

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO
FRENTE À CORROSÃO ATMOSFÉRICA
DOS AÇOS USI-SAC-41 E USI-SAC-300
EM ATMOSFERAS INDUSTRIAL E MARINHA”

Autor: Adão Vieira de Faria.

Orientadora: Prof. Dra. G. Cristina Durães de Godoy.

Co-orientadores: Eng. José Geraldo de Sousa e Prof. Dra. Mônica Schwartzman.

Março/2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS

Adão Vieira de Faria

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO FRENTE À CORROSÃO
ATMOSFÉRICA DOS AÇOS USI-SAC-41 E USI-SAC-300
EM ATMOSFERAS INDUSTRIAL E MARINHA**

Dissertação de Mestrado a ser apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de concentração: engenharia de superfície

Orientadora: Profa. Dra. Geralda Cristina Durães de Godoy.

Co-orientadores: Eng. José Geraldo de Sousa e Profa. Dra Mônica Schwartzman

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2007

Aos meus filhos
Felipe e Bárbara,
a meus pais e irmãos

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

ao professor Ronaldo pela dedicada orientação durante as etapas de elaboração deste trabalho;

ao engenheiro José Geraldo de Sousa pela disponibilidade, acompanhamento, sugestões e críticas;

ao engenheiro Rogério Augusto Carneiro pelo apoio incondicional oferecido;

ao assistente técnico Ataíde da Mata que não poupou esforços para oferecer seu trabalho;

ao José Geraldo Moreira do centro de pesquisa da Usiminas pela paciente atenção, dedicação e apoio na realização dos ensaios eletroquímicos deste trabalho;

ao estagiário Fernando Ricardo Félix pelo apoio irrestrito;

à todos do corpo profissional da Usiminas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho;

à Usiminas, pela oportunidade para realização deste trabalho.

ao Laboratório de Perfilometria da UFMG sob a coordenação da Profa. Dra. G. Cristina Durães de Godoy.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS.....	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 – FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDOS EM MEIOS CORROSIVOS CONTENDO SO _x	7
3.2 - FORMAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDOS EM MEIOS CONTENDO ÍONS CL ⁻	19
4 – METODOLOGIA	47
4.1 – MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.2 - DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS	52
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
6 – CONCLUSÕES	84
7 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	87
8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
ANEXO I	93
ANEXO II	100
ANEXO III	103
ANEXO IV.....	116
ANEXO V.....	129

ANEXO VI.....	143
ANEXO VII.....	169
ANEXO VIII.....	179
ANEXO IX.....	181

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1 – Modelo de Evans modificado. Primeiro óxido formado é o $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Depois ele é desidratado e cristalizado para ser convertido em α , γ - FeOOH . No estado úmido ele é reduzido para $\text{Fe}(\text{OH})_2$; no estado seco, ele é oxidado para $\text{Fe}(\text{OH})_3^{(9)}$ 5
- Figura 3.2 – Corrosão por perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) (a); Razão em massa da soma da goetita cromo substituída fina e ultra fina, $(\alpha_{\text{Cr}(\text{FG}+\text{UFG})})$, e a lepidocrocita obtida pelo XRD no início da formação da camada de óxidos (γ_x), $(\alpha_{\text{Cr}(\text{FG}+\text{UFG})})/(\gamma_x)$ e a razão em massa da goetita (α_x) e lepidocrocita (γ_x) do início da formação da camada de óxidos, ambas obtida pelo XRD, (α_x/γ_x) (b); esquema da variação da Energia Livre com a mudança de fase dos óxidos da camada protetora em função do tempo de exposição em atmosfera industrial (c)⁽¹⁶⁾.10
- Figura 3.3 – Comparação do efeito de íons metálicos na cristalinidade e tamanho de partícula da camada de óxido protetora produzida sinteticamente em laboratório⁽²⁰⁾.12
- Figura 3.4 – Relação entre a razão α/γ^* , tempo de exposição e potencial de aços patináveis após imersão por 30 minutos em solução 0,1 M Na_2SO_4 ⁽²²⁾. .13
- Figura 3.5 – Lepidocrocita, a) aço carbono com três meses de exposição na atmosfera de Cubatão (cristais de areia), b) aço patinável com um mês de exposição no centro de São Paulo (forma de flores) ⁽²³⁾.14
- Figura 3.6 – a) Goetita semicristalina no aço patinável com um mês de exposição no alto da serra de Cubatão (bolas de algodão) e b) aço carbono com exposição de dois meses em Cubatão (camada de óxido irregular e não protetiva) ⁽²³⁾.14
- Figura 3.7 - Esquema de formação e evolução da camada de óxidos protetora formada em aço patinável expostos em atmosfera industrial⁽²⁵⁾.16
- Figura 3.8 – Aspectos característicos dos produtos da corrosão do aço patinável (w) e não patinável (M) para exposição por 26 anos em atmosfera industrial⁽²⁵⁾.17
- Figura 3.9 – Microfotografia, MEV, da estrutura da camada de óxidos externa com diâmetro aproximado de 0,5 μm (a) e interna com diâmetro aproximado de 1 μm formada em aço patinável (b), e a camada formada em aço

