aço baixo carbono comum.

As amostras fornecidas para esse trabalho passaram por ensaios de campo em atmosfera marinha. O local de realização foi na cidade de Arraial do Cabo, Rio de Janeiro, com duração de oito anos.

A estação utilizada foi a Estação de Corrosão Atmosférica Marinha da Usiminas, localizada na ilha de Cabo Frio, em Arraial do Cabo (RJ), a 48,7 m de altitude em relação ao nível do mar, na latitude 23°00'49"S e longitude 42°00'56"O. Com taxa média de deposição de íons cloreto, determinada pelo método de vela úmida, de 102 mg Cl-/m².ano, período de superfície úmida de 50% e corrosividade média de 0,6 kg Fe/m².ano, esta estação é classificada como de alta agressividade (C4), de acordo com a norma ISO 9223.

4.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO E CORROSÃO

4.2.1 Difractometria de Raios-X

Nesta análise, foi utilizado um difratômetro de raios-X, marca PHILIPS, modelo PW 1710, equipado com tubo de Cu, radiação CuK α e cristal monocromador de grafita.

A análise da camada de óxidos foi qualitativa (tipo de óxido). Esta análise foi realizada nos óxidos que foram raspados e passados pelo almofariz e mão-de-gral (gral e mão-de-pilão) de amostras expostas por 8 anos nas estação de corrosão da Usiminas marinha (Arraial do Cabo).

4.2.2 Fluorescência de Raios-X

As análises de fluorescência de raios X foram feitas em um espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva marca Philips-Panalytical, modelo PW 2400, com tubo de anodo de ródio.

A análise qualitativa foi feita a partir dos óxidos raspados e passados pelo almofariz e mão-de-gral até que se obteve um pó.

4.2.3 Espectroscopia de impedância Eletroquímica

As amostras de aço carbono oxidadas no ensaio de campo foram submetidas a um processo de remoção do óxido e o potencial de corrosão foi determinado utilizando a cronopotenciometria, a seguir foi aplicada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, na faixa de frequência de 100KHz a 10^{-1} Hz, e amplitude de 10mV. Foi usado um potenciostato da marca IVIUM modelo IVIUMSTAT, eletrodo de platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/AgCl como referência. Os meios eletrolíticos estudados foram: solução aquosa de NaCl 3,5% em massa e solução aquosa de 10% NaCl em massa.

O processo de preparação das amostras constou das seguintes etapas:

1. As amostras tiveram a camada de óxido removida na máquina de jateamento utilizando-se granalha de aço, em ambas as faces da placa.
2. Após o jateamento, as amostras foram cortadas em retângulos de aproximadamente 1cm^2 de área, lavadas com acetona e secadas com ar quente .
3. As amostras passaram pelo processo de embutimento a quente utilizando-se uma embutidora e resina baquelite.
4. Depois de embutidas as amostras foram soldadas com um fio de aço cobreado por descarga capacitiva.
5. As amostras foram lixadas com lixas de 180, 320, 600, 1200 e 1500 mesh e polidas com pasta de alumina e, a seguir, lavadas com etanol.

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam as amostras em chapas oxidadas, após passarem pelo teste de campo e depois de jateadas, respectivamente.

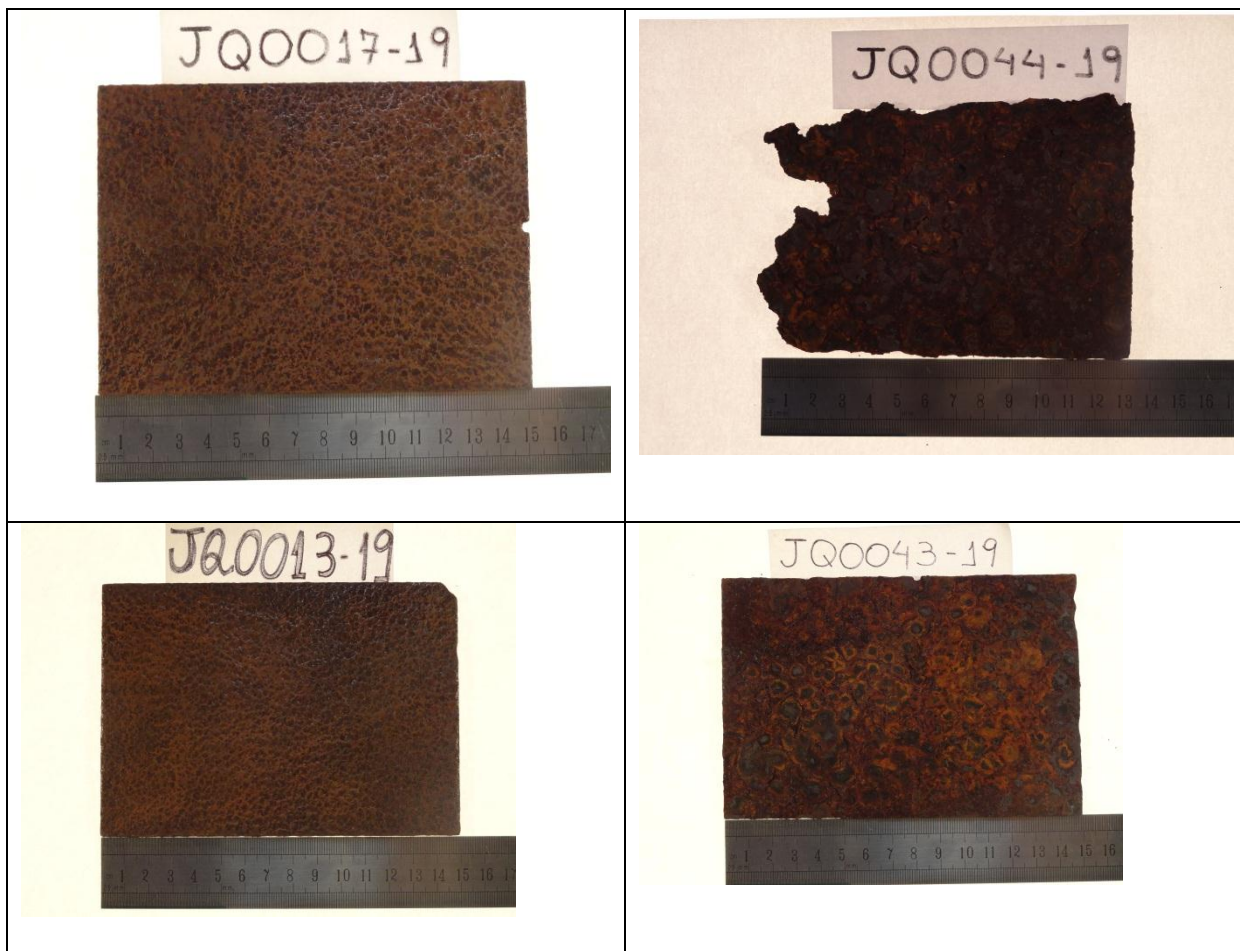


Figura 4-1-Aspectos representativos dos corpos-de-prova após 8 anos de teste não acelerado de corrosão em atmosfera marinha.

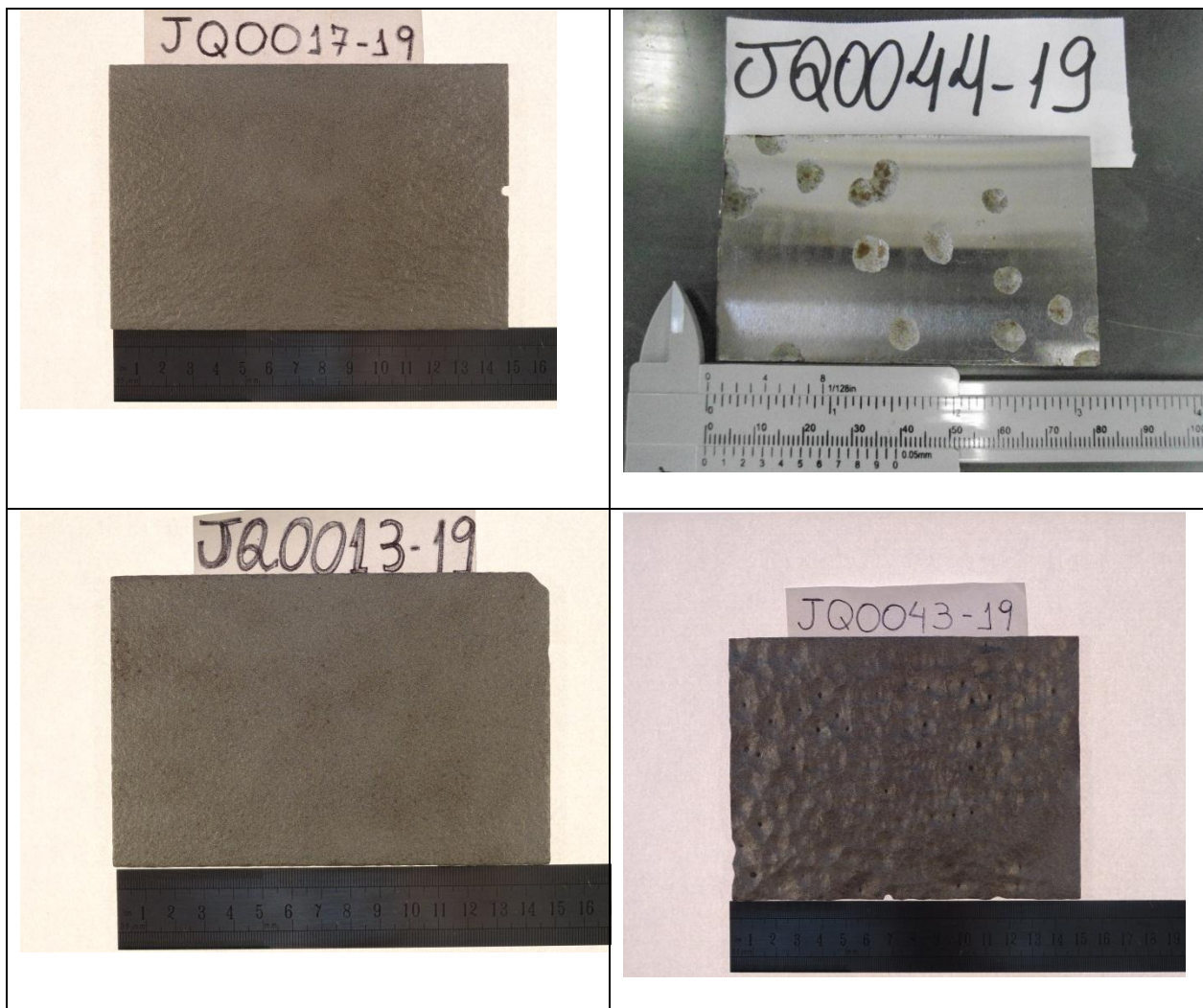


Figura 4-2- Aspectos representativos dos corpos-de-prova após jateamento para confecção dos eletrodos de trabalho.

Na figura 4.3, pode-se observar o eletrodo de trabalho em seu estado final de confecção.



Figura 4-3- Modelo do eletrodo de trabalho utilizado para os ensaios eletroquímicos.
A figura 4.4 ilustra a célula eletroquímica utilizada para os testes eletroquímicos.

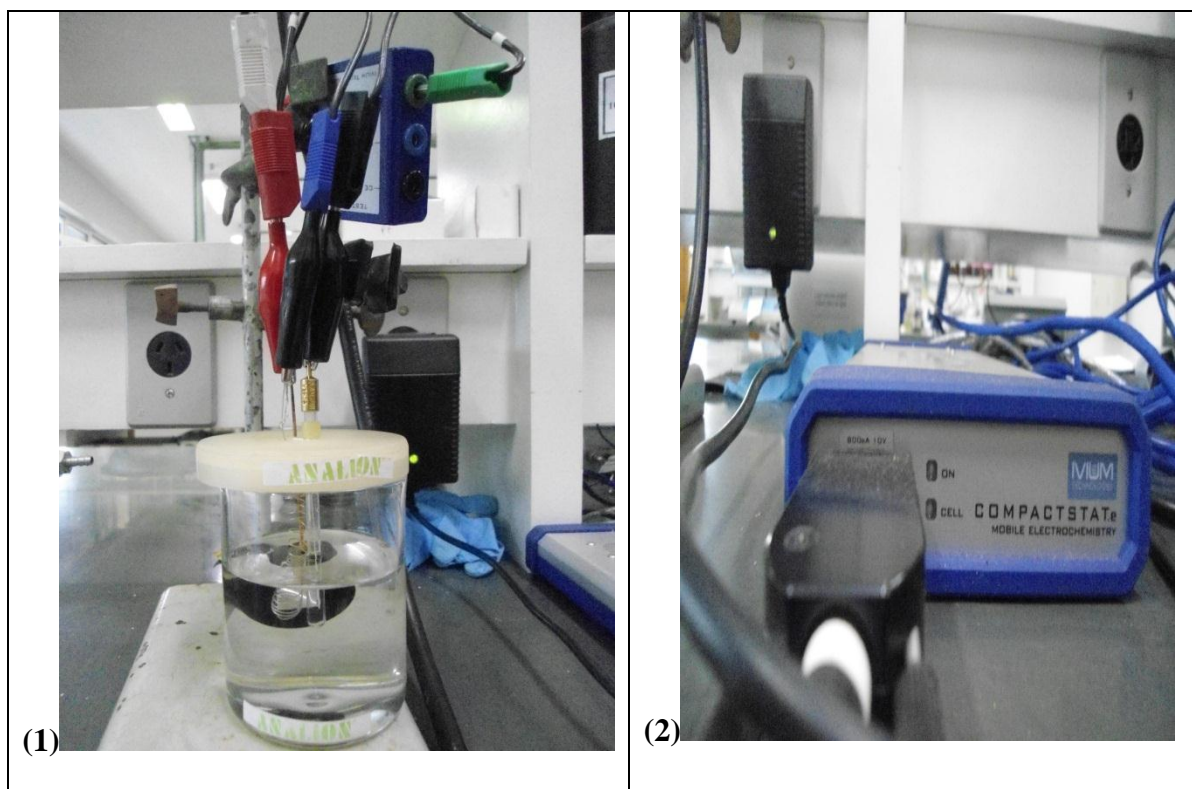


Figura 4-4- (1) Célula eletroquímica composta pelo eletrodo de trabalho, contra eletrodo (espiral de platina), e eletrodo de referência Ag/AgCl. (2) Potenciostato ligado à célula eletroquímica.

4.2.4 Análise de Tafel

Após os aços serem submetidos à análise por espectroscopia de impedância eletroquímica, foi realizada a análise de Tafel, com polarização de $\pm 250\text{mV}$ em relação ao potencial de corrosão, e taxa de varredura de potencial de $0,0167\text{mV/s}$. O eletrodo de referência é de Ag/AgCl e o contra-eletrodo é de platina. Os meios eletrolíticos foram solução aquosa de NaCl 3,5% em massa e solução aquosa de 10% NaCl em massa.

4.2.5 Polarização Linear

As amostras preparadas foram utilizadas em uma célula eletroquímica composta pelo eletrodo de trabalho (amostra), pelo eletrodo de referência de Ag/AgCl e pelo contra eletrodo de platina. A solução eletrolítica utilizada foi NaCl 3,5% m/v e NaCl 10% m/v.

Na obtenção da curva de polarização linear, antes de iniciar os testes (aplicação do potencial externo), deixou-se estabilizar o potencial de corrosão (E_{corr}) das amostras. Para a estabilização do potencial do circuito aberto ou potencial de corrosão livre (E_{corr}) o eletrodo de trabalho foi mergulhado na solução durante 1 hora para a estabilização. Durante este procedimento, foi obtida a curva de

estabilização do E_{corr} de cada aço em função do tempo. Em seguida, iniciou-se a polarização com aplicação de tensão de -20mV e +20mV em torno do E_{corr} com velocidade de varredura de 0,167 mV/s, utilizando o Potenciostato marca IVIUM modelo IVIUMSTAT.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após a análise de Tafel, as amostras foram examinadas usando-se a microscopia eletrônica de varredura e o microscópio da marca Jeol Modelo 6360 LV, acoplado com o sistema de espectroscopia de energia dispersiva da Thermo Noran Modelo Quest.

4.2.7 Ensaios de campo

Os ensaios não acelerados de campo foram feitos pela Usiminas de acordo com a norma NBR 6209. As amostras foram expostas por 8 anos em atmosfera marinha (Arraial do Cabo, RJ). O período de superfície úmida (tempo em que a umidade relativa do ar é superior a 80%, permitindo a formação de um filme líquido muito fino, o qual funciona como eletrólito, sobre a superfície metálica) desses testes foi de 50%.

Nas estações de corrosão, os corpos de prova foram fixados com uma inclinação de 30° em relação a horizontal e com a superfície exposta orientada na direção do norte geográfico.

Antes do ensaio, todos os corpos de prova foram limpos com jato abrasivo até ao metal quase branco (SA 2 ½) e os resíduos de abrasivo foram limpos com jato de ar limpo e seco e escova de pelo macio. Depois disso foi determinada a massa de cada corpo-de-prova com uma precisão de 1 mg. Foram determinadas também, suas dimensões e sua área total.

Após o ensaio na estação atmosférica, os corpos de prova foram limpos mecanicamente para retirar os produtos de corrosão não aderentes, com uso de escova e raspagem de suas superfícies. Para limpeza da camada de óxidos aderente foi usada solução de HCl (concentração 1:1) com inibidor orgânico hexametilenotetramina (concentração 3,5 g/l).

Removidos os produtos de corrosão, os corpos de prova foram lavados e escovados com escova de pelo macio em água corrente, mergulhados no solvente acetona, secados com ar limpo e imediatamente pesados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Perda de Massa

Na tabela 5.1 são mostrados os valores das taxas de corrosão para cada tipo de aço na atmosfera marinha (Arraial do Cabo), para os períodos de 1 a 8 anos de exposição. Os aços JQ0017 e JQ0013 apresentaram as menores taxas de corrosão em relação aos aços JQ0044 e JQ0043, o que pode ser observado na figura 5.1 e na Tabela 5.I.

Tabela 5.I -Taxas de corrosão dos aços submetidos ao ensaio de corrosão não acelerada em atmosfera marinha fornecida pela Usiminas.

Aço	Taxa de corrosão (mm/ano) ao longo de 8 anos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
JQ0013	0,039	0,027	0,026	0,021	0,018	0,017	0,016	0,014
JQ0017	0,037	0,027	0,020	0,017	0,014	0,013	0,012	0,011
JQ0043	0,047	0,036	0,033	0,040	0,057	0,066	0,070	0,066
JQ0044	0,055	0,118	0,159	0,184	0,216	0,208	0,226	0,227

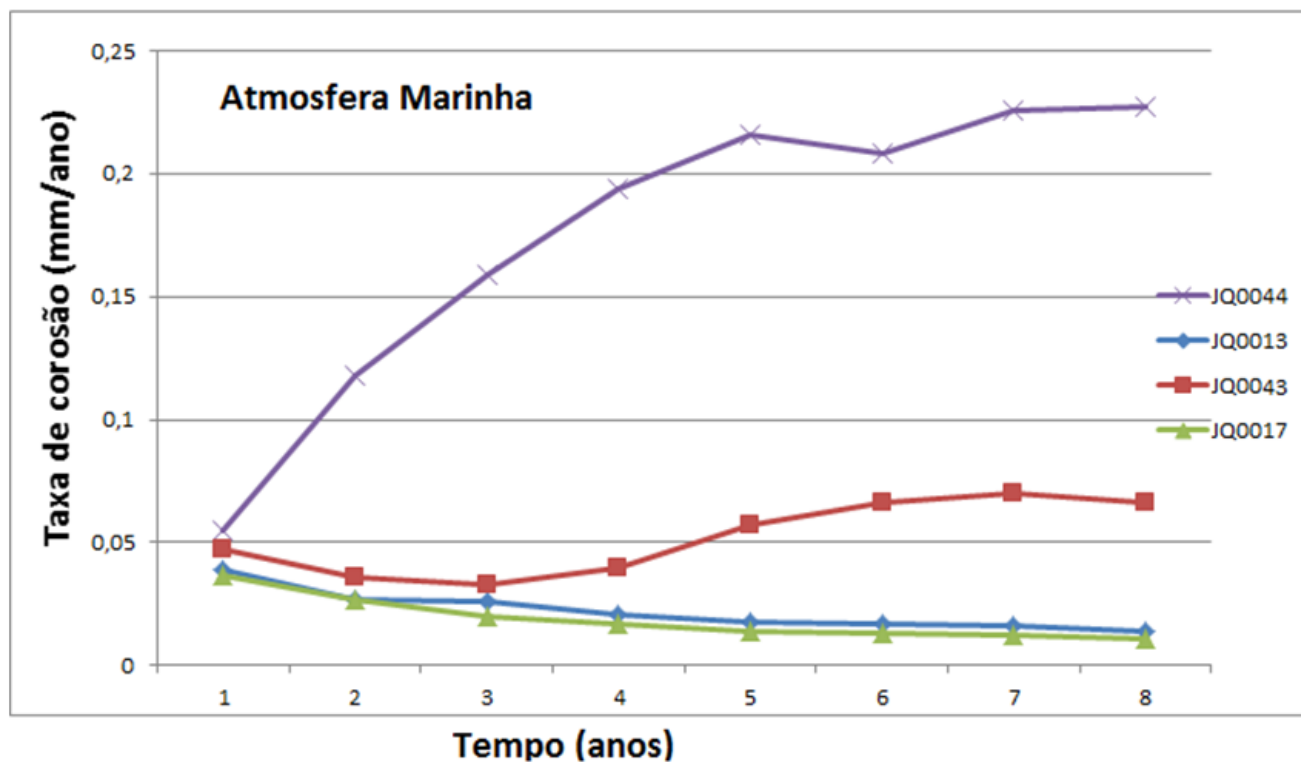


Figura 5-1- Taxa de Corrosão para tempos de exposição de 1 a 8 anos em **Atmosfera Marinha (Arraial do Cabo)**.

Na atmosfera marinha, o aço JQ0017-19 apresentou uma redução na taxa de 8,33% do sétimo para o oitavo ano respectivamente. A taxa de corrosão do aço JQ0044-19, ao contrário dos outros três, aumentou em 114,55% do primeiro para o segundo ano e seguiu aumentando até o último ano, com exceção de uma pequena redução do quinto para o sexto ano. O aço JQ0043-19 sofreu um aumento na taxa de corrosão a partir do quarto ano, até atingir o valor de 0,066 mm/ano no oitavo ano.

A redução na taxa de corrosão em atmosfera marinha ao longo do tempo não aconteceu para os aços JQ0043-19 e JQ0044-19, pois, nestes aços os óxidos formados na presença dos íons Cl^- (cloreto) não foram suficientemente compactos e aderentes para reduzir o avanço da corrosão.

Yamashita *et al.* (2001) relatam que teores mais elevados dos íons Cl^- comprometem a eficiência da camada protetora de óxidos, inclusive para os aços acimáveis, o que pode ser observado no comportamento dos aços JQ0043-19 e JQ0044-19.

5.2 Difração de Raios-X

Os resultados obtidos por difração de raios-X, da camada de óxidos dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 expostos por 8 anos em atmosferas marinha estão no anexo I. Na tabela 5.II estão descritas as fases identificadas em cada amostra.

Tabela 5.II- Difração de raios-X – Fases cristalinas identificadas nos óxidos dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19, expostos na atmosfera marinha.

Aços	Fases
JQ0013-19	γ -FeOOH Lepidocrocita α -FeOOH Goetita β -FeOOH Akaganeíta
JQ0017-19	α -FeOOH Goetita γ -FeOOH Lepidocrocita
JQ0043-19	Fe_3O_4 Magnetita γ -FeOOH Lepidocrocita α -FeOOH Goetita
JQ0044-19	Fe_3O_4 Magnetita γ -FeOOH Lepidocrocita α -FeOOH Goetita

Pode ser observado que a goetita e lepidocrocita foram formadas nos quatro aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19.

Nos aços JQ0043-19 e JQ0044-19, a magnetita foi o principal óxido formado, enquanto a goetita e lepidocrocita foram as de maior intensidade nos aços JQ0013-19, JQ0017-19.

A literatura não relata diferenças entre os tipos de óxidos formados sobre aços carbono, sejam eles patináveis ou comuns, mas sim reporta diferenças nas quantidades relativas, nos tamanhos dos cristais, e na estrutura dos óxidos que varia de acordo com o tipo de atmosfera a que o aço está exposto (YAMASHITA *et al.*, 2001).

A goetita (α -FeOOH) formada na camada mais interna dos óxidos do aço carbono comum possui diâmetro de cristais de até 100 nm, enquanto que nos aços patináveis este diâmetro fica abaixo de 10 nm. Os cristais de lepidocrocita (γ -FeOOH) da camada externa de óxidos dos aços patináveis, bem como dos aços carbono comum, são também bem maiores que as nanopartículas de goetita dos aços patináveis. Enquanto os aços patináveis apresentam uma camada interna de óxidos rica em goetita

ultrafina e compacta, resistente à corrosão, os aços comuns apresentam uma mistura de partículas grosseiras de lepidocrocita e goetita contendo vazios e trincas que reduzem sua resistência contra a corrosão (YAMASHITA *et al.*, 2001).

Alguns pesquisadores têm tirado conclusões sobre o mecanismo de corrosão a partir da composição dos óxidos. Por exemplo, alguns trabalhos indicam que a lepidocrocita, γ -FeOOH, forma em primeiro lugar e, em seguida, é transformada em α -FeOOH e Fe_3O_4 (CHEN *et al.*, 2005).

A ferrugem se torna rica em Fe_3O_4 , mas pobre em γ -FeOOH nas regiões costeiras, enquanto a ferrugem formada em regiões rurais é rica na fase α -FeOOH (WANG *et al.*, 2012).

