

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

**COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO DE AÇOS DE  
BAIXA LIGA FRENTE À CORROSÃO ATMOSFÉRICA E  
CORROSÃO ELETROQUÍMICA**

Nome: Milriane Aires Chiquito	Código: 2011717072
Orientador: Dr <sup>a</sup> . Maria das Mercês Reis de Castro	Aprovação:
Co-Orientadora: Dr <sup>a</sup> . Vanessa de Freitas Cunha Lins	Aprovação:

**BELO HORIZONTE**

**2013**

**MILRIANE AIRES CHIQUITO**

**COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO DE AÇOS DE  
BAIXA LIGA FRENTE À CORROSÃO ATMOSFÉRICA E  
CORROSÃO ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Química, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Dr<sup>a</sup>. Maria das M. R. de Castro

Co-Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Vanessa de F. C. Lins

**BELO HORIZONTE**

**2013**

C541c Chiquito, Milriane Aires.  
Comparação de desempenho de aços de baixa liga frente à corrosão atmosférica e corrosão eletroquímica / Milriane Aires Chiquito. - 2013. viii, 61 f., enc.: il.

Orientadora: Maria das M. R. de Castro.  
Coorientadora: Vanessa de F. C. Lins.

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

Bibliografia: f. 59-61.

1. Engenharia química - Teses. 2. Aço - Corrosão - Teses. 3. Corrosão eletrolítica - Teses. I. Castro, Maria das Mercês Reis de. II. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)

# **TERMO DE APROVAÇÃO**

**MILRIANE AIRES CHIQUITO**

**COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO DE AÇOS DE BAIXA LIGA FRENTE À  
CORROSÃO ATMOSFÉRICA E CORROSÃO ELETROQUÍMICA**

**Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como  
parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química, para obtenção do título de Mestre.**

**APROVADA: 13 de setembro de 2013.**

---

**Prof.: Maria das Mercês Reis de Castro  
(Orientadora)  
(UFMG)**

---

**Prof.: Vanessa de Freitas Cunha Lins  
(Co-orientadora)  
(UFMG)**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, cooperaram na realização do presente trabalho, em especial, as minhas orientadoras Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria Mercês Reis de Castro e Prof. Dr<sup>a</sup>. Vanessa de Freitas Cunha Lins e ao Eng. Evandro de Azevedo Alvarenga por auxiliar na elaboração desse trabalho através de material, aço carbono, e de conhecimento técnico.

## Lista de Figuras

Figura 3.1 – Esquema de classificação para as várias ligas ferrosas .....	4
Figura 3.2 - Resistência à corrosão de um aço de baixa liga (ASTM A242) e de um aço carbono comum (ASTM A36) expostos às atmosferas industrial (Cubatão, S.P.), marinha (Bertioga, S.P.), urbana (Santo André, S.P.) e rural (Itararé, S.P.). A medida é feita em termos da perda de massa metálica em função do tempo de exposição em meses.....	6
Figura 3.3 - Morfologia da ferrugem formada sobre os aços carbono e aços de baixa liga.....	8
Figura 3.4 - Influência da umidade relativa no processo de corrosão atmosférica. ....	14
Figura 3.5 – Efeito da umidade relativa e impurezas do ar na velocidade de corrosão atmosférica do ferro. ....	15
Figura 3.6 - Esquema simplificado da montagem de um potenciostato.....	25
Figura 3.7 - Potencial aplicado e corrente resultante relativo ao método de Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	26
Figura 3.8 - Diagrama de Nyquist, plotado com componentes reais $Z'$ versus componentes imaginários $Z''$ . ....	28
Figura 3.9 - Diagrama de Bode típico, do tipo $\log  Z $ versus $\log \omega$ , para um sistema eletroquímico simples. ....	29
Figura 3.10 - Sistema de circuitos com resistências e capacitores.....	29
Figura 4.1 – Corpos de prova exposto para ensaio de campo. ....	32
Figura 5.1. Variação da perda de massa dos aços em estudo em atmosfera marinha.....	34
Figura 5.2 – Variação da perda de massa dos aços em estudo em atmosfera industrial. ....	36
Figura 5.3 – Variação da perda de massa do aço Cu-Bi em estudo em atmosfera industrial e atmosfera marinha.....	37
Figura 5.4 – Variação da perda de massa do aço Cu-Bi-Mo em estudo em atmosfera industrial e atmosfera marinha.....	37
Figura 5.5 – Variação da perda de massa do aço Cu-Bi-Sb em estudo em atmosfera industrial e atmosfera marinha.....	37
Figura 5.6 – Variação da perda de massa dos aços em estudo em atmosfera industrial. ....	38
Figura 5.7 – Variação da perda de massa dos aços em estudo em atmosfera marinha.....	38
Figura 5.8 - Diagrama de Nyquist dos aços de baixa liga Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb em $H_2SO_4$ . ....	40
Figura 5.9 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi, em solução $H_2SO_4$ . ....	42
Figura 5.10 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi-Mo, em solução $H_2SO_4$ . ....	42
Figura 5.11 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi-Sb, em solução $H_2SO_4$ . ....	43
Figura 5.12 - Diagrama de impedância dos aços de baixa liga em NaCl .....	44

Figura 5.13 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi, em solução NaCl .....	46
Figura 5.14 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi-Mo, em solução NaCl .....	46
Figura 5.15 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi-Sb, em solução NaCl.....	47
Figura 5.16 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço Cu-Bi com aumento 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	48
Figura 5.17 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	48
Figura 5.18 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura do aço Cu-Bi-Mo com aumento de 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	49
Figura 5.19 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi-Mo, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	50
Figura 5.20 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura do aço Cu-Bi-Sb com aumento de 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	50
Figura 5.21 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi-Sb, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	51
Figura 5.22 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura do aço Cu-Bi com aumento de 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl.....	52
Figura 5.23 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl.....	53
Figura 5.24 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura do aço Cu-Bi-Mo com aumento de 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl.....	53
Figura 5.25 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi-Mo, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl.....	54
Figura 5.26 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura do aço Cu-Bi-Sb com aumento de 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl.....	55
Figura 5.27 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi-Sb, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl.....	56

## Lista de Tabelas

Tabela 3.2 – Resumo da mudança de propriedades do aço carbono de baixa liga com adição de elementos.....	12
Tabela 3.1 - Agressividade das atmosferas em função do meio.....	21
Tabela 4.1 - Composição química dos aços. ....	31
Tabela 5.1. Valores da perda de massa em ensaio de campo em atmosfera marinha dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb. ....	34
Tabela 5.2 - Valores da perda de massa em ensaio de campo em atmosfera industrial dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb.....	34
Tabela 5.3 - Valores representativos dos parâmetros eletroquímicos dos testes eletroquímicos em solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb. ....	41
Tabela 5.4 – Comparação de desempenho entre perda de massa em atmosfera industrial, resistência de polarização em solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol/L e resistência a corrosão dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb. ....	41
Tabela 5.5 - Valores representativos dos parâmetros eletroquímicos dos testes eletroquímicos em solução NaCl dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb. ....	45
Tabela 5.6 – Comparação de desempenho entre perda de massa em atmosfera marinha, resistência de polarização em solução NaCl e resistência a corrosão, dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb. ....	45

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b>	<b>4</b>
3.1	AÇO CARBONO	4
3.2	AÇO DE BAIXA LIGA	5
3.3	CORROSÃO NAS ESTRUTURAS METÁLICAS	7
3.3.1	CONDIÇÕES PARA FORMAÇÃO DA CAMADA PROTETORA	7
3.3.1.1	PROCESSO DE FORMAÇÃO DA CAMADA PROTETORA	7
3.3.1.2	MECANISMO DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO NOS AÇOS DE BAIXA LIGA	9
3.3.1.3	PARÂMETROS CLIMÁTICOS E GRAU DE AGRESSIVIDADE DA ATMOSFERA	9
3.3.1.4	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO	11
3.4	A CORROSÃO ATMOSFÉRICA	13
3.4.1	PRINCIPAIS FATORES DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA	13
3.4.2	TIPOS DE ATMOSFERAS CORROSIVAS	19
3.5	ENSAIOS DE CORROSÃO	21
3.5.1	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	23
3.5.1.1	CURVAS DE POLARIZAÇÃO	24
3.5.1.2	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	25
3.6	ANÁLISE DE SUPERFÍCIE - MICROSCOPIA	30
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA E MATERIAIS</b>	<b>31</b>
4.1	MATERIAIS	31
4.2	ENSAIO EM CAMPO	31
4.3	ENSAIOS EM LABORATÓRIO	32
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>33</b>
5.1	RESULTADOS DO ENSAIO DE CAMPO	33
5.2	RESULTADOS DO TESTE DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	39
5.2.1	SOLUÇÃO H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39
5.2.2	SOLUÇÃO NaCl	43
5.3	ANÁLISES DE MEV E EDS	47
5.3.1	SOLUÇÃO H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47
5.3.2	SOLUÇÃO NaCl	52
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>58</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>59</b>

## Resumo

Os aços de baixa liga são aços-carbono acrescidos de elementos de liga os quais melhoram algumas propriedades. Exemplos de elementos de liga: cobre, manganês, molibdênio, níquel, fósforo, vanádio, zircônio. A adição desses elementos de liga produz aumento de resistência do aço à corrosão atmosférica. Esse trabalho vem propor uma análise do desempenho de um grupo de aços de baixa liga em corrosão eletroquímica e em corrosão atmosférica. As ligas continham os elementos de em grupos Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb. Os ensaios de campo foram realizados de acordo com NBR7011 padrão. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em soluções que representem o meio marinho, NaCl 3,5% m/v, e o meio industrial, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L. Para estudar a morfologia e estrutura das camadas de ferrugem das diferentes ligas utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) e para o mapeamento dos elementos a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Os resultados deste trabalho permitiram afirmar que o ensaio de campo em atmosfera marinha foi mais agressivo que o ensaio de campo em atmosfera industrial. O aço Cu-Bi-Sb apresentou um desempenho melhor que os outros aços.

# 1 INTRODUÇÃO

As ligas ferrosas são classificadas com base no teor de carbono na sua composição química e podem ser: aços ou ferros fundidos. No grupo dos aços, encontram-se os aços de baixo carbono, os aços de médio carbono e os aços de alto carbono. (PANNONI, 2005)

Os aços de baixa liga são aços-carbono acrescidos de elementos de liga os quais melhoram algumas propriedades. Exemplos de elementos de liga: cobre, manganês, molibdênio, níquel, fósforo, vanádio, zircônio. A adição desses elementos de liga produz aumento de resistência do aço mediante a modificação da microestrutura para grãos finos. (PFEIL,1995; PANNONI E MARCONDES, 1991; LAHIRI, 1971)

Outro benefício é o aumento de resistência à corrosão atmosférica de duas a quatro vezes, a partir de pequenas variações na composição química, com adição de alguns elementos químicos. (BELLEI, 2004)

Aços carbono de baixa liga podem ser utilizados em aplicações onde é requerido extenso trabalho mecânico e de soldagem. São, também, utilizados na construção de pontes, silos, navios, caldeiras e peças de grandes dimensões em geral. Na construção civil, são usados em estrutura de prédios, shoppings, escolas, armazéns, galpões, torres de transmissão de energia e de telecomunicação, e ainda para pequenos elementos como janelas, portas e seus respectivos caixilhos. (PANNONI, 2005; DIAS, 2002)

A corrosão atmosférica representa mais de 50% das perdas globais por corrosão (TOMASHOV, 1966; SICA, 2006)

Consideram-se dois fatores externos principais que determinam a intensidade do fenômeno de corrosão atmosférica: o tempo de permanência da película de eletrólito sobre a superfície do metal e a composição química da atmosfera (SICA,2006).

Outros componentes que contribuem para a corrosão atmosférica são a velocidade e direção dos ventos, perfil de temperatura, umidade relativa, radiação solar, contaminação do ar pela emissão de gases ou vapores ácidos ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$ ) e aerossóis marinhos (íons cloreto,  $\text{Cl}^-$ , ou derivados dos cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ ) (ALBERTI, 2005; HELENE, 1993).

A exposição a essas condições corrosivas leva a formação, nos aços de baixa liga, de uma camada que contribui para redução da velocidade de ataque no aço, protegendo assim o metal contra a corrosão atmosférica. (PANNONI, 2005)

Essa camada tem seu início e desenvolvimento em ciclos de períodos molhados e secos, ciclos de chuvas e ciclos de ventos. Os contaminantes, como  $\text{SO}_2$ , presentes em atmosferas urbanas e industriais são também bastante significativos (KENNY et al, 1995).

Os três principais componentes do produto de corrosão no aço carbono são: a lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), a goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Para os aços de baixa liga, além da lepidocrocita e da goethita, constata-se a presença, na interface metal/oxidação, de uma nova fase amorfa ( $\delta\text{-FeOOH}$ ), rica em elementos de liga presentes nesse aço. (PANNONI, 2004)

Para entender esse processo de corrosão, estudos têm sido realizados com ensaios de corrosão. Esses ensaios podem ser utilizados em laboratório ou no campo. Uma opção de estudo em laboratório é através dos métodos eletroquímicos que apresentam as vantagens de gerarem respostas rápidas, e de não danificar a amostra em estudo, dependendo da técnica escolhida. (CABRAL, 2000)

Esse trabalho vem propor uma análise do desempenho de um grupo de aços de baixa liga em corrosão eletroquímica e em corrosão atmosférica. Os ensaios utilizados foram os de campo e as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura de superfície

O estudo de desempenho em duas frentes de corrosão é uma pesquisa inovadora, sendo assim, encontra o obstáculo de ser difícil de obter informações na literatura.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O desenvolvimento deste trabalho apresenta como objetivo geral a análise de desempenho de aços baixa liga frente à corrosão em ensaios de campo, em ambiente marinho e industrial, com testes eletroquímicos e técnicas de impedância eletroquímica.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

O trabalho para comparação do comportamento do aço frente a corrosão contará com os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a resistência à corrosão de aço de baixa liga em ensaio de campo em atmosfera marinha e industrial;
- Avaliar a resistência à corrosão de aço de baixa liga usando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Avaliar por meio de técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) a natureza dos aços de baixa liga e o produto formado na superfície dos aços após a impedância eletroquímica;
- Avaliar similaridades no desempenho dos aços em ensaios de campo e eletroquímico.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1 AÇO CARBONO

As ligas ferrosas são classificadas com base no teor de carbono na sua estrutura e podem ser classificadas em aços ou ferros fundidos. (Callister Jr.,2002).

Os aços são ligas ferro-carbono, com os teores de carbono variando de 0,008% p/p a 2,06% p/p e com elementos residuais decorrentes do processo de fabricação: manganês, silício, fósforo e enxofre além de outros componentes em teores muito menores. (PANNONI, 2005)

Dentro do grupo dos aços há uma subdivisão. Os aços de baixo carbono possuem um máximo de 0,3% deste elemento e apresentam grande ductilidade. Os aços de médio carbono possuem de 0,3% p/p a 0,6% p/p de carbono. E os aços de alto carbono possuem mais do que 0,6% p/p de carbono e apresentam elevada dureza e resistência mecânica após têmpera. (PANNONI, 2005)

A Figura 3.1 apresenta um esquema da classificação dos principais materiais metálicos.

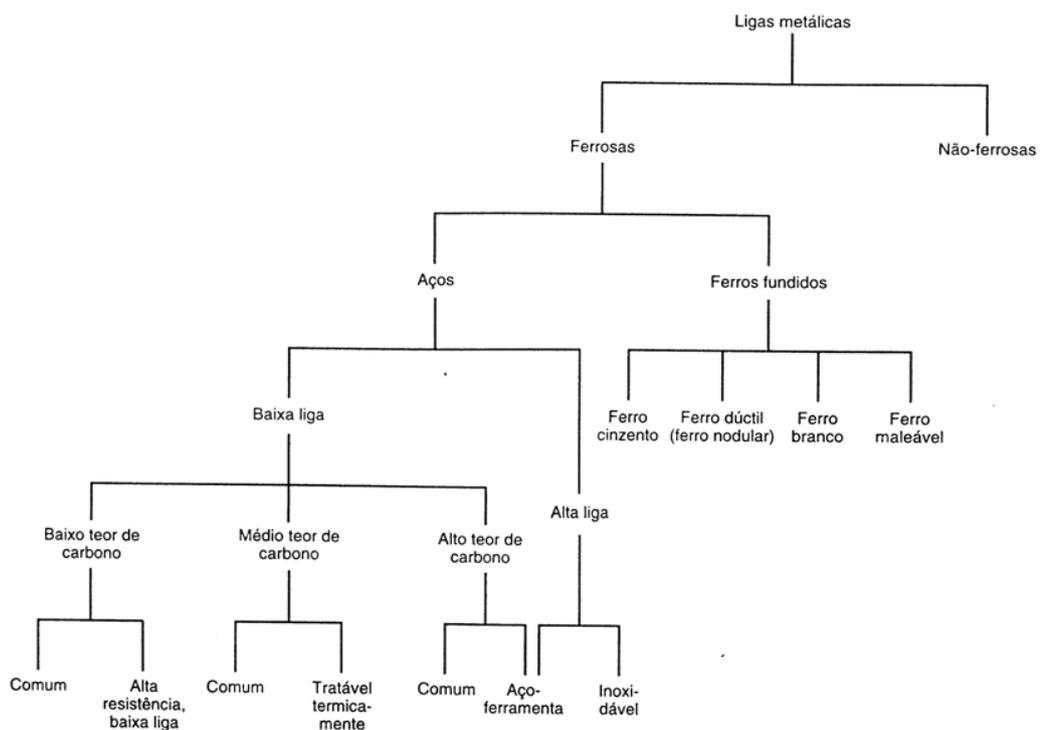


Figura 3.1 – Esquema de classificação para as várias ligas ferrosas (Callister Jr, 2002).

O silício está presente normalmente em teores de até 0,60% p/p, dependendo do processo de desoxidação adotado na produção do aço. O manganês permanece abaixo de 1,65% p/p e o cobre abaixo de 0,60% p/p. O teor máximo de fósforo é de 0,040% p/p e o de enxofre 0,050%, a não ser para os aços de fácil usinagem que contêm teores maiores desses elementos. Alguns aços de fácil usinagem contêm ainda de 0,15% p/p a 0,35% p/p de chumbo. Os outros elementos são gases introduzidos no processo de fabricação do aço (H, O, N), metais com origem na sucata (Ni, Cu, Mo, Cr, Sn) e metais usados no processo de desoxidação (Al, Ti, V, Zr).

Os aços-liga são aqueles que contêm elementos de liga nas seguintes proporções estimadas (definição da AISI): mais do que 1,65% Mn, ou 0,60% Si ou 0,60% Cu; ou ainda Cobalto, Nióbio, Antimônio, Bismuto, Molibdênio, Níquel, Titânio, Tungstênio, Vanádio, Zircônio ou outro elemento de liga adicionado com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e a tenacidade após a realização de tratamentos térmicos. Quando não são indicados como elementos de liga, os seguintes teores máximos são especificados: 0,35 Cu-0,25 Ni-0,20 Cr-0,06 Mo.

### **3.2 AÇO DE BAIXA LIGA**

Os aços de baixa liga são aços-carbono acrescidos de elementos de liga os quais melhoram algumas propriedades mecânicas. Exemplos de elementos: cobre, manganês, molibdênio, níquel, fósforo, vanádio, zircônio. A adição desses elementos de liga produz aumento de resistência mecânica do aço através da modificação da microestrutura para grãos finos. Devido a essa propriedade, pode-se obter resistência mecânica elevada com teor de carbono de ordem de 0,20%, o que permite a soldagem sem precauções especiais (PFEIL,1995).

Outro benefício é o aumento à resistência à corrosão atmosférica de duas a quatro vezes, a partir de pequenas variações na composição química, com adição de alguns componentes, tais como cromo, cobre, níquel, alumínio, fósforo (BELLEI, 2004).

A adição de pequenas quantidades de certos elementos de liga, associado à determinadas condições de exposição, promovem a formação de uma camada mais densa de óxidos protetores, chamada de pátina. Essa camada protege os aços de baixa liga dos efeitos nocivos da corrosão (PANNONI, 2005).