comum (c), ambos com exposição de 25 anos em atmosfera industrial ⁽²⁵⁾	18
Figura 3.10 – Logaritmo da taxa de deposição de íons Cl ⁻ com a distância da orla, em diferentes locais do mundo ⁽²⁶⁾	20
Figura 3.11 – Taxa de corrosão dos aços carbono (g/m ² /ano) em função da deposição dos íons Cl ⁻ (mg/m ² /dia) em diferentes regiões do mundo ⁽²⁶⁾	20
Figura 3.12 – Correlação entre a taxa de dissolução do Fe ²⁺ e a taxa de deposição de NaCl, para testes de corrosão em laboratório, simulando atmosfera marinha e usando corpos-de-prova de aços patináveis, expostos em atmosfera rural por 41 anos para formação da camada de óxidos protetora ⁽²⁷⁾	22
Figura 3.13 – Resultados da medida de potencial da membrana artificial da camada de óxidos em soluções de íons Cl ⁻ para Fe(OH) ₃ , óxidos Fe(II, III), e fosfato dissolvido no hidróxido de ferro (III). Após Sakashita, Sato e Kihira ⁽²⁸⁾	23
Figura 3.14 – Estrutura da camada de óxidos formada em um aço patinável exposto em atmosfera marinha durante 27 anos ⁽¹³⁾	24
Figura 3.15 – Linha mestra para o projeto de um aço com alto desempenho contra a corrosão em ambientes marinhos agressivos com base no controle da química coloidal da camada de óxidos ^(28, 29)	25
Figura 3.16 – Fração em massa da goetita ultra fina (<15nm), goetita (>15nm) e akaganeíta sobre a superfície de um aço do tipo <i>wheathering steel</i> , exposto horizontalmente por 17 anos, em função da salinidade atmosférica, avaliado pelo MS ⁽³⁰⁾	27
Figura 3.17 – Perda de massa de corpos-de-prova de cinco tipos diferentes de aço, inclusive dois são do tipo <i>wheathering steel</i> (aços B e C), expostos horizontalmente por 17 anos em função da salinidade atmosférica ⁽³⁰⁾	28
Figura 3.18 – Área superficial específica (AS/m ² /g) da camada de óxidos de corpos-de-prova de cinco tipos diferentes de aço, inclusive dois são do tipo <i>wheathering steel</i> (aços B e C), expostos horizontalmente por 17 anos em atmosferas Rural, Urbana, Industrial e marinha. ⁽³⁰⁾	29
Figura 3.19 – Correlação entre área superficial específica (AS/m ² /g) da camada de óxidos de corpos-de-prova de cinco tipos diferentes de aço, inclusive dois são do tipo <i>wheathering steel</i> (aços B e C), expostos horizontalmente por 17 anos em função da salinidade atmosférica ⁽³⁰⁾	30