Wang *et al.* (2012) estudaram aços patináveis e aço carbono em atmosfera marinha e constataram que a camada de ferrugem é composta principalmente pelas fases γ -FeOOH e α -FeOOH. A fase α -FeOOH é estável, bem como compacta e densa. Portanto, a presença dessa fase em quantidade elevada na camada de óxidos é útil para melhorar a resistência à corrosão do aço. Tais fases se confirmaram nas amostras do aço JQ0043-19, que é patinável, no teste de difração de raios-X após serem expostas em atmosfera marinha durante 8 anos. Eles também observaram que depois de 5 anos de exposição, as taxas de corrosão em todos os aços diminuíram com o aumento do tempo de exposição. Portanto, uma maior quantidade de fase α -FeOOH favorece a diminuição da taxa de corrosão após a exposição ao ar livre em aços patináveis. A figura 5.1 mostra essa ocorrência para o aço JQ0043-19 após o 5º ano de exposição. Além disso, a fase β -FeOOH não foi encontrada na camada de ferrugem, tal fato foi atribuído a concentração de Cl^- na atmosfera ser abaixo do valor crítico (Wang *et al.*, 2012). A ausência da fase β -FeOOH na amostra JQ0043-19 também foi comprovada pelo teste de difração de raios-X.

Ma *et al.* (2009) estudaram o efeito do íon Cl^- na taxa de corrosão atmosférica do aço carbono. Os resultados mostraram que, na condição de grande quantidade de deposição de cloretos, a existência de Cl^- é propícia para a formação da fase β -FeOOH. Em baixas concentrações de cloretos, a transformação de γ -FeOOH em α -FeOOH é facilitada. A fase β -FeOOH foi observada apenas no aço JQ0013-19. Uma vez que os aços estavam expostos nas mesmas condições atmosféricas, a formação desta fase pode estar relacionada com a composição química do aço.

5.3 Fluorescência de Raios-X

Os resultados obtidos por fluorescência de raios-X da camada de óxidos dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 expostos por 8 anos em atmosfera marinha estão apresentados na Tabela 5.III e os espectros são apresentados no Anexo II.

Tabela 5.III- Análise semiquantitativa por FRX das amostras JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19, expostos na atmosfera marinha.

Ocorrência	JQ0013-19	JQ0017-19	JQ0043-19	JQ0044-19
Elementos Maiores	Fe, C, O	Fe, C, O	Fe, C, O	Fe, C, O
Elementos traço	Zn,Ni,Cu,Mn,Cr,Ti, Ca,Cl,S,P,Si,Al,Mg Na	Mo,Zn,Cu,Ni,Mn,Cr, Ca,Cl,S,P,Si,Al,Mg, Na	Cu,Mn,Cr,Cl,S,P,Si ,Al,Mg,Na	Mn,Cr,Cl,S,P,Si, Al,Na

Os componentes encontrados em maior concentração foram o ferro, oxigênio, constituintes dos óxidos/hidróxidos de ferro, além de carbono.

5.4 Teste de Polarização Linear

As curvas de polarização linear obtidas para os aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 são mostradas nas figuras 5.2 a 5.9.

A partir da inclinação das curvas foi possível obter os valores de resistência à polarização para cada tipo de aço nos meios de NaCl 3,5% m/v e NaCl 10% m/v. Os testes foram realizados em triplicata e os valores médios são apresentados na tabela 5.IV.

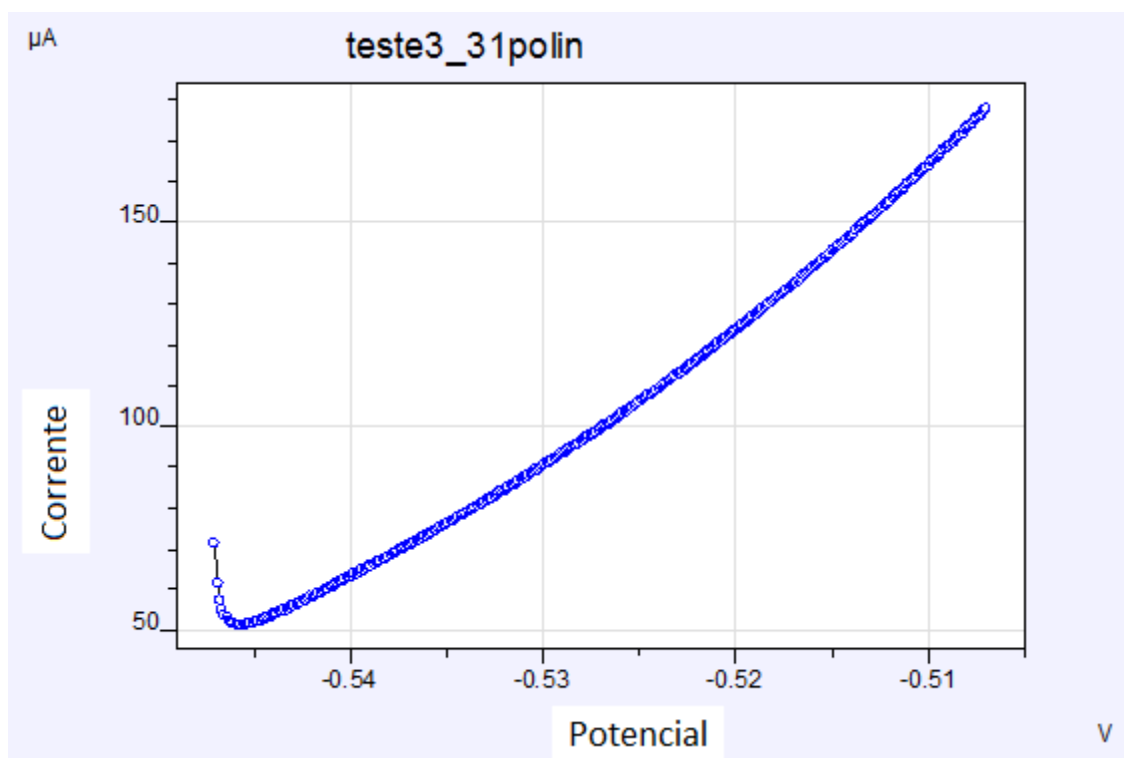


Figura 5-2 – Curva de polarização linear para o aço JQ0043-19 em NaCl 3,5%.

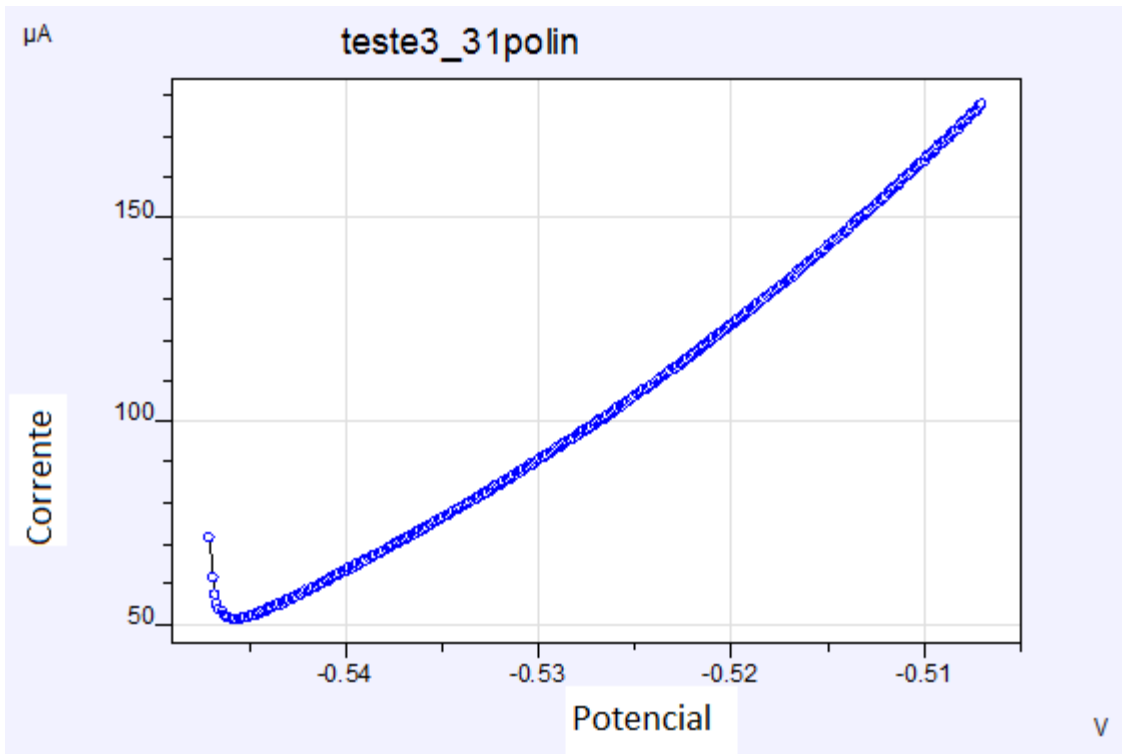


Figura 5-3– Curva de polarização linear para o aço JQ0044-19 em NaCl 3,5%.

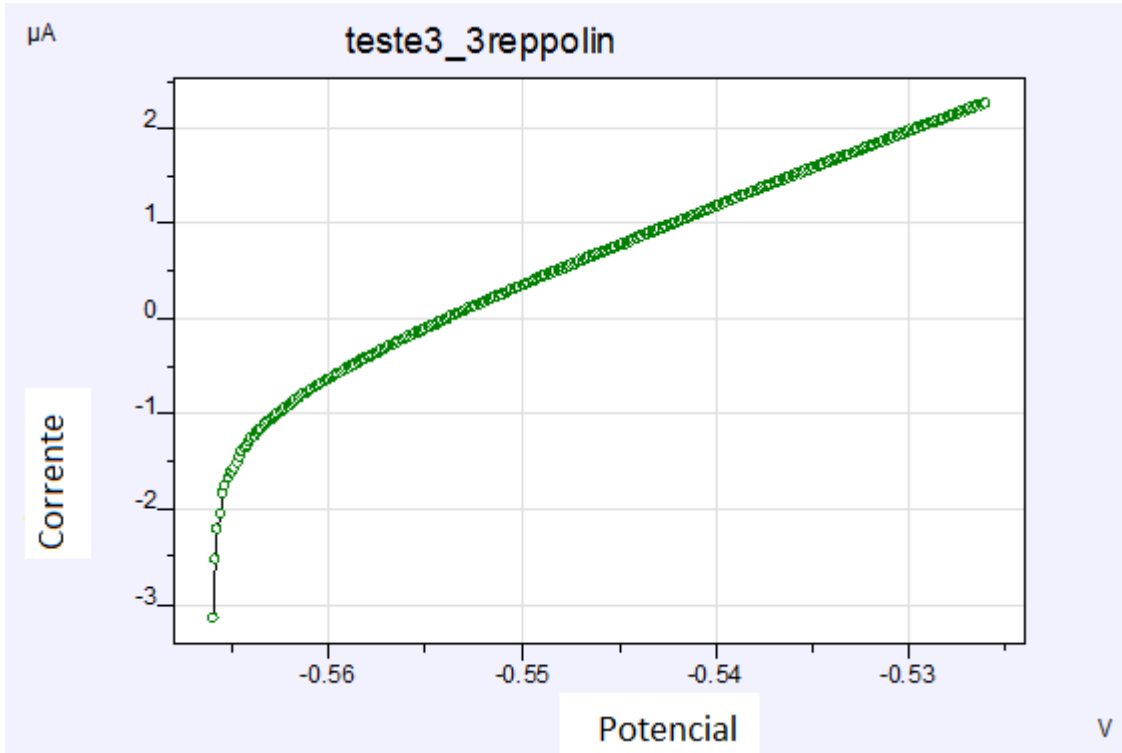


Figura 5-4– Curva de polarização linear para o aço JQ0013-19 em NaCl 3,5%.

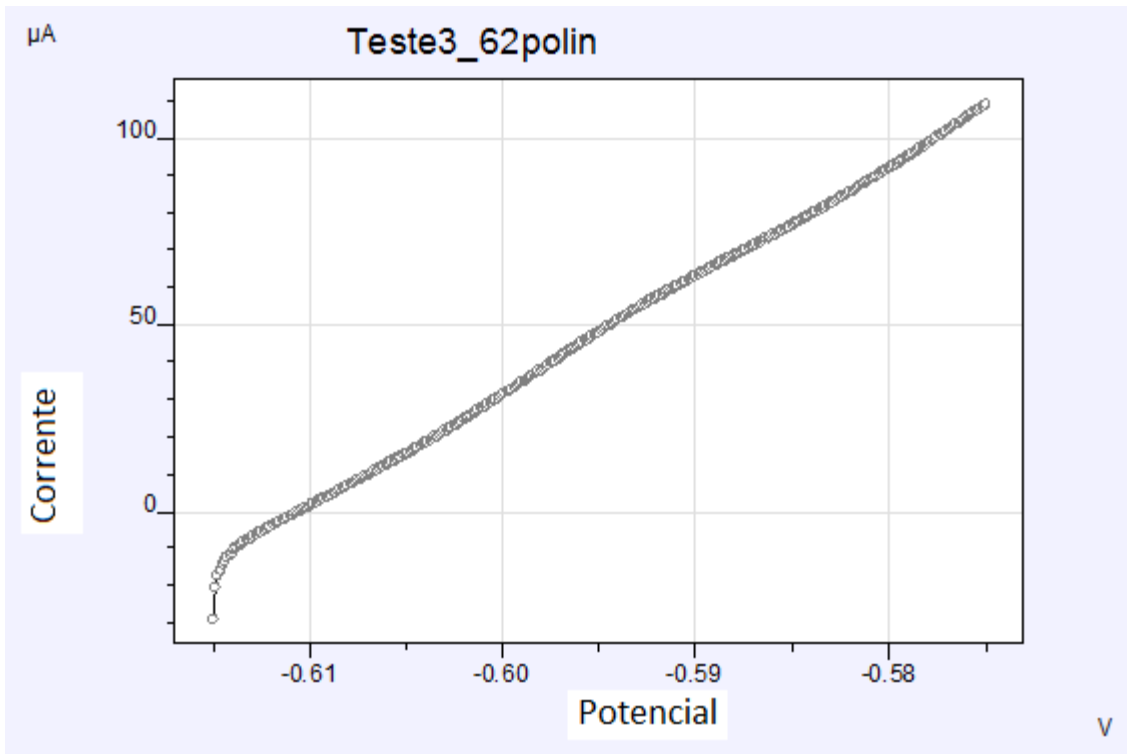


Figura 5-5– Curva de polarização linear para o aço JQ0017-19 em NaCl 3,5%.

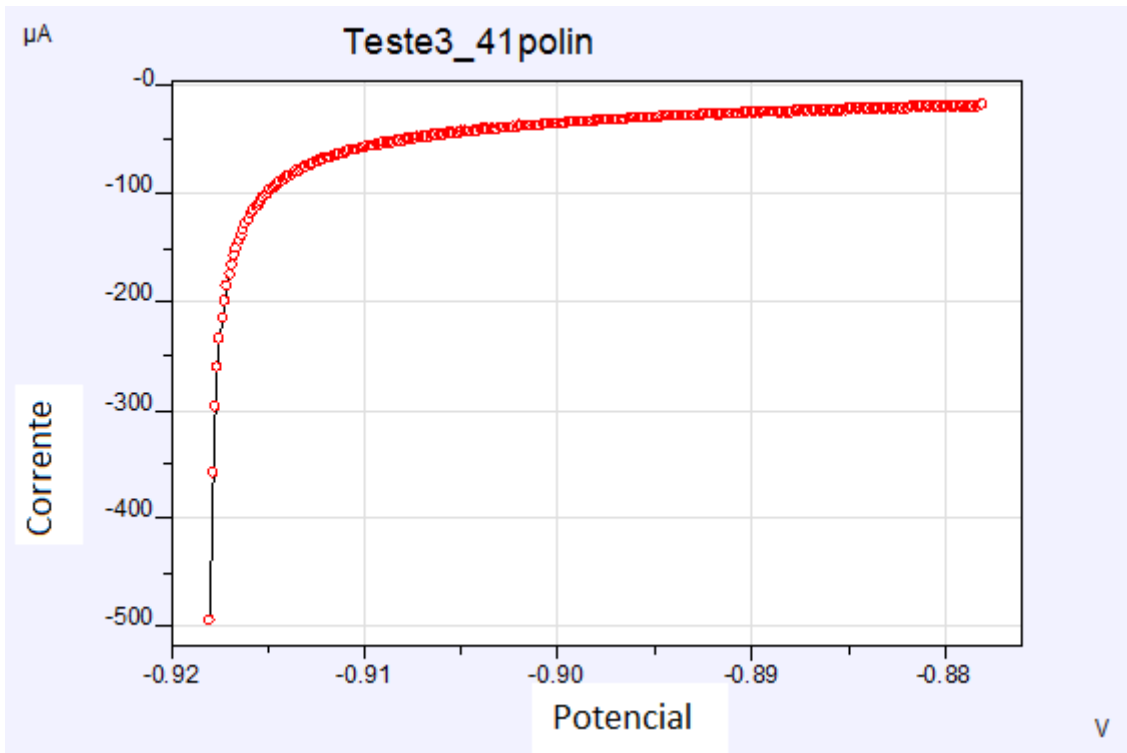


Figura 5-6– Curva de polarização linear para o aço JQ0017-19 em NaCl 10%.

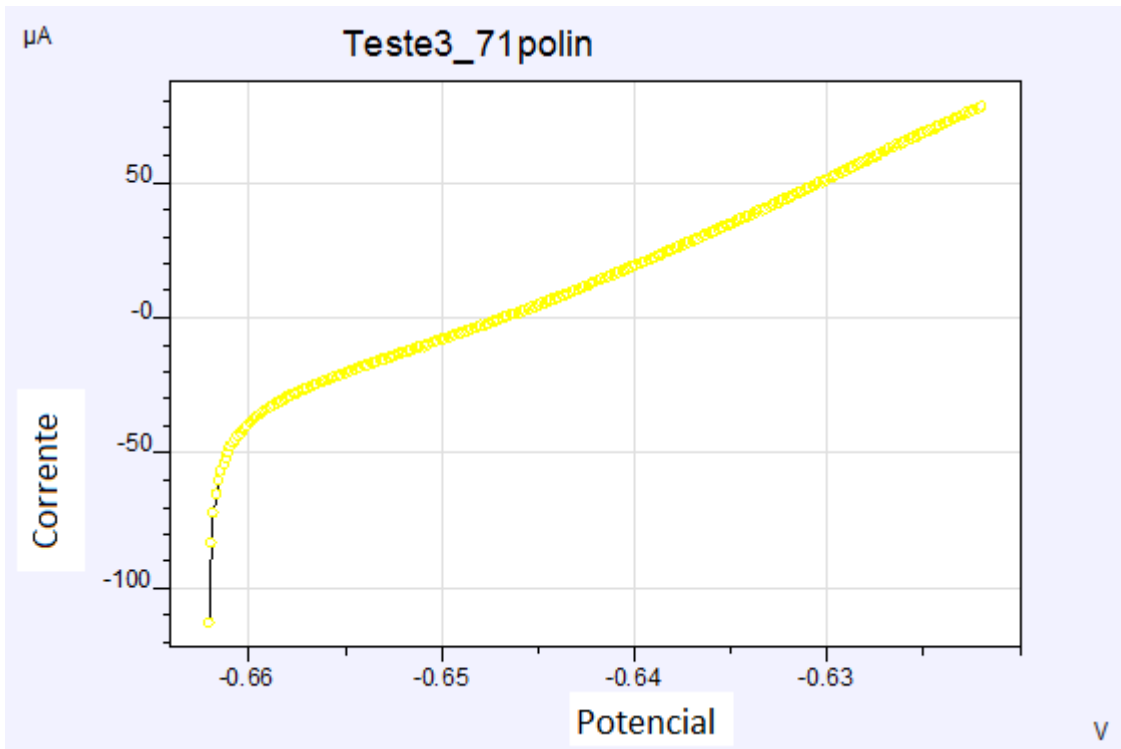


Figura 5-7– Curva de polarização linear para o aço JQ0043-19 em NaCl 10%.

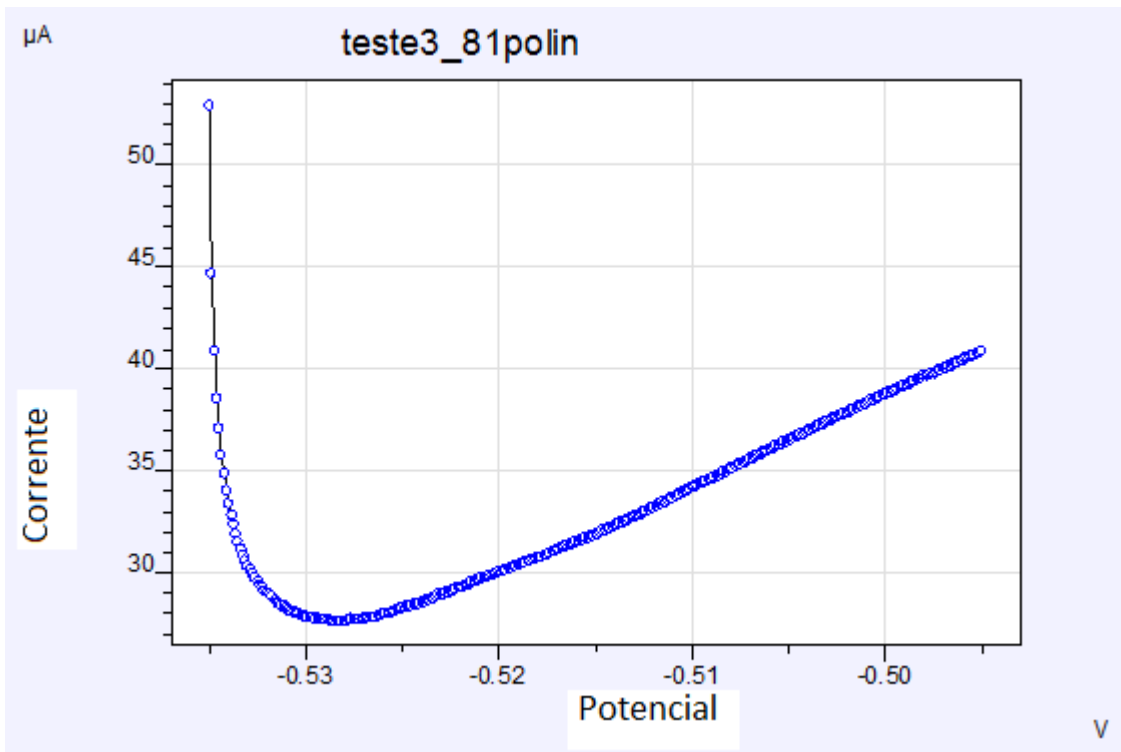


Figura 5-8– Curva de polarização linear para o aço JQ0044-19 em NaCl 10%.

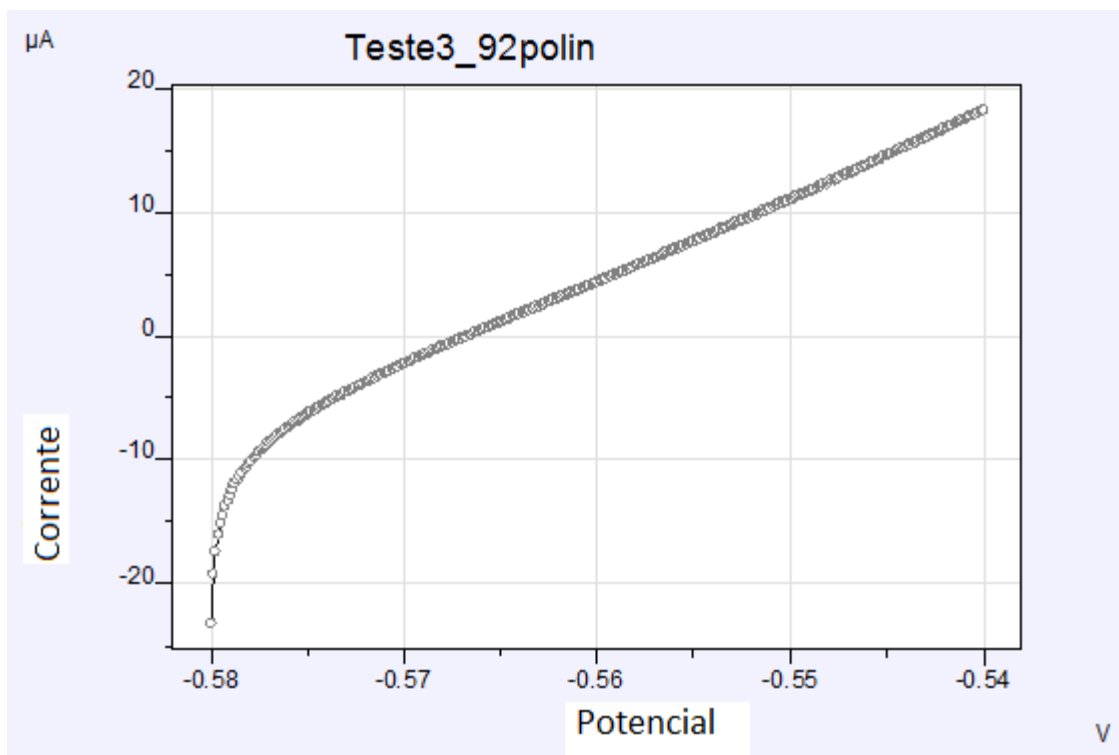


Figura 5-9 Curva de polarização linear para o aço JQ0013-19 em NaCl 10%.