Outras características particulares obtidas com adição de elementos na liga ao aço, que não são possíveis detectar de outra forma são: (DIAS, 2002)

- Melhoria de propriedades mecânicas
- Melhoria da temperabilidade
- Maior maquinabilidade, resistência ao desgaste, à fadiga, etc
- Melhoria de resistência à corrosão e oxidação
- Melhoria de propriedades mecânicas a baixas e/ou altas temperaturas

A Figura 3.2 mostra as curvas típicas de avaliação da resistência à corrosão de um aço de baixa liga e de um aço carbono comum expostos às atmosferas industrial, urbana, rural e marinha.

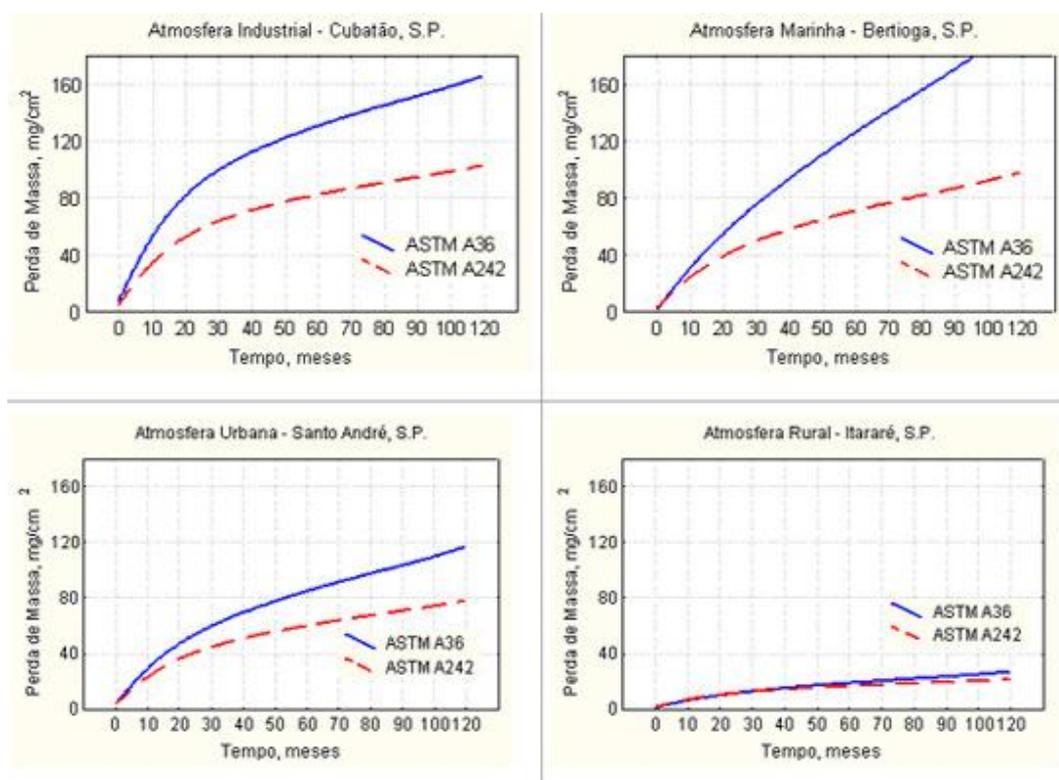


Figura 3.2 - Resistência à corrosão de um aço de baixa liga (ASTM A242) e de um aço carbono comum (ASTM A36) expostos às atmosferas industrial (Cubatão, S.P.),

marinha (Bertioga, S.P.), urbana (Santo André, S.P.) e rural (Itararé, S.P.). A medida é feita em termos da perda de massa metálica em função do tempo de exposição em meses. (Fonte: Fabio Domingos Pannoni, M.Sc., Ph.D.)

Os aços de baixa liga são enquadrados em diversas normas, na normas brasileiras NBR 5008, 5920, 5921 e 7007 e as norte-americanas ASTM A242, A588 e A709, que especificam limites de composição química e propriedades mecânicas. (PANNONI, 2005)

### **3.3 CORROSÃO NAS ESTRUTURAS METÁLICAS**

Pode-se definir corrosão, em um aspecto mais amplo, como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. (GENTIL, 1996)

A composição química do aço e o tipo de microclima a que o metal foi exposto são os fatores mais importantes na determinação do comportamento frente à corrosão atmosférica (PANNONI e MARCONDES, 1991).

A composição e a morfologia da camada de ferrugem formada são determinadas pela composição da atmosfera e também pela composição da liga, muito influenciada pelos ciclos de umedecimento/secagem (PANNONI, 1988).

A presença de umidade na superfície metálica exerce um papel importante e é a qualidade e a quantidade de água que controlam a velocidade de corrosão (LAHIRI, 1971).

#### **3.3.1 Condições para formação da camada protetora**

Esse item mostra os processos e mecanismos evidenciados na formação da camada protetora dos aços de baixa liga, identificando os principais fatores que influenciam no desenvolvimento dessa camada.

##### **3.3.1.1 Processo de formação da camada protetora**

Os aços de baixa liga, sob determinadas condições de exposição, geometria e composição, desenvolvem uma película de óxidos aderentes e

protetores. A camada formada contribui com a redução na velocidade de ataque no aço, protegendo assim o metal contra a corrosão atmosférica. (PANNONI, 2005)

Para a formação dessa camada protetora é necessário, entre outros fatores, condições climáticas específicas. A camada tem início e desenvolvimento em ciclos de períodos molhados e secos, ciclos de chuvas e ciclos de ventos. Os contaminantes, como  $\text{SO}_2$ , presentes em atmosferas urbanas e industriais são também bastante significativas (KENNY et al, 1995).

Os três principais componentes da ferrugem no aço carbono são: a lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), a goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), e a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Para os aços de baixa liga, além da lepidocrocita e da goethita constata-se a presença, na interface metal/ferrugem, de uma nova fase amorfa ( $\delta\text{-FeOOH}$ ), rica de elementos de liga presentes nesse aço, como cobre, fósforo e outros, os quais conferem aderência e proteção ao aço. Em casos com presença de água, oxigênio e elementos estimuladores da corrosão, essa camada reduz drasticamente a velocidade de corrosão (PANNONI, 2004). A figura 3.3 apresenta a morfologia da ferrugem formada sobre os aços carbono e aços carbono de baixa liga.

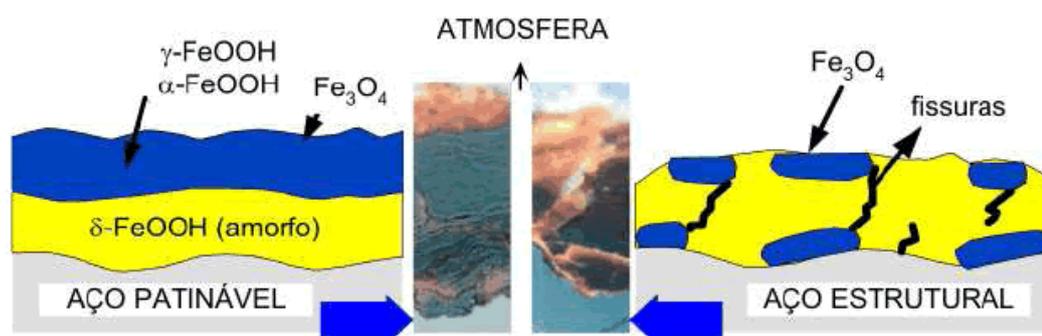


Figura 3.3 - Morfologia da ferrugem formada sobre os aços carbono e aços de baixa liga (FONTE: Pannoni, 2004.)

A tonalidade do óxido formado na superfície do aço de baixa liga varia em função das condições e do tempo de exposição. Primeiramente, os aços apresentam a coloração laranja-marrom, atingindo, em um período de dois a cinco anos, a cor marrom escura. Nota-se que, em ambientes industriais, o

aço de baixa liga desenvolve um óxido com coloração mais escura do que um aço exposto em um ambiente rural (CORUS, 2004).

### **3.3.1.2 Mecanismo de proteção contra corrosão nos aços de baixa liga**

Muitas pesquisas são desenvolvidas com o objetivo que entender o mecanismo de proteção contra corrosão dos aços de baixa liga.

Explica-se que quando o aço de baixa liga é exposto à uma atmosfera sulfurosa, a ciclos de umedecimento e secagem e a temperaturas relativamente baixas (aproximadamente 20 °C), a camada de ferrugem é constituída essencialmente de lepidocrocita.

Em contra partida, quando o aço de baixa liga é exposto a temperaturas mais elevadas (35 °C – 60 °C) favorece a formação, sob a camada de lepidocrocita, de uma camada interna isotrópica, constituída essencialmente de  $\delta$ -FeOOH amorfo. Quando submetidos a essas temperaturas, os elementos de liga (notadamente o cobre) começam a se dissolver no interior das células de corrosão. Esses elementos inibem a formação da magnetita, que não é protetora, ao mesmo tempo que catalisam a formação do óxido amorfo, protetor, na interface metal/ferrugem. Essa camada, muito pouco porosa, isola o metal dos constituintes agressivos existentes na atmosfera, como a água, o oxigênio e íons exógenos. Portanto, quando os elementos de liga não podem penetrar na ferrugem (isto é, sob temperaturas baixas), ou quando o aço não os contém – caso do aço carbono comum – ocorre a formação da magnetita e não do  $\delta$ -FeOOH protetor e a corrosão prossegue (PANNONI, 2004).

### **3.3.1.3 Parâmetros climáticos e grau de agressividade da atmosfera**

A seguir são apresentados uma descrição dos principais fatores que influenciam na formação da camada protetora dos aços de baixa liga.

**a) Ciclos de umedecimento e secagem (chuva, vento)**

O ciclo de umidade e de secagem no aço de baixa liga é muito importante para a formação da camada protetora. Locais que abriguem o aço, ambientes secos, levam a formação de uma camada protetora na superfície metálica de coloração marrom amarelada. Essa camada de ferrugem é menos protetora se comparada a camada protetora bem formada, porém é mais compacta e aderente que a camada formada sobre o aço carbono comum na mesma condição (PANNONI, 2004).

**b) Influência do dióxido de enxofre presente na atmosfera**

A variação da concentração de dióxido de enxofre na atmosfera pode interferir significativamente na velocidade da corrosão dos aços de baixa liga. O dióxido de enxofre pode contribuir para a formação de uma camada protetora, ou a altas concentrações pode formar uma película não protetora, aumentando assim a velocidade de corrosão. (PANNONI, 2005)

Não se recomenda a utilização de aços de baixa liga não protegidos em ambientes industriais onde a concentração de dióxido de enxofre atmosférico seja superior a  $168 \text{ mgSO}_2/\text{m}^2.\text{dia}$ . (PANNONI, 2005)

**c) Influência de cloretos presentes na atmosfera**

A camada protetora não consegue desenvolver em ambientes marinhos agressivos. Isso porque, nesses ambientes, a velocidade de corrosão pode ser bastante alta. A situação mais crítica surge quando o metal é atacado devido ao acúmulo de cloretos em determinados locais da estrutura do metal. Isso porque, locais protegidos da chuva acabam não tendo contado com a água da chuva que lava o aço carregando os cloretos. (PANNONI, 2005).

A utilização de aços de baixa liga não protegidos não é recomendado em atmosferas marinhas onde a taxa de deposição de cloretos exceda  $10 \text{ mg}/\text{m}^2.\text{dia}$ . (PANNONI, 2005)

### 3.3.1.4 Composição química do aço

A seguir é descrito cada elemento de liga e sua influencia na liga. (PANNONI E MARCONDES, 1991; LAHIRI, 1971)

- a) **Manganês (Mn):** A adição do manganês resulta num aumento da dureza do material e na resistência mecânica do aço, com menor prejuízo para a soldabilidade e para a ductilidade do aço. O maior teor de Manganês no aço carbono é de 1,6% p/p. Além disso, o Mn combate o efeito nocivo do enxofre e aumenta a tenacidade do aço, promovendo uma diminuição da transição dúctil frágil.
- b) **Alumínio (Al):** O alumínio assim como o silício não está presente em todos os aços, funciona como desoxidante, combinando-se com o oxigênio, removendo as bolhas de gás que se formam na solidificação do metal em fusão. Os aços totalmente desoxidados são chamados aços acalmados. Um aço semi-acalmado tem uma quantidade insuficiente de Al ou Si para a desoxidação.
- c) **Silício (Si):** é usado como desoxidante do aço. Favorece sensivelmente a resistência mecânica (limite de escoamento e de resistência) e a resistência à corrosão, reduzindo, porém a soldabilidade.
- d) **Fósforo (P):** aumenta o limite de resistência, favorece a resistência à corrosão e a dureza, prejudicando, contudo, a ductilidade e a soldabilidade. Quando ultrapassa certos teores, o fósforo torna o aço quebradiço.
- e) **Enxofre (S):** é extremamente prejudicial aos aços. Prejudica a ductilidade, em especial o dobramento transversal, e reduz a solvabilidade. Nos aços comuns, o teor de enxofre é limitado a valores abaixo de 0,05% p/p.
- f) **Cobre (Cu):** aumenta de forma sensível a resistência à corrosão atmosférica dos aços, em adições de até 0,35% p/p. Aumenta também a resistência à fadiga, mas reduz, de forma discreta, a ductilidade, a tenacidade e soldabilidade.
- g) **Níquel (Ni):** O níquel aumenta a resistência mecânica, a tenacidade e resistência à corrosão. Reduz a soldabilidade.

- h) Cromo (Cr):** aumenta a resistência mecânica à abrasão e à corrosão atmosférica. Reduz, porém, a soldabilidade. O cromo melhora o desempenho do aço a temperaturas elevadas.
- i) Nióbio (Nb):** é um elemento muito interessante, quando se deseja elevada resistência mecânica e boa soldabilidade. Teores baixíssimos deste elemento permitem aumentar o limite de resistência e, de forma notória, o limite de escoamento. É um componente quase obrigatório nos aços de alta resistência e baixa liga; além de não prejudicar a soldabilidade, permite a diminuição dos teores de carbono e de manganês, melhorando, portanto, a soldabilidade e a tenacidade. Entretanto, o seu efeito sobre a ductilidade é desfavorável.
- j) Molibidênio (Mo):** em baixa quantidade (<0,3% p/p) aumenta a dureza e a resistência à tração e a altas temperaturas, soldabilidade. Melhora, também, a resistência a corrosão.

Podemos visualizar as mudanças nas propriedades mecânicas do aço carbono de baixa liga com adição de elementos de liga na tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Resumo da mudança de propriedades do aço carbono de baixa liga com adição de elementos. (FONTE: Pannoni, 2004.)

ELEMENTO	TENACIDADE	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	RESISTÊNCIA À CORROSÃO	SOLDABILIDADE
Si	↗	↗	↗	↘
Mn	↗	↗	---	↘
Cr	↗	↗	↗	↘
Ni	↗	↗	↗	↘
Cu	↘	↗	↗	↘
V	↗	---	---	---
W	↗	---	---	---
Co	---	---	---	---
Mo	↘	↗	↗	↗
S	↘	↗	---	↘
P		↘	↗	↘

### 3.4 A CORROSÃO ATMOSFÉRICA

Define-se a corrosão atmosférica como sendo a corrosão ou degradação de materiais expostos ao ar e aos seus poluentes sem que estejam imersos em um líquido (VERGES, 2005). Esse tipo de corrosão representa mais de 50% das perdas globais por corrosão (TOMASHOV, 1966; SICA, 2006).

Consideram-se dois fatores externos principais que determinam a intensidade do fenômeno de corrosão atmosférica: o tempo de permanência da película de eletrólito sobre a superfície do metal e a composição química da atmosfera (SICA, 2006).

A permanência de uma película de eletrólito na superfície do metal leva o sistema à reações catódicas e anódicas, levando a superfície metálica a funcionar como um cátodo e um ânodo ao mesmo tempo. Portanto, trata-se de um processo descontínuo em que a corrosão não ocorre exclusivamente por grandes quantidades de eletrólitos (VÉRGES, 2005).

A corrosão atmosférica é, basicamente, controlada pela concentração de poluentes sobre a superfície do material exposto e pela velocidade de deposição. Ambos os parâmetros são influenciados pelas condições atmosféricas, tais como: velocidade e direção dos ventos, perfil de temperatura, umidade relativa, radiação solar, contaminação do ar pela emissão de gases ou vapores ácidos ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$ ) e aerossóis marinhos (íons cloreto,  $\text{Cl}^-$ , ou derivados dos cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ ) (ALBERTI, 2005; HELENE, 1993).

#### 3.4.1 Principais Fatores da Corrosão Atmosférica

A seguir é feita uma descrição sucinta dos principais fatores climáticos e ambientais que afetam a velocidade de corrosão atmosférica.

##### a) Umidade relativa do ar:

Umidade relativa do ar é a relação entre a quantidade de vapor d'água existente em um determinado volume de ar e o valor de saturação do ar considerando uma determinada temperatura. (HELENE, 1986; PANNONI, 2004).

De acordo com Helene (1986), pode-se classificar o ar como:

- Seco:  $UR < 30\%$ ;
- Normal:  $50\% < UR < 60\%$ ;
- Úmido:  $80\% < UR < 90\%$ ;
- Saturado:  $UR = 100\%$ .

A corrosão é ainda mais acelerada se, juntamente com a umidade relativa do ar, existir a presença de substâncias poluentes (GENTIL, 2006).

Na presença de alguns sais higroscópicos, como o cloreto de sódio (NaCl), o valor para a umidade relativa crítica na superfície do metal tende a baixar e, com isso, os processos de corrosão, irão depender do tipo de metal e das condições ambientais como o balanço de radiação sobre a superfície e da velocidade dos ventos. Para as situações onde ocorrer o abaixamento da umidade relativa crítica, a corrosão de metais passa a ser governada pelos processos de oxidação (DUTRA e VIANNA, 1982).

A figura 3.4 mostra a evolução da corrosão de um aço carbono em função da umidade relativa com concentração de 0,01% p/p de SO<sub>2</sub> na atmosfera. O período de exposição total foi de 55 dias.

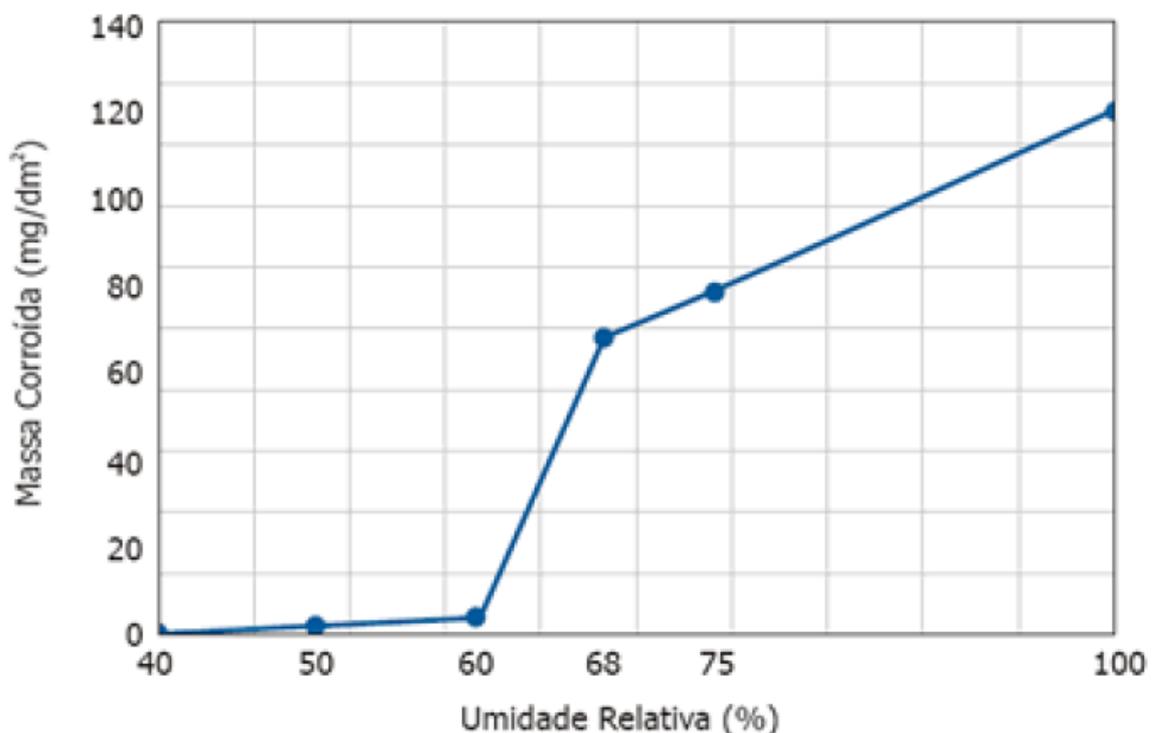


Figura 3.4 - Influência da umidade relativa no processo de corrosão atmosférica. (FONTE: Pannoni, 2004.)