Figura 3.20 – Correlação entre $E_{RL/S}$ e α/γ^* para os estágios I (Exposição < 5 anos); II (Exposição 5 a 10 anos); e III (≥ 10 anos) ⁽³¹⁾ e as classes A: $E_{RL/S} \geq 50$, B: $50 > E_{RL/S} \geq -50$, C: $-50 > E_{RL/S} \geq -150$, D: $E_{RL/S} < -150$ mV _{vs.SHE} ⁽³¹⁾	31
Figura 3.21 – Curva de magnetização da goetita sintética Cromo substituída para diversas quantidades de Cr ⁽³²⁾	32
Figura 3.22 – Variação do potencial de corrosão em várias soluções para uma mesma concentração de íons (0,56M Na ₂ SO ₄ e 0,56M NaCl) ⁽¹⁸⁾	33
Figura 3.23 – Variação do potencial de corrosão em soluções com várias concentrações de NaCl ⁽¹⁸⁾	34
Figura 3.24 – Relação entre teor de Cu e taxa de corrosão do aço ⁽⁶⁾	35
Figura 3.25 – Curvas de polarização anódica potenciodinâmicas em 0,1N Na ₂ SO ₄ , a 25°C, para aços acalmados expostos durante 18 meses em atmosfera industrial ⁽⁶⁾	35
Figura 3.26 - Esquema de operação do potenciostato ⁽³⁴⁾	36
Figura 3.27 – Gráfico de plotagem típico da medida da corrente resultante e do potencial aplicado ⁽⁶⁾	37
Figura 3.28 – Curva anódica potenciodinâmica típica ⁽³⁴⁾	38
Figura 3.29 – Profundidade de corrosão e sua função Gumble, exposição por dois anos em atmosfera rural ⁽³⁶⁾	40
Figura 3.30 – Evolução no tempo da profundidade do pite meta-estável, estável e super estável ⁽³⁸⁾	41
Figura 3.31 – Distribuição Gumble das profundidades máximas dos pites (<i>maximum pit depths</i>) medidos em corpos-de-prova de aço carbono, mostrando similaridade para as profundidades máximas de pites para exposição <1,5 anos (linha cheia) e um aumento da incerteza com o aumento do tempo de exposição (linhas interrompidas) associado com a atividade das SRB <i>sulfate-reducing bacteria</i> ⁽³⁸⁾	42
Figura 3.32 – Profundidade máxima dos pites, <i>maximum pit depths</i> , para o aço carbono comum exposto em água do mar por 1,5 anos, mostrando linhas de tendência (linear) para distribuição Gamble ⁽³⁸⁾	43
Figura 3.33 – Profundidade máxima dos pites, <i>maximum pit depths</i> , da figura 3.32, em escala para distribuição normal mostrando linhas de tendência para a porção da curva de pites mais profundos ⁽³⁸⁾	44
Figura 4.1 – Seção transversal observada com Luz Polarizada Refletida da estrutura da camada de óxidos formada em um aço do tipo <i>weathering steel</i> ⁽²²⁾	48

Figura 4.2 – Espectro XRD, análise com radiação do Cu, em óxidos raspados e triturados de amostras de uma aço do tipo <i>weathering steel</i> com 27 anos exposição em atmosfera marinha, Shiotani, K ⁽¹³⁾	48
Figura 4.3 – Perda de massa para um aço do tipo <i>weathering steel</i> para vários tipos de atmosferas durante o período de 17 anos ⁽³⁰⁾	49
Figura 4.4 – Gráfico da Perfilometria de amostra do aço carbono comum Usiminas com exposição por 2 anos na estação de Arraial do Cabo no estado do Rio de Janeiro. O método de ensaio é o mesmo descrito no item 4.2.....	49
Figura 4.5 – Resultado do teste experimental de Polarização Anódica Potenciodinâmica realizado nas instalações do CDTN em Belo Horizonte com amostras dos aços CuCr, SiP, e CC. Foi usado o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 20, controlado pelo software GPES versão 4.4. Utilizou-se Ag/AgCl (1mol/l) como eletrodo de referência e um fio de platina (Pt) como eletrodo auxiliar. Os testes foram realizados em solução 3,5%de NaCl, desaerada por 50 minutos com nitrogênio, à temperatura de $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e a uma velocidade de varredura de potencial de 0,167mV/s. Antes de cada ensaio as amostras foram lixadas até granulometria de 600 mesh.	50
Figura 4.6 - Estações de corrosão atmosférica da Usiminas, (a) Atmosfera Industrial, (b) Atmosfera Marinha ⁽¹²⁾	52
Figura 4.7 – Esquema da célula eletroquímica adotada neste experimento.....	55
Figura 4.8 – Diagrama da profundidade corroída (mm) X distância (mm), obtido em cada varredura do perfilômetro ao longo de 100mm de cada corpo-de-prova, realizados através do <i>software</i> TURBO CONTOUR.....	57
Figura 5.1 - Taxa de Corrosão para tempos de exposição de 1, 2 e 3 anos em Atmosfera Marinha (Arraial do Cabo).....	59
Figura 5.2 - Taxa de Corrosão para tempos de exposição de 1, 2 e 3 anos em Atmosfera Industrial (Ipatinga-MG).	60
Figura 5.3 – Análise semi-quantitativa da camada de óxidos obtida por difratometria dos Raios-X.	63
Figura 5.4 – Correlação do tipo de aço, SiP, CuCr e CC com o seu índice α/γ^* de Kashima ⁽²²⁾ com base na proporção das fases da tabela V.3.....	65
Figura 5.5 – Fotos com luz polarizada do aço SiP, Atmosferas marinha e industrial face superior do corpo-de-prova.	66
Figura 5.6 – Curva Anódica Potenciodinâmica para o aços SiP, CuCr e CC.....	69