Tabela 5.IV- Valores de Resistência à Polarização dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19

Aço	NaCl 3,5%		NaCl 10%	
	$E_{corr}(V)$	R_p ohm. cm^2	$E_{corr}(V)$	R_p ohm. cm^2
JQ0013-19	-0,6774	$1,03 \times 10^4$	-0,5659	$1,63 \times 10^3$
JQ0017-19	-0,6112	$4,09 \times 10^2$	-0,8754	$8,66 \times 10^2$
JQ0043-19	-0,6334	$1,03 \times 10^3$	-0,6461	$4,14 \times 10^2$
JQ0044-19	-0,5523	$3,07 \times 10^2$	-0,5772	$2,41 \times 10^3$

Pode ser observado que o aço JQ0044-19 apresentou o maior potencial de corrosão e a menor resistência à polarização para o meio NaCl 3,5% e o aço JQ0013-19 apresentou o menor potencial de corrosão e a maior resistência à polarização em NaCl 3,5%. Para o meio NaCl 10% o aço JQ0013-19 teve o potencial de corrosão mais nobre e o aço JQ0044-19 apresentou a maior resistência à polarização.

A resistência dos aços segue a seguinte ordem no meio NaCl 3,5% e NaCl 10% respectivamente JQ0013-19 > JQ0043-19 > JQ0017-19 > JQ0044-19 e JQ0044-19 > JQ0013-19 > JQ0017-19 > JQ0043-19.

O aço JQ0013-19 apresentou boa resistência à corrosão nas soluções salinas e apresenta Ni e Cu em sua composição, como elementos que aumentam a resistência à corrosão dos aços carbono.

5.5 Taxas de Corrosão por Extrapolação de Tafel

As figuras 5.10 a 5.17 mostram as curvas de Tafel para os aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 nos meios de NaCl 3,5% m/v e NaCl 10% m/v.

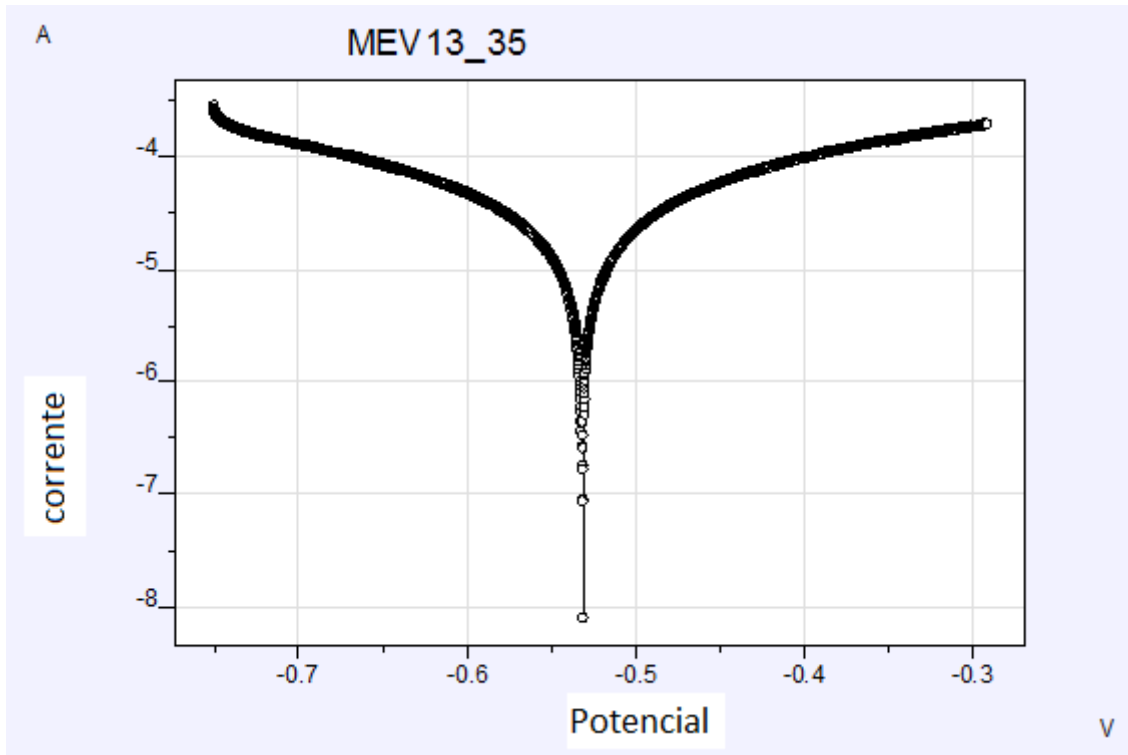


Figura 5-10– Curva de Tafel para o aço JQ0013-19 em NaCl 3,5%.

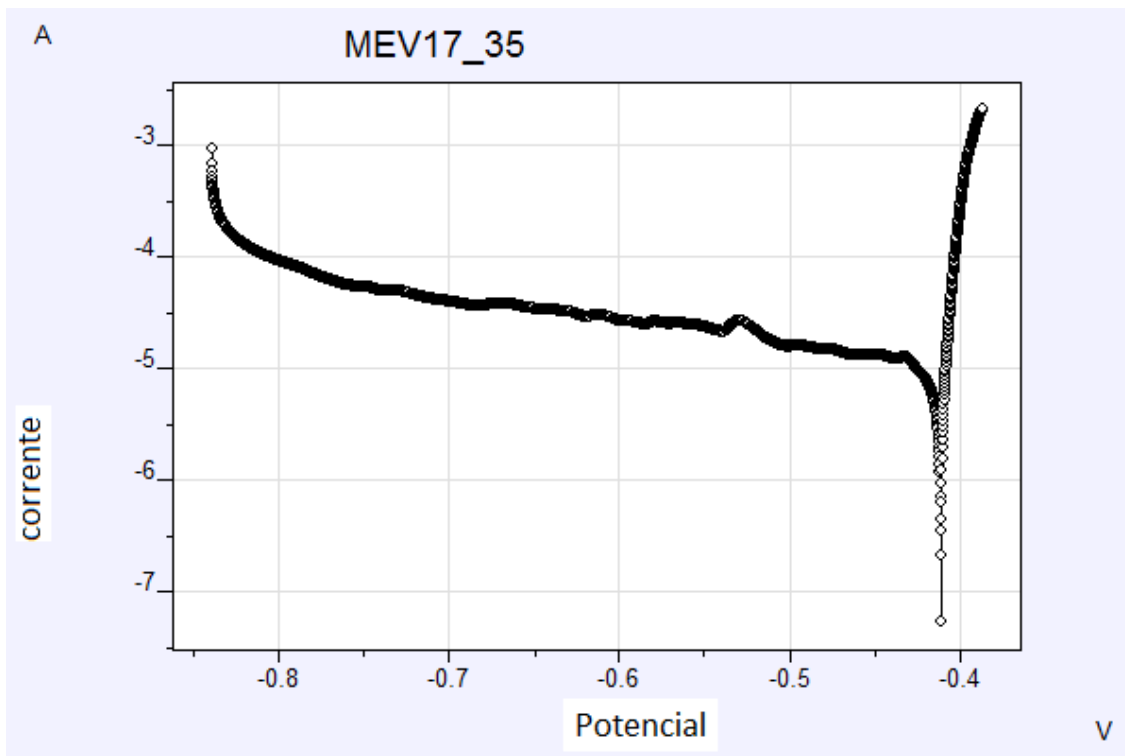


Figura 5-11– Curva de Tafel para o aço JQ0017-19 em NaCl 3,5%.

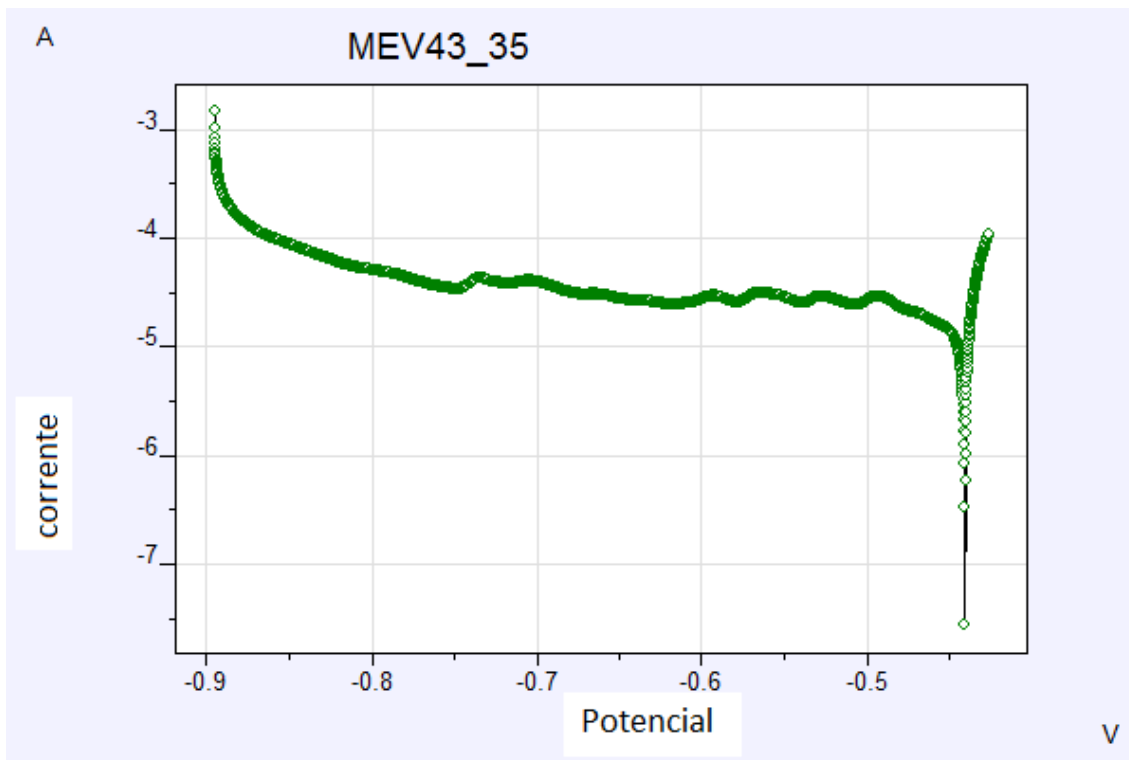


Figura 5-12– Curva de Tafel para o aço JQ0043-19 em NaCl 3,5%.

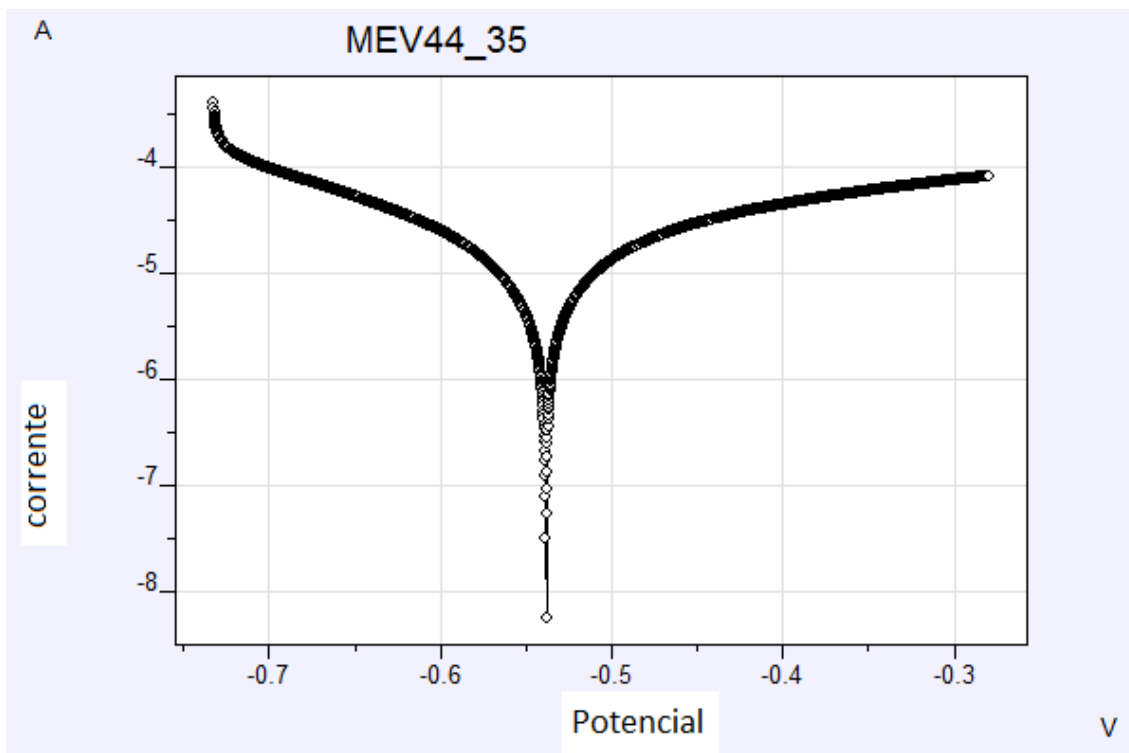


Figura 5-13– Curva de Tafel para o aço JQ0044-19 em NaCl 3,5%.

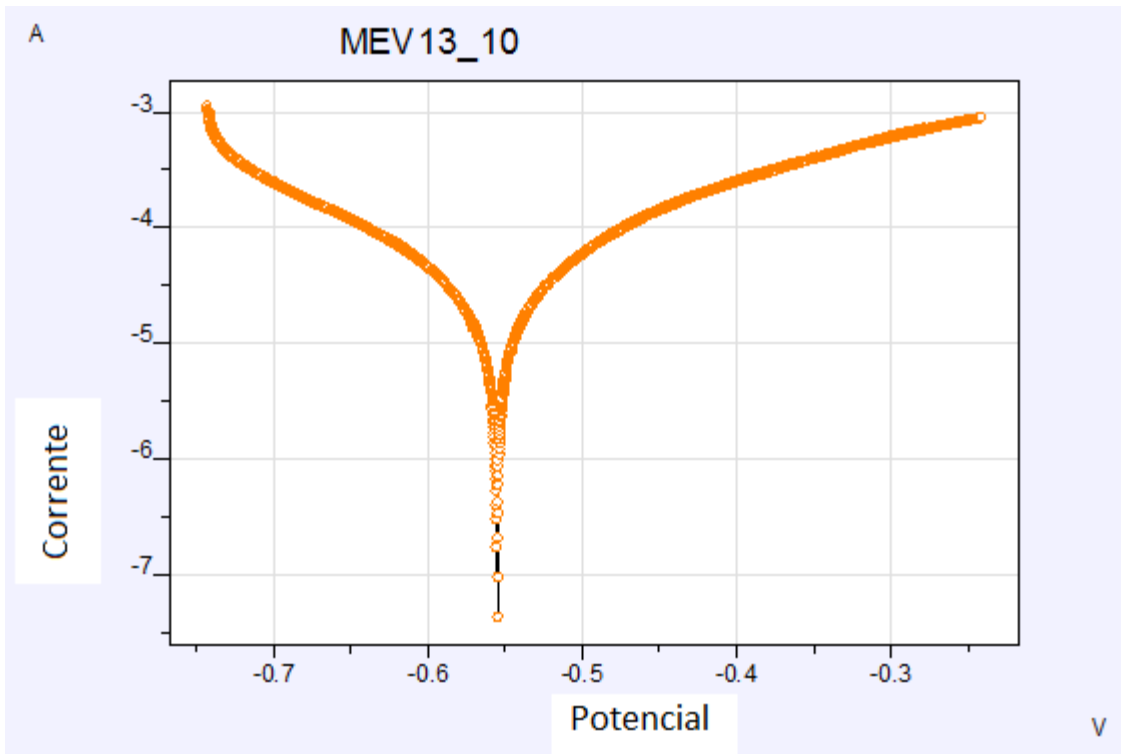


Figura 5-14– Curva de Tafel para o aço JQ0013-19 em NaCl 10%.

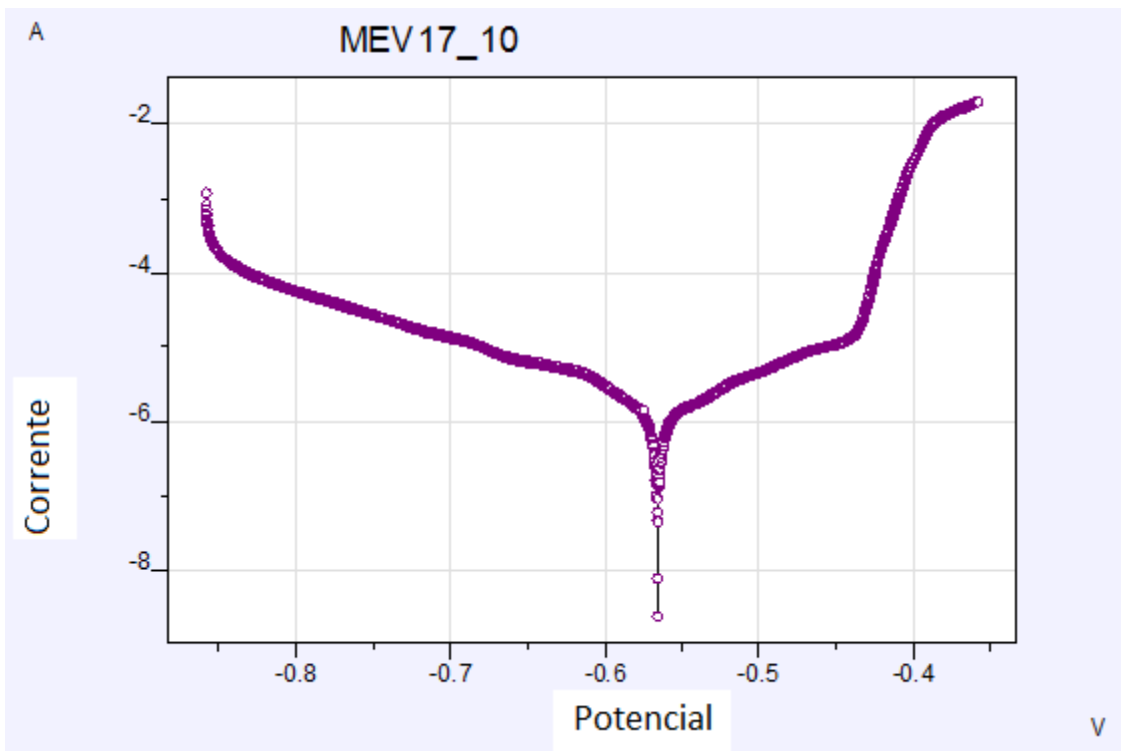


Figura 5-15– Curva de Tafel para o aço JQ0017-19 em NaCl 10%.

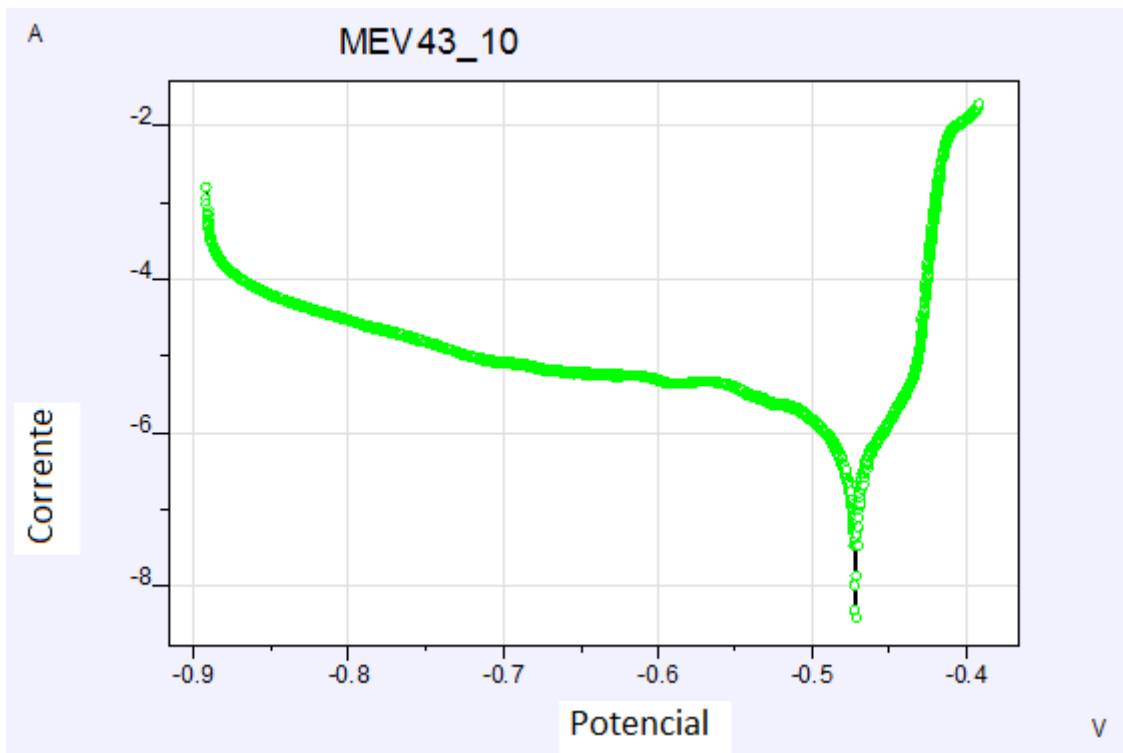


Figura 5-16– Curva de Tafel para o aço JQ0043-19 em NaCl 10%.

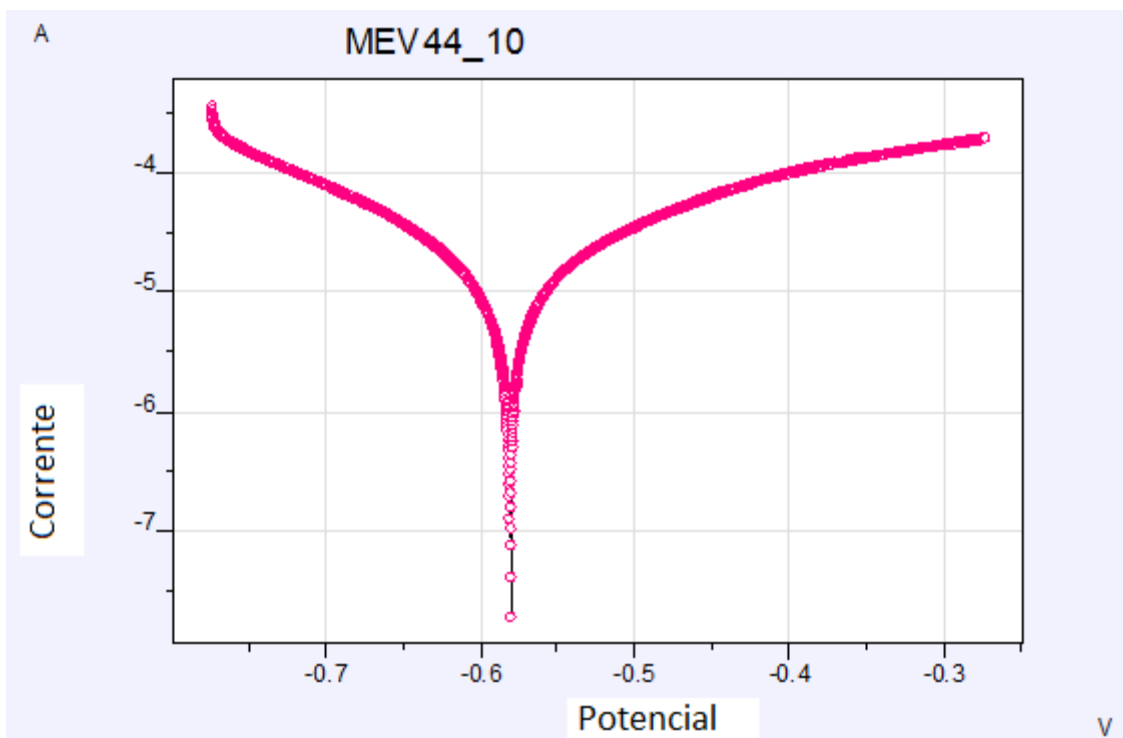


Figura 5-17– Curva de Tafel para o aço JQ0013-19 em NaCl 10%.

As curvas de Tafel permitiram a determinação da densidade de corrente de corrosão e da taxa de corrosão, apresentadas na Tabela 5.V.

Tabela 5.V- Taxa de corrosão dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 a partir das curvas de Tafel.

Aço	NaCl 3,5%(m/v)			NaCl 10%(m/v)		
	E _{corr} (V)	i _{corr} (A/cm ²)	Taxa (mm/ano)	E _{corr} (V)	i _{corr} (A/cm ²)	Taxa (mm/ano)
JQ0013-19	-0,5392	2,81x10 ⁻⁵	2,575	-0,5819	4,12x10 ⁻⁵	3,77
JQ0017-19	-0,4120	1,39x10 ⁻⁵	1,271	-0,5531	1,44x10 ⁻⁶	0,02
JQ0043-19	-0,4393	1,59x10 ⁻⁵	1,463	-0,4428	9,37x10 ⁻⁷	0,01
JQ0044-19	-0,5564	1,50x10 ⁻⁵	1,374	-0,5983	1,84x10 ⁻⁵	1,68

No meio de NaCl 3,5%, os valores da densidade de corrosão dos quatro aços são da mesma ordem de grandeza, não se podendo diferenciar os aços em termos da resistência à corrosão neste meio.

Para o meio NaCl 10%, os aços JQ0017 e JQ0043 apresentaram um melhor comportamento frente à corrosão. A amostra de aço JQ0017 no ensaio de campo também apresentou uma elevada resistência à corrosão.

5.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Nas figuras 5.18, 5.19 são apresentados os diagramas de Nyquist das amostras dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 nos meios NaCl 3,5% e NaCl 10%, respectivamente.