É possível observar que a corrosão é acelerada quando a umidade relativa supera os 60%.

A variação da umidade associada com presença e concentração de contaminantes também gera um perfil da velocidade de corrosão. A figura 3.5 mostra esse comportamento de corrosão. (HELENE, 1986)

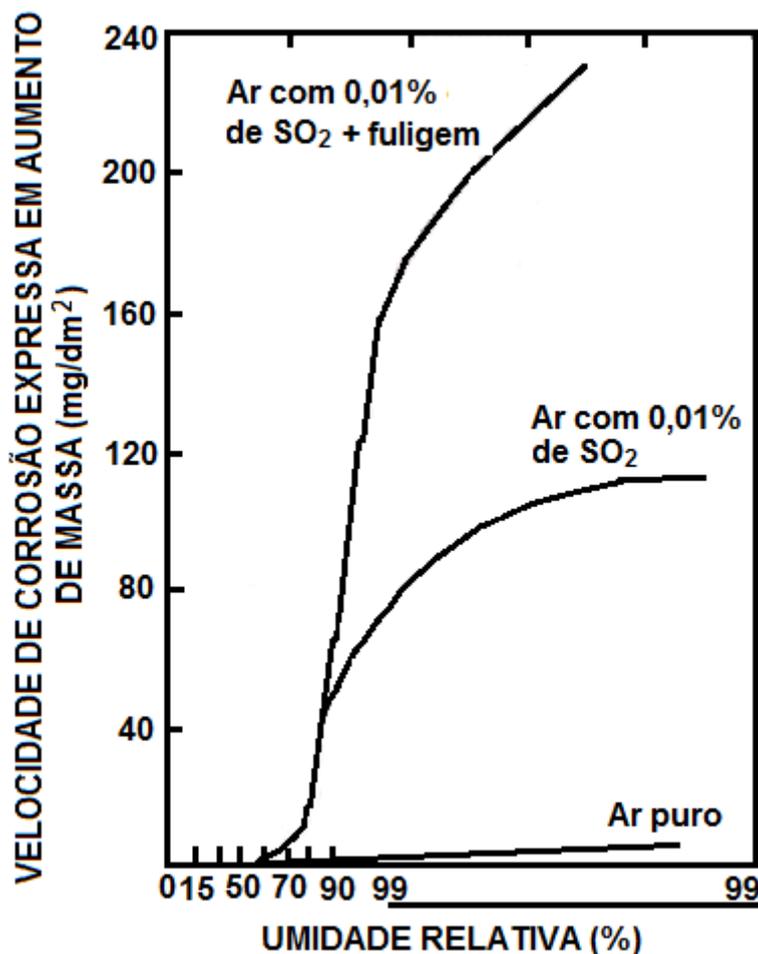


Figura 3.5 – Efeito da umidade relativa e impurezas do ar na velocidade de corrosão atmosférica do ferro. (FONTE: Wexler apud Helene, 1986)

Observando-se a figura 3.5, visualiza-se que a mínima parcela de SO<sub>2</sub> presente no ar ocasiona um aumento significativo na velocidade de corrosão ao se alcançar uma umidade relativa de 75%, denominada **umidade crítica**. A umidade crítica é definida como sendo “a umidade relativa, acima da qual o metal começa a corroer-se de maneira apreciável, dependendo ainda, da presença de contaminantes”. (HELENE, 1986, p.18).

### **b) Temperatura**

A temperatura tem grande influência na velocidade de corrosão. Em temperaturas altas, há menor possibilidade de condensação da umidade do ar, dificultando o processo de corrosão. Em temperaturas baixas, a possibilidade de condensação e de adsorção de gases ácidos e corrosivos, aumentando assim a taxa de corrosão. (FERNANDES, MARIANO, GNECCO, 2003).

De maneira inversa, a temperaturas mais elevadas contribuem para aceleração das reações químicas, acelerando as reações de corrosão. Enquanto que, a baixas temperaturas modificam a permanência do eletrólito sobre a superfície. Esse fator justifica as elevadas taxas de corrosão encontradas em ambientes com baixas temperaturas (VÉRGES, 2005).

### **c) Radiação**

A radiação solar contribui na corrosão dos metais através do fenômeno de foto-oxidação, que influencia diretamente as condições de um revestimento protetor do metal. Esse fenômeno altera a composição do revestimento do metal afetando a sua estabilidade química, resultando na diminuição da resistência do revestimento e aumentando as tensões higrotérmicas, afetando negativamente a adesão e coesão do mesmo. Desta maneira, tem-se o destacamento e/ou geração de trincas no revestimento protetor causando posterior corrosão do substrato (VÉRGES, 2005).

### **d) Chuvas e ventos**

As chuvas periódicas reduzem o ataque da corrosão devido à eliminação ou simplesmente a diluição de agentes contaminantes. Contudo, longos períodos de chuva contribuem como agente veiculador para deposição de contaminantes atmosféricos sobre a superfície metálica. Isso porque, nestas condições, o filme de eletrólito essencial ao processo corrosivo é mantido na superfície do metal. O processo de corrosão ainda pode ser acelerado devido ao acúmulo de água, em regiões específicas, como frestas ou regiões de estagnação, onde as soluções dos sais se depositam, aumentando a condutividade do eletrólito. (SICA, 2006).

Os ventos colaboram com a deposição de contaminantes na superfície do metal, principalmente em regiões marítimas, devido a concentração de cloretos existentes (VÉRGES,2005).

Dependendo da velocidade e da direção dos ventos, os contaminantes podem atingir locais bem afastados das fontes emissoras (GENTIL, 2006).

#### **e) Partículas sedimentáveis na atmosfera**

Atmosferas com presença de partículas sólidas sob a forma de poeira tendem a serem mais corrosiva. Essa contribuição na corrosão ocorre devido a deposição de material não metálico, como a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), deposição de substâncias que retém a umidade, deposição de sais, como o sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), deposição de material metálico de natureza química diferente da superfície do metal e deposição de partículas sólidas. Todos esses exemplos influenciam diretamente na velocidade de corrosão do metal (GENTIL,1996).

#### **f) Gases**

##### Oxigênio ( $\text{O}_2$ )

O oxigênio não é considerado em si como um contaminante, porém é um elemento essencial para que reações de oxidação, ou seja, para que a corrosão ocorra.

O oxigênio esta presente em qualquer local, apresentando pouca variação em diferentes altitudes. Porém, em grandes altitudes, existe uma menor concentração de oxigênio em relação ao nível do mar (FERNANDES, MARIANO, GNECCO, 2003).

##### Dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ )

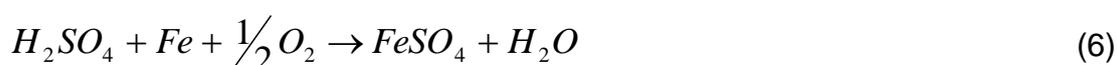
Devido a queima de óleos combustíveis, a região industrial é onde mais encontra-se o dióxido de enxofre, contendo geralmente 3 a 4% de enxofre (GENTIL,1996).

O  $\text{SO}_2$  é o responsável pela chuva ácida, devido sua reação com a água formando o ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) ou ainda, em contato com a água e

o oxigênio (na presença de catalisadores como os íons ferrosos), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), de acordo com as reações (PANNONI, 2004):



A reação do ácido sulfúrico com o ferro resulta em sulfato ferroso, promovendo a dissolução do ferro:



### Cloretos ( $Cl^-$ )

São provenientes do sal marinho ( $NaCl$ ) e são arrastados pelas arrebentações oceânicas e pelos ventos.

Os cloretos marinhos, dissolvidos na camada de umidade, elevam consideravelmente a condutividade da camada do eletrólito no metal, e tendem a destruir todo filme passivante formado na superfície metálica (SICA,2006).

A corrosão dos cloretos se caracteriza por ataques localizados na forma de perfurações muito pequenas e profundas, que se propagam rapidamente, chamados de pites (VÉRGES, 2005).

### Sulfetos de hidrogênio ( $H_2S$ )

O sulfeto de hidrogênio está presente, principalmente, em atmosferas próximas às refinarias de petróleo, mangues e pântanos. Esse gás é o responsável pelo escurecimento do cobre ou de suas ligas, uma vez que há formação de sulfeto de cobre preto,  $CuS$ . (GENTIL,1996)

Em ambientes relativamente secos, o sulfeto reage diretamente com o metal, não necessitando de um eletrólito para que a reação de corrosão ocorra. Além de reagir com o ferro, o  $H_2S$  também reage com alguns compostos de ferro que aumentam a velocidade de corrosão, como nas seguintes reações: (VÉRGES, 2005)



### 3.4.2 Tipos de Atmosferas Corrosivas

As seguir é apresentado a classificação dos quatro ambientes corrosivos.

#### a) Atmosfera rural

Consideradas como regiões de grande distância de fontes poluidoras. Não apresentam contaminantes químicos fortes, contém poeiras orgânicas e inorgânicas. Podem promover ambiente corrosivo quando em mistura com elementos gasosos, alta umidade relativa, intensa luz solar e longos períodos de condensação.

#### b) Atmosfera urbana

Consiste em regiões de centro populacionais importantes, apresenta presença de fumos e sulfatos provenientes da combustão. Em presença de alta umidade relativa e condensação, pode estabelecer elevada taxa de corrosão, pois promove uma interação mais intensa dos contaminantes perante estruturas metálicas.

#### c) Atmosfera Marinha

Atmosfera marinha é uma região ao ar livre, sobre o mar e perto da costa, que contém cloretos de sódio e de magnésio, que pode ser tanto na forma de cristais como na forma de gotículas de água salgada. Esta atmosfera pode conter ainda sulfatos, que podem influenciar no processo de corrosão. Mesmo em pequenas proporções, esses agentes podem ser extremamente agressivos ao metal. (SICA et al, 2005; HELENE, 1993)

As finas partículas de sais marinhos podem ser levadas pelo vento e sedimentarem sobre as superfícies metálicas expostas. A quantidade destas partículas no ar diminui rapidamente ao se distanciar da orla marítima.

Segundo Helene (1986), a velocidade de corrosão em atmosfera marinha chega a ser da ordem de 30 a 40 vezes superior à que ocorre em atmosfera rural, considerada pura. Por isso, certos métodos construtivos não podem ser aplicados para todos os tipos de ambientes.

Por exemplo, se um método construtivo é aplicável para uma certa região rural, a corrosão poderá aparecer daqui a uns 8 anos, mas se utilizar-se o mesmo método construtivo para uma região de mar, sinais acentuados de corrosão começarão a aparecer em apenas 2 a 3 meses, antes mesmo de concluída a obra. (SICA et al, 2005; HELENE, 1993)

#### **d) Atmosfera Industrial**

Atmosfera industrial é uma região ao ar livre com alto grau de poluição por estar em contato com zonas contaminadas por gases e cinzas extremamente agressivos, provenientes da queima de óleo, carvão e outros. Entre os gases mais frequentes e agressivos destacam-se o  $H_2S$ ,  $SO_4$ ,  $NO_x$ , etc. O  $SO_2$  se oxida por vários processos catalíticos a ácido sulfúrico, depositando-se sobre superfícies expostas, resultando num filme ácido hidratado, quando em presença de orvalho. (SICA et al, 2005; HELENE, 1993)

Atmosferas industriais podem acelerar na ordem de 60 a 80 vezes mais a corrosão, se comparadas a situações equivalentes em atmosferas rurais, puras. A agressividade desta atmosfera deve ser analisada juntamente com a umidade relativa da região em que a estrutura ficará sujeita. (HELENE, 1986)

A tabela 3.1 resume os principais agentes agressivos em função do tipo de atmosfera:

Tabela 3.2 - Agressividade das atmosferas em função do meio (FONTE: Fernandes, Mariano, Gnecco, 2003.)

MEIO	AGENTES AGRESSIVOS
Rural	Radiação, chuva, umidade e poeira do solo (baixos teores de poluentes).
Urbano	Radiação, chuva, umidade, fuligem e SO <sub>2</sub> (depende da intensidade do tráfego).
Industrial	Radiação, chuva, umidade, fuligem, poeira de produtos químicos e gases (SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S).
Marinho	Radiação, chuva, umidade, poeira de areia e névoa salina (predomina o cloreto de sódio NaCl).

### 3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

O estudo do comportamento da corrosão pode ser realizado com ensaios de corrosão, que podem ser realizados em laboratório ou no campo.

Para os ensaios de laboratório utilizam-se pequenos corpos de prova altamente definidos, com composição do meio corrosivo fixada com rigorosa exatidão, isso porque devem ser mantidas as condições do ensaio e, no caso de ensaios acelerados, aumentar a velocidade do processo, com o objetivo de se obter resultados mais rápidos.

A realização dos ensaios de laboratório tem como objetivo: (GENTIL, 2007)

- a) Estudar o mecanismo do processo corrosivo;
- b) Indicar o material metálico mais adequado para determinado meio corrosivo;
- c) 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;
- d) Controlar a fabricação de um material metálico resistente à corrosão, ou um revestimento protetor capaz de satisfazer as especificações de uso;

- e) 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.

Nos ensaios de campo, a peça será exposta diretamente às condições reais do meio corrosivo. Neste ensaio, não há como controlar as variáveis de ataque da corrosão, além de necessitar de um período de tempo mais longo para representar os efeitos da corrosão. (GENTIL, 2007). Contudo consegue-se uma reprodutividade completa dos agentes de corrosão que podem acelerar ou retardar o processo. Dentre esses agentes podem ser citados temperatura, umidade, composição, agentes poluentes, ventos, irradiação solar, chuva; e na água, aeração, velocidade, temperatura, composição, impurezas e crescimento biológico (GENTIL, 2007).

A realização dos ensaios de campo tem como objetivos: (GENTIL, 2007)

- a) Estudar a eficiência de medidas de proteção anticorrosiva;
- b) Selecionar o material mais adequado para determinado meio corrosivo e estimar a durabilidade provável nesse meio.

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

- a) Ensaios na atmosfera – diferentes corpos de prova são expostos à atmosfera durante algum tempo. Leva em conta fatores tais como: temperatura, umidade, vento, impureza, sólidos em suspensão, e gases provenientes da queima de combustíveis contendo enxofre.;
- b) Ensaios de água do mar;
- c) Ensaios no solo.

Para a obtenção de resultados mais rápidos, utilizam-se ensaios de laboratório acelerados. A fim de reproduzir as condições de utilização dos materiais, realizam-se ensaios de laboratórios sob condições variadas, sendo exemplos: (GENTIL, 2007):

- Imersão contínua;
- Imersão alterada;
- Imersão contínua, com agitação;
- Ensaio com fluxo contínuo;
- Ensaio com líquidos em ebulição;
- Ensaio com líquido a temperaturas elevadas;
- Ensaio de corrosão conjugados às solicitações mecânicas;
- Ensaio de corrosão conjugados a pressões elevadas e altas velocidades de corrente;
- Cabine de umidade com dióxido de enxofre;
- Cabine de névoa salina;
- Testes cíclicos de corrosão.

Segundo Kucera, 1987, a duração de um ensaio não acelerado depende da informação requerida. O tempo pode ser: (a) um ano para ter uma idéia da agressividade da atmosfera; (b) quatro anos para calcular as taxas de corrosão esperadas e seleção dos materiais e, (c) oito anos para caracterizar a corrosividade da atmosfera e o comportamento do material em longo prazo.

Este tipo de ensaio proporciona dados confiáveis e reais sobre a corrosão atmosférica dos metais nas diferentes atmosferas, porém consome muito tempo. Por isso, desenvolveram-se os ensaios de corrosão acelerada em laboratório.

### **3.5.1 Ensaio eletroquímico**

O estudo da corrosão com os métodos eletroquímicos apresentam a vantagem de que, além de respostas rápidas, dependendo do método eletroquímico escolhido, podem-se realizar os testes sem danificar a amostra em estudo. Por essas razões, esses métodos são os mais estudados e utilizados no monitoramento da corrosão em estruturas. (CABRAL, 2000)

O ensaio eletroquímico é formado por processo de corrosão através de um sistema composto por anodos e catodos em contato elétrico e um meio

condutor de íons, ou seja em um eletrólito. A corrosão é caracterizada pelas reações de oxidação e redução que acontecem nas superfícies. A velocidade dessas reações esta relacionada com a velocidade de fluxo de elétrons entre as áreas anódicas e catódicas. (WOLYNEC, 2003).

Com as técnicas eletroquímicas, é possível investigar fenômenos como a passivação, a anodização, a proteção catódica e anódica e o revestimento de proteção por sacrifício ou por barreira de substrato metálico. Podem ser ainda estudadas, por meio dessas técnicas, a corrosão uniforme, corrosão localizada, corrosão galvânica, corrosão seletiva, corrosão sobtensão 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).

Existem determinadas formas de corrosão que tem o estudo adequado por ensaios eletroquímicos e são indicados por Fontana & Greene (1967), destacam-se: (SCULLY & TAYLOR, 1987; WOLYNEC, 2003);

- Métodos da extrapolação de Tafel e da resistência de polarização, destinado à análise de corrosão uniforme;
- Método fundamentado na teoria da combinação de potenciais, para análise da corrosão galvânica;
- Método da polarização potenciodinâmica cíclica;
- Método potencioestático ou galvanostático e ruído eletroquímico, para a corrosão localizada.

### **3.5.1.1 Curvas de polarização**

As curvas de polarização potencioestática, para o estudo de corrosão, têm como objetivo a obtenção de dados cinéticos das reações envolvidas no processo. Vários métodos foram desenvolvidos com base na teoria desenvolvida por Wagner e Taud, mas o método de maior importância e aplicação foi desenvolvido por Stern e Geary, que faz uso da parte linear das curvas de polarização para determinar a corrente e, conseqüentemente, a velocidade de corrosão dos metais.

Consegue-se observar de maneira mais clara a influencia da polarização,  $E$ , sobre a densidade de corrente,  $i$ , plotando um gráfico de  $E$  versus  $i$ . Uma sobretensão ou sobrecorrente é aplicada ao sistema por um potenciostato (MATOS, 1990; ALMEIDA, 1996) sendo registrada a alteração correspondente da corrente ou do potencial (NÓBREGA, 2004). As curvas obtivas representam o efeito global de todas as reações que ocorrem na superfície do eletrodo e são chamadas de curvas de polarização (WOLYNEC, 2003).

A figura 3.6 representa esquematicamente uma montagem de uma célula eletroquímica para a aquisição das curvas de polarização utilizando um potenciostato. Nesta montagem tem-se o eletrodo de trabalho, ET, eletrodo de referencia, ER, e contra eletrodo, EC. O eletrólito é uma solução ionizada que possui íons positivos, os cátions, e íons negativos, os ânions. (WOLYNEC, 2003).

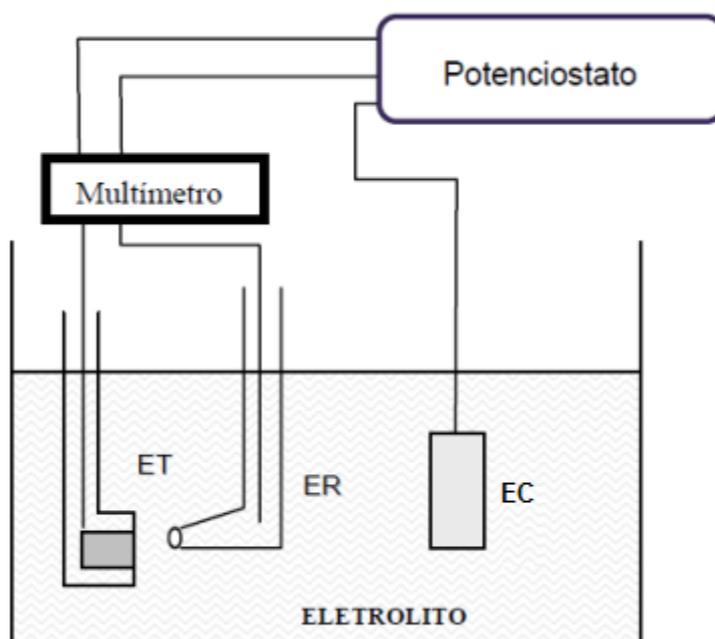


Figura 3.6 - Esquema simplificado da montagem de um potenciostato. (NÚÑEZ, 2006)

### 3.5.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A impedância eletroquímica é uma técnica que se aplica uma perturbação de potencial alternado com diferentes valores de frequência. O uso dessa técnica apresenta diversas vantagens, destacando-se: (WOLYNEC, 2003)

- a) Uso de sinais de pequena amplitude que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- b) Possibilidades de estudar as reações de corrosão e obter as taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- c) A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

A impedância,  $Z$ , é dada pela relação entre o potencial e a corrente, semelhante a lei de Ohm adaptada para expressões referentes a um circuito de corrente alternada, sendo  $\omega$  a frequência angular ( $2\pi f$ ) e o ângulo de fase  $\theta$ , é a defasagem de tempo entre a aplicação de um sinal de tensão alternada e a corrente de resposta. O  $\theta$  é o ângulo de fase da corrente em relação ao potencial, apresentado na Figura 3.7.