Figura 5.7 – Curva Anódica Potenciodinâmica para o aço SiP	70
Figura 5.8 – Curva Anódica Potenciodinâmica para o aço CuCr.	70
Figura 5.9 – Curva Anódica Potenciodinâmica para o aço CC.....	71
Figura 5.10 – Denidade de corrente crítica (i_{cr}) para cada tipo de aço SiP, CuCr e CC obtidos das curvas anódicas potenciodinâmicas de cada aço.	72
Figura 5.11 – Aço SiP, sem corrosão, Varredura 1	73
Figura 5.12 - Aço SiP, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos,. Varredura 1	74
Figura 5.13 - Aço CuCr, sem corrosão, Varredura 1.....	74
Figura 5.14 - Aço CuCr, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, Varredura 1. ...	75
Figura 5.15 - Aço CC, sem corrosão, varredura 1.	75
Figura 5.16 - Aço CC, atmosfera marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, varredura 1.....	76
Figura 5.17 – Cota média de corrosão de cada tipo de aço, SiP, CuCr e CC em cada condição de corrosão, SC, Arraial do Cabo e Ipatinga, após dois anos de exposição.	79
Figura 5.18 – Cota média de corrosão para cada condição de corrosão, SC, Ipatinga e Arraial de cada tipo de aço, SiP, CuCr e CC após dois anos de exposição.	80
Figura 5.19 – Estatística SS de probabilidade normal da distribuição das cotas de corrosão para os aços SiP, CuCr e CC, sem corrosão, atmosfera marinha e industrial.	82
Figura 5.20 - Estatística SK de probabilidade normal da distribuição das cotas de corrosão para os aços SiP, CuCr e CC, sem corrosão, atmosfera marinha e industrial.	82
Figura 5.21 - Estatística SS de probabilidade normal da distribuição das cotas de corrosão do aço CC, sem corrosão, atmosfera marinha (Arraial) e industrial (Ipatinga).	83

LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1 – Composição química, percentagem em massa, das amostras dos aços SiP, CuCr e CC.....	47
Tabela IV.2 – Tipos de ensaios e o número de corpos-de-prova para cada um dos tipos de aços considerados SiP, CuCr e CC.....	51
Tabela IV.3 - Taxa de corrosão de corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) expostos nas estações da Usiminas de Ipatinga-MG (atmosfera industrial) e Arraial do Cabo-RJ (atmosfera marinha) ⁽¹²⁾	53
Tabela V.1 – Taxa de corrosão por perda de massa para exposição de 12, 24 e 36 meses em atmosferas marinha e industrial.....	58
Tabela V.2 – Difratomia de raios-X – Cartões, fases e planos cristalográficos considerados para os três aços, SiP, CuCr e CC, expostos nas duas atmosferas industrial e marinha.	61
Tabela V.3 – Difratomia de raios-X - Resultados de análise qualitativa e semi quantitativa dos óxidos raspados e triturados de amostras com 24 meses de exposição em atmosferas marinha e industrial de cada tipo de aço...62	62
Tabela V.4 – Semi quantificação visual das áreas com polarização das fases da camada de óxidos, da estratificação destas fases e da espessura das camada de óxidos observadas nas fotos com luz polarizada da face superior e inferior de amostras dos aços SiP, CuCr, e CC, com dois anos de exposição em atmosfera marinha (Arraial do cabo) e industrial (Ipatinga).	67
Tabela V.5 – Dados principais das curvas anódicas potenciodinâmicas dos aços SiP, CuCr e CC. Eletrólito H ₂ SO ₄ 5N+ K ₂ SO ₄ 0,5N e eletrodo de referência de calomelano saturado com potencial de +241,5 mV referido ao eletrodo normal de hidrogênio ⁽⁴⁴⁾ e área útil do eletrodo de trabalho de 0,55cm ² (chapa de aço).....	71
Tabela V.6 – Valores das cotas de corrosão (distância entre picos e vales adjacentes da profundidade corroída) após varredura com perfilômetro da superfície de cada tipo de aço para as condições, sem corrosão, atmosfera marinha 2 anos (Arraial do Cabo) e industrial 2 anos (Ipatinga).	78
Tabela VI.1 – Comparação do desempenho contra a corrosão dos três aços, SiP, CuCr e CC nos cinco testes realizados, Perda de Massa, Luz Polarizada, Raios-X, Potencial de Corrosão e Perfilometria.	84