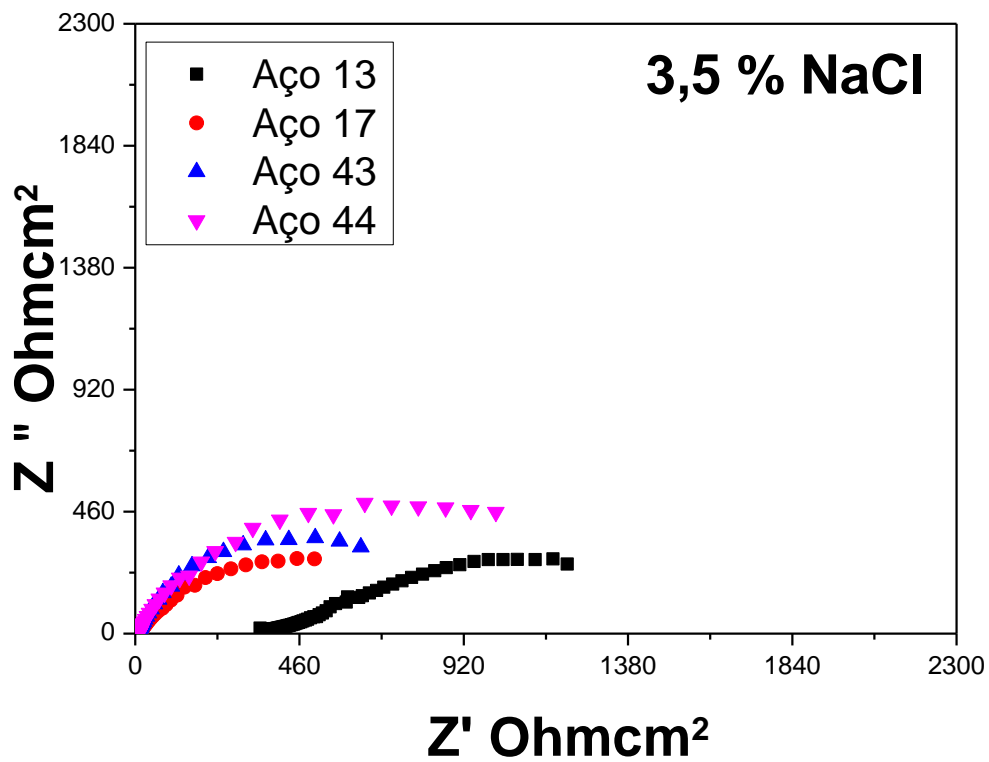


Figura 5-18– Diagrama de Nyquist para o aço JQ00 JQ0013-19 JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 em NaCl em NaCl 3,5%.

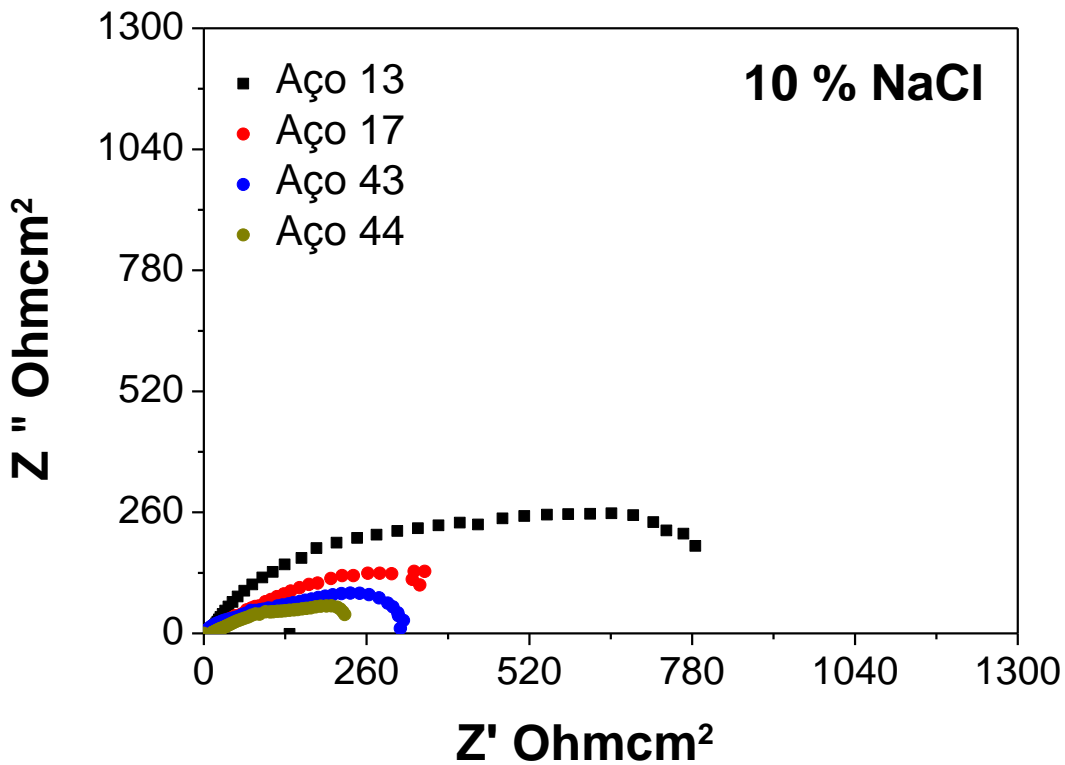


Figura 5-19– Diagrama de Nyquist para o aço JQ00 JQ0013-19 JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 em NaCl 10%.

A forma dos diagramas de impedância é similar para todos os aços em NaCl 3,5% e NaCl 10%. Um arco capacitivo bastante deformado foi observado em altas frequências e um comportamento difusivo foi identificado em baixas frequências. Em alguns casos, é possível observar a presença de dois arcos capacitivos.

Essa deformação pode ser atribuída à heterogeneidade na distribuição dos produtos de corrosão formados na superfície. Outra hipótese pode estar relacionada com as propriedades da ferrugem e as reações eletroquímicas no sistema (CARMONA *et al.*, 2005). No teste de difração de raios-X foi observada, além das fases goetita e lepidocrocita, a presença da fase β -FEOOH apenas no aço JQ0013-19. Já a fase Fe_3O_4 aparece nas amostras JQ0043-19 e JQ0044-19, logo pode ser comprovada a diferença da composição da camada de óxido formada nos aços.

Kihira *et al.* (1990) estabeleceram um método para classificar a qualidade da ferrugem baseado em medidas de impedância eletroquímica. Segundo esses autores, diagramas típicos de impedância se caracterizariam por um arco capacitivo em altas frequências cuja extrapolação ao eixo real forneceria a resistência da ferrugem (RF), seguido de outro arco capacitivo relacionado com a dupla camada elétrica em paralelo com a resistência à transferência de carga (R_t) e, finalmente, um comportamento linear relacionado com impedância de Warburg. Com base em resultados de campo, eles afirmam que ferrugens com espessura inferior a 400 μm e RF superior a 1 $k\Omega$ podem ser consideradas protetoras. Esse critério foi utilizado também por Wang *et al.* (19917) e Deflorian *et al.* (2002). Para a solução de NaCl 10%, pode ser mais claramente observada a formação de dois arcos capacitivos para as amostras JQ0017-19 e JQ0044-19, o que confirma a formação da camada de óxido responsável pela primeira resistência do arco capacitivo. Entretanto, a análise de difração de raios X mostra que as fases encontradas na camada oxidada do aço JQ0017-19 são de caráter mais protetor por serem mais aderentes e menos porosas, o que confere maior resistência ao aço.

Os valores das resistências à polarização dos aços nos dois meios, soluções aquosas de NaCl 3,5% e NaCl 10% são apresentados na tabela 5.VI.

Nos meios de NaCl 3,5%(m/v) e 10% (m/v), o aço JQ0013 apresentou uma resistência à polarização superior à dos demais aços.

Tabela 5.VI- Resistência à polarização (R_p) dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 nos meios NaCl 3,5% e NaCl 10%.

TESTE JQ0017-19	NaCl 3,5%(m/v)	NaCl 10%(m/v)
	R_p ohm. cm^2	R_p ohm. cm^2
JQ0013-19	2872,1	817,6
JQ0017-19	908,6	533,5
JQ0043-19	975,2	356,3
JQ0044-19	1410,1	157,7

Os circuitos que permitiram obter os valores das resistências dos aços são apresentados nas figuras 5.20 a 5.23.

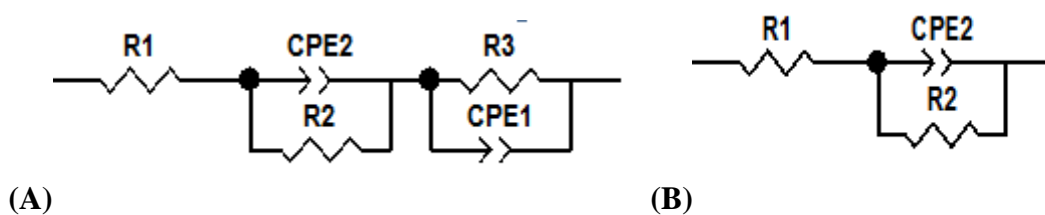


Figura 5-20– (A) Circuito equivalente para o aço JQ0017-19 em NaCl 10% (m/v); (B) Circuito equivalente para o aço JQ0017-19 em NaCl 3,5% (m/v).

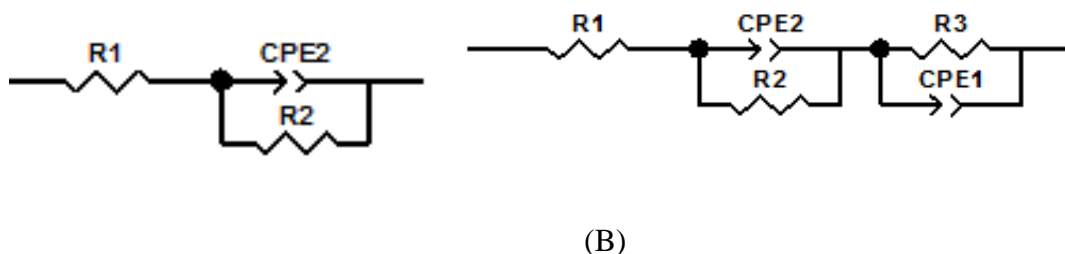


Figura 5-21– (A) Circuito equivalente para o aço JQ0043-19 em NaCl 10% (m/v); (B) Circuito equivalente para o aço JQ0043-19 em NaCl 3,5% (m/v).

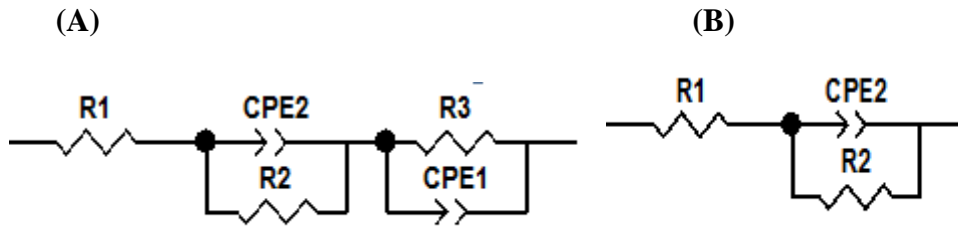


Figura 5-22– (A) Circuito equivalente para o aço JQ0044-19 em NaCl 10% (m/v); (B) Circuito equivalente para o aço JQ0044-19 em NaCl 3,5% (m/v).

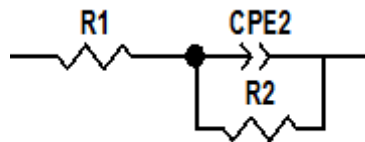


Figura 5-23–Circuito equivalente para o aço JQ0013-19 em NaCl 10% (m/v) e NaCl 3,5% (m/v).

Os testes mostraram que as resistências dos aços diminuem no meio mais concentrado em NaCl, o que é coerente, já que se tem uma maior concentração de cloreto, que, neste caso, é o principal agente do processo corrosivo.

A Figura 5.24 mostra uma comparação gráfica das diferenças dos valores de resistência à polarização que deixa evidente a maior resistência à corrosão do aço JQ0013-19.

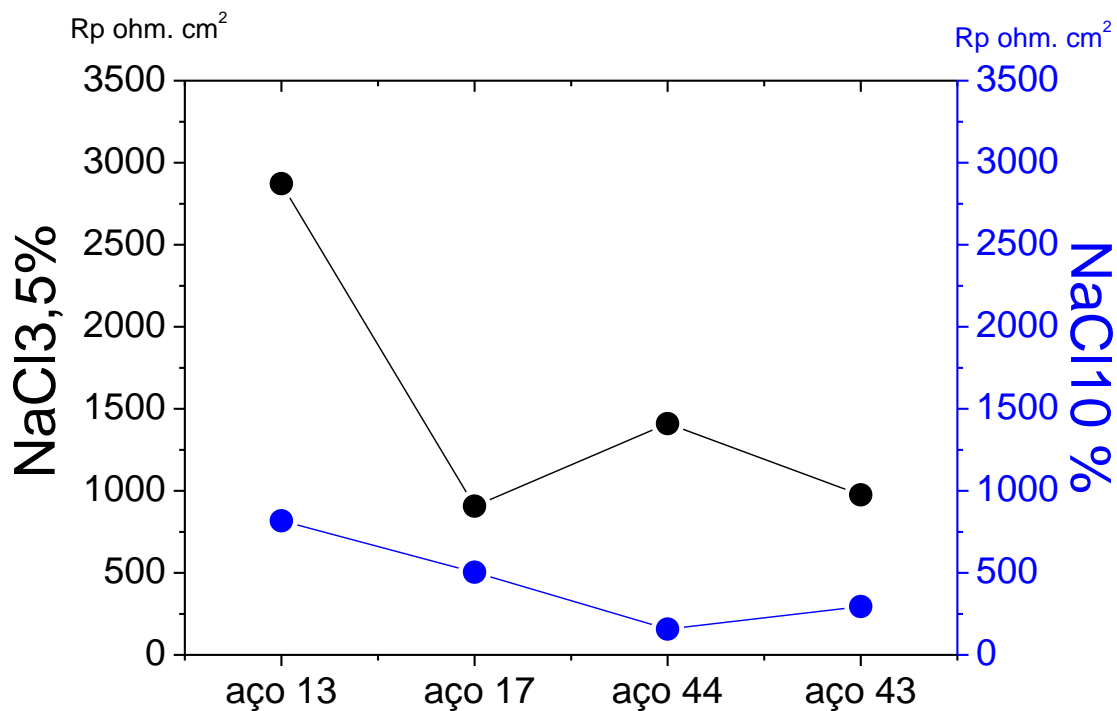


Figura 5-24—Resistência à polarização dos aços JQ0013-19 JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 em NaCl 10% (m/v) e NaCl 3,5% (m/v).

Foram realizados testes na faixa de frequência de 100KHz a 1mHz, em que foi possível identificar um comportamento indutivo dos aços analisados nos meios NaCl 10% e NaCl 3,5%. Tal comportamento é característico desses aços porque o mecanismo de corrosão do ferro envolve a adsorção de espécies intermediárias. Uma vez que há a mobilidade de cargas, há formação de um campo magnético que gera indutância, entretanto esse quadro não interfere na resistência dos aços, logo o comportamento indutivo foi desconsiderado para a análise comparativa da resistência dos aços. A figura 5.25 ilustra o comportamento indutivo de dois dos aços nos meios estudados.

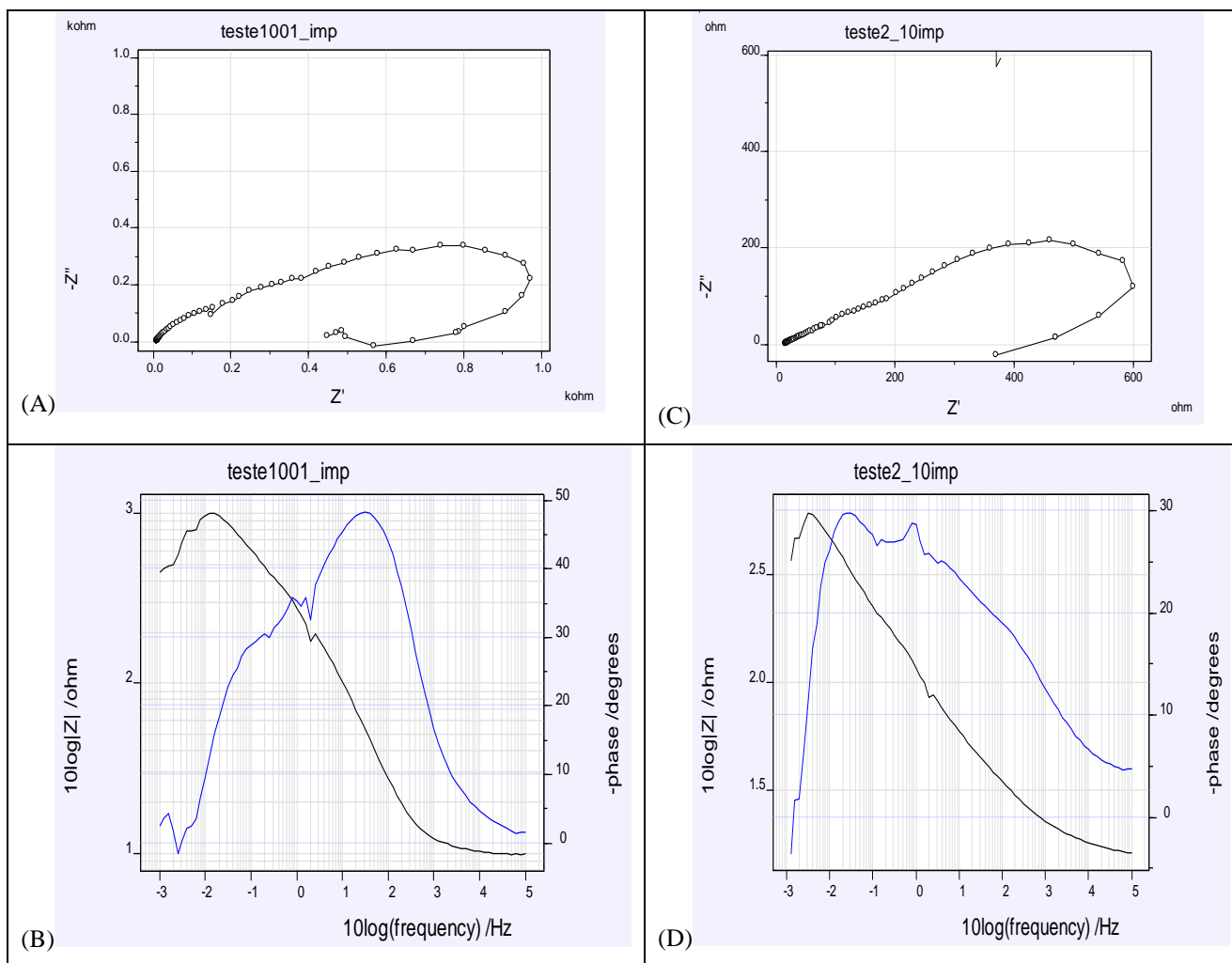


Figura 5-25 –(A) e (B) Diagramas de Nyquist e Bode respectivamente para o aço JQ0013-19 em NaCl 3,5% (m/v).(C) e (D) Diagramas de Nyquist e Bode respectivamente para o aço JQ0044-19 em NaCl 10% (m/v).

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias feitas são mostradas nas Figuras 5.26 e 5.27. Nessas imagens, tem-se resina (região mais escura), camada de ferrugem e aço (região mais clara).

Foram observados filmes de óxido mais concentrado na região das bordas do aço embutido. A camada de óxido parece ser bastante heterogênea em termos de coloração (escala de cinzas), podendo existir cores mais claras e mais escuras na mesma camada de ferrugem. De acordo com Chen *et al.*(2005) pode ter se formado primeiramente a lepidocrocita, por essa se formar mais rapidamente e, em seguida, a goetita.

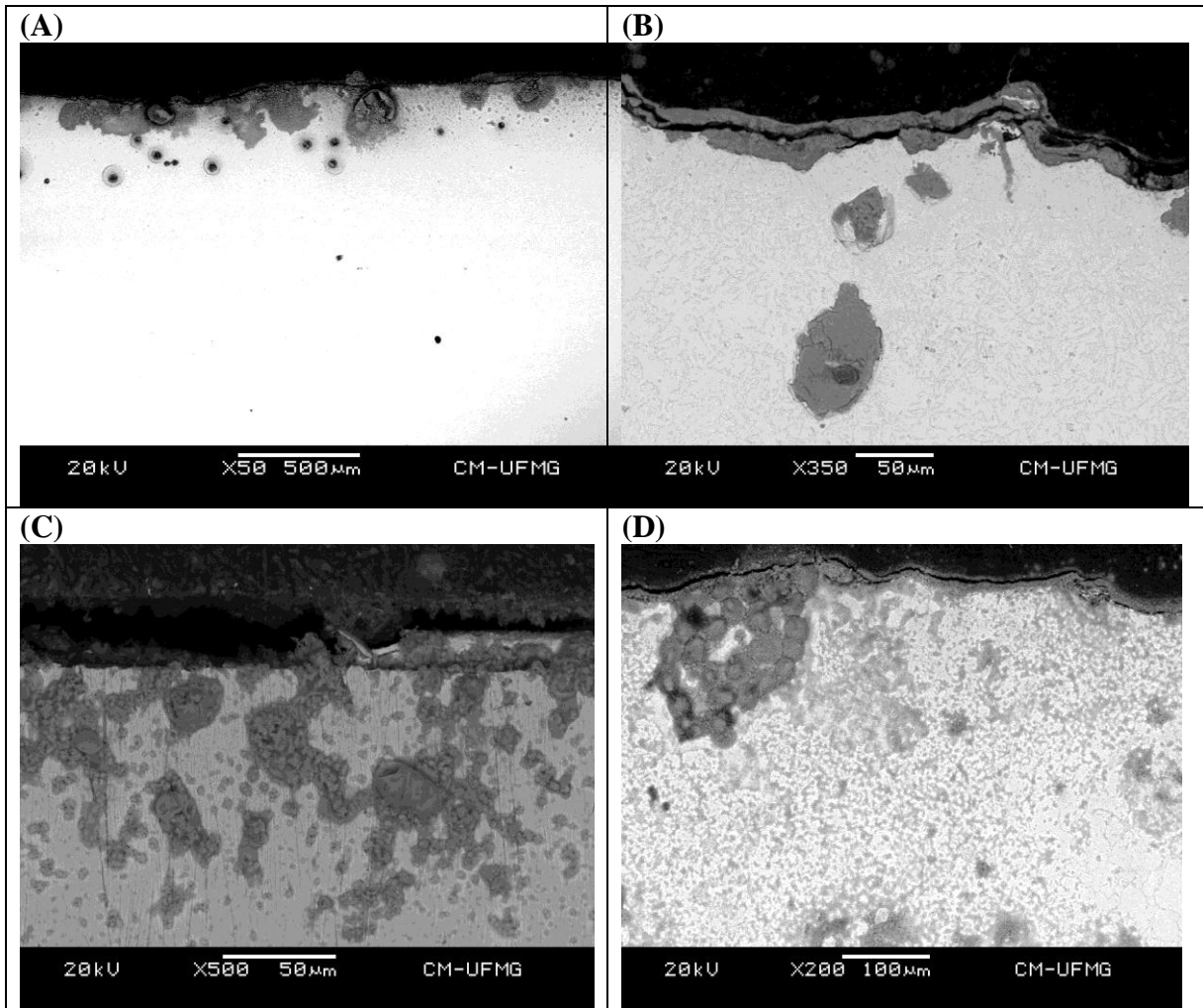


Figura 5-26–(A) aço JQ0044-19. (B) Aço JQ0017-19. (C) Aço JQ0043-19. (D)Aço 19JQ0013-19.Meio NaCl 3,5%.