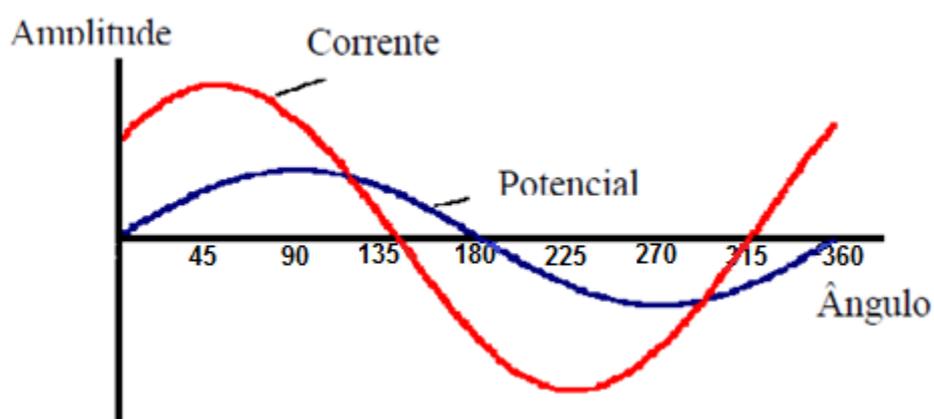


Figura 3.7 - Potencial aplicado e corrente resultante relativo ao método de Espectroscopia de impedância eletroquímica (NÚÑEZ, 2006)

Sendo a impedância a representação da resistência física global de um determinado material em um meio, entende-se que, quanto maior a impedância do sistema maior será a restrição do eletrodo a passagem de corrente. (GENTIL, 1996; SILVA, 2006; WOLYNEC, 2003)

Fazendo a relação com a lei de Ohm, devido a sua semelhança com a expressão que relaciona o potencial,  $E$ , e a corrente,  $I$ , em função do tempo,  $t$ , tem-se a equação 13:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \tag{13}$$

A resposta obtida pelo processo de perturbação é obtida como senoidal. A equação 14 descreve um circuito de corrente alternada:

$$E(t) = A \cos(\omega t) \quad (14)$$

Lembrando que  $\omega$  é a frequência angular ( $2\pi f$ ) e  $\theta$  é o ângulo de fase.

A corrente resultante também terá uma forma senoidal como representado na equação 15:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \theta) \quad (15)$$

Onde,  $A$  é a amplitude da onda.

A impedância é expressa por duas partes: a parte real, que corresponde aos termos resistivos, e a parte imaginária do número complexo 'Z', que corresponde aos termos capacitivos e indutivos. (SILVA, 2006; WOLYNEC, 2003)

Devido à impedância apresentar parte real e imaginária, a melhor visualização e análise dos resultados podem ser feita mediante a representação gráfica, as mais utilizadas são a representação de Nyquist e de Bode. (GENTIL, 1996; SILVA, 2006; WOLYNEC, 2003)

#### **a) Diagrama de Nyquist**

No diagrama de Nyquist, figura 3.8, tem-se nos eixos correspondentes, os valores das componentes real e imaginária ('Z' e Z'' respectivamente) da impedância do sistema.

A vantagem de análise dos dados de impedância utilizando o diagrama de Nyquist está na visualização direta dos resultados através da extrapolação do lado direito do semi-círculo até o eixo real, horizontal.

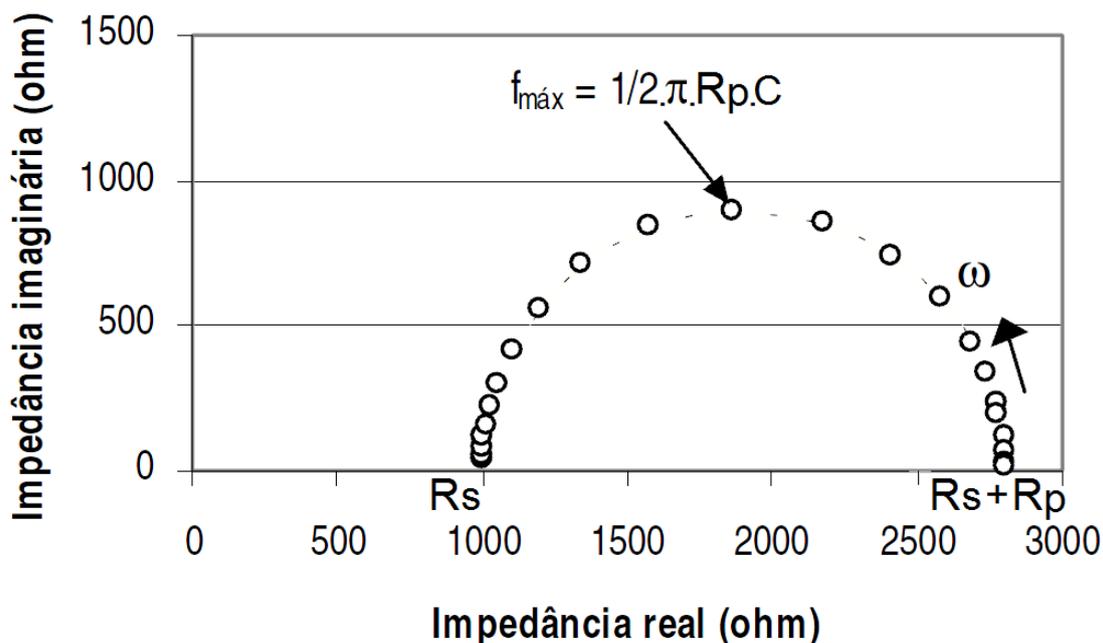


Figura 3.8 - Diagrama de Nyquist, plotado com componentes reais  $Z'$  versus componentes imaginários  $Z''$ . (adaptado de JOUKOSKI, 2003)

Observa-se que em altas frequências, que equivale, aproximadamente, a região de 1000 ohm, a impedância é dada exclusivamente pela resistência da solução ( $R_s$ ), enquanto que para frequências mais baixas, que equivale, aproximadamente, a região 2750 ohm, a impedância é concedida pela soma das resistências solução e de polarização ( $R_s+R_p$ ).

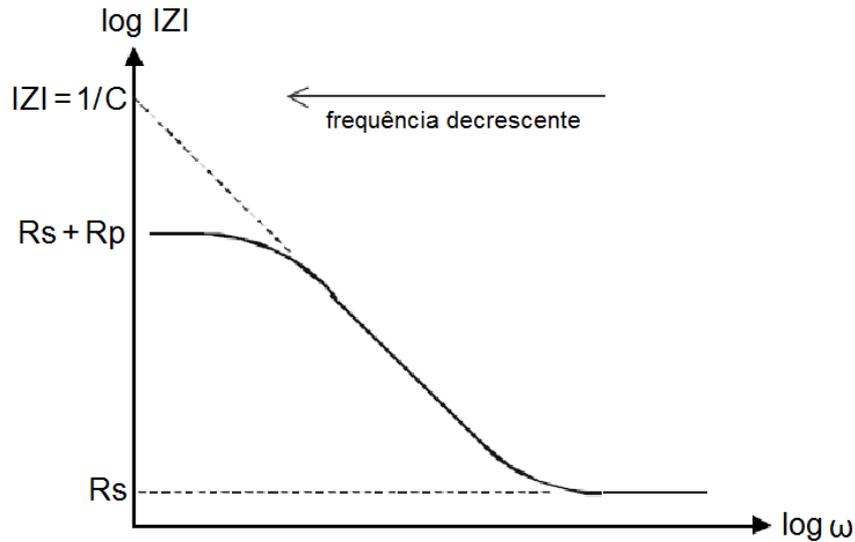
### b) Diagrama de Bode

No diagrama de Bode torna-se possível uma representação da variação da impedância absoluta  $|Z|$  e do ângulo de fase ( $\theta$ ) em função da frequência ( $\omega$ ), como ilustra a figura 3.9.

Analisando o diagrama de Bode, podem ser extraídos os parâmetros como valor da resistência ôhmica, através da extrapolação do patamar horizontal inferior da curva em direção ao eixo y. Em baixas frequências a impedância é governada pela soma da resistência da solução e de polarização,  $R_s$  e  $R_p$  respectivamente. (JOUKOSKI, 2003)

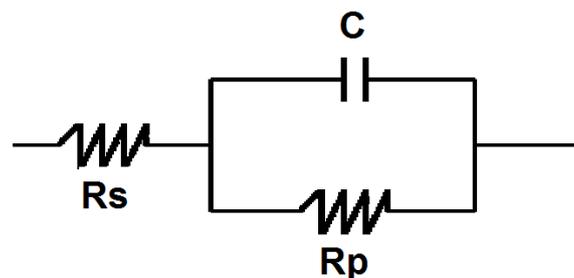
Outra informação que pode ser obtida é pela extrapolação da reta de inclinação igual a -1 é  $|Z|$  que representa a impedância do sistema é regida pela impedância capacitiva, na faixa de frequências intermediárias. Sendo

assim, obtém-se para  $\log(\omega)$  próximo à zero o valor da capacitância da dupla camada, formada entre o eletrodo e o eletrólito. (JOUKOSKI, 2003)



**Figura 3.9 - Diagrama de Bode típico, do tipo  $\log |Z|$  versus  $\log \omega$ , para um sistema eletroquímico simples. (adaptado de JOUKOSKI, 2003)**

No estudo de corrosão pode-se empregar o uso, além do potencial de eletrodo de corrente contínua, o eletrodo de corrente alternada. A corrente alternada permite o uso de sinais muito pequenos que não perturbem as propriedades do eletrodo. O estudo mais abrangente é o que utiliza variações de frequência, porque existem resistências e capacitâncias no sistema que são dependentes da frequência. (GENTIL, 1996; SILVA, 2006; WOLYNEC, 2003). A Figura 3.10 ilustra o sistema de resistências e capacitores, onde  $R_s$  é a resistência da solução associada em série com a resistência de polarização,  $R_p$ , e o capacitor,  $C$ . E a resistência de polarização esta em paralelo com o capacitor.



**Circuito equivalente =  $R_s(C.R_p)$**

**Figura 3.10 - Sistema de circuitos com resistências e capacitores. (adaptado de JOUKOSKI, 2003)**

### 3.6 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE - MICROSCOPIA

Entre as técnicas microscópicas mais utilizadas estão a microscopia ótica (MO) e a microscopia eletrônica. A microscopia ótica é usada para estudar camadas de óxidos com espessuras maiores que 1  $\mu\text{m}$ , no plano ou na seção transversal. No plano, permite estudar a uniformidade da camada de ferrugem e na seção transversal permite estudar a uniformidade da espessura da camada de ferrugem, perda de adesão, estrutura das camadas. Este tipo de microscópio permite aumentos de até 1000 vezes. Quando são necessários aumentos maiores, utilizam-se os microscópios eletrônicos, os quais podem ser classificados em microscópios eletrônicos de varredura (MEV) e em microscópios eletrônicos de transmissão (MET). (MANSUR, 2012. RAMAN, et al, 1991. WANG, et al, 1997)

O princípio do MEV é a obtenção da imagem através dos elétrons secundários gerados pela amostra, enquanto que no MET é a obtenção da imagem dos elétrons transmitidos ou os padrões de difração de elétrons da amostra. (MANSUR, 2012. RAMAN, et al, 1991. WANG, et al, 1997)

Em geral, os microscópios eletrônicos estão adaptados com um sistema de detecção de micro-análise de raios-X Espectroscopia de Energia Dispersiva, EDS, que possibilita analisar a composição atômica da amostra (monitorando os raios-X característicos). Essa composição elementar pode ser feita mediante o mapeamento de uma área da amostra (identificando os elementos presentes nessa área) ou mediante uma varredura de linha (proporcionando uma distribuição elementar ao longo da linha traçada sobre a amostra). (MANSUR, 2012. RAMAN, et al, 1991. WANG, et al, 1997)

Para a identificação dos elementos, eles devem estar em teores superiores a 1%. Além disso, os microscópios eletrônicos permitem o processamento da imagem e, nos sistemas mais modernos, esse processamento pode ser feito por meio de outros sinais, como os elétrons retro-espalhados, elétrons secundários e fótons. No caso das camadas de ferrugem, a distribuição dos óxidos pode ser evidenciada com os sinais de elétrons retro-espalhados através do contraste de tons de cinzas (MANSUR, 2012. RAMAN, et al, 1991. WANG, et al, 1997).

## 4 METODOLOGIA E MATERIAIS

Este trabalho foi realizado em dois momentos. Num primeiro momento, foi realizado o ensaio em campo pela empresa parceira na pesquisa, que também foi a fornecedora das chapas de aço em estudo. E a segunda parte, foi realizada os ensaios eletroquímicos e os de microscopia eletrônica de varredura nos laboratórios da UFMG.

### 4.1 MATERIAIS

Para o estudo da resistência a corrosão foi utilizada elementos de liga que melhorar essa característica, Os elementos de liga escolhidos foram o cobre, bismuto, molibdênio e antimônio.

A tabela 4.1 apresenta a composição das ligas em estudo nos dois momentos, ensaio de campo e ensaio de laboratório. As placas foram produzidas pela empresa parceira, sendo fornecida a composição química abaixo.

Tabela 4.1 - Composição química dos aços. (Fonte: Empresa parceira).

Aços	Composição Química											
	C	Mn	S	Si	P	Al	Cu	Sb	Bi	Mo	Cr	Ni
Cu-Bi	0,050	0,250	0,015	0,010	0,019	0,065	0,055	-	0,050	-	0,015	0,034
Cu-Bi-Mo	0,010	0,270	0,013	0,007	0,015	0,038	0,060	-	0,100	0,050	0,020	0,016
Cu-Bi-Sb	0,020	0,270	0,015	0,011	0,015	0,050	0,080	0,045	0,020	-	0,020	0,015

### 4.2 ENSAIO EM CAMPO

Os aços expostos ao ensaio de campo ficaram nas estações para estudo de corrosão da empresa parceira em Ipatinga-MG, atmosfera industrial, e Arraial do Cabo – RJ, atmosfera marinha. O tempo de exposição das ligas foi de 16 meses. A figura 4.1 ilustra um ensaio de campo.

Os ensaios de campo foram realizados de acordo com NBR7011 padrão. As amostras de aço foram cortadas em dimensões de 100 mm x 150 mm x 0,9 mm, e não foram revestidas por pintura. (SILVA, et al 2006).

As amostras de aço carbono de baixa liga foram retiradas com 3, 6, 9, 12 e 16 meses de exposição para pesagem.

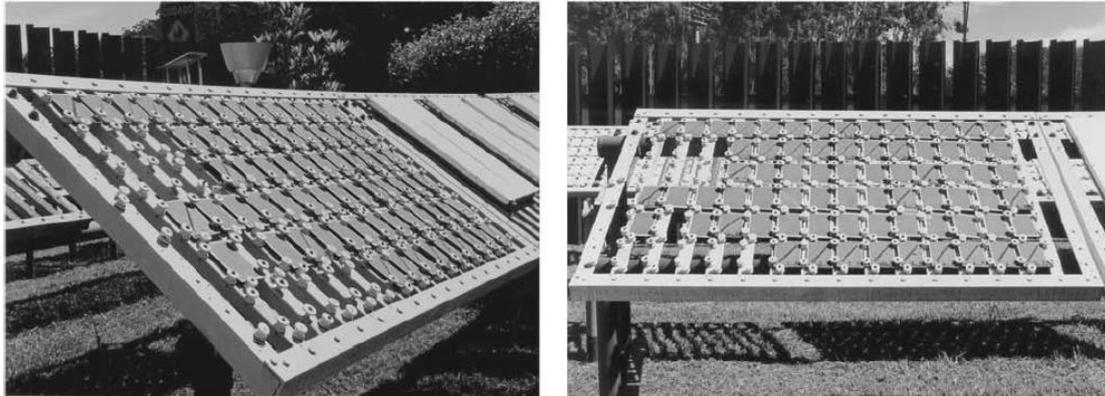


Figura 4.1 – Corpos de prova exposto para ensaio de campo. (Silva, et al. 2006)

### 4.3 ENSAIOS EM LABORATÓRIO

#### 4.3.1 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O ensaio foi realizado nos aços sem revestimento em soluções que representem o meio marinho, NaCl 3,5% m/v, e o meio industrial, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L.

As amostras de aço carbono não expostas ao ensaio de campo foram preparadas e em seguida testadas. Primeiramente, foi feito o teste para medição e estabilização do potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential – OCP*) das amostras nos meios analisados, por aproximadamente uma hora. O teste de OCP tem como objetivo estabelecer o potencial de repouso do sistema.

Após o teste de OCP, as amostras foram testadas usando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE. A faixa de frequência utilizada foi de 100 KHz a 1 mHz e amplitude de  $\pm 10$  mV. A área das amostras exposta a solução foi 1 cm<sup>2</sup>. Os testes foram feitas em triplicatas.

O eletrodo de referência foi de Ag/AgCl e o contra-eletrodo foi uma placa de platina, e com o intuito de aumentar a área adicionou-se um fio a sua volta. Os meios eletrolíticos estudados foram soluções que representassem o meio marinho, NaCl 3,5% m/v, e o meio industrial, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L. O preparo das amostras consiste nas seguintes etapas:

As amostras foram polidas, uma de cada vez, com uma sequência de lixas para expor o aço sem qualquer revestimento ou oxidação. A sequência de lixas foi 240, 320, 400, 600 e 1200 mesh

O corpo de prova depois de lixado foi desengordurado com detergente neutro, enxaguado com água destilada e etanol 95% e seca.

A placa de aço foi acoplada na célula eletroquímica para execução do teste. O potenciostato utilizado foi o *Potenciostato Princeton Applied Research*, modelo *Versa Stat 3*, software *Versa Studio*;

#### **4.3.2 Análise de Microscopia**

Para estudar a morfologia e estrutura das camadas de ferrugem das diferentes ligas expostas nos diferentes ensaios de corrosão utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV).

E a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foi utilizada para o mapeamento dos elementos de liga presentes nas camadas de proteção.

As análises de superfície dos aços de baixa liga foram feitas através de técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada com um detector de energia dispersiva de raios-X (EDS).

O equipamento utilizado para esse estudo de morfologia e estrutura das camadas foi um microscópio eletrônico de varredura, do modelo QUANTA 200 FEG (FEI), associado a um espectrômetro EDS.

As análises de MEV e de EDS foram feitas nos aços de baixa liga com produto de corrosão e em amostras polidas.

## **5 RESULTADOS**

### **5.1 RESULTADOS DO ENSAIO DE CAMPO**

Nas tabelas 5.1 e 5.2 são apresentados os resultados de perda de massa dos testes de campo, calculados com relação à área inicial das amostras ao longo do tempo, em atmosfera marinha e atmosfera industrial, respectivamente. Os dados do ensaio de campo foram realizados pela

empresa em parceria. Nas figuras 5.1 e 5.2 observa-se a representação gráfica da a perda de massa aumenta com os passar do tempo

Tabela 5.1. Valores da perda de massa em ensaio de campo em atmosfera marinha dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb.