LISTA DE NOTAÇÕES

a	= ano
Cl ⁻	= Íons cloreto.
CMA	= Microanálises com Raios-X computadorizada / <i>Computer Aided X-ray Micro.</i>
CP	= Corpo-de-prova do teste de corrosão
CPAP	= Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas
CPC	= Curvas de potencial de corrosão
Csc	= Concentração de Sal / <i>Salt Concentration.</i>
CuCr	= Aço USI-SAC-41
d	= dia
E _{corr}	= Potencial de corrosão eletrodo de referência Ag/AgCl saturado
E _{cr}	= Potencial crítico
EDRX/XRD	= Espectroscopia de Difração de Raios-X / <i>X-Ray Diffraction</i>
EITF/FTIR	= Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier / <i>Fourier Transformed Infra Red</i>
EM/MS	= Espectroscopia Mössbauer / <i>Mössbauer spectroscopy.</i>
E _{pass}	= Potencial de passivação
EPMA	= Micro sonda / <i>electron probe microanalyser</i>
SHE	= Eletrodo de hidrogênio padrão / <i>Standard hydrogen electrode</i>
E _{rl/s(mVvs.SHE)}	= Potencial de corrosão da camada de óxidos (mV) tendo como referência o eletrodo de hidrogênio padrão.
E _{rs/l}	= Potencial da corrosão da camada de óxidos, eletrodo de referência Ag/AgCl saturado
Esp	= Espessura
EXAFS	= Absorção de Raios-X para estrutura fina / <i>Extend X-Ray Absorption Fine</i>
FA	= Face Superior do corpo-de-prova para teste de corrosão
FG	= Goetita Fina / <i>Fine goethite.</i>
FI	= Face Inferior do corpo-de-prova para teste de corrosão
hab	= Habitante.
i _{corr}	= Densidade de corrente de corrosão
ICP	= Espectrometria de plasma.
i _{cr}	= Densidade de corrente crítica

iep	= Ponto isoelétrico.
i_{pass}	= Densidade de corrente de passivação
ITS	= Espectroscopia de transmissão com infravermelho / <i>Infrared Transmission Spectroscopy</i>
JCPDS	= Joint Committee on Powder Diffraction Standard
LRF	= Luz Polarizada Refletida.
LRS	= Espectroscopia <i>Raman</i> a Laser / <i>Laser Raman Spectroscopy</i> .
MER	= Micro-espectroscopia Raman.
MET/TEM	= Microscopia eletrônica de transmissão / <i>Transmission Electron Microscopy</i> .
MEV/SEM	= Microscopia Eletrônica de Varredura / <i>Scanning Electron Microscopy</i>
MPMP	= Método dos pites mais profundos / <i>extreme pit depths</i>
n	= Tamanho da amostra de cotas de corrosão
N	= Tamanho da amostra de cotas de corrosão por face e por corpo-de-prova
AD	= <i>Anderson-Darling</i>
OM	= Microscopia ótica / <i>Optical Microscope</i>
PPC	= Perfil da profundidade de corrosão / <i>depth profiling</i>
RST	= Processo de teste da estabilidade da pátina / <i>Rust Stability Tester</i> .
S	= Salinidade
SAC	= Soldável alta resistência a corrosão.
SCE	= Eletrodo de Calomelano Saturado / <i>Saturated calomelano electrode</i>
SiP	= Aço USI-SAC-300
SS	= <i>Standardized-Skewness</i>
SK	= <i>Standardized-Kurtosis</i>
SO _x	= Óxidos de enxofre.
Sqr(CPS)	= Contagem quadrática de fótons por segundo
UFG	= Goetita ultra fina / <i>Ultra fine goethite</i> .
USI	= Norma Técnica Usiminas.
XRF	= Espectroscopia ótica por Fluorescência de Raios-X / <i>X-ray fluorescence</i>
ΔE	= Perda de Espessura