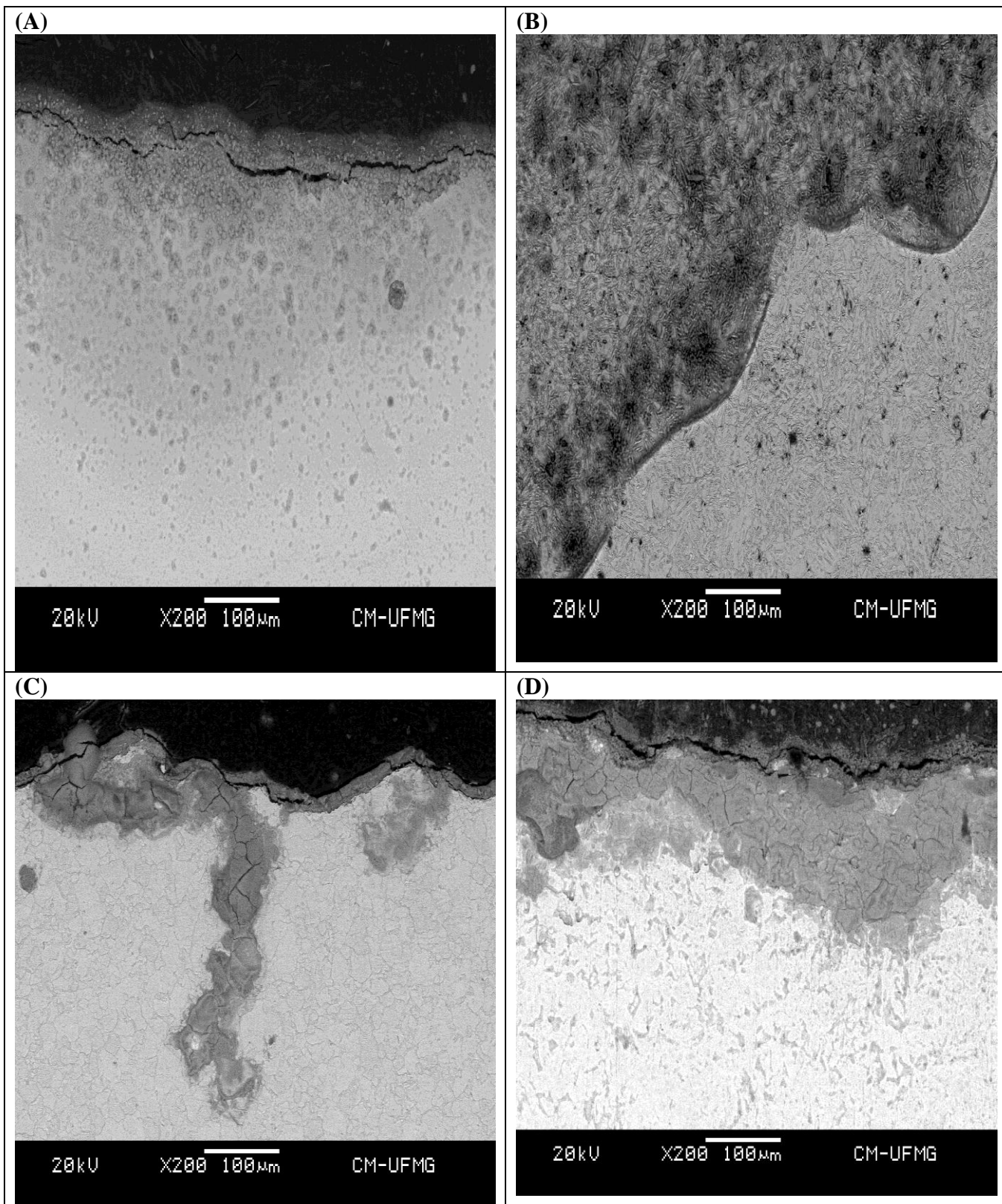


Figura 5-27—(A) aço JQ0044-19. (B) Aço JQ0017-19. (C) Aço JQ0043-19. (D) Aço 19JQ0013-19. Meio NaCl 10%.

As camadas de óxidos encontradas nos corpos-de-prova após a análise de Tafel em meio NaCl 3,5%(m/v) e NaCl 10%(m/v) podem ser observadas nas figuras 5.28 e 5.29.

Na figura 5.28 (A) observam-se formações "arenosas", que segundo Raman *et al.*(1986) são associadas com lepidocrocita. Além disso, na figura 5.28 (C) foram observadas formações globulares do tipo "bola de algodão" , estruturas mais fechadas, associadas à goetita semicristalina (RONDA *et al.*, 1997). A fase goetita foi identificada para o aço patinável, JQ0043-19, usando-se difração de raios-X.

Na figura 5.29 (A), é possível observar a presença de algumas formações do tipo "eflorescências laminares". Esse tipo de estrutura é associado, na literatura, com a fase γ -FeOOH (CUENCA *et al.*, 1993). Tal fase também foi observada no teste de caracterização de difração de raios-X para o aço JQ0044-19, após 8 anos de exposição em atmosfera marinha.

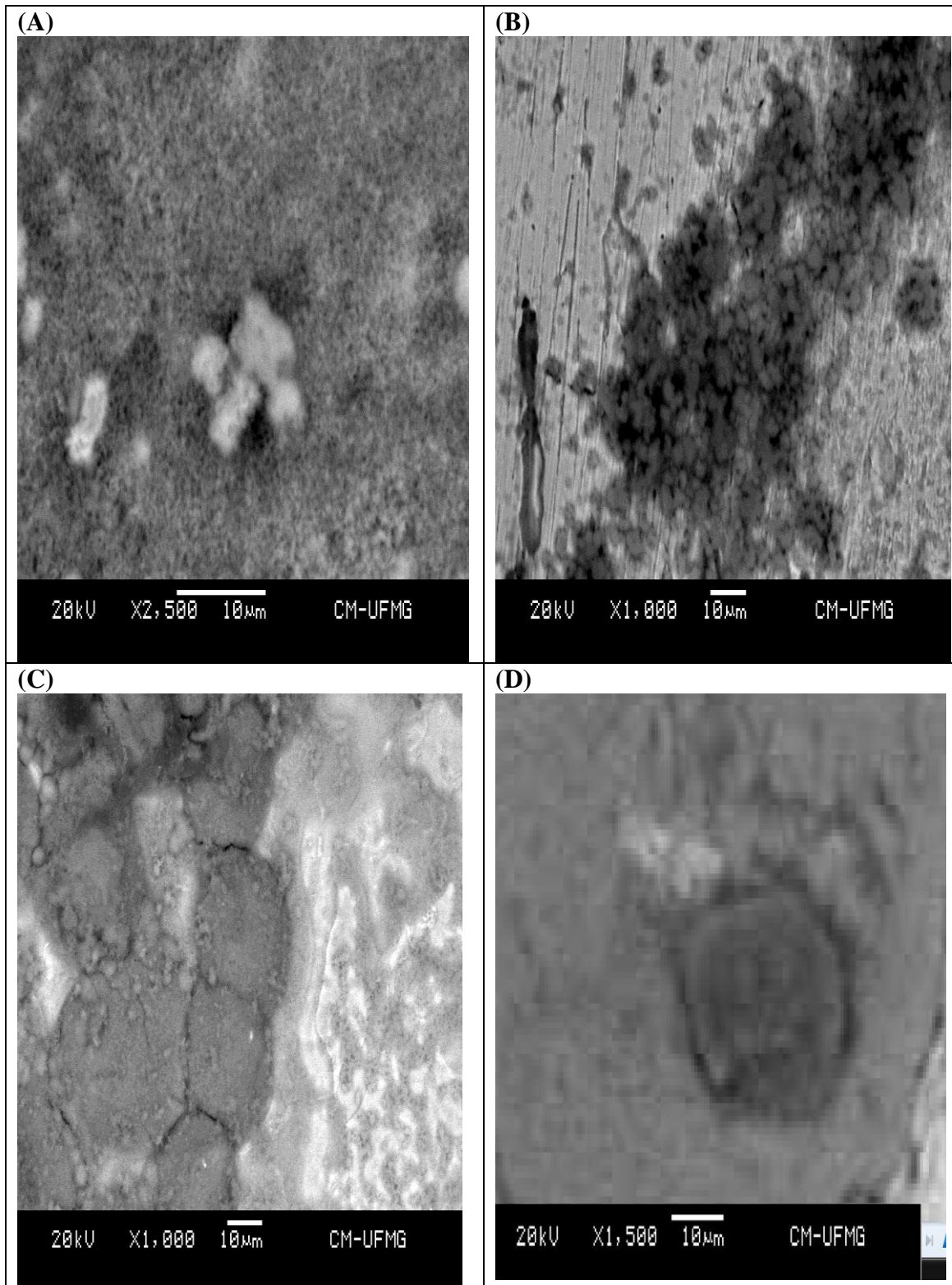


Figura 5-28– Óxidos formados em NaCl 3,5%. (A) aço JQ0044-19. (B) Aço JQ0013-19. (C) Aço JQ0043-19. (D) Aço JQ0017-19.

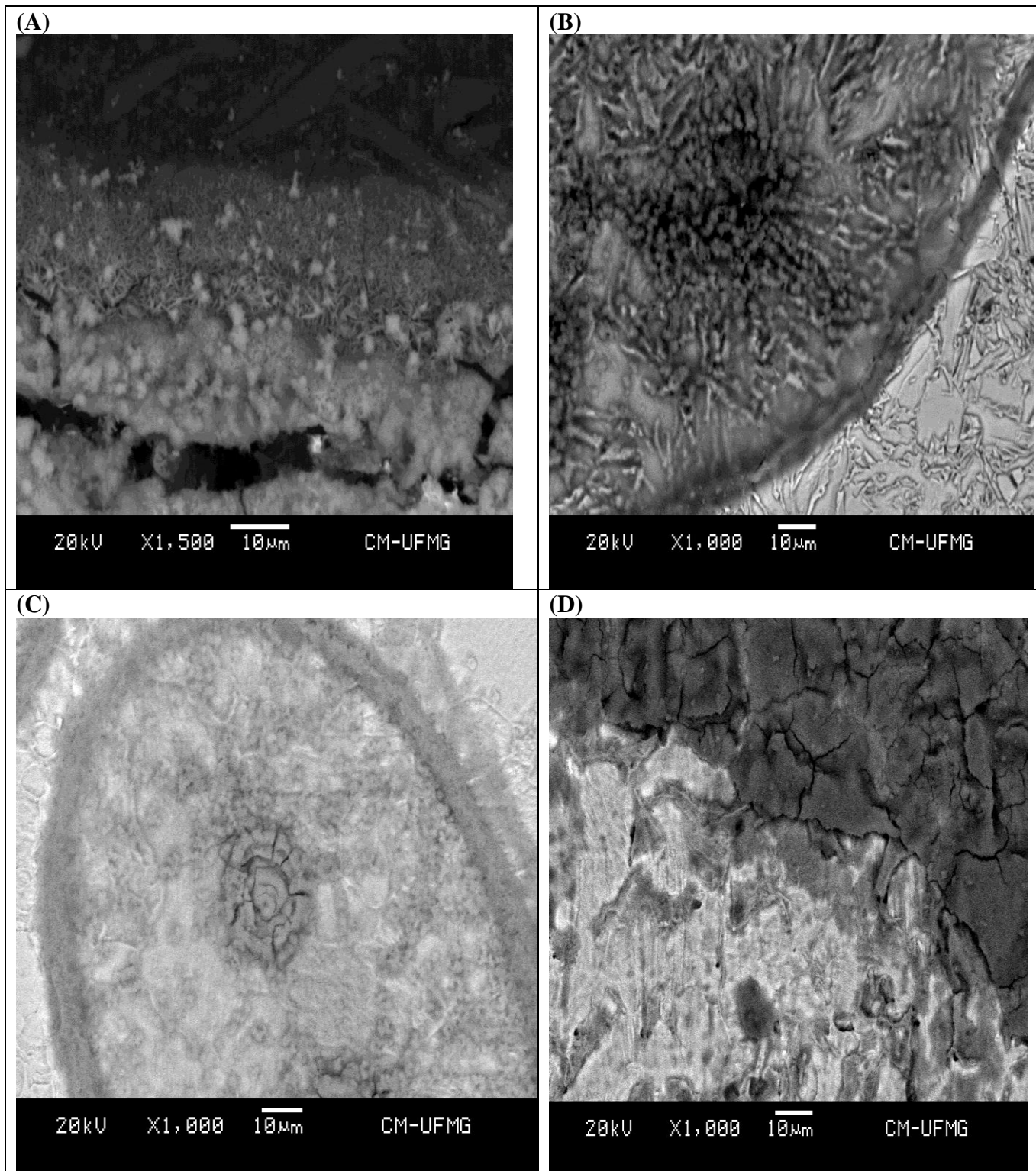


Figura 5-29– Óxidos formados em NaCl 10%. (A) aço JQ0044-19. (B) Aço JQ0013-19. (C) Aço JQ0043-19. Aço (D)JQ0017-19.

Para se obter uma melhor compreensão das camadas de óxido formadas e da superfície do aço após passarem pelo processo de corrosão nos meios NaCl 3,5% (m/v) e NaCl 10% (m/v), foram

realizadas análises de EDS em áreas do aço e da camada de óxido que foram marcadas numericamente. As figuras 5.30 a 5.38 mostram essas informações

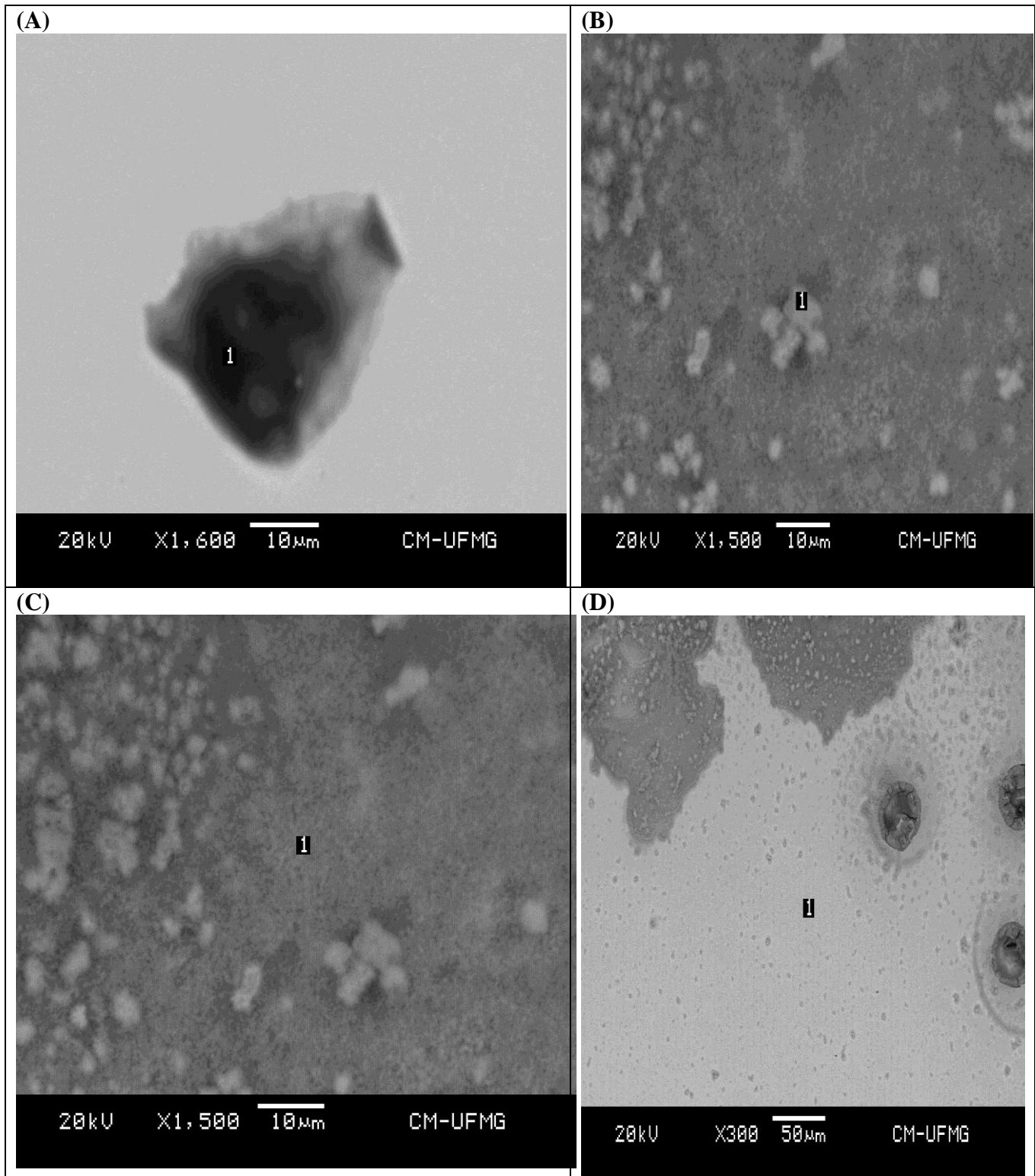


Figura 5-30– Áreas selecionadas para análise de EDS no aço JQ0044-19 em NaCl 3,5% (m/v).

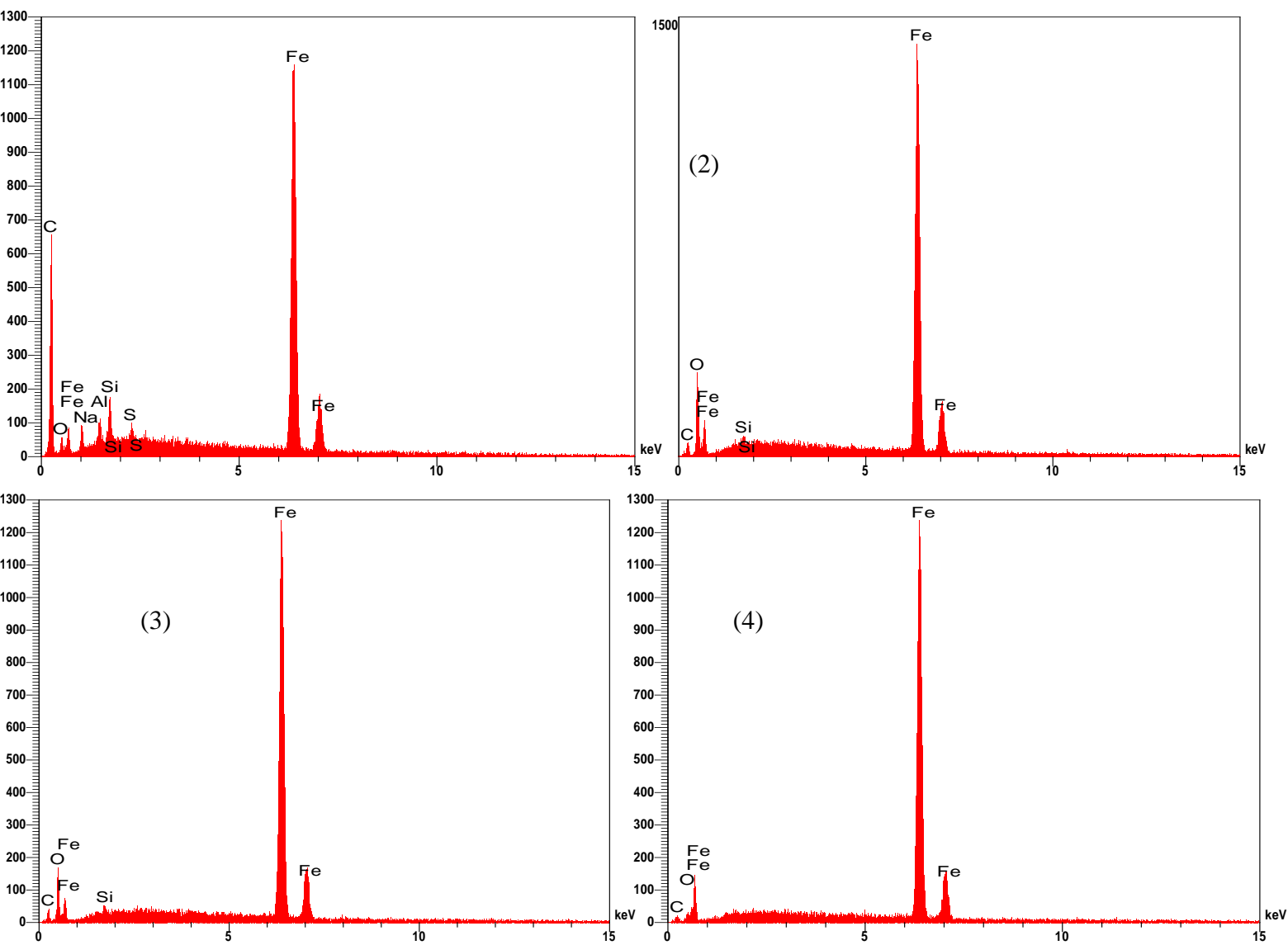


Figura 5-31 – Espectros obtidos por EDS no aço JQ0044-19 em NaCl 3,5% (m/v) .(1)-Área correspondente à figura 5.30. (2)-Área correspondente à figura 5.30 (B) (3)-Área correspondente à figura 5.30 (C) (4)-Área correspondente à figura 5.30 (D)

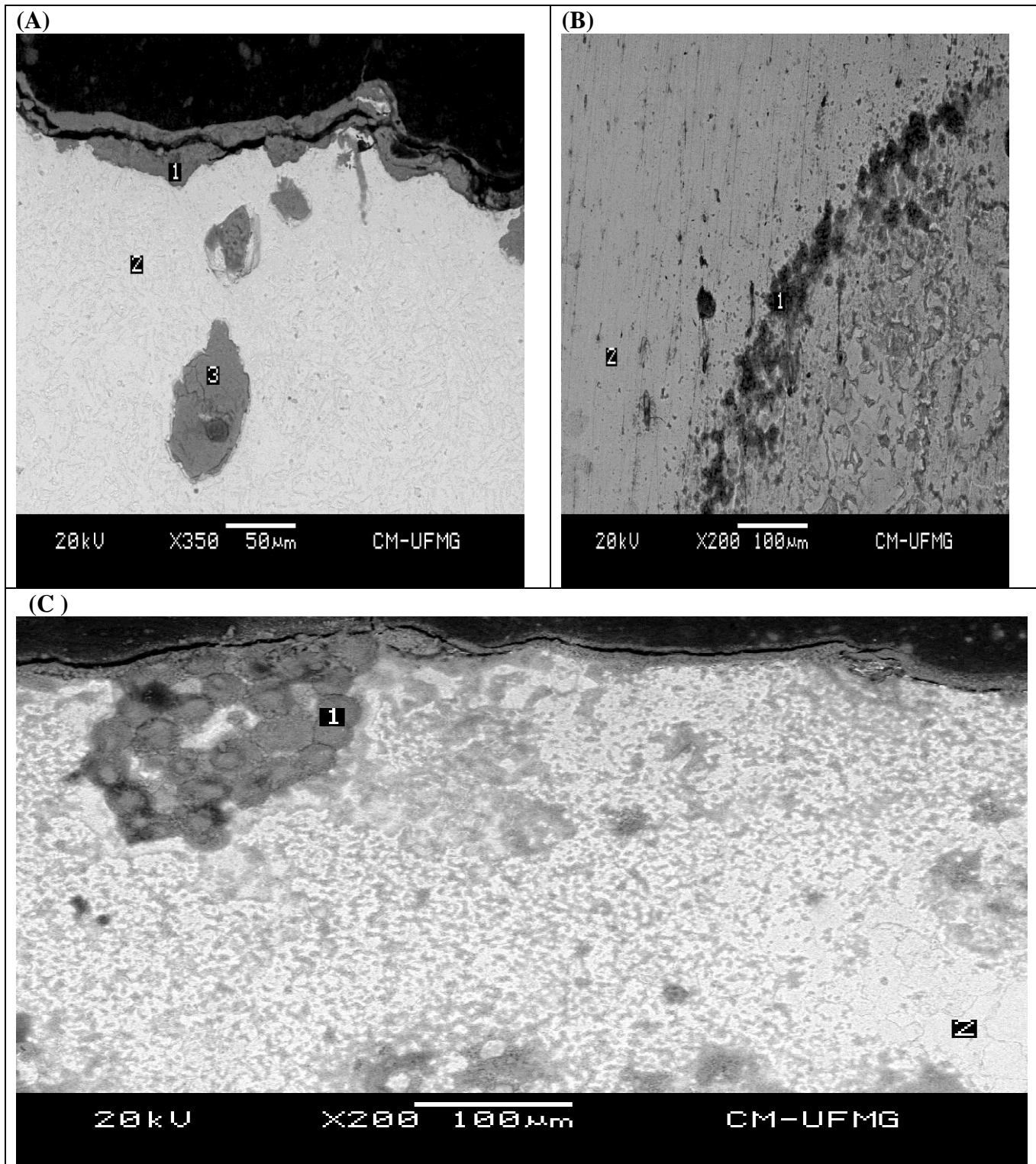


Figura 5-32– Áreas selecionadas para análise de EDS. (A)-aço JQ0017-19. (B)-aço JQ0013-19. (C)-aço JQ0043-19. Meio NaCl 3,5% (m/v).