Aços	Atmosfera Marinha					
	Perda de massa (mg/cm <sup>2</sup> )					
	3 meses	6 meses	9 meses	12 meses	13 meses	16 meses
Cu-Bi	22,0	37,3	-	53,4	-	57,8
Cu-Bi-Mo	19,7	37,3	-	40,4	47,4	-
Cu-Bi-Sb	21,9	19,6	21,2	42,2	-	-

Tabela 5.2 - Valores da perda de massa em ensaio de campo em atmosfera industrial dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb.

Aços	Atmosfera Industrial					
	Perda de massa (mg/cm <sup>2</sup> )					
	3 meses	6 meses	9 meses	12 meses	13 meses	16 meses
Cu-Bi	9,1	21	-	32,5	-	35,7
Cu-Bi-Mo	15,6	27,8	-	34,1	33,5	-
Cu-Bi-Sb	18,7	21,3	26,6	34,5	-	-

Na figura 5.1 e na tabela 5.1, ensaios em atmosfera marinha, observa-se que a perda de massa aumenta com os passar do tempo para o aço Cu-Bi de maneira constante, seguindo uma tendência parabólica. A perda de massa inicialmente medida com 90 dias de ensaio foi de 22 mg/cm<sup>3</sup> e a última perda de massa medida foi de 57,8 mg/cm<sup>3</sup>, 480 dias após o início do ensaio.

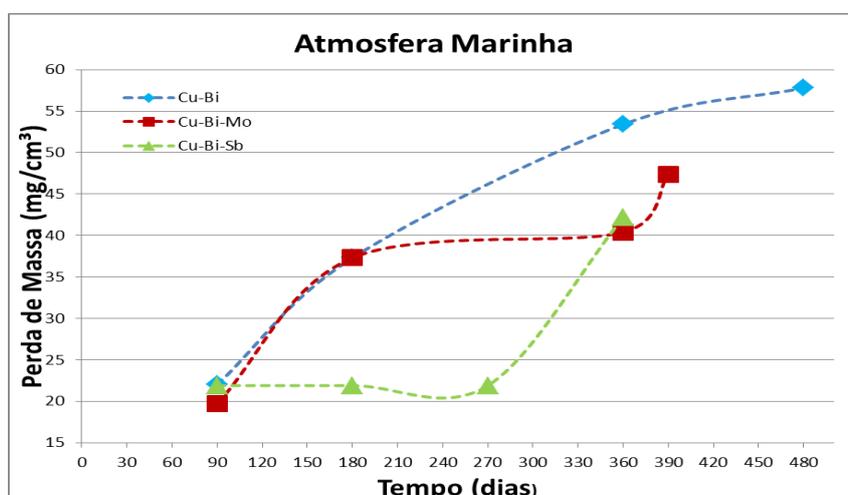


Figura 5.1. Variação da perda de massa dos aços em estudo em atmosfera marinha.

O aço Cu-Bi-Mo teve uma perda de massa crescente até os 180 dias. Após esse período, ocorreu, uma estabilização até o 360 dias, após os 360 dias teve-se praticamente um aumento na perda de massa. A última medição, em 390 dias, foi de 47,4 mg/cm<sup>3</sup>.

O aço Cu-Bi-Sb apresentou, no início do ensaio, uma perda de massa de 21,9 mg/cm<sup>3</sup>, que se manteve constante até 270 dias de teste. Entre o período de 270 dias a 360 dias, a perda de massa teve um pico. O valor da perda de massa em 360 dias foi de 42,2 mg/cm<sup>3</sup>, um aumento de 20,3 mg/cm<sup>3</sup> no último trimestre.

Para o período coincidente de ensaio de campo para os três aços na atmosfera marinha (90 dias, 180 dias e 360 dias), o aço Cu-Bi foi o aço que apresentou a maior perda de massa. No geral, no ensaio em atmosfera marinha, o aço Cu-Bi-Sb apresentou a menor perda de massa. Contudo, analisando a parte cinética do perfil de perda de massa observa-se que o aço Cu-Bi apresenta melhor comportamento devido a sua cinética parabólica. A cinética parabólica é a que apresenta uma tendência à estabilização, no estudo de perda de massa significa estabilização na perda e massa.

Os aços Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb apesar de terem os menores valores de perda de massa apresentam uma cinética linear, o que representa saltos na perda de massa.

A figura 5.2 mostra a perda de massa em atmosfera industrial, apresentado também na tabela 5.2. O aço Cu-Bi manteve o mesmo perfil de perda de massa nos dois testes, em atmosfera marinha e industrial. A perda de massa inicial em atmosfera industrial foi de 9,1 mg/cm<sup>3</sup>, em 90 dias, e a perda de massa final de 35,7 mg/cm<sup>3</sup>, em 480 dias.

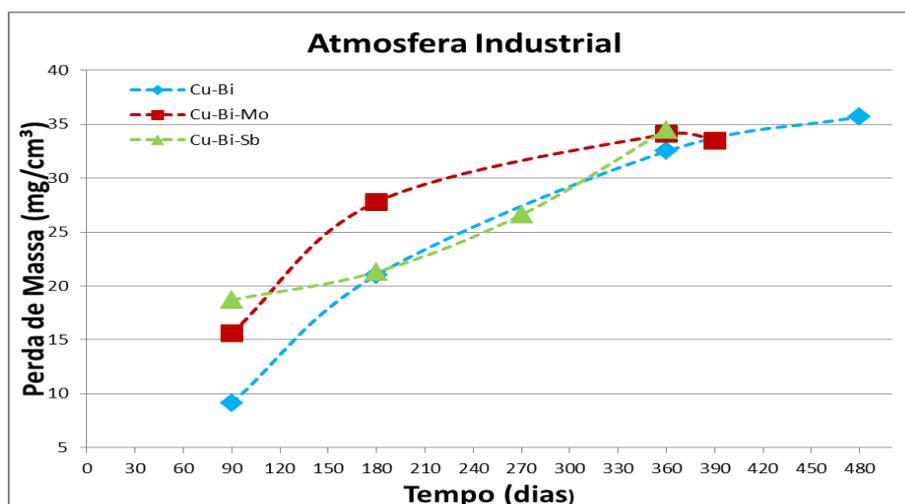


Figura 5.2 – Variação da perda de massa dos aços em estudo em atmosfera industrial.

No aço Cu-Bi-Mo, observou-se, novamente, no perfil de perda de massa uma redução, na perda de massa, após 180 dias. A perda de massa nos primeiros 180 dias foi de 27,8 mg/cm<sup>3</sup>, contra 34,1 mg/cm<sup>3</sup> para 360 dias, ou seja apenas 6,3 mg/cm<sup>3</sup> nos 180 dias seguintes.

O aço Cu-Bi-Sb apresentou, em atmosfera industrial, um perfil de perda de massa contínuo semelhante ao perfil da atmosfera marinha. A perda de massa nos primeiros 90 dias foi de 18,7 mg/cm<sup>3</sup>. No final do ensaio, após 360 dias, o valor da perda de massa foi de 34,5 mg/cm<sup>3</sup>.

Na atmosfera industrial, o aço Cu-Bi, foi o aço que apresentou a menor perda de massa do grupo dos três aços.

Na parte cinética os aços Cu-Bi e Cu-Bi-Mo tiveram um perfil cinético parabólico. Enquanto que o aço Cu-Bi-Sb exibiu uma cinética linear, o que representa saltos na perda de massa.

Nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5 são apresentadas uma comparação entre a perda de massa nas atmosferas marinha e industrial dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb, respectivamente. Observa-se que, para os aços em estudo, a perda de massa em atmosfera marinha é maior do que em atmosfera industrial, o que é coerente com os resultados encontrados na literatura [ASAMI, et al, 2003. COOK, et al, 2000. ROCHA, et al,1993 ].

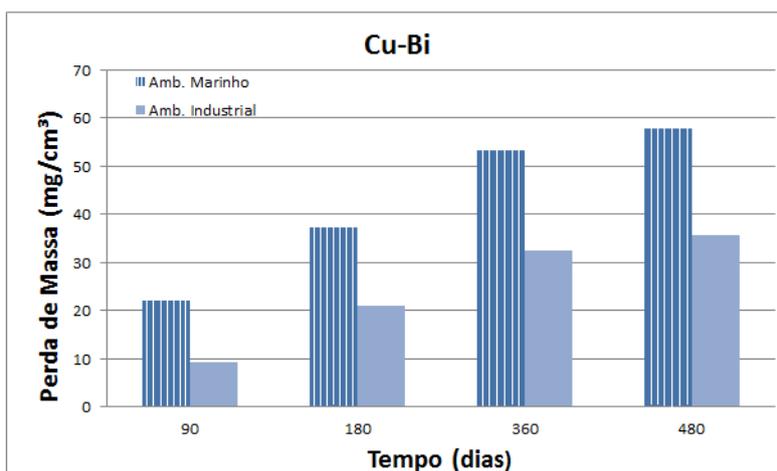


Figura 5.3 – Variação da perda de massa do aço Cu-Bi em estudo em atmosfera industrial e atmosfera marinha.

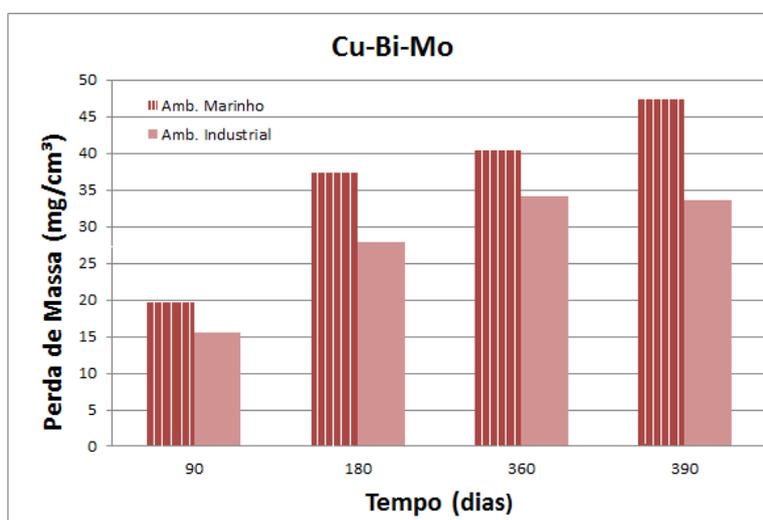


Figura 5.4 – Variação da perda de massa do aço Cu-Bi-Mo em estudo em atmosfera industrial e atmosfera marinha.

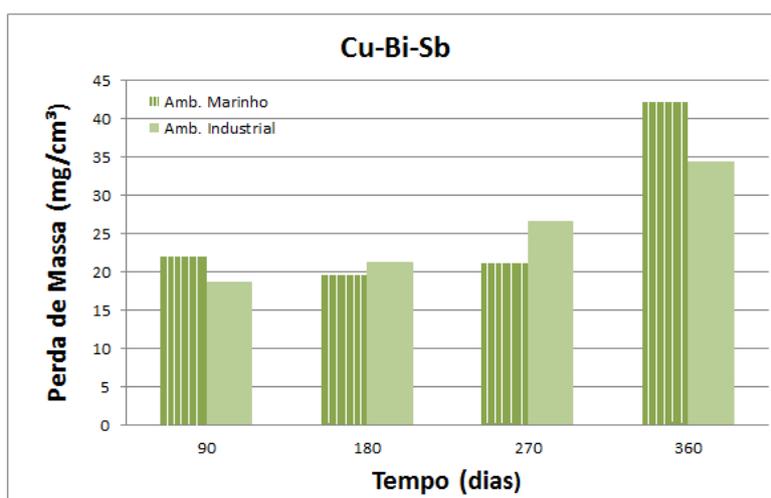


Figura 5.5 – Variação da perda de massa do aço Cu-Bi-Sb em estudo em atmosfera industrial e atmosfera marinha.

O aço Cu-Bi-Sb, figura 5.5, apresentou perda de massa maior na atmosfera marinha em 90 dias e em 360 dias do ensaio de campo, perfil igual aos outros aços. Porém, em 180 dias e em 270 dias a perda de massa na atmosfera industrial apresentou-se maior, essa variação pode estar relacionada a erros experimentais.

Nas figuras 5.6 e 5.7 é apresentada a influência do teor dos elementos de liga na perda de massa. As avaliações dos valores de perda de massa com relação aos elementos adicionados foram feitas para 360 dias, que foi o maior período coincidente para os três aços.

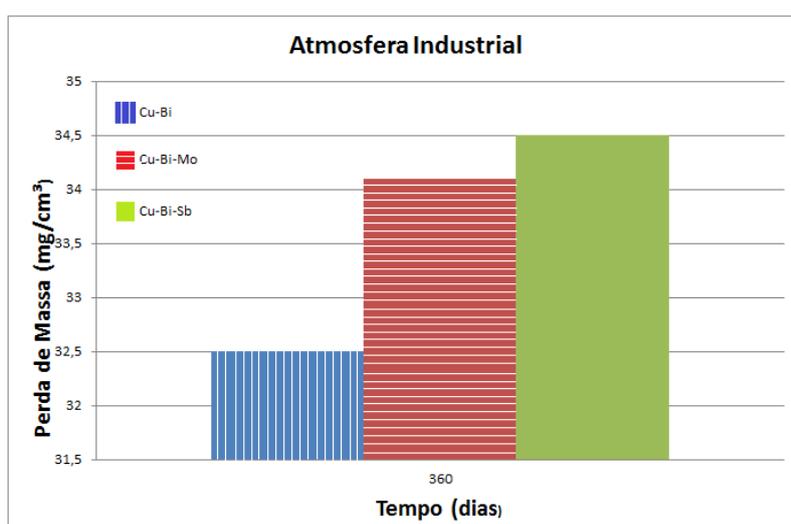


Figura 5.6 – Variação da perda de massa dos aços em estudo em atmosfera industrial.

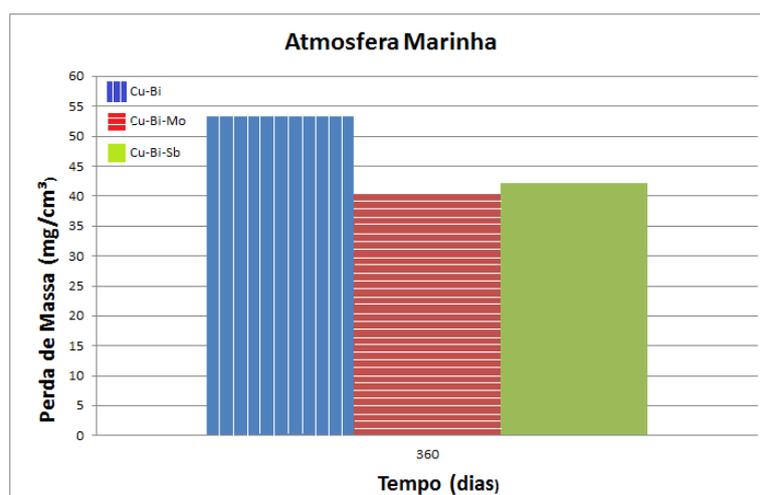


Figura 5.7 – Variação da perda de massa dos aços em estudo em atmosfera marinha.

Em atmosfera industrial, figura 5.6, pode-se ver que o aço Cu-Bi apresentou a menor perda de massa com relação aos aços com adição de elementos extras, estrôncio ou molibdênio. O aço Cu-Bi-Sb, exibiu a maior perda de massa, ficando levemente acima do valor do aço Cu-Bi-Mo.

Em atmosfera marinha, figura 5.7, os aços Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb tiveram, novamente, pouca diferença na perda de massa, sendo que o aço Cu-Bi-Sb teve um valor de perda de massa levemente acima do aço Cu-Bi-Mo. O aço Cu-Bi apresentou uma maior perda de massa, contudo analisando seu desempenho através do perfil de cinética parabólica dessa liga percebe-se que a perda de massa está perto da estabilização. Estabilização que não é observada nas nos aços Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb que apresentam a menor perda de massa. Por essa razão o desempenho do Cu-Bi é classificado como melhor que dos aços Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb.

Os desempenhos em ordem decrescente dos aços são:

- perda de massa em atmosfera industrial: Cu-Bi > Cu-Bi-Mo > Cu-Bi-Sb.
- perda de massa em atmosfera marinha: Cu-Bi > Cu-Bi-Mo > Cu-Bi-Sb.

## **5.2 RESULTADOS DO TESTE DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

### **5.2.1 Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Os dados a seguir representam um grupo de resultados obtidos para a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,1 mol/L. As amostras foram triplicadas e foi realizada uma média desses resultados. Escolheu-se uma das amostras que melhor ilustrava a média do grupo.

Na figura 5.8, são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos para as amostras dos aços de baixa liga Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb. No diagrama pode-se identificar a resistência da solução,  $R_s$ , e a soma da resistência da solução com a resistência de polarização, " $R_s+R_p$ ". É possível visualizar também, na figura 5.8, o circuito equivalente proposto para esse sistema, onde a resistência da solução está em série com a resistência de

polarização e com o capacitor. Em quanto que, a resistência de polarização e o capacitor estão em circuito paralelos entre si.

As formas dos diagramas de Nyquist foram muito similares para todos os aços em todas as análises, triplicatas das amostras. Isto é, um arco capacitivo bem formado ao longo da frequência e em baixas frequências, regiões após o “ $R_s+R_p$ ”, um comportamento quase linear, em paralelo ao eixo horizontal. Esses dados, a princípio, demonstram que a adição dos elementos não foi suficiente para alterar o perfil do diagrama de Nyquist em aço carbono. Apesar das formas dos diagramas terem sido as mesmas, os valores em baixa frequência, “ $R_s+R_p$ ”, foram diferentes para cada tipo de aço.

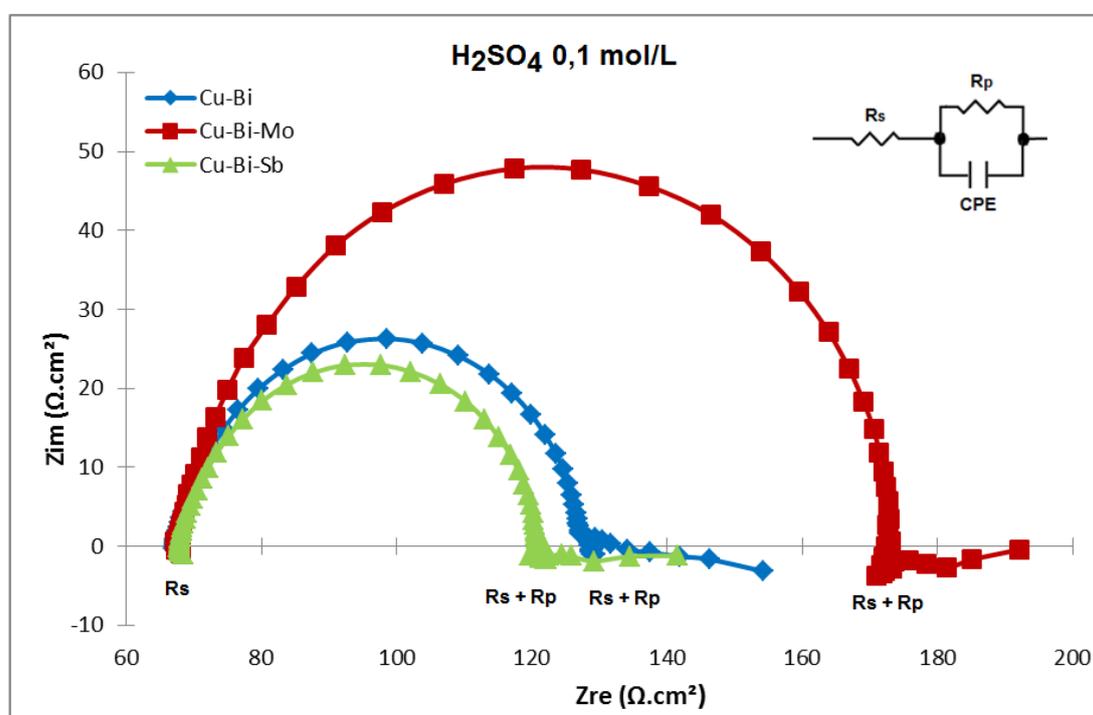


Figura 5.8 - Diagrama de Nyquist dos aços de baixa liga Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb em  $H_2SO_4$ .