RESUMO

Todo produto tem um ciclo de vida, sendo que os produtos siderúrgicos, por suas características, apresentam um ciclo superior a 15 anos. No Brasil a construção civil é realizada com alguns tipos de aços desenvolvidos antes da década de 50, indicados para outros segmentos, como construção mecânica, automotiva e naval.

A Usiminas, buscando acompanhar as tendências da construção civil desenvolveu, durante os últimos anos, os aços USI SAC 300 e USI SAC 350. Estes aços possuem resistência extra à corrosão atmosférica e baixo teor de Cu. Eles substituíram respectivamente os tradicionais aços patináveis USI SAC 41 e USI SAC 50 com alto teor de Cu fabricados pela Usiminas desde a década de 70.

Esta dissertação compara, com o uso de diversos ensaios, o desempenho contra a corrosão do novo aço USI SAC 300 com aquele do tradicional USI SAC 41, similar aos aços patináveis ou *weathering steels*.

ABSTRACT

Each product has a life cycle and steels, due to its peculiar properties and characteristics, show a cycle life above 15 years. The steels types for civil construction in Brazil was developed 60 years ago for another uses, like mechanical construction, automotive industry and shipping.

In order to enlarge and consolidate the civil construction market, Usiminas has developed, in the last years, the steels USI SAC 300 e USI SAC 350. These steels grades have a extra atmosphere corrosion resistance and low Cu addition, and substituted the traditional weathering steels Usiminas USI-SAC 41 and USI SAC 50, produced since 70's.

This study compare the corrosion resistance performances of the new steel USI SAC 300 and the traditional weathering steel USI-SAC 41, using physicals and chemicals tests.

1 – INTRODUÇÃO

A aplicação do aço na construção civil é bastante difundida em países desenvolvidos por suas vantagens sobre o concreto, como, por exemplo, maior versatilidade, menor prazo para conclusão da obra, vãos livres maiores, melhor organização do canteiro de obras e mais soluções arquitetônicas⁽¹⁾.

Na Inglaterra as obras metálicas já se equiparam, em volume, às de concreto, com um consumo de aço em torno de 15 kg/ano/hab, enquanto no Japão a aplicação do aço é ainda maior, atingindo 30 kg/ano/hab, devido, principalmente, ao problema de abalos sísmicos, situação em que o aço se mostra mais adequado do que o concreto. No Brasil o consumo de aço na construção civil ainda encontra-se abaixo de 2 kg/ano/hab.

O mercado brasileiro de aços estruturais para a construção civil utiliza amplamente os aços ASTM A 36^(1,2), e ASTM A 572^(1,3), além dos aços USI SAC 41⁽¹⁾, USI SAC 50⁽¹⁾ e ASTM A 588⁽⁴⁾, que possuem resistência extra a corrosão atmosférica. Estes últimos são também denominados de aços aclimáveis ou *weathering steels*, devido à formação, em sua superfície, de uma camada de óxidos aderente e compacta, chamada pátina, que diminui a taxa de corrosão desses materiais. Isso se deve à adição de pequenos teores de elementos de liga, tais como cobre, cromo, níquel, silício e fósforo^(1,5).

O fósforo, adicionado ao aço em conjunto com o cobre, melhora as suas propriedades de resistência a corrosão⁽¹⁾. Na prática, teores de fósforo acima de 0,1% afetam as propriedades mecânicas, porém teores de cerca de 0,06% parecem melhorar de uma maneira considerável a resistência à corrosão sem afetar tais propriedades⁽¹⁾.