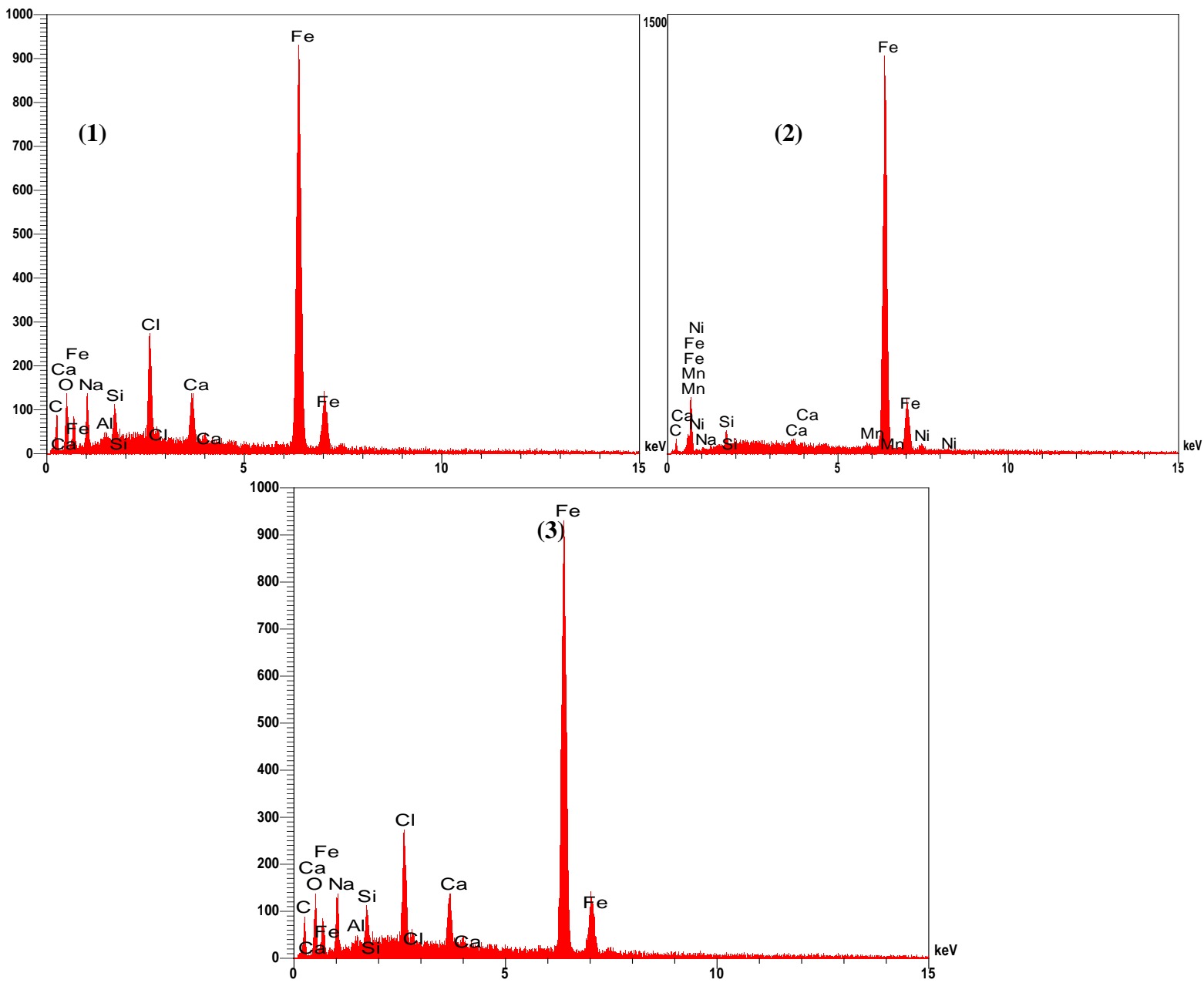


Figura 5-33– Espectros obtidos por EDS no aço JQ0017-19 em NaCl 3,5% (m/v) .(1)-Área 1 da figura 5.32 (A) (2)-Área 2 da figura 5.32 (A) (3)-Área 3 da figura 5.32 (A)

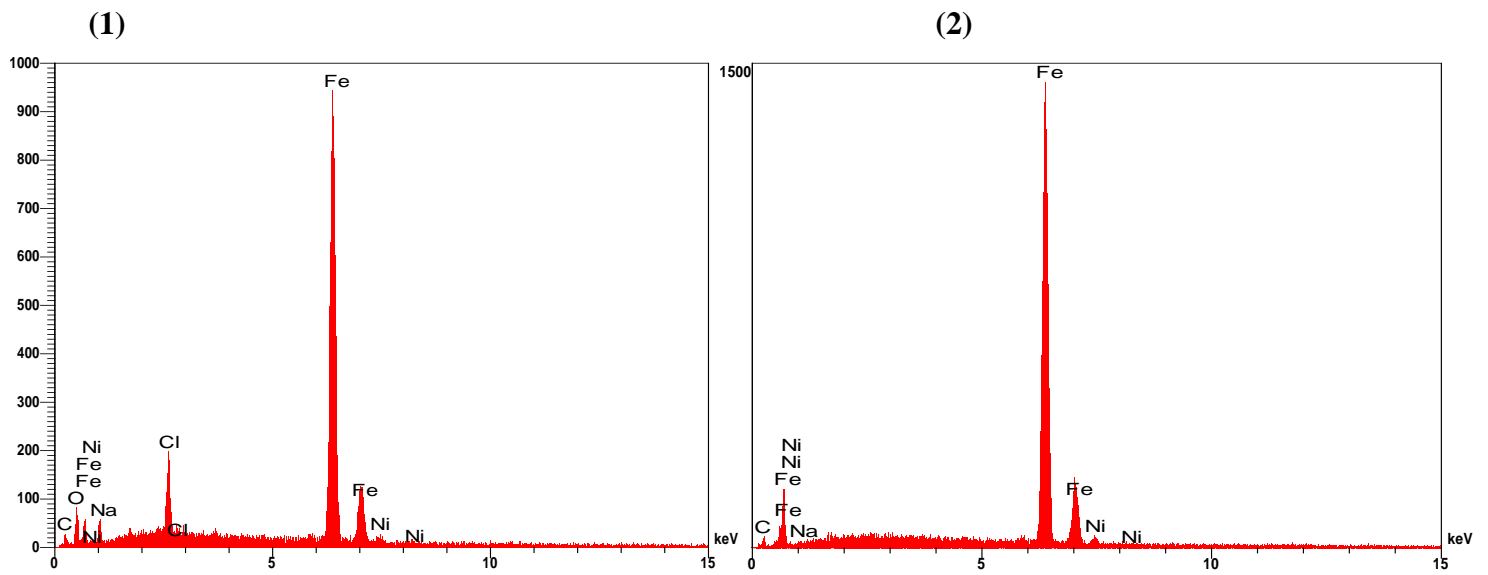


Figura 5-34– Espectros obtidos por EDS no aço JQ0013-19 em NaCl 3,5% (m/v) .(1)-Área 1 da figura 5.32 (B) (2)-Área 2 da figura 5.32 (B)

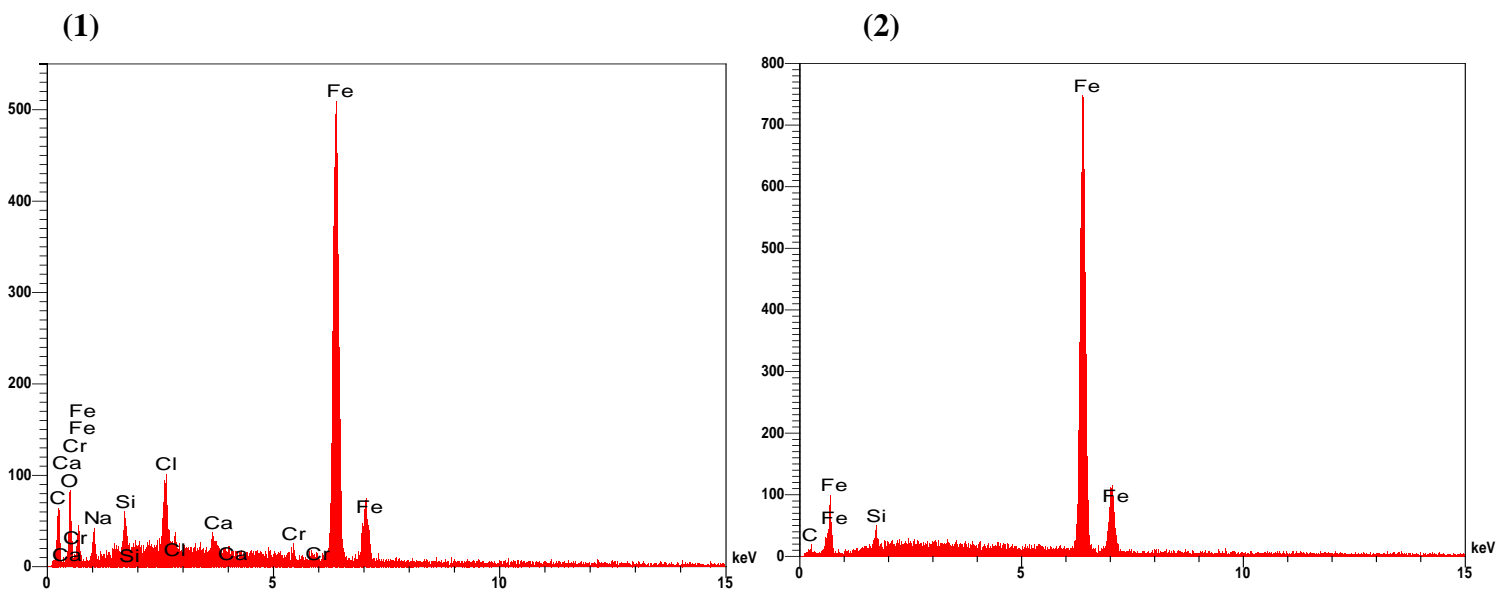


Figura 5-35– Espectros obtidos por EDS no aço JQ0043-19 em NaCl 3,5% (m/v) .(1)-Área 1 da figura 5.32 (C) (2)-Área 2 da figura 5.32 (C)

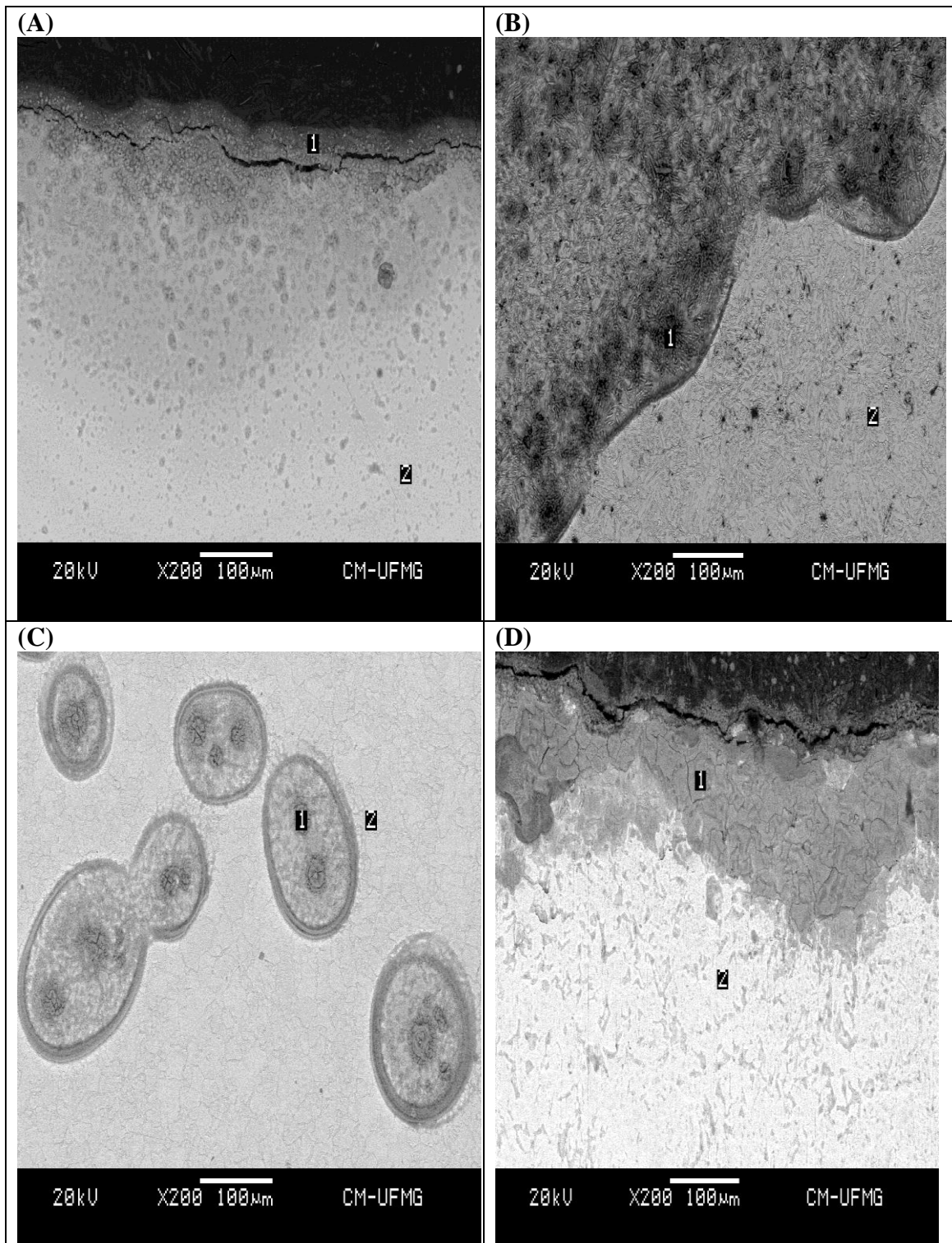


Figura 5-36– Áreas selecionadas para análise de EDS. (A)-aço JQ0044-19. (B)-aço JQ0017-19. (C)-aço JQ0043-19. (D) aço JQ0013-19. Meio NaCl 10% (m/v).

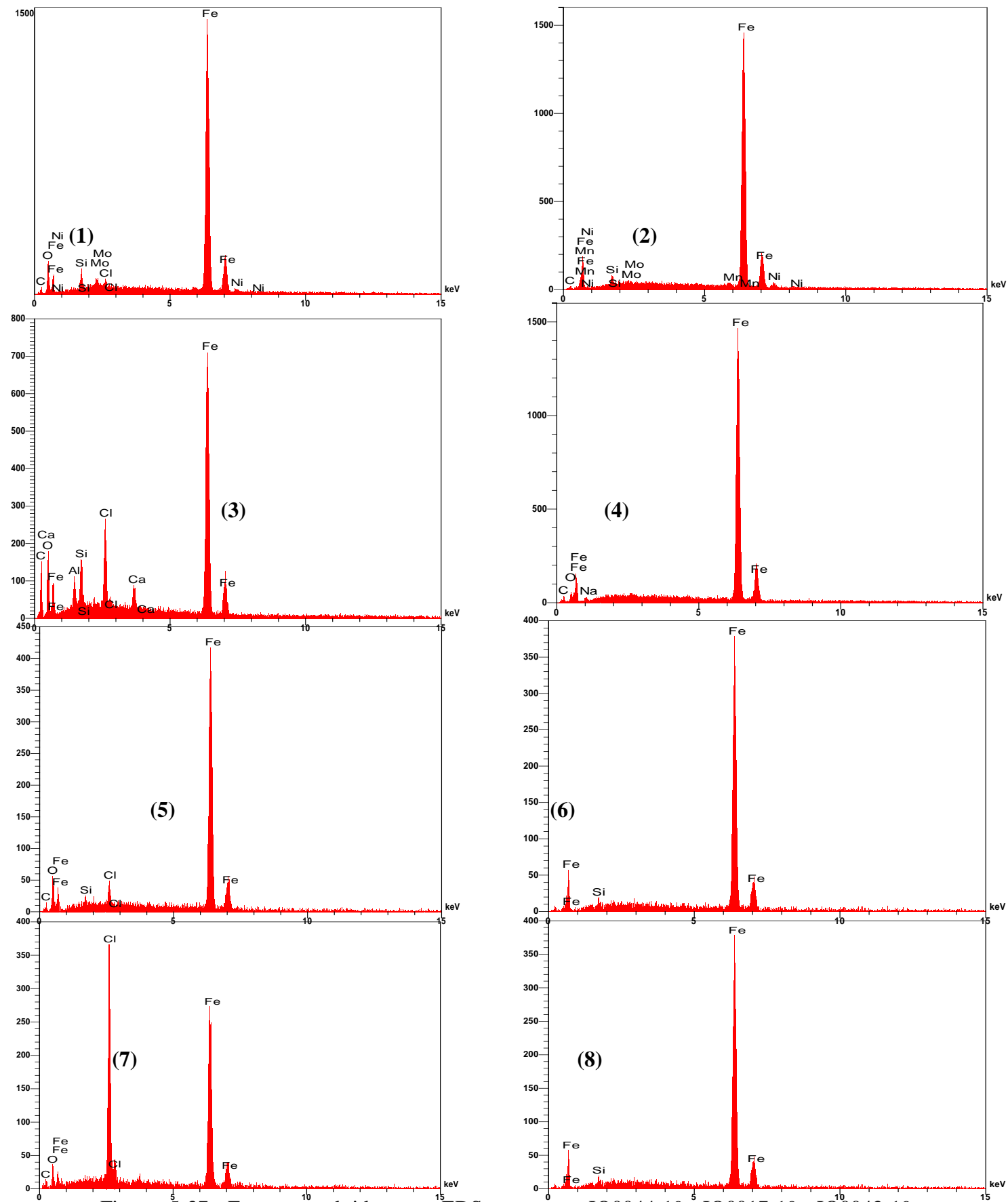


Figura 5-37- Espectros obtidos por EDS nos aços JQ0044-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0013-19 em NaCl 10% (m/v). (1)-Área 1 da figura 5.36 (A) (2)-Área 2 da figura 5.36. (3)- Área 1 da figura 5.36 (B) (4)-Área 2 da figura 5.36 (B) (5)-Área 1 da figura 5.36 (C) (6)-Área 2 da figura 5.36 (C) (7)-Área 1 da figura 5.36 (D) (8)-Área 2 da figura 5.36 (D)

As análises feitas usando-se EDS na região da camada de óxido evidenciaram a presença majoritária de ferro e uma menor quantidade de oxigênio.

Os testes de campo em atmosfera marinha revelaram que os aços com alto teor de Ni apresentaram-se mais resistentes à corrosão atmosférica. Isto pode ser explicado por argumentos termodinâmicos. Nos ensaios eletroquímicos realizados na condição de equilíbrio pode-se prever a espontaneidade das reações comparando os valores de potencial eletroquímico para as reações. Isto porque a energia livre de Gibbs é dada por $\Delta G = -nFE$, e um potencial positivo significa variação da energia livre de Gibbs negativa e a espontaneidade da reação. Nos aços com adição de Ni, uma das reações de oxidação pode ser representada pela equação Equação 5.1. Por outro lado, nas amostras com Cr, a oxidação ocorre em potenciais mais positivos como mostrado na equação Equação 5.2. Isto justifica o fato de que os aços JQ0043-19 e JQ0044-19 apresentaram uma maior taxa de corrosão se comparado com os aços JQ0013-19 e JQ0017-19.



Além disso, o níquel fica retido nos poros metálicos inibindo a corrosão em ambientes com presença do íon cloreto. As camadas de ferrugem formadas para esses aços com maior teor de níquel foram mais compactas, constituindo-se em uma barreira mais eficaz contra a corrosão.

Comparando-se os aços JQ0043-19 e JQ0044-19 observa-se que uma corrosão mais acentuada é observada no aço JQ0044-19. Isto pode ser explicado pelo menor teor de cromo no aço JQ0044 (0,025% Cr) comparado com o teor de cromo no aço JQ0043-19 (0,220% Cr). Entretanto, esta hipótese não pode ser confirmada pela difração de raios X devida à pequena espessura desta camada formada (equação Equação 5.3).



Nas taxas de corrosão obtidas pela extrapolação de Tafel, observa-se que o aço JQ0013-19 apresentou uma maior taxa de corrosão tanto em NaCl 3,5 % (m/v) quanto em NaCl 10% (m/v). Deve-se ter em mente que as medidas que deram origem a extrapolação de Tafel são medidas

potenciodinâmicas. A faixa de potencial utilizada foi de 250 mV acima e abaixo do potencial de repouso. Isto totaliza uma janela de potencial de 0.5 V. Neste caso, os aços com certo teor de Cr (caso dos aços JQ0044-19 e JQ0043-19) podem formar uma camada passiva de Cr₂O₃ protegendo a superfície do aço contra a corrosão provocada pelos íons Cl⁻. Analisando inicialmente a solução NaCl 3,5 % (m/v), observa-se que este argumento é válido pois os aços JQ0044-19 e JQ0043-19 apresentam uma taxa de corrosão menor se comparado ao aço JQ0013-19. Seguindo este raciocínio, o aço JQ0017-19 deveria ter uma taxa de corrosão similar à do aço JQ0013-19. Entretanto, o aço JQ0017-19 possui em sua composição Mo (0,40 % m/v). O molibdênio é conhecido como um elemento adicionado aos aços para reduzir a corrosão pelos íons Cl⁻. Isto faz com que este aço apresente-se mais resistente à corrosão neste meio.

Em NaCl 10 % (m/v), os aços JQ0013-19 e JQ0044-19 apresentaram um aumento nas taxas de corrosão evidenciando a clara influência dos íons Cl⁻ na taxa de corrosão. Entretanto, os aços JQ0017-19 e JQ0043-19 apresentaram uma redução na taxa de corrosão. Isto pode ser explicado pela diminuição do teor de oxigênio dissolvido com o aumento da concentração de íons Cl⁻ em solução. Assim a corrosão nestes aços pode ser fortemente influenciada pelo ramo catódico devido a redução do O₂ (equação 5.4).



Deve-se ressaltar que as taxas de corrosão obtidas na extrapolação de Tafel foram similares e a análise não foi eficiente em diferenciar a resistência à corrosão dos aços estudados.

As medidas de impedância eletroquímica são medidas realizadas com uma amplitude de potencial de 10mV (Ag/AgCl). Nesta faixa de potencial, o sistema experimental se aproxima do sistema no ensaio de campo pelo fato das amostras não estarem significativamente polarizadas. Em outras palavras, não se espera, nesta faixa de potencial aplicado, a formação de filme passivo de nenhuma espécie. Desta forma, a corrosão é muito mais influenciada pelo potencial termodinâmico. Nota-se que o aço JQ0013-19 apresentou uma maior resistência à corrosão em comparação com os demais aços. Este fato pode ser justificado pela maior resistência à corrosão do Ni em relação ao Cr. Ressalte-se que o aço JQ0017-19 deveria apresentar-se mais resistente à corrosão devido ao seu teor de níquel. Entretanto, o aço JQ0017-19 apresenta molibdênio em sua composição. Este elemento é um forte catalizador da reação de redução de oxigênio (equação 5.4). Assim um aumento na corrente catódica, conseqüentemente, leva a um aumento na corrente de corrosão diminuindo, assim, a resistência à polarização.

Os resultados de polarização linear não se aproximaram dos resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. Tal fato pode ser explicado por se tratar de técnicas diferentes. A polarização linear usa corrente contínua e não alternada e é um ensaio menos sensível que a impedância em diferenciar as resistências envolvidas no processo de corrosão.

6. CONCLUSÕES

Usando-se técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, o aço JQ0013-19 apresentou o melhor desempenho frente à corrosão nos meios salinos de NaCl 3,5% m/v e NaCl 10% m/v. O aço JQ0017-19 apresentou o segundo maior valor da resistência à polarização para o meio salino de NaCl 10% m/v, dentre os aços estudados.

Os resultados do teste de campo em atmosfera marinha dos aços estudados indicaram a maior resistência à corrosão dos aços JQ0013-19 e JQ0017-19.

Dentre as técnicas eletroquímicas utilizadas, a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica permitiu diferenciar melhor os aços quanto à resistência à corrosão nos meios de NaCl 10% m/v e NaCl 3,5% m/v.

As fases goetita, lepidocrocita, akaganeíta e magnetita foram identificadas na camada de óxido formada nos aços após 8 anos de exposição em atmosfera marinha. Os resultados da técnica de fluorescência de raios X indicaram a presença majoritária dos elementos ferro, oxigênio e carbono nos óxidos formados após exposição dos aços em atmosfera marinha.

O teste de campo em atmosfera marinha apresentou resultados mais próximos dos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução salina de NaCl 10% m/v no que tange à identificação do melhor desempenho dos aços frente à corrosão em ambientes com alta deposição de cloretos.

As análises de caracterização do óxido obtidas pela difração de raios-X para as amostras expostas durante 8 anos em atmosfera marinha e as obtidas através da microscopia eletrônica de varredura realizada após os ensaios de Tafel identificaram goetita e lepidocrocita na superfície dos aços estudados. Em específico, para a amostra JQ0043-19, foi possível identificar usando-se microscopia eletrônica de varredura a fase goetita semicristalina típica dos aços patináveis.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar uma análise quantitativa dos óxidos formados em atmosfera marinha.
- Mensurar a espessura das camadas de ferrugem, que foram formadas nos ensaios de Tafel.
- Complementar as medidas eletroquímicas, usando solução de água do mar sintética, a fim de aprofundar o entendimento de uma possível correlação entre os ensaios de campo em atmosfera marinha e os ensaios eletroquímicos em solução salina.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAGATOLI. G. F.; GIOMBELLI. G; RIBEIRO, T. F. L. Proteção Anticorrosiva Por Pintura Em Aços Estruturais De Baixa Liga – Aços Patinaíveis. Dissertação. Universidade Tuiuti do Paraná, 2008.

BHATTACHARYA. B, SHARMA . A.S., HAZRA .S.S., RAY . R.K. A Study of Microstructures and Tensile Properties of Two Fe-Mn-Al-Si-C Alloys. Metallurgical and Materials Transactions ,v. 40, p. 1190-1202, 2009.

CARMONA. M.L. Influência dos elementos de liga na corrosão de aços patinaíveis.Tese. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

CHEN. S. L; LIN. M. H; CHEN. C.C; OU. K. L. Effect of electro-discharging on formation of biocompatible layer on implant surface. Journal of Alloys and Compounds, v. 456 , p. 413, 2008.

CHEN. Y.Y., H.J. TZENG, WEI. L.I., WANG. L.H., OUNG. J.C., SHIH. H.C., Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions, Corrosion Science, v. 4, p. 1001–1021, 2005.

CHIAVERINI, V.; Aços e ferros fundidos. 7ª ed. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM: São Paulo, 2005.

CUENCA. G.; M. V.; VILARRASA. M.; MORENZA. J. L.; COSTA. J. M. Characterization of Corrosion Products on Metals Exposed in Urban Atmosphere. Progress in Understanding Provention of Corrosion, v.1, p.76-82, 1993.

DEFLORIAN, F. and ROSSI, S. Premature corrosion failure of structural highway components made from weathering steel. Engineering Failure Analysis, v. 9, p. 541-551, 2002.

DÍAZ.L., CANO.H., CHICO.B., FUENTE.D., MORCILLO.M. Some Clarifications Regarding Literature on Atmospheric Corrosion of Weathering Steels. International Journal of Corrosion, Article ID 812192, 2011.

FARIA, A., CARNEIRO, R.; BRAGA, M. Nova Família de Aços para Construção Metálica. 58º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, 2003.

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. Corrosion Engineering. McGraw-Hill: New York, 1967.

FUNAKUBO, H. Shape Memory Alloys. Gordon and Breach Science Publishers: London, 1987.

GALVAN-MARTINEZ, R.; MENDOZA-FLORES, J.; DURAN-ROMERO, R.; GENESCA, J. Effect of Turbulent Flow on the Anodic and Cathodic Kinetics of API X52 Steel Corrosion in H₂S Containing Solutions. A Rotating Cylinder Electrode Study. Materials and Corrosion, v. 58, p. 514-521, 2007.