Os valores das resistências e dos capacitores estão apresentados na tabela 5.3. Para a resistência da solução ( $R_s$ ), visualizada em altas frequência (100 KHz), obteve-se o valor, aproximado, de 67  $\Omega \cdot cm^2$  para todos os aços de baixa liga. Em baixas frequências, o aço de baixa liga Cu-Bi-Mo apresentou o maior valor de resistência de polarização, 105,4  $\Omega \cdot cm^2$ . Esse valor de resistência de polarização foi quase o dobro que dos outros aços estudados. O aço Cu-Bi-Sb obteve a menor resistência, de 53,4  $\Omega \cdot cm^2$ , mas

uma diferença pequena com relação ao aço Cu-Bi, com resistência de polarização de 60,6  $\Omega \text{ cm}^2$ . Os valores dos capacitores, CPE, dos aços de baixa liga foram muitos parecidos.

Tabela 5.3 - Valores representativos dos parâmetros eletroquímicos dos testes eletroquímicos em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,10 mol/L, dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb.

Aço	Parâmetros eletroquímicos $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,10 mol/L		
	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE (F)
Cu-Bi	67,33	60,6	$1,10 \times 10^{-04}$
Cu-Bi-Mo	67,91	105,4	$1,12 \times 10^{-04}$
Cu-Bi-Sb	67,98	53,4	$1,15 \times 10^{-04}$

Para uma avaliação de desempenho dos aços de baixa liga entre a corrosão atmosférica e a corrosão eletroquímica, foi montada a tabela 5.4. O objetivo dessa comparação é avaliar o desempenho dos aços com elementos de liga diferentes, uma vez que os tipos de corrosão ocorridos em cada teste foram de natureza diferente. O teste de campo é uma avaliação de resistência à corrosão atmosférica e o teste de laboratório a corrosão eletroquímica.

Os dados de menor resistência de polarização do aço Cu-Bi-Sb coincidem com a maior perda de massa do ensaio de campo em atmosfera industrial. Lembrando que, no ensaio de campo, a diferença na perda de massa final dos aços foi pequena, a diferença de desempenho entre os aços foi mais visível no teste eletroquímico, em especial entre o Cu-Bi-Mo e os aços Cu-Bi-Sb e Cu-Bi.

Tabela 5.4 – Comparação de desempenho entre perda de massa em atmosfera industrial, resistência de polarização em solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,10 mol/L e resistência a corrosão dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb.

	Resistência de polarização $\text{H}_2\text{SO}_4$	Perda de massa atm. industrial	Desempenho Resistência à corrosão
Cu-Bi	Média*	Menor	Maior
Cu-Bi-Mo	Maior	Média**	Média
Cu-Bi-Sb	Menor*	Maior**	Menor

\*valores próximos de resistência de polarização em ensaio eletroquímico.

\*\*valores próximos de perda de massa em ensaio de campo.

O desempenho em ordem decrescente desses aços é:

- análise eletroquímica solução  $H_2SO_4$  0,1 mol/L: Cu-Bi-Mo > Cu-Bi > Cu-Bi-Sb.

Nas figuras 5.9, 5.10 e 5.11 são apresentados os diagramas de Bode obtidos para os aços de baixa liga, que nos permitem confirmar a formação de apenas um semicírculo nos aços de baixa liga. O perfil associado aos espectros de impedância indica que o processo é regido por transferência de carga.

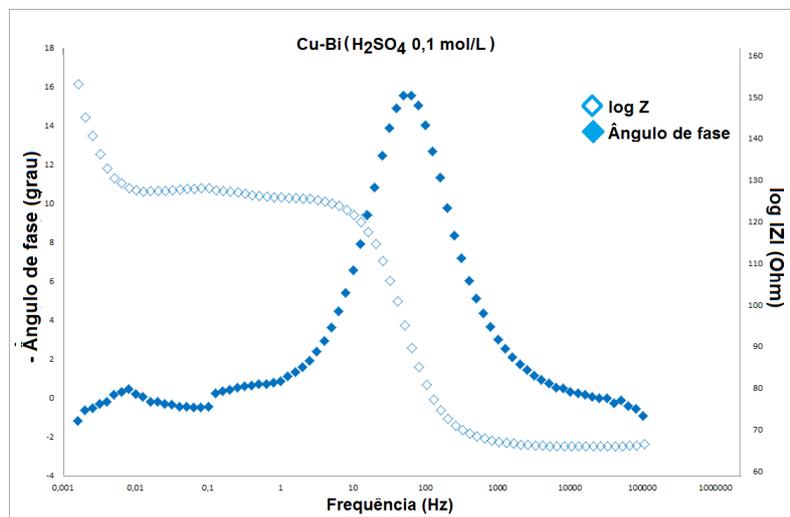


Figura 5.9 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi, em solução  $H_2SO_4$ .

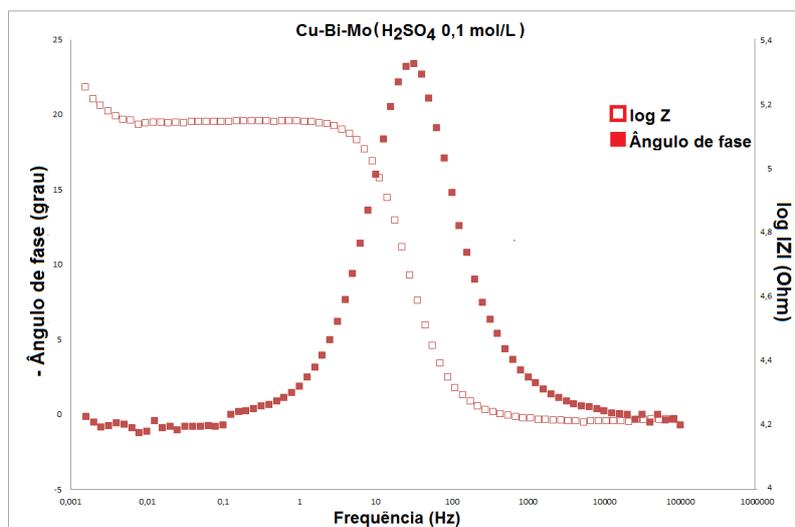


Figura 5.10 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi-Mo, em solução  $H_2SO_4$ .

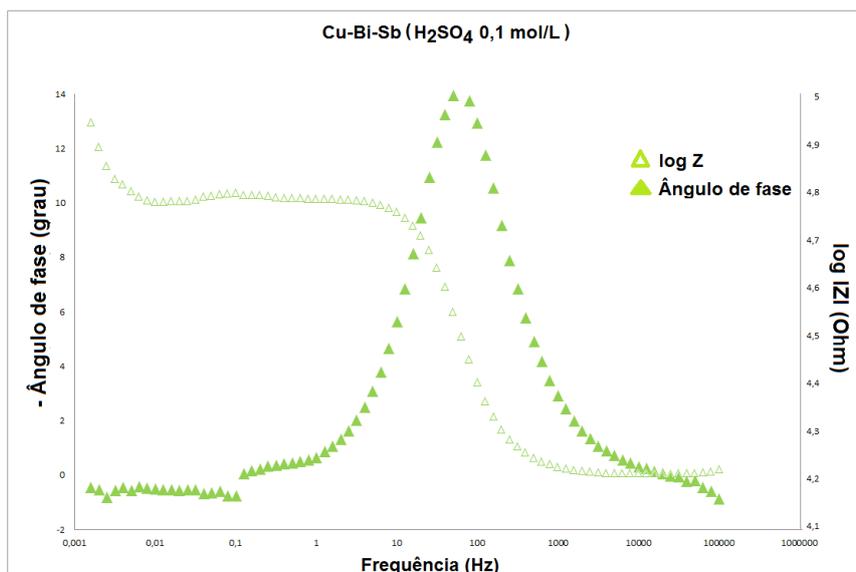


Figura 5.11 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi-Sb, em solução  $H_2SO_4$ .

### 5.2.2 Solução NaCl

Os dados do teste de impedância na solução NaCl 3,5% (m/v) são apresentados a seguir e representam um grupo de resultados. Foi retirada uma média dos resultados para cada amostra. Escolheu-se uma das amostras que melhor ilustrava a média do grupo.

Na figura 5.12 são apresentados os diagramas de Nyquist em solução NaCl de 3,5 % (m/v), respectivamente, para os aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb expostos. No diagrama pode-se identificar a resistência da solução,  $R_s$ , e a soma da resistência da solução,  $R_s$ , com a resistência de polarização,  $R_p$ . É possível visualizar também, na figura 5.12, o circuito equivalente proposto para esse sistema, onde a resistência da solução esta em série com a resistência de polarização e com o capacitor. Em quanto que, a resistência de polarização e o capacitor estão em circuito paralelos entre si.

As formas dos diagramas de Nyquist são muito similares para todos os aços em todas as análises, triplicatas das amostras. Ao longo do eixo horizontal,  $Z_{re}$ , o arco capacitivo é bem formado. Em baixas frequências, após " $R_s+R_p$ ", observou-se um comportamento de indutância característico do ferro. Apesar das formas dos diagramas de Nyquist terem sido as

mesmas, os valores em baixa frequência, “ $R_s+R_p$ ”, foram diferentes para cada tipo de aço.

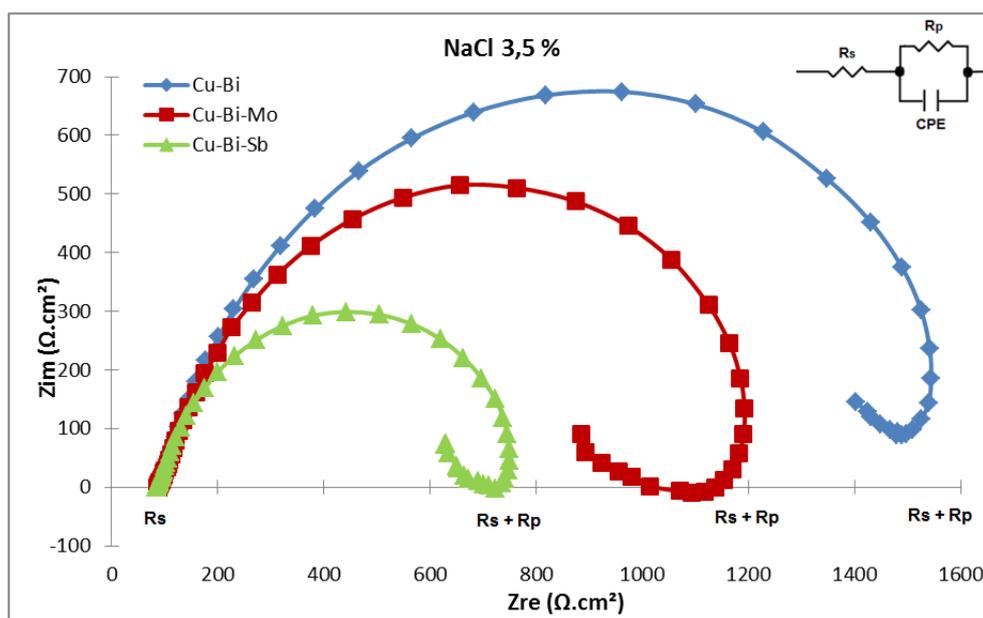


Figura 5.12 - Diagrama de impedância dos aços de baixa liga em NaCl 3,5 % (m/v).

Os valores das resistências e dos capacitores estão apresentados na tabela 5.5. A resistência da solução ( $R_s$ ), foi, em média, de  $89 \Omega \text{ cm}^2$ , valor referente a altas frequências de 100 KHz. Em baixas frequências, o aço de baixa liga Cu-Bi apresentou os maiores valores de resistência de polarização,  $1521 \Omega \text{ cm}^2$ . Esse valor de resistência foi mais que o dobro do que o aço Cu-Bi-Sb, que teve resistência de  $713,2 \Omega \text{ cm}^2$ . A resistência para o aço Cu-Bi-Mo foi de  $1116 \Omega \text{ cm}^2$ , aproximadamente 73% da resistência do Cu-Bi. Os valores dos capacitores, CPE, entre os aços de baixa liga foram muito parecidos na ordem de grandeza, contudo, os valores para os aços Cu-Bi e Cu-Bi-Mo ficaram mais próximos enquanto que o Cu-Bi-Sb apresentou o menor valor.

Em solução NaCl, obteve-se uma diferença numérica mais acentuada entre as resistências de polarização dos aços se comparada com a solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Tabela 5.5 - Valores representativos dos parâmetros eletroquímicos dos testes eletroquímicos em solução NaCl 3,5 %(m/v), dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb.

Aço	Parâmetros eletroquímicos NaCl 3,5%		
	Rs ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE (F)
Cu-Bi	92,78	1521	$4,58 \times 10^{-04}$
Cu-Bi-Mo	89,52	1116	$4,77 \times 10^{-04}$
Cu-Bi-Sb	86,89	713,2	$6,44 \times 10^{-04}$

Lembrando que o intuito de se montar a tabela 5.6 foi com o objetivo de fazer uma avaliação comparativa de desempenho dos aços de baixa liga com relação à corrosão atmosférica e a corrosão eletroquímica. A intenção dessa comparação é de avaliar o desempenho dos aços com elementos de liga diferentes, uma vez que os tipos de corrosão ocorridos em cada teste foram de naturezas diferentes.

Tabela 5.6 – Comparação de desempenho entre perda de massa em atmosfera marinha, resistência de polarização em solução NaCl 3,5 %(m/v) e resistência a corrosão, dos aços Cu-Bi, Cu-Bi-Mo e Cu-Bi-Sb.

	Resistência de polarização NaCl	Perda de massa atm. marinha	Desempenho Resistência à corrosão
Cu-Bi	Maior	Menor	Maior
Cu-Bi-Mo	Médio	Médio**	Médio
Cu-Bi-Sb	Menor	Maior**	Menor

\*\*valores próximos de perda de massa ensaio de campo.

Numa comparação entre o ensaio de campo, em atmosfera marinha, e o ensaio de laboratório, solução NaCl, o aço Cu-Bi apresentou a maior diferença de desempenho entre os dois ensaios. No ensaio de campo, o Cu-Bi teve a maior perda de massa, pior desempenho frente à corrosão, enquanto que no ensaio de laboratório esse aço apresentou a maior resistência de polarização, melhor desempenho frente a corrosão.

Em ambos os ensaios, campo e laboratório, o Cu-Bi-Mo apresentou melhor desempenho que o aço Cu-Bi-Sb. Contudo, a diferença de valor foi menor no ensaio de campo que no ensaio de laboratório.

O desempenho em ordem decrescente desses aços é:

- análise eletroquímica solução NaCl 3,5% (m/v): Cu-Bi > Cu-Bi-Mo > Cu-Bi-Sb.

Nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15 são apresentados os diagramas de Bode para os três tipos de aços estudados. Essas figuras nos permitem confirmar a formação de apenas um semicírculo nos aços de baixa liga. O perfil associado aos espectros de impedância indica que o processo é regido por transferência de carga.

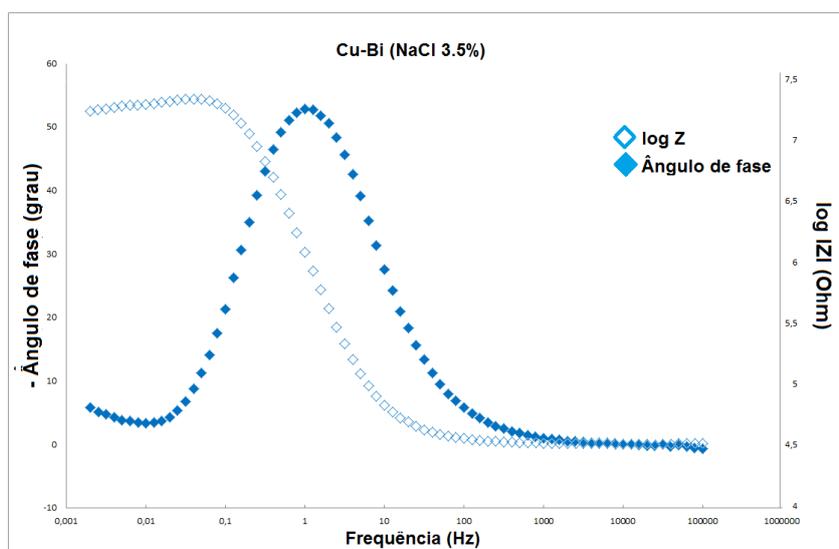


Figura 5.13 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi, em solução NaCl 3.5%.

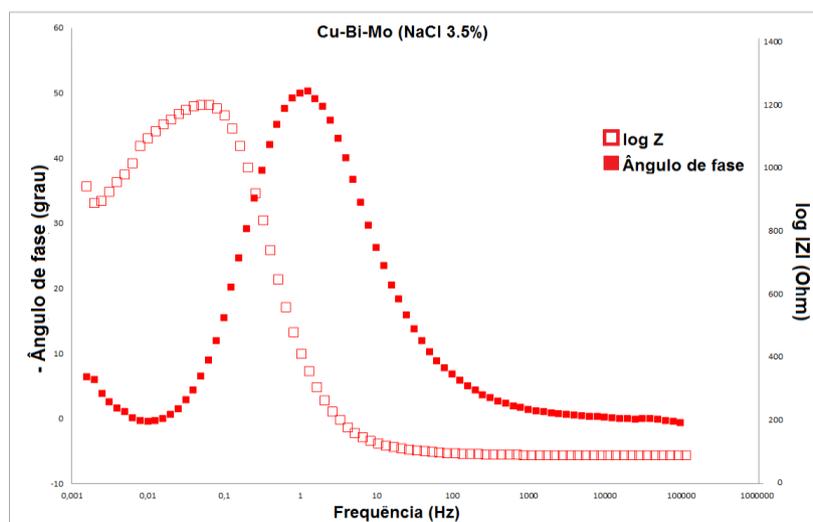


Figura 5.14 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi-Mo, em solução NaCl 3,5%.

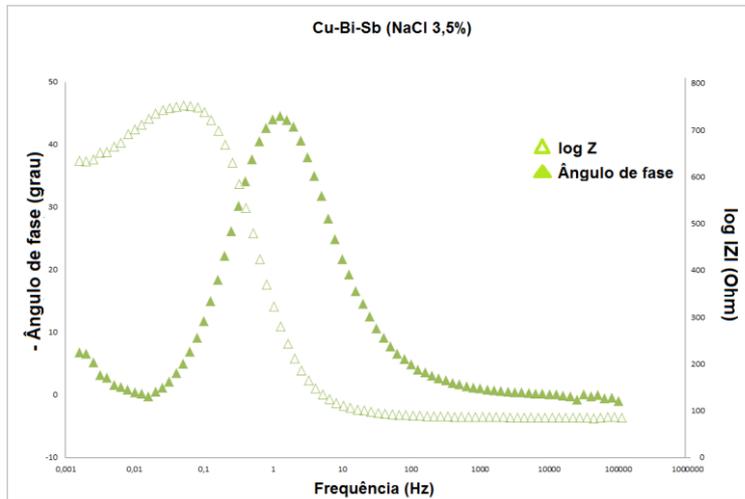


Figura 5.15 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço de baixa liga Cu-Bi-Sb, em solução NaCl 3,5%.

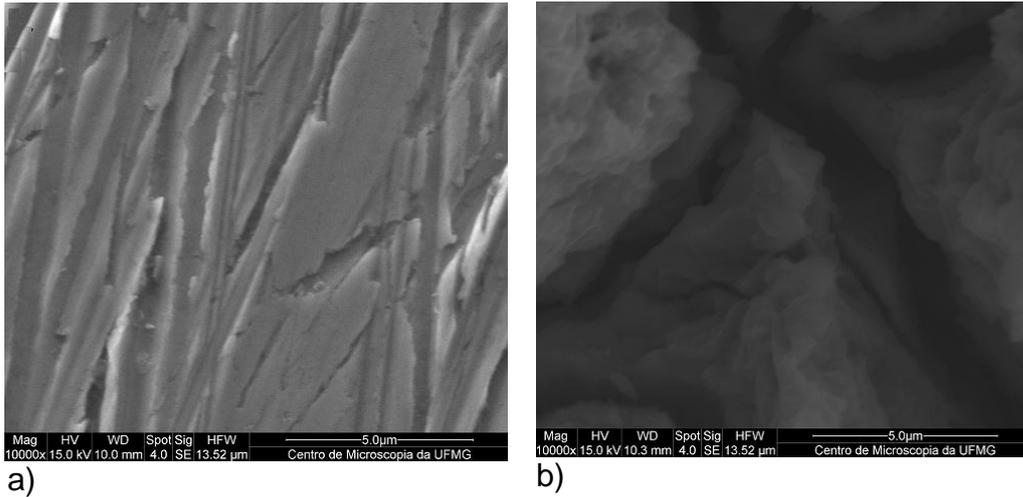
### 5.3 ANÁLISES DE MEV E EDS

As análises de superfície e de composição foram realizadas nos aços polidos e nos aços após a impedância nas solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L e de NaCl 3,5% (m/v).