Pequenas quantidades de cromo também têm efeito significativo na resistência à corrosão. Como no caso do fósforo, experiências demonstram que ele é mais eficiente em combinação com o cobre⁽¹⁾. O níquel, na mesma concentração, é menos efetivo que o cobre, porém seus efeitos benéficos aumentam com a elevação do seu teor⁽¹⁾. Adições de 0,20% de níquel, em conjunto com igual quantidade de cobre e um teor um pouco maior de cromo, melhoram significativamente o desempenho contra a corrosão

atmosférica em ambiente marinho, principalmente quanto à prevenção da ocorrência de pites⁽¹⁾.

O cobre, mesmo em um teor mínimo de 0,03%, tem um efeito significativo na redução da taxa de corrosão atmosférica dos aços de baixa liga, figura 3.24⁽⁶⁾. O mecanismo da ação do cobre na resistência à corrosão atmosférica de chapas de aço fosfatizadas e pintadas é de natureza eletroquímica e se deve à ação conjunta da menor taxa de corrosão do aço e da melhor característica protetora da camada de óxidos formada⁽⁶⁾.

O silício, que sozinho tem um pequeno efeito na resistência à corrosão dos aços, pode ser bastante benéfico quando adicionado juntamente com o cobre, cromo e fósforo, fato confirmado inclusive pelas equações que definem o índice de corrosão descrito da norma ASTM G 101⁽⁵⁾.

Todo produto tem um ciclo de vida e os aços, por suas características, apresentam ciclos superiores a 15 anos⁽¹⁾. No Brasil, a construção civil metálica utiliza alguns tipos de aços projetados antes da década de 50, para diferentes segmentos como estrutura metálica em geral, indústrias naval e de transporte.

Uma atualização permanente, buscando em especial agregar mais valor ao aço, é uma constante dos produtores de aço em todo mundo. Os tradicionais aços USI SAC 41⁽¹⁾ e 50⁽¹⁾ da Usiminas têm agora novas versões, USI SAC 300⁽¹⁾ e 350⁽¹⁾, respectivamente.

Estas novas versões foram idealizadas não só para desenvolver resistência extra à corrosão atmosférica quando comparadas aos aços tradicionais, mas também com o objetivo de obter melhor desempenho em sua fabricação. Apresentam baixa ocorrência de trincas de superfície, tanto em placas quanto em chapas, pelo aumento dos teores de silício e fósforo e redução dos teores de carbono, cobre e cromo, sem prejuízo da soldabilidade⁽¹⁾.

2 – OBJETIVOS

Geral - Avaliar o desempenho do tradicional aço patinável da Usiminas com teor de cobre na faixa de 0,25 a 0,35% e do seu novo aço com baixo teor de cobre, na faixa de 0,08 a 0,12%, com relação a resistência à corrosão atmosférica.

Específicos

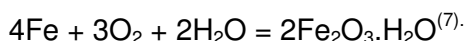
- Avaliar a perda de massa por corrosão não acelerada de corpos-de-prova expostos em ambientes marinho e industrial por até três anos.
- Caracterizar a camada de óxidos protetora por meio de técnicas de Luz Polarizada e Difração de Raios-X.
- Avaliar características ativo/passiva do sistema solução-metal utilizando o método de Polarização Anódica Potenciodinâmica.
- Avaliar a morfologia da corrosão com uso da perfilometria.
- Fazer comparação entre os resultados dos ensaios para os dois tipos de aço.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados os principais artigos publicados nos últimos anos, referentes ao estudo do mecanismo de resistência a corrosão atmosférica dos aços carbono ditos patináveis ou *weathering steels* e similares. Serão consideradas as metodologias adotadas em cada estudo, a influência do meio corrosivo, a constituição da camada de óxidos protetora, a importância dos elementos liga na estabilidade desta camada de óxidos e os tipos, granulometria e cristalinidade destes óxidos.

A corrosão é um dos maiores problemas enfrentados pelos aços carbono. Dentre as medidas para sua prevenção, estão o emprego de revestimentos metálicos e/ou de pintura. A utilização de aços carbono resistentes à corrosão atmosférica, conhecidos como aços