GARDINER .C.P., MELCHERS .R.E., Enclosed atmospheric corrosion in ship spaces, British Corrosion Journal, v. 36, n.4, p. 272–276, 2001.

GENTIL Vicente. Corrosão. 5. ed. LTC Editora: 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, p. 2014–2026, 2009.

HORTON, J.B. “The rusting of low alloy steels in the atmosphere”. Presentation at Pittsburgh regional Technical Meeting of American iron and Steel Institute, p.1-24, Nov. 11, 1965.

ITO, Y.; BESSYO, K. – A Prediction of Welding Procedure to Avoid Heat Affected Zone Cracking. IIW Doc. No. IX-631-69, 1969.

KIM. K. H; LEE. S. H; NAM. N. D; KIM. J.G. Effect of cobalt on the corrosion resistance of low alloy steel in sulfuric acid solution. Corrosion Science, v. 53, p. 3576–3587, 2011.

KIHIRA, H.; ITO, S.; MURATA, T. The behavior of phosphorus during passivation of weathering steel by protective patina formation. Corrosion Science, v. 31, n. 4, p. 383-388, 1990.

KUMAR, A.; ODEH, A.; VALENTE, O.; BLARICUM, V. V. AC Impedance Spectra of Pipes Buried in Soil. In: BRONSON, A.; WARREN, G. Techniques for Corrosion Measurement. National Association of Corrosion Engineers: Houston, 1992.

LARRABEE, C.P.; COBURN, S.K. The atmospheric corrosion of steels as influenced by changes in chemical composition. 10 ICMC, Londres, p. 276-288, 1961.

MA . Y.; LI. Y.;WANG. F. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content. Corrosion Science, v. 51, p. 997–1006, 2009.

MACIEL, T. M. Ciclos Térmicos em Metais de Solda de Aços de Alta Resistência. Tese. Universidade Federal de São Carlos, 1994.

MARSHALL, A.; SPEIRS, A. On-Line Corrosion Monitoring and Control within Continuous Food Sterilisers. In: BRONSON, A.; WARREN, G. Techniques for Corrosion Measurement. National Association of Corrosion Engineers: Houston, 1992.

NORMA NBR 8754 - Corpos-de-prova Revestidos e Expostos a Ambientes Corrosivos. Método de Avaliação. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, fevereiro, 1985.

NORMA NBR 6215 – Produtos Siderúrgicos. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, outubro, 1986.

NÚÑEZ.G. M. M. Avaliação do comportamento em corrosão dos aços API 5LX70 e API 5LX80 em meio contendo CO₂ por técnicas de análises superficiais eletroquímicas. Dissertação. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2006.

OLWE, A.A.; REFAIT, Ph.; GÉNIN, J.M.R. The influence of concentration on the oxidation of ferrous hydroxide in basic sulphated medium: Particle size analysis of goethite and δ -FeOOH. Corrosion Science, v. 32, n.9, p. 1003-1020, 1991.

PANNONI. D.F Aços Estruturais. Gerdau, artigos e arquivos técnicos desenvolvidos sobre a indústria do aço, 2006.

PANNONI. D.F, Coletânea do aço, Princípios Da Proteção De Estruturas Metálicas Em Situação De Corrosão E Incêndio, 1ª ed., Vol. 2, 2002.

RAMAN. A.;RAZVAN. A.; KUBAN. B.; CLEMENT. K. A.;GRAVES. E. Characteristics of the Rust From Weathering Steels in Louisiana Bridge Spans. Corrosion, v. 42, n. 8, p. 447-455, 1986.

RONDA. M;GÓMEZ. J.; LEIVA. P.;RUIZ. D.;BALMAYOR. M.; NAVARRO. A.;LAZA. M.; IBARRA. E. Caracterización de los Productos de Corrosión del Acero Dulce Expuesto em um Ambiente Industrial-Costero Durante um Año. Corrosão e Proteção de Materiais, v. 16, n. 3, p.30-34, 1997.

ROTHWELL, A. N.; EDEN, D. A. Electrochemical Noise Techniques for Determining Corrosion Rates and Mechanisms. In: BRONSON, A.; WARREN, G. Techniques for Corrosion Measurement. National Association of Corrosion Engineers: Houston, 1992.

SILVA. N.P, Aços inoxidáveis, CCT - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2010.

SANCHEZ, S. R.; SCHIFFRIN, D. J. The Flow Corrosion Mechanism of Copper Base Alloys in Sea Water in the Presence of Sulphide Contamination, Corrosion Science, v. 22, p. 585-607, 1982.

SCULLY, J. R.; TAYLOR, D. W. Electrochemical Methods of Corrosion Testing. In: Metals Handbook, v. 13: Corrosion, 9 ed., American Society for Metals, 1987.

SINGH, P.; GALYON, G. T.; DORLER, J. H. Potentiodynamic Polarization Measurements for Predicting Pitting of Copper in Cooling Waters. In: BRONSON, A.; WARREN, G. Techniques for Corrosion Measurement. National Association of Corrosion Engineers: Houston, 1992.

TOTTEN. E.G. Steel Heat Treatment Handbook: Metallurgy and Technologies, v. 2, p. 5-7, 2006.

VERA.R.; ROSALES.M.B.; TAPIA.C. Effect of the exposure angle in the corrosion rate of plain carbon steel in a marine atmosphere. Corrosion Science, v. 45, p. 321–337, 2003.

YAMASHITA.M., MISAWA.T., OH.J.S. Mossbauer spectroscopic study on X-ray amorphous substance in rust layer of weathering steel subjected to long-term exposure in North America Japan Society of Corrosion Engineering, Japan , 2000.

YAMASHITA, M. et al - Characterization of Rust Layers on Weathering Steel Exposed to the Atmosphere for 17 years. Corrosion Engineering, v. 50, p. 733-750, 2001.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. EDUSP: São Paulo, 2003.

WANG, S.; BRADFORD, S. A. Potentiodynamic Polarization Measurement by Controlling Potential inside a Crevice. In: BRONSON, A.; WARREN, G. Techniques for Corrosion Measurement. National Association of Corrosion Engineers: Houston, 1992.

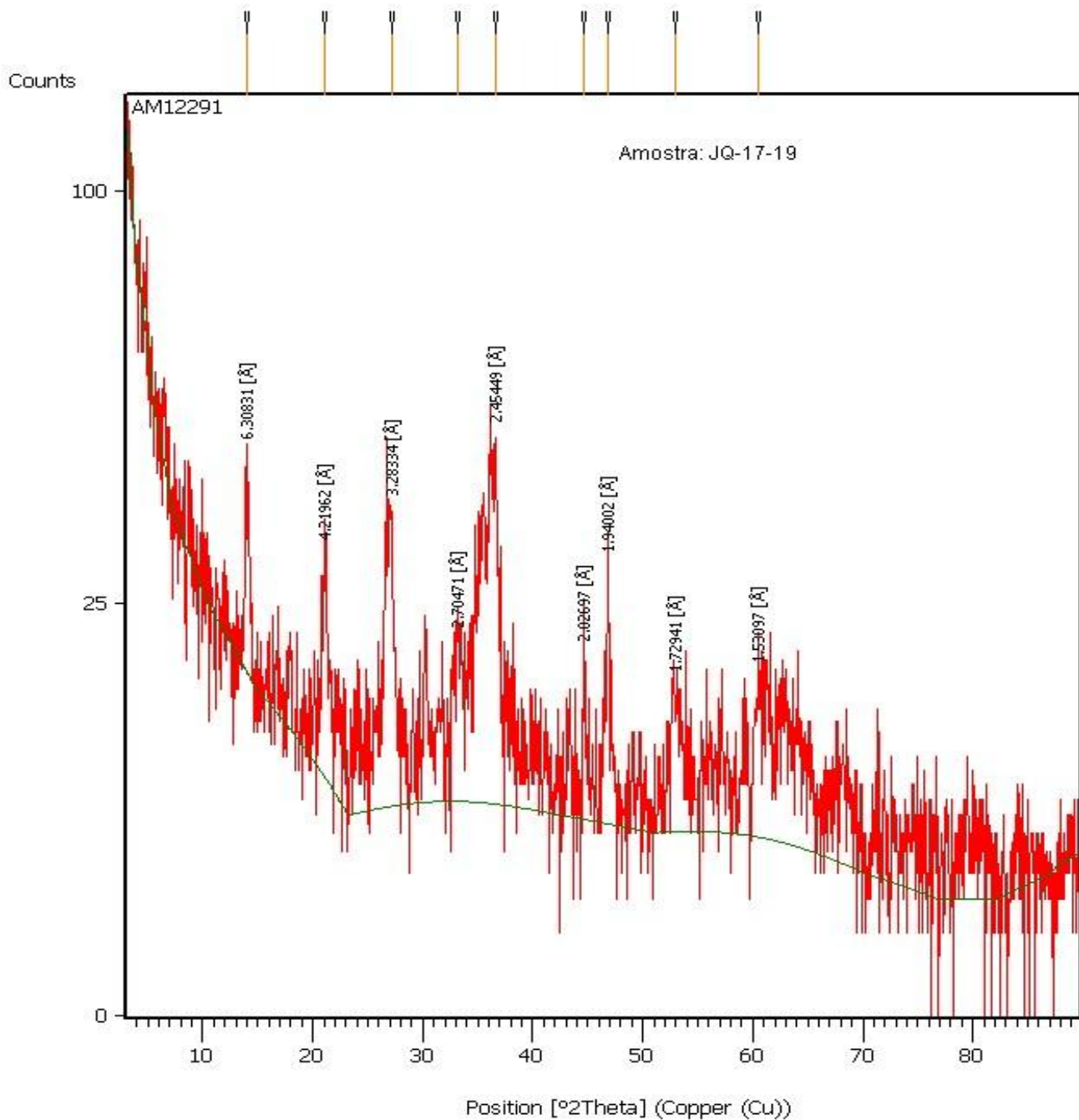
WANG. Z.; LIU . J.;, WU. L.; HAN. R.; SUN. Y. Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments. Corrosion Science, v. 67, p. 1–10, 2012.

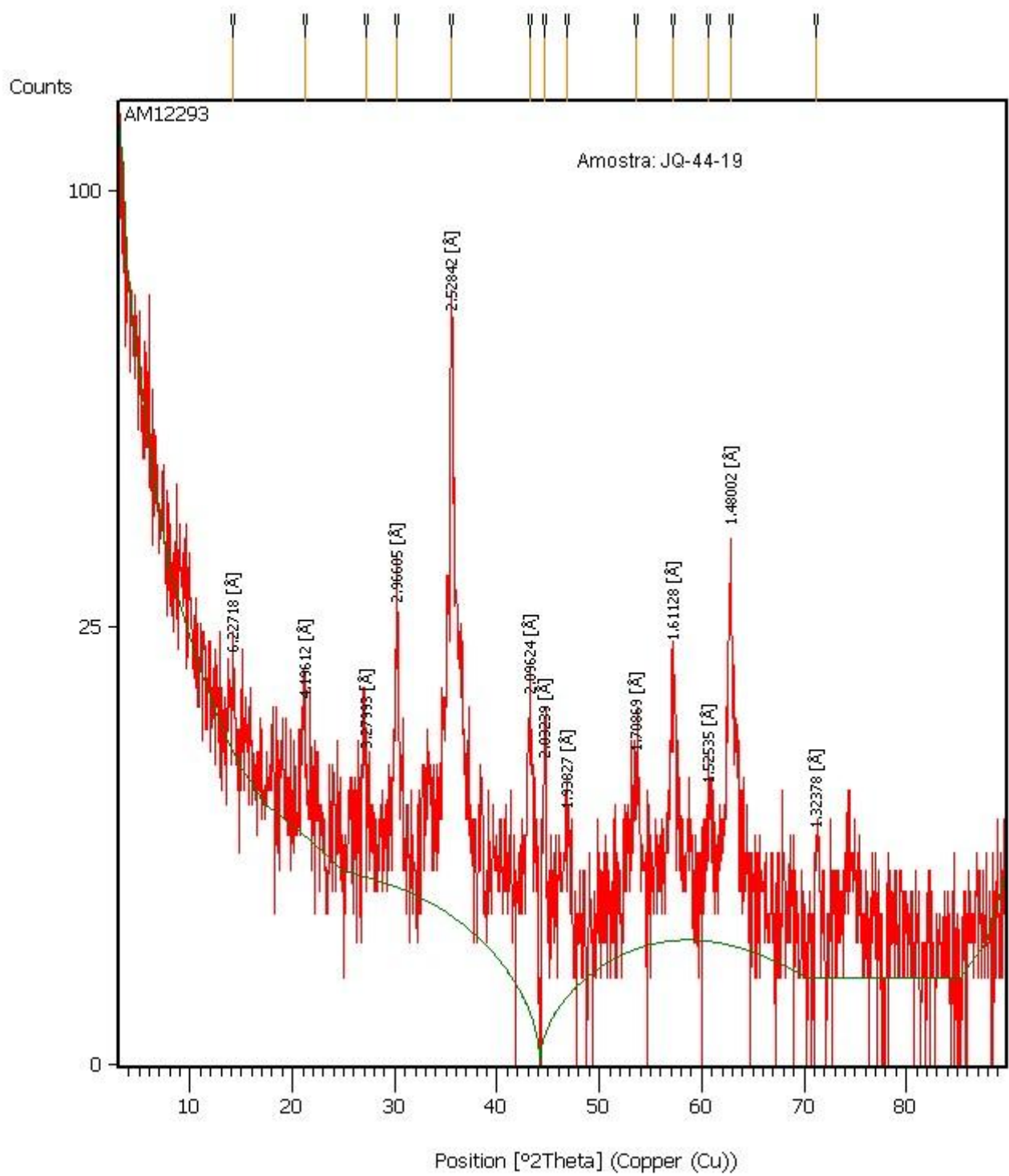
WANG, J.H. WEI, F.I., CHANG, Y.S., et al. “The corrosion mechanisms of carbon steel and weathering steel in SO2 polluted atmospheres”. Materials Chemistry and Physics, v. 47, p. 1-8. 1997.

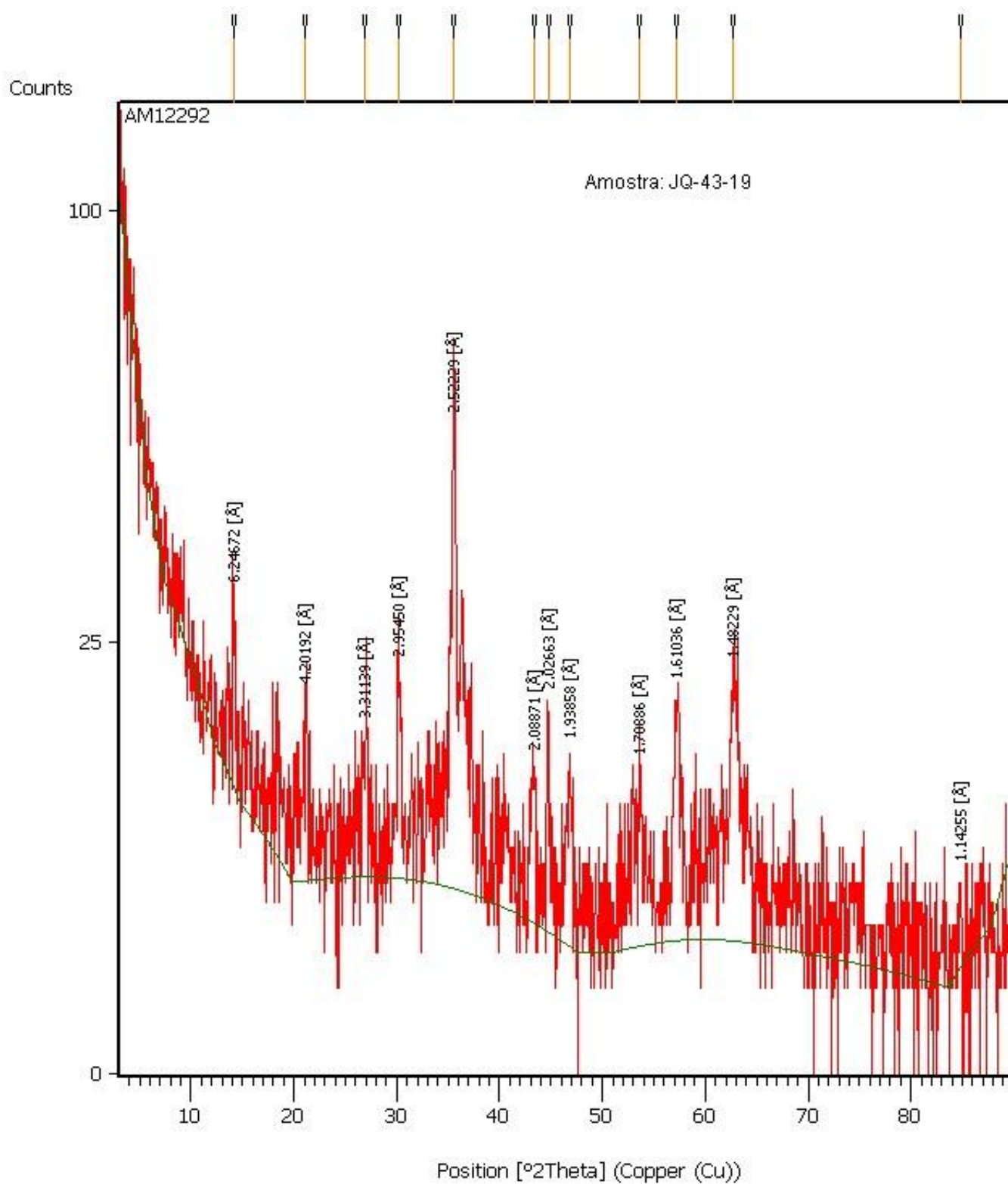
ZHANGA.Q.C, WU.J.S, WANG.J.J, ZHENG.W.L., CHEN.J.G., LI.A.B. Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere. *Materials Chemistry and Physics*, v. 77, p. 603-608, 2003.

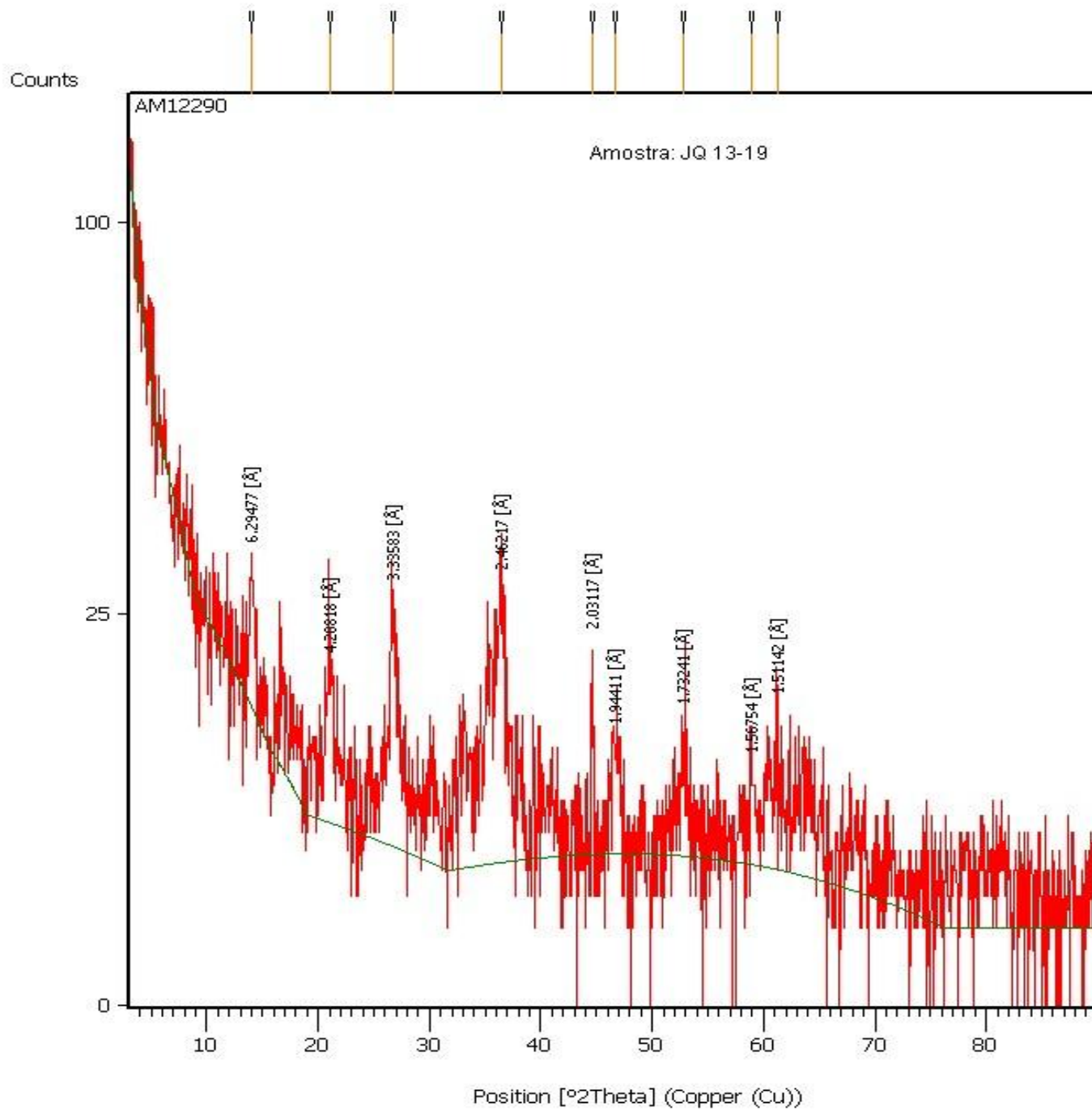
ANEXO I

Espectro de difração de raios-x dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 de amostras de corpos-de-prova expostos em atmosfera marinha durante 8 anos.



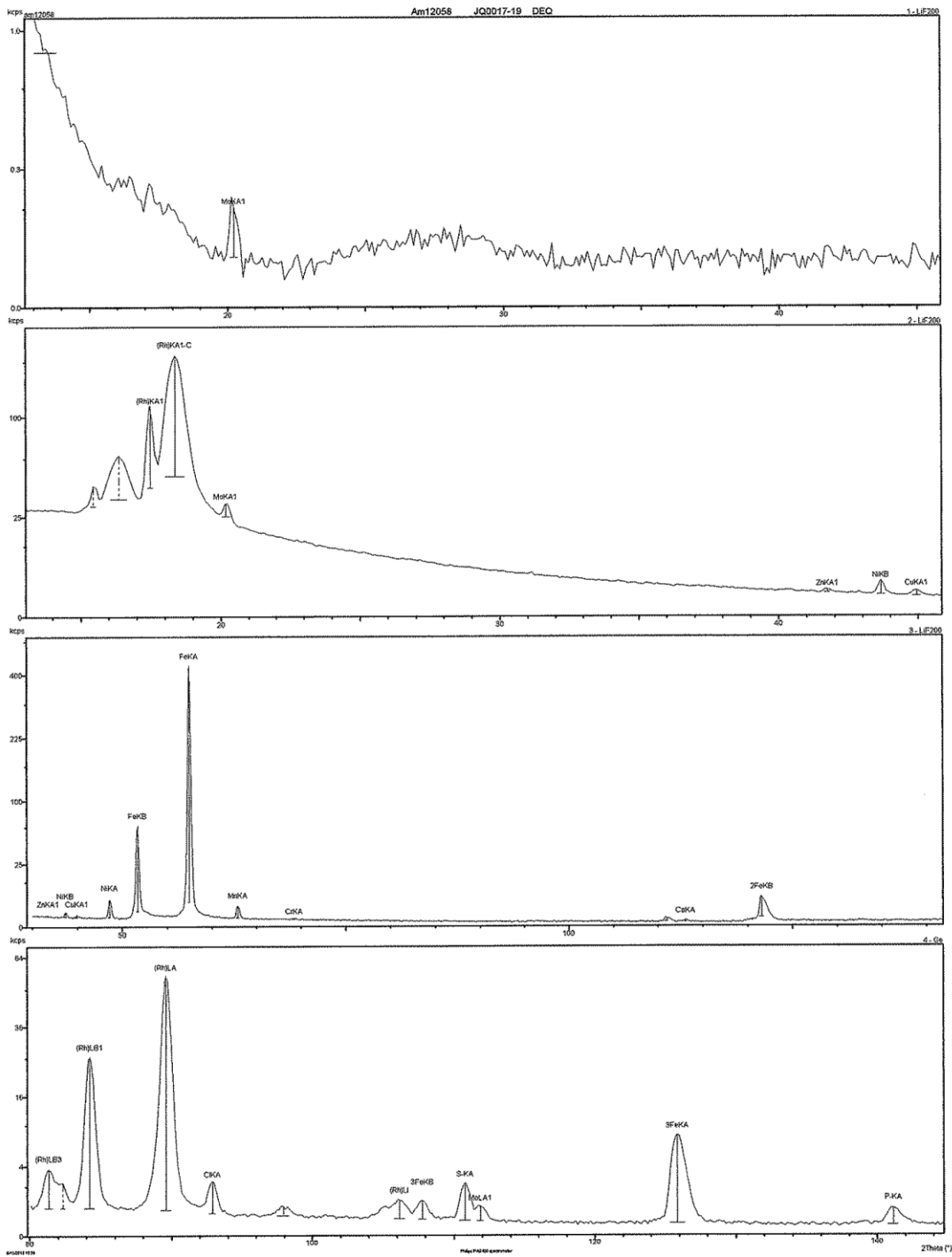






ANEXO II

Espectro de fluorescência de raios-x dos aços JQ0013-19, JQ0017-19, JQ0043-19 e JQ0044-19 de amostras de corpos-de-prova expostos em atmosfera marinha durante 8 anos.