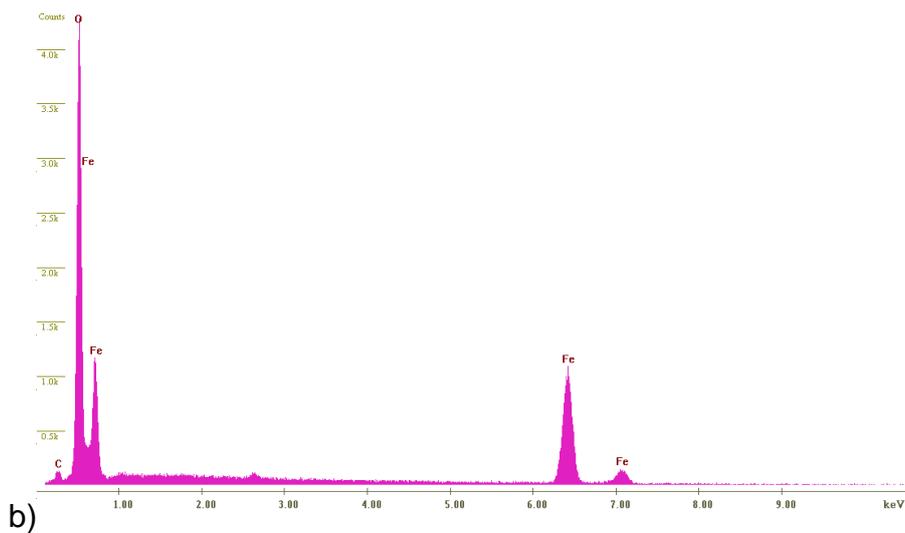
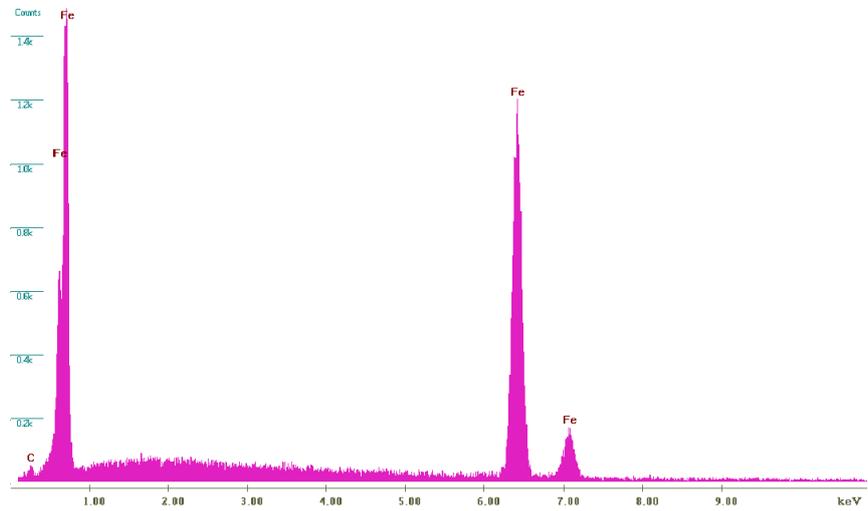
#### 5.3.1 Solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Os resultados de MEV, (figuras 5.16, 5.18 e 5.20) apresentaram diferenças morfológicas entre as superfícies das amostras de aços polidos, itens "a", e amostras de aços após a impedância, itens "b", para a solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L, para todos os aços. Já nas figuras 5,17, 5.19 2 5.21 são apresentados os resultados das análises de EDS dos respectivos aços.

Na figura 5.16, item "a", observa-se o Cu-Bi polido. No item "b" tem-se o aço após a impedância, apresentando produto de corrosão em sua superfície com poucas tricas porém profundas. O produto de corrosão gerado acredita-se ser óxido de ferro. Tal suposição tem como base a análise de EDS do aço Cu-Bi, figura 5.17. No item "a" da figura 5.17, o resultado da composição química mostra, em sua totalidade, a presença de ferro, Fe, e um pouco de carbono, C. Enquanto, que no item "b", da mesma figura, a composição química mostra grande quantidade de oxigênio, O, e de ferro, Fe.

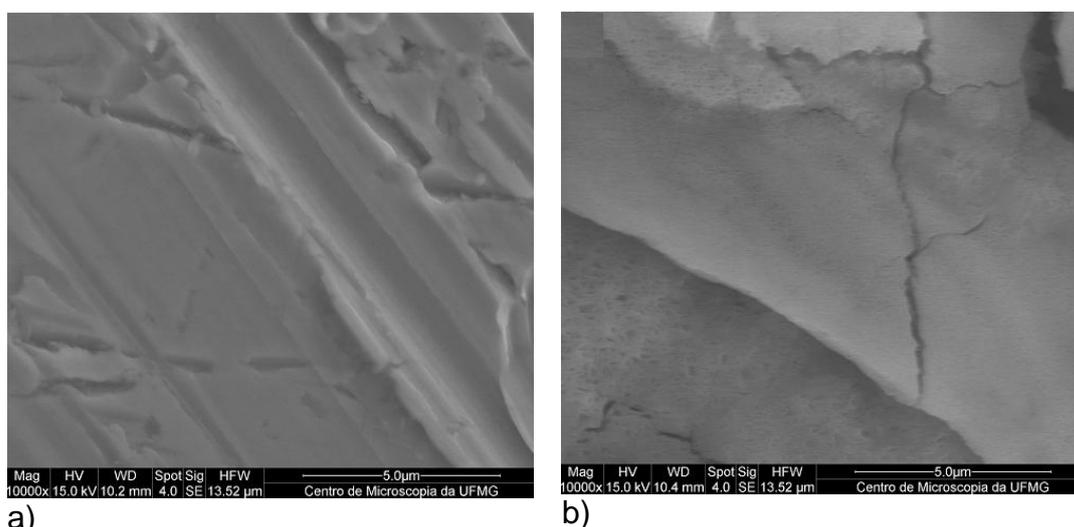


a) b)  
 Figura 5.16 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço Cu-Bi com aumento 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução  $H_2SO_4$  0,1 mol/L.



b)  
 Figura 5.17 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução  $H_2SO_4$  0,1 mol/L.

Na figura 5.18, observa-se o Cu-Bi-Mo polido, item “a”. No item “b” tem-se o aço após a impedância, apresentando produto de corrosão em sua superfície. O produto de corrosão gerado tem aspecto mais denso e firme se comparado com o produto de corrosão do aço Cu-Bi, devido às fissuras do aço Cu-Bi-Mo serem mais finas e menores.



a) b)  
Figura 5.18 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura do aço Cu-Bi-Mo com aumento de 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução  $H_2SO_4$  0,1 mol/L.

Na figura 5.19 apresenta a análise de EDS para o aço carbono da figura 5.18, Cu-Bi-Mo. Com base na análise de EDS acredita-se que o produto formado seja óxido de ferro com presença de manganês, Mn. No item “a” da figura 5.19, o resultado da composição química mostra, em sua quase totalidade, a presença de ferro, Fe, e um pouco de carbono, C e oxigênio, O. Enquanto, que no item “b”, da mesma figura, a composição química mostra grande quantidade de oxigênio, O, de ferro, Fe e de manganês, Mn.

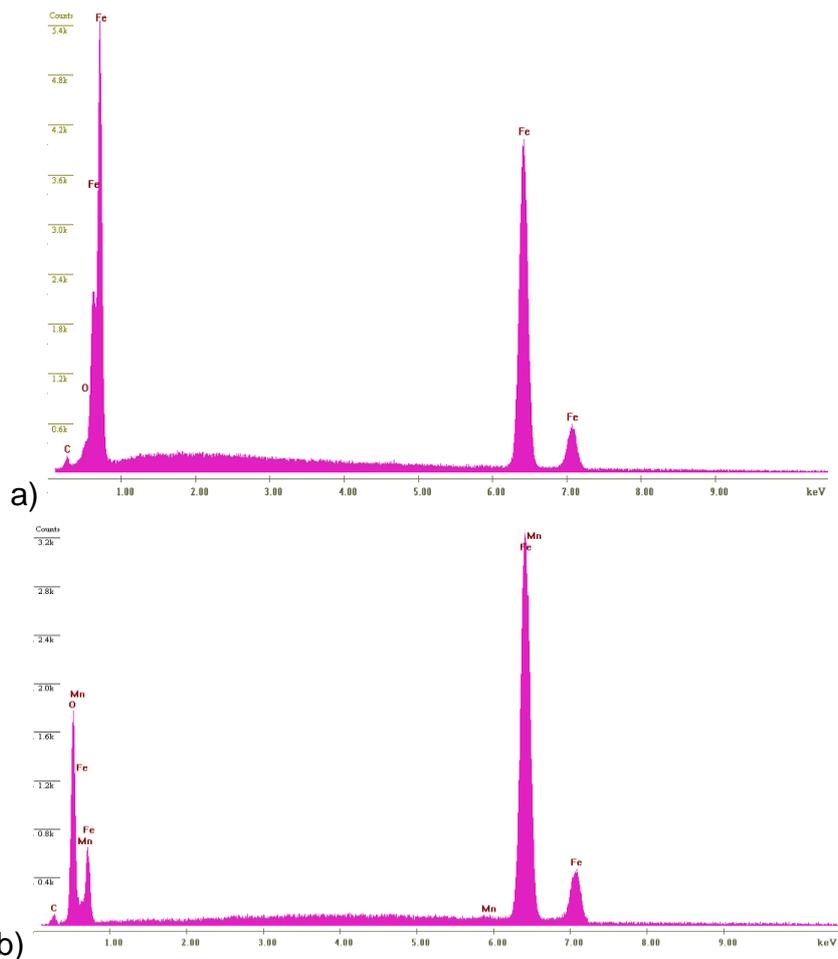


Figura 5.19 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi-Mo, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução  $H_2SO_4$  0,1 mol/L.

Na figura 5.20, observa-se o Cu-Bi-Sb polido, item “a”. No item “b” tem-se o aço após o teste de impedância, apresentado produto de corrosão em sua superfície com muitas tricas de espessura média. O produto de corrosão gerado acredita-se ser, assim como os outros aços, óxido de ferro.

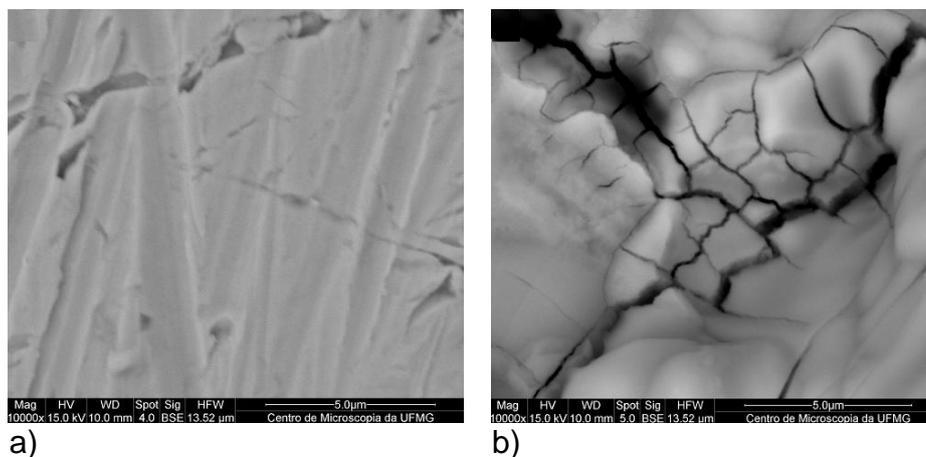


Figura 5.20 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura do aço Cu-Bi-Sb com aumento de 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução  $H_2SO_4$  0,1 mol/L.

Nos resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi-Sb, figura 5.21 item “a”, a composição química mostra, em sua quase totalidade, a presença de ferro, Fe, e um pouco de carbono, C. Enquanto, que no item “b”, figura 5.21, a composição química mostra grande quantidade de oxigênio, O, de ferro, Fe e um pouco de enxofre, S.

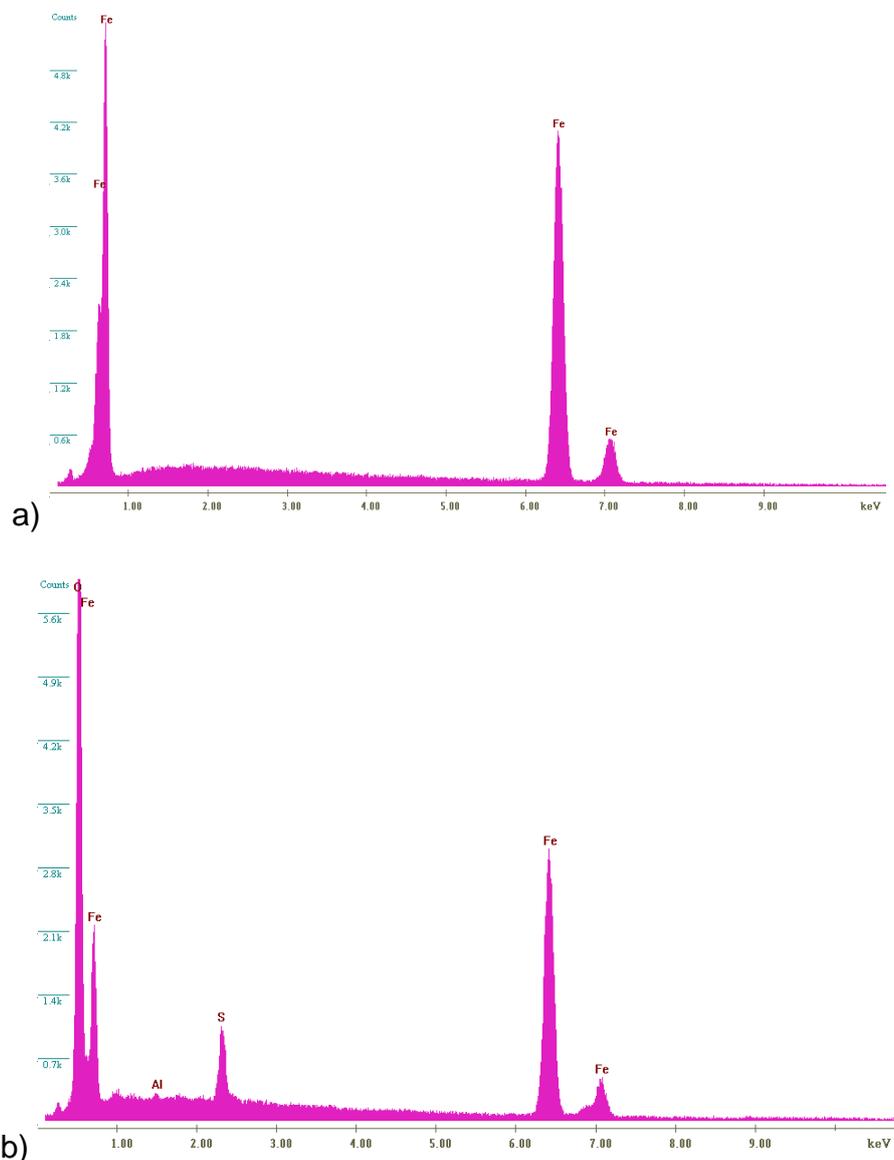


Figura 5.21 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi-Sb, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução  $H_2SO_4$  0,1 mol/L.

### 5.3.2 Solução NaCl

Os resultados de MEV, (figuras 5.22, 5.24 e 5.26) apresentaram diferenças morfológicas entre as amostras de aços polidos, itens “a”, e amostras de aços após o teste de impedância, itens “b”, para a solução NaCl 3,5% (m/v), para todos os aços. Já nas figuras 5.23, 5.25 e 5.27 são apresentados os resultados das análises de EDS dos respectivos aços.

Nos resultados de composição do EDS dos aços, após o teste de impedância, foi observada a presença de sódio, Na, e cloro, Cl. A presença desses elementos no produto de corrosão está associada à solução de trabalho.

Na figura 5.22, item “a” observa-se o Cu-Bi polido. No item “b” tem-se o aço após a impedância, apresentando produto de corrosão em sua superfície. O produto tem aspecto mais homogêneo e sem trincas quando comparado com a solução de ácido sulfúrico. Acredita-se que esse o produto de corrosão gerado possa ser óxido de ferro, assim como na solução  $H_2SO_4$ . A análise de EDS do aço Cu-Bi, figura 5.23, apoia essa teoria. No item “a” da figura 5.23, o resultado da composição química mostra, em sua quase totalidade, a presença de ferro, Fe, e um pouco de carbono, C. Enquanto, que no item “b”, da mesma figura, a composição química mostra grande quantidade de oxigênio, O, e de ferro, Fe e traços de sódio, Na, e de enxofre, S.

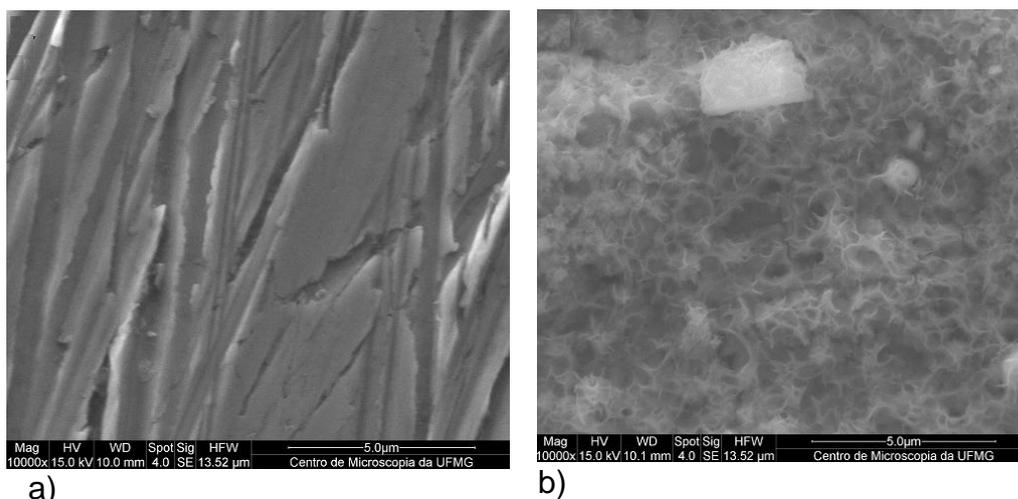


Figura 5.22 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura do aço Cu-Bi com aumento de 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl 3,5% (m/v).