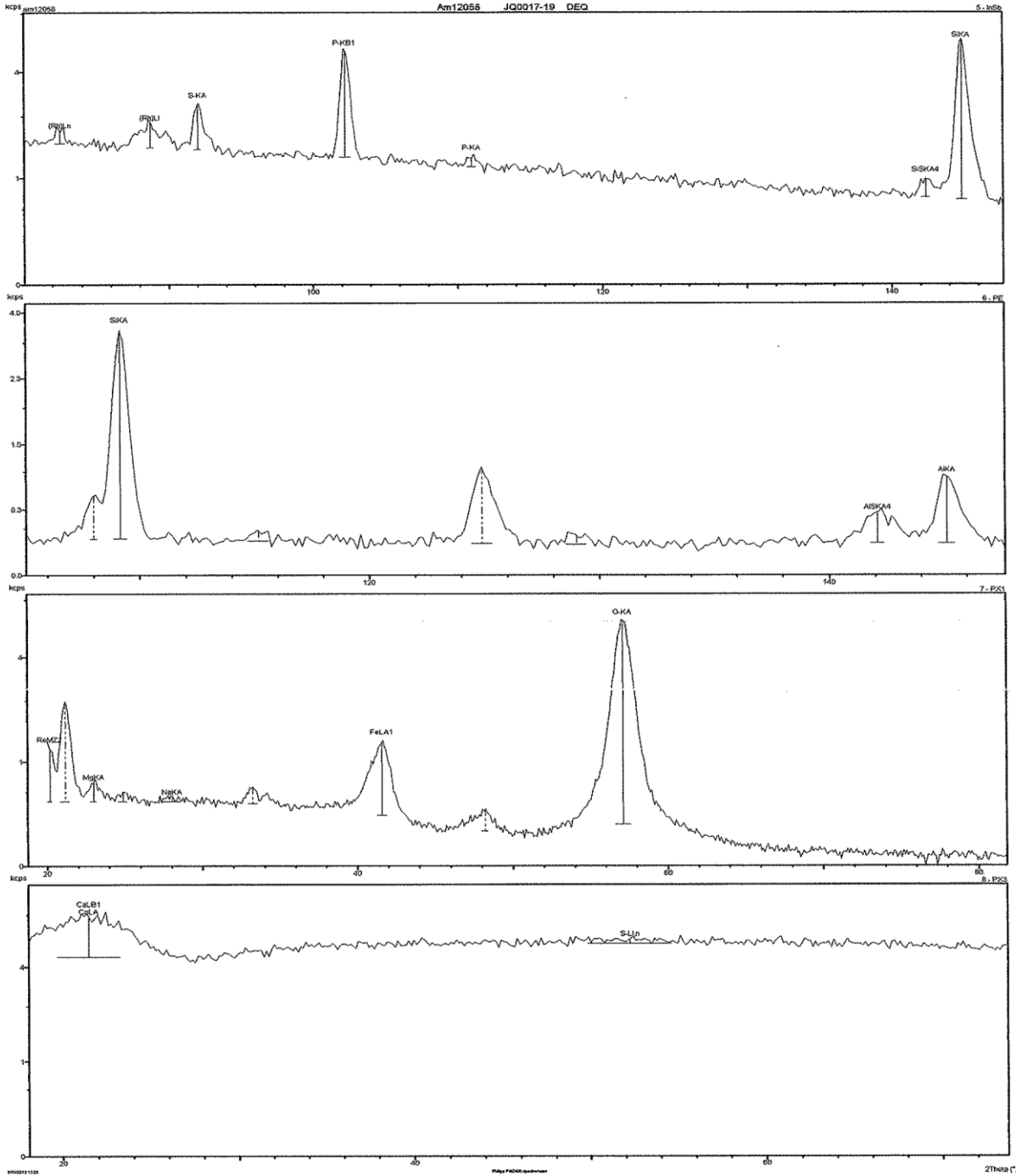


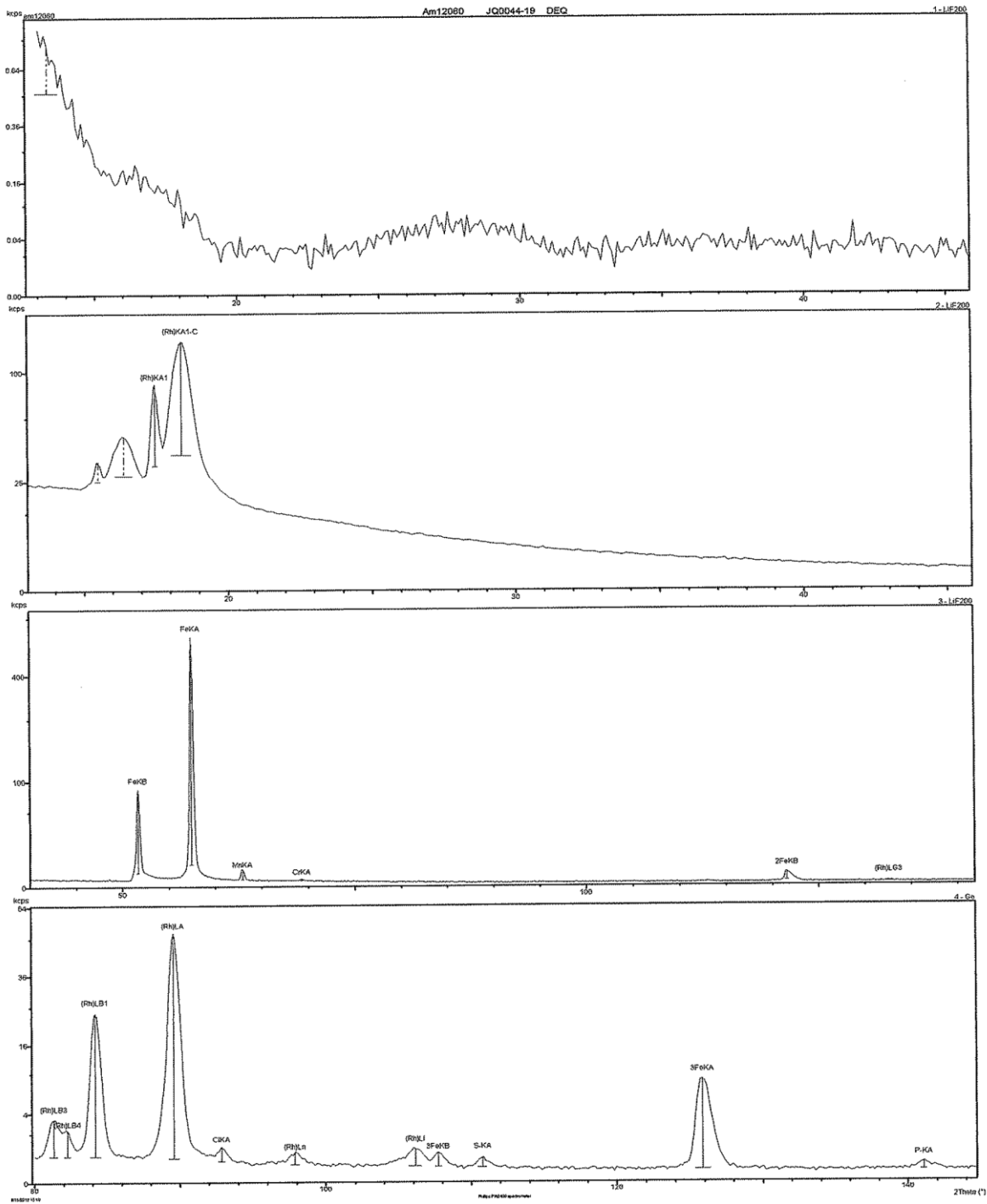
Alto: Fe, C, O

Medio: -

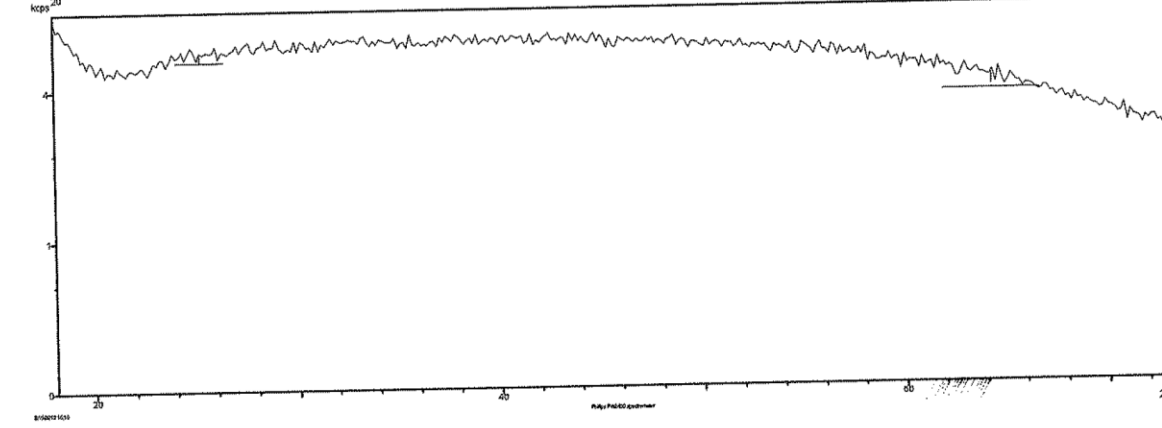
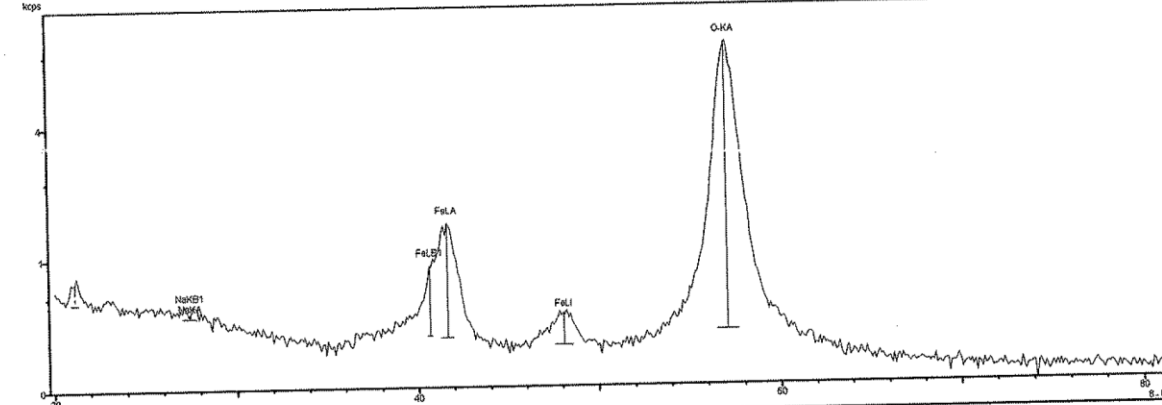
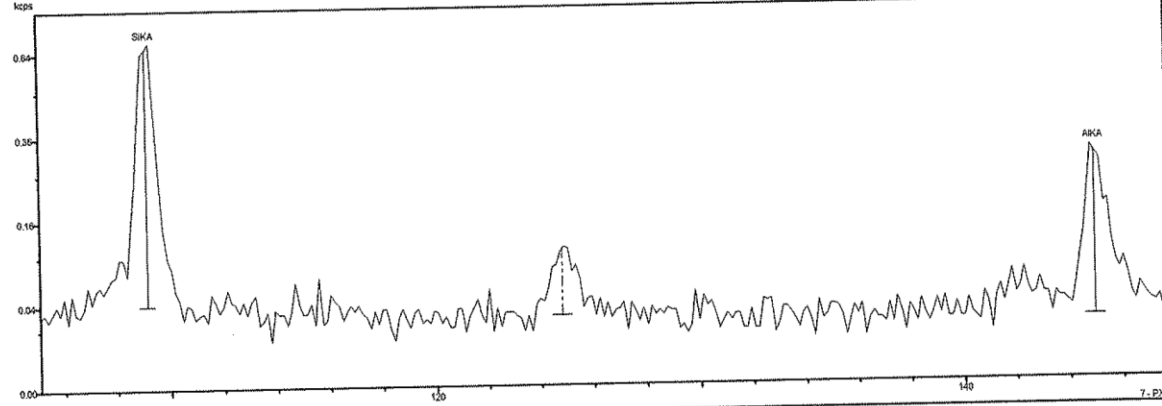
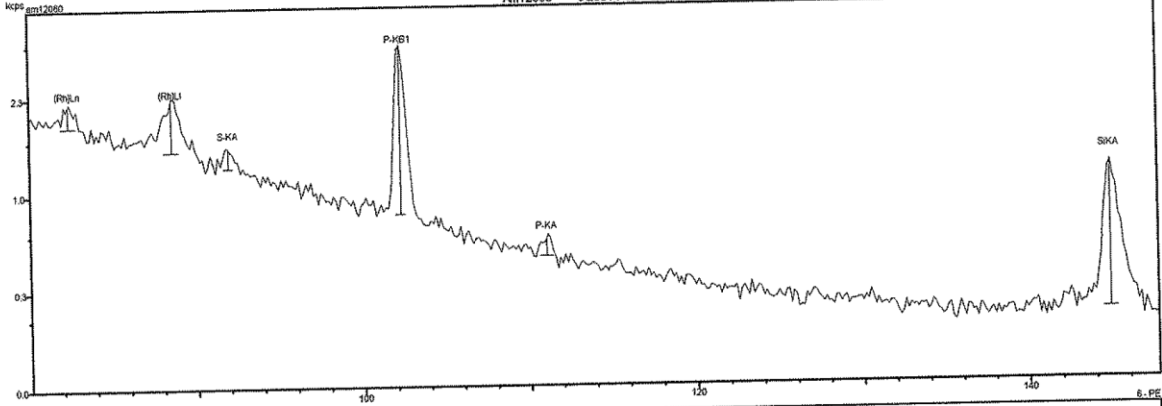
Baixo: -

Traco: Mo, Zn, Cu, Ni, Mn, Br, Ca, Cl, S, P, Si, Al, Mg, Na

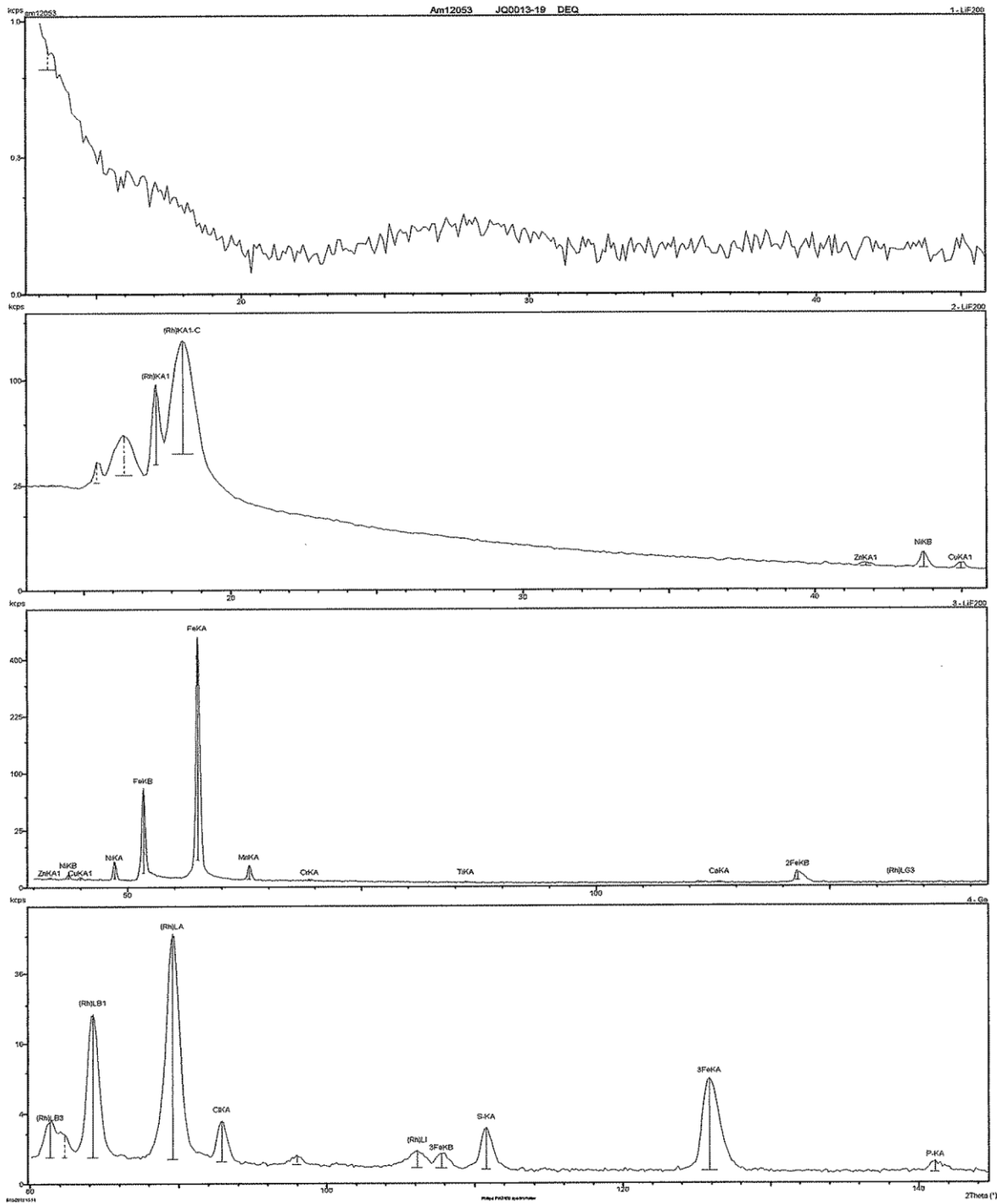




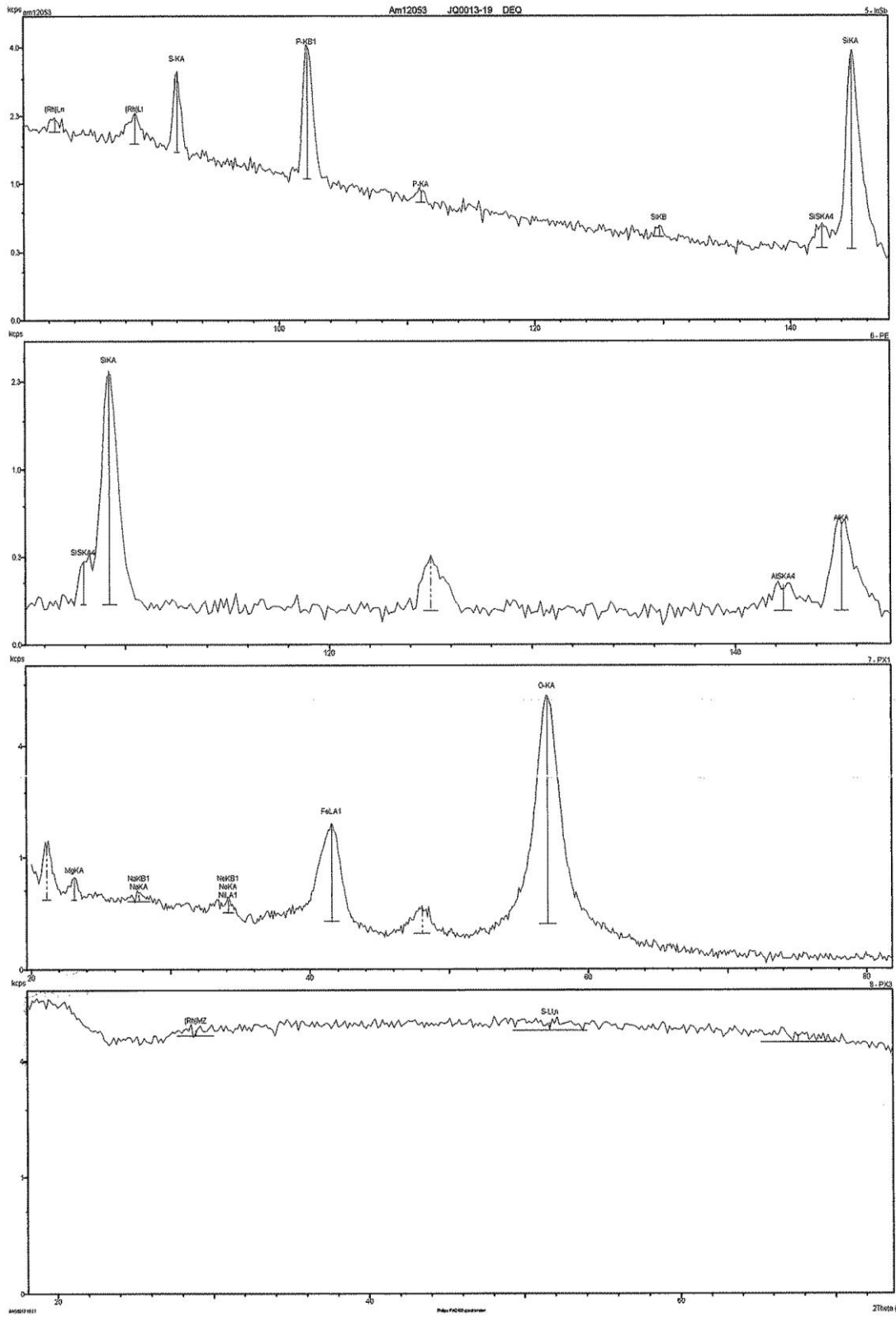
Alto: Fe, C, O
 Yedro: -
 Baxo: -
 Grupo: Mn, Cr, Cl, S, P, Si, Al, Na

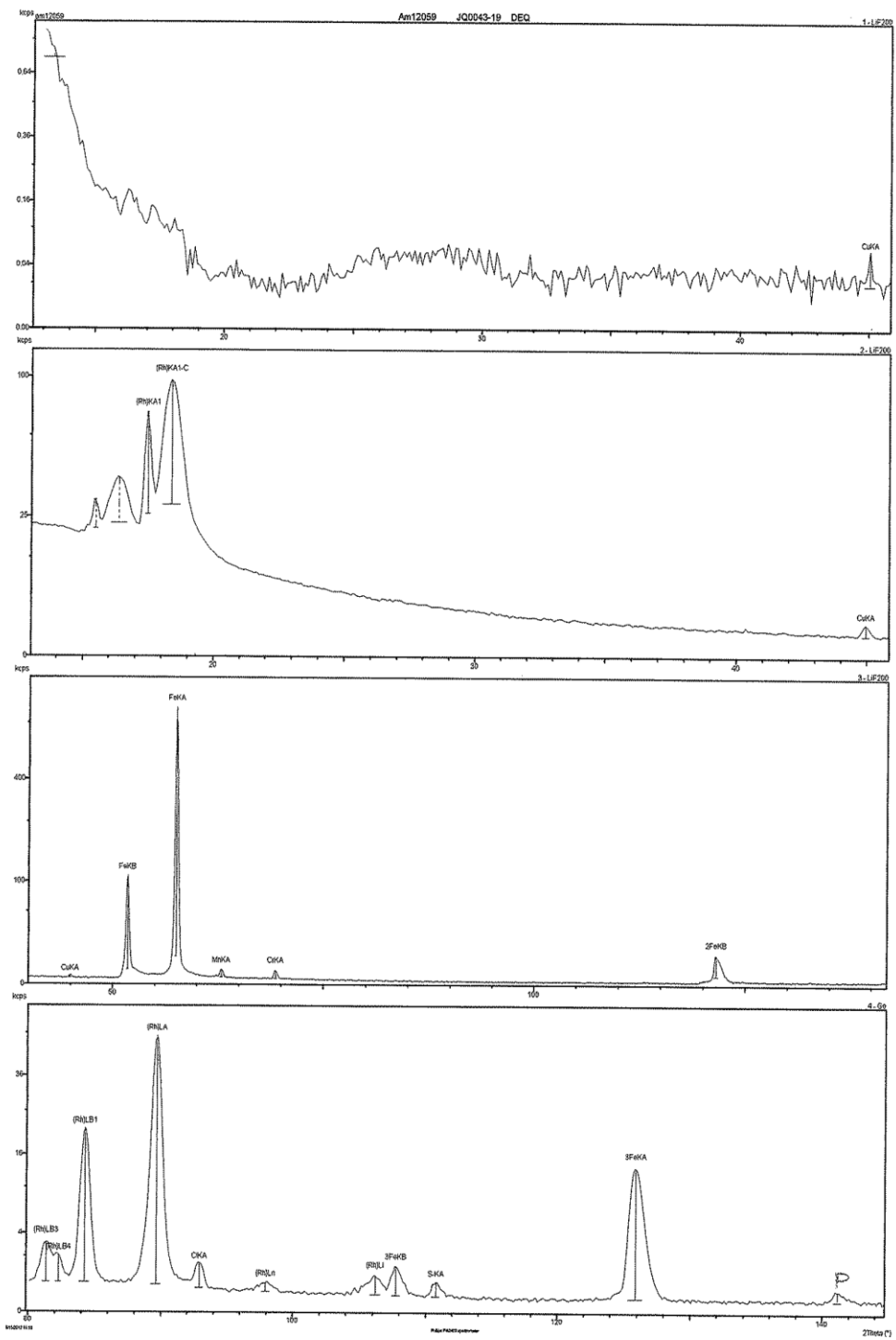


2.7



Alto: Fe, C, O
 Médio: —
 Baixo: —
 Traco: Zn, Ni, Cu, Mn, Cr, Ti, Ca, Cl, S, P, Si, Al, Mg, N





Alts: Fe, C, O
 Midd: -
 Base: -
 Grav: Cu, Mn, Cr, Cl, S, P, Si, Al, Mg, Ni