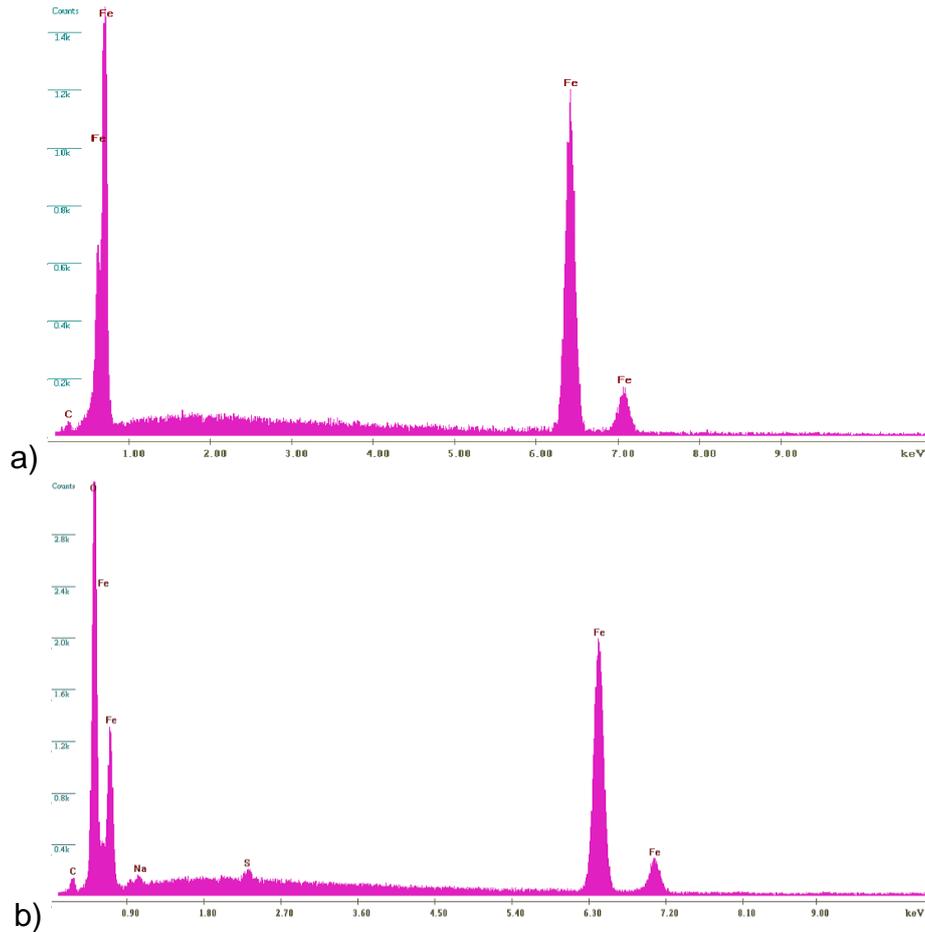


Figura 5.23 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl 3,5% (m/v).

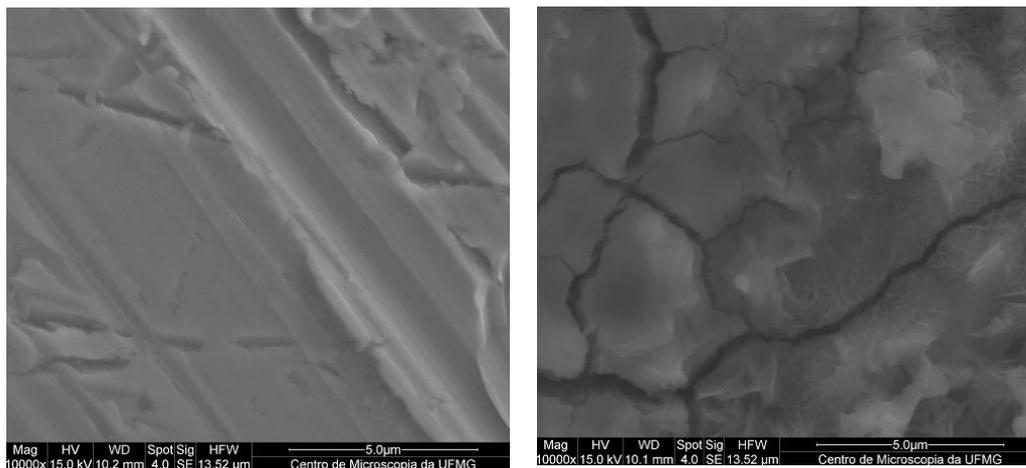


Figura 5.24 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura do aço Cu-Bi-Mo com aumento de 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl 3,5% (m/v).

Na figura 5.24, observa-se o Cu-Bi-Mo polido, item “a”. No item “b” tem-se o aço após o teste de impedância, apresentado produto de corrosão

em sua superfície. O produto de corrosão gerado apresenta poucas trincas com espessura média.

Com base na análise de EDS do aço Cu-Bi-Mo, figura 5.25, acredita-se que o produto formado possa ser óxido de ferro. No item “a” da figura 5.25, o resultado da composição química mostra, em sua quase totalidade, a presença de ferro, Fe, e um pouco de carbono, C. Enquanto, que no item “b”, a composição química mostra grande quantidade de oxigênio, O, e de ferro, Fe.

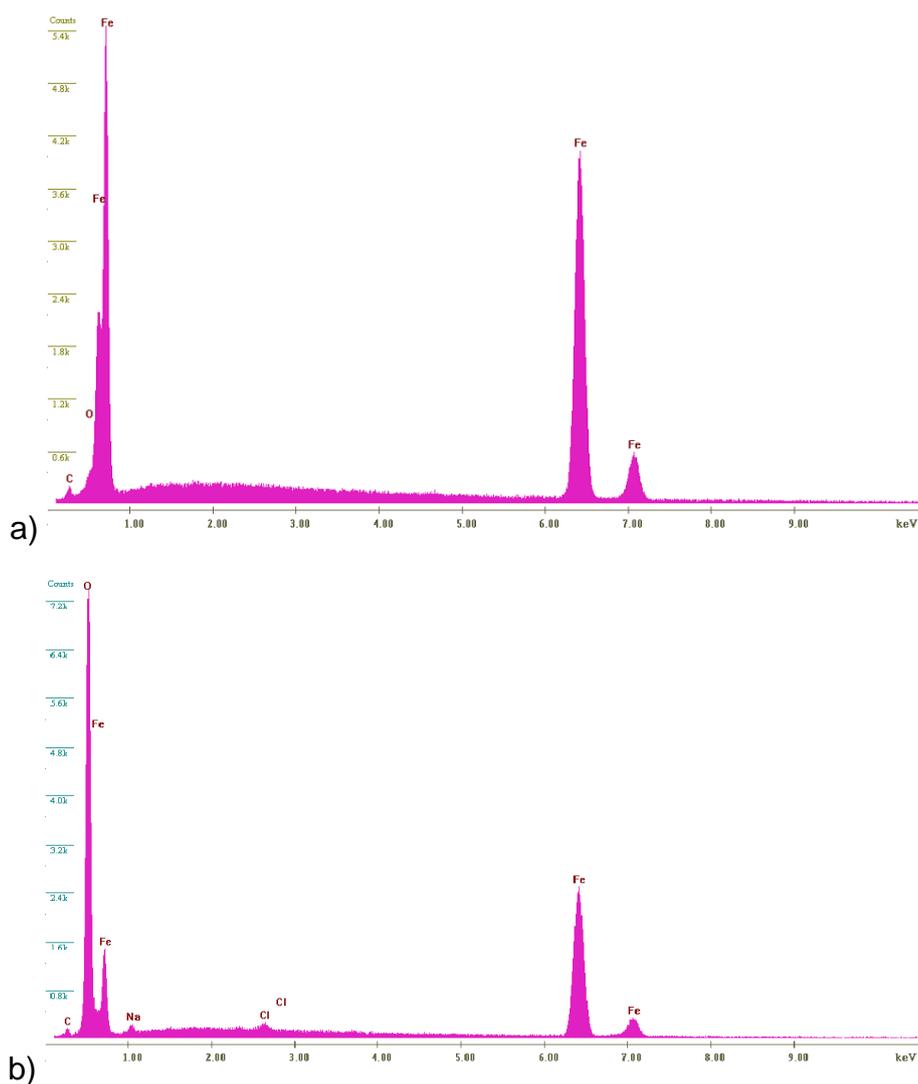


Figura 5.25 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi-Mo, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl 3,5% (m/v).

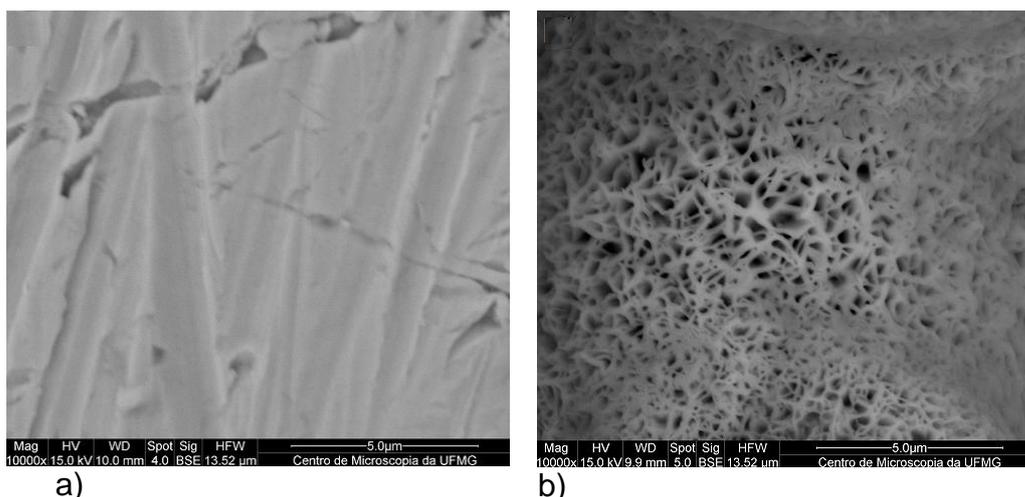


Figura 5.26 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura do aço Cu-Bi-Sb com aumento de 10000 vezes, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl 3,5% (m/v).

Na figura 5.26, observa-se o Cu-Bi-Sb polido, item “a”. No item “b” tem-se o aço após o teste de impedância, apresentando produto de corrosão em sua superfície. O produto de corrosão gerado está distribuído de forma homogênea, contudo, tem aspecto menos denso, mais aerado,

Novamente acredita-se que o produto de corrosão possa ser óxido de ferro. Os resultados da análise de EDS, figura 5.27 item “a”, a composição química mostra, em sua quase totalidade, a presença de ferro, Fe, e um pouco de carbono, C. Enquanto, que no item “b”, a composição química mostra grande quantidade de oxigênio, O, e de ferro, Fe.

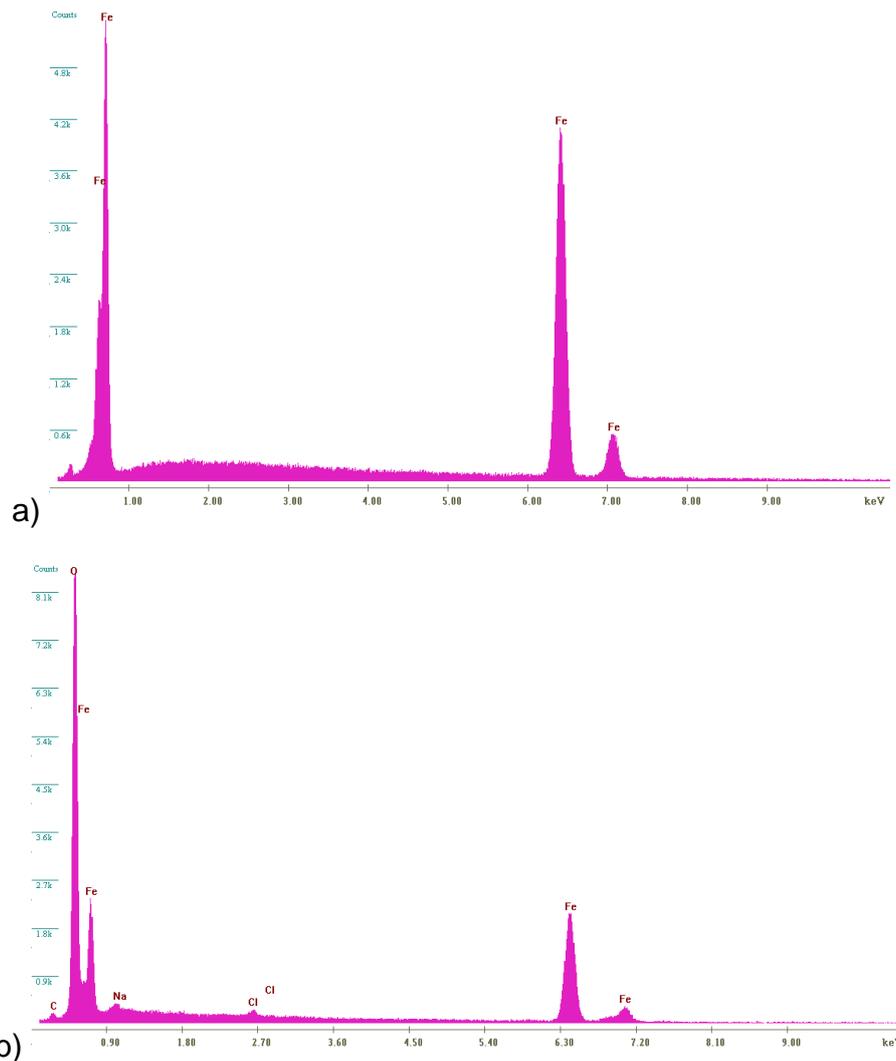


Figura 5.27 – Resultados da análise de EDS do aço Cu-Bi-Sb, a) aço após polimento e b) aço após impedância eletroquímica em solução NaCl 3,5% (m/v).

Nesse estudo apesar de saber da diferença de composições de elementos de liga entre os aços, Mo, Sb e Bi, não foi possível detectar suas presenças nas análises de EDS. Não foram detectados os elementos nem na superfície do aço polida e nem através da composição química do produto de corrosão em sua superfície, para nenhuma das soluções trabalhadas. A ausência na detecção desses elementos deve estar relacionada com a baixa concentração deles nas ligas, somado ao fato de que nos testes são utilizadas pequenas áreas para análise.

## 6 CONCLUSÕES

- Os resultados deste trabalho permitem afirmar que o ensaio de campo em atmosfera marinha foi mais agressivo que o ensaio de campo em atmosfera industrial.
- Embora o mecanismo de corrosão dos dois ensaios, de campo e de laboratório, sejam totalmente diferentes, foi possível fazer uma comparação de desempenho frente à corrosão dos aços de baixa liga utilizados nos dois testes.
- O aço Cu-Bi-Mo apresentou, tanto nos ensaios de campo quanto nos de laboratório, um desempenho melhor que o aço e Cu-Bi-Sb. Nos ensaios de campo, a diferença entre a perda de massa de ambos foi pouca, contudo nos ensaios de laboratório, a resistência à polarização do Cu-Bi-Mo chegou a ser quase o dobro do aço Cu-Bi-Sb.
- Nesse trabalho, foi possível caracterizar a composição química da superfície e dos produtos de corrosão dos aços estudados, contudo, não foi possível detectar os elementos de liga (Bi, Mo e Sb) nesse estudo. Acredita-se que a ausência na detecção dos elementos esteja relacionada com a baixa concentração dos elementos nas superfícies das ligas, somado ao fato de que nos testes são utilizadas pequenas áreas para análise.
- As medidas de perda de massa e resistência à polarização viabilizaram a classificação dos aços no desempenho frente a corrosão. Os desempenhos em ordem decrescente desses aços são:
  - perda de massa em atmosfera industrial: Cu-Bi > Cu-Bi-Mo > Cu-Bi-Sb.
  - perda de massa em atmosfera marinha: Cu-Bi > Cu-Bi-Mo > Cu-Bi-Sb.
  - análise eletroquímica solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L: Cu-Bi-Mo > Cu-Bi > Cu-Bi-Sb.
  - análise eletroquímica solução NaCl 3,5% (m/v): Cu-Bi > Cu-Bi-Mo > Cu-Bi-Sb.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Abranger o estudo da corrosão de aços de baixa liga para sistemas com variação de parâmetros, exemplos: pH, temperatura, íons no meio.
- Acompanhar com identificação e análise quantitativa a formação das camadas de ferrugem, analisando as superfícies das amostras que foram retiradas dos ensaios de exposição em tempos intermediários.
- Avaliação da corrosão com tempo de exposição maior que 12 meses, exemplo 60 meses ou tempo máximo ser perder a amostra, para verificar se os perfis dos aços de baixa liga se repetem e se estão relacionados com as características dos períodos do ano de ciclos de umedecimento e secagem.

## 8 REFERÊNCIAS

ALBERTI, S.M et al. **Avaliação dos Impactos da Poluição Atmosférica correlacionada à Manutenção de Estruturas utilizadas no Setor Elétrico**. Curitiba: Copel, 2003. 5p.

ALMEIDA, M. V. V. **Contribuição ao estudo da corrosão no concreto armado através de medidas de polarização potencioestática**. 1996, p. 137. Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

ASAMI, K. and KIKUCHI, M. **"In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years"**. Corrosion Science 45, pp. 2671-2688. 2003.

BELLEI, I.H. **Edifícios Industriais em Aço: Projeto e cálculo**. 5. Edição, revisada e atual. São Paulo, 2004.

CABRAL, Antonio Eduardo Bezerra. **Avaliação de eficiência de sistemas de reparo no combate à iniciação e à propagação de corrosão do aço induzida por cloretos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.

CALLISTER, JR., W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2002.

COOK, D.C. and VAN ORDEM, A.C., REYES, J., et al. **"Atmospheric corrosion in marine environments along the Gulf of México"**. ASTM Symposium on Marine Corrosion in Tropical Environments. Orlando, Florida, Nov. 13-14, 2000.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3.edição revisada. Rio de Janeiro: LTC,1996.

HELENE, Paulo R. L.. **Corrosão em Armaduras para Concreto Armado**. 1. edição. São Paulo-SP, 1993. 231 p. Tese. Universidade de São Paulo.

JOUKOSKI, A. **Estudo do desempenho de concretos para artefatos de redes de distribuição de energia elétrica destinada ao ambiente litorâneo**. 2003. 242 p. Dissertação de Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná.

KUCERA, V. et al. **"Corrosion of structural metals in atmospheres with different corrosivity at 8 years exposure in Sweden and Czechoslovakia"**. Proc. 10th ICMC. Mandras, 167, 1987.

LAHIRI, A.K. et al. **Algumas observações sobre propriedades de ferrugem formada em aço carbono comum e aços de baixa liga**. In: II Simpósio Sul Americano de Corrosão Metálica, 1971, Rio de Janeiro. Rio de

Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão e Instituto Brasileiro de Petróleo, 1971. p. 479-486.

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

MATOS, O. C. **Técnicas Eletroquímicas no Estudo e Avaliação de Armaduras em Concreto**. 4º Seminário de Corrosão na Construção Civil, 1990, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: ABRACO, 1990, p. 64-77.

NÓBREGA, A. C. V. **Estudo de inibidores de corrosão recomendados para concreto**. 2004, p.143. Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

PANNONI, F.D. **Condições para formação da pátina protetora em aços patináveis**. São Paulo: Gerdau Açominas, 2005. 3 p.

PANNONI, F.D. **Investigação Elipsométrica do efeito do ar atmosférico sobre um aço carbono e um aço patinável**. 1988. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais – Departamento de Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1988.

PANNONI, F.D.; MARCONDES, L. **Efeito da composição química da liga sobre o comportamento frente à corrosão atmosférica de aços determinado pela análise estatística de dados publicados**. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DECORROSAO/EXPOCOR,91, 1991, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão - ABRACO, 1991. p. 67-83.

PFEIL, W.; PFEIL, M. **Estruturas de aço: Dimensionamento Prático**. 6.edição. Rio de Janeiro : LTC, 1995.

RAMAN, A; KUBAN, B., and RAZVAN, A. **“The Application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems-I. Standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products”**. Corrosion Science 32. n.12, pp.1295-1306,1991.

SICA, Yuri.C **Mapeamento da corrosividade atmosférica de São Luís – Ma e a correlação das variáveis ambientais que influenciaram na degradação dos materiais metálicos**. 2006. 127f. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SICA, Y. C.; KENNY, E. D.; CRUZ, O. M.; SILVA, J. M.; RAVAGLIO, M.; MENDES, P. R.; MENDES J.C. **Desenvolvimento de metodologia para monitoramento do grau de poluição nos alimentadores de 13,8 kV e 69 kV da ilha de São Luís**. Curitiba: LACTEC, Relatório técnico, 2005, 98 p.

SILVA, E. P. ; ALVARENGA, E. A. ; CASTRO, M. M. R. ; LINS, V. F. C. .  
**Atmospheric corrosion of materials used in the civil construction industry.** *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 53, p. 43-51, 2006

SILVA, D. R. **Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado visando a melhoria em sua durabilidade.** 2006. P. 190. Tese. Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

TOMASHOV, N. D; **Theory of corrosion and protection of metals.** *MacMillan Co*: Nova York, 1966, 367 p.

VÉRGES, G.R. **Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas.** 2005. 194f. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

WANG, J.H. WEI, F.I., and SHIH, H.C. **“Assessing performance of painted carbon and weathering steels in a industrial atmosphere”**, *Corrosion* 53 (3), March, pp.206- 215. 1997

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** Editora USP, São Paulo, 2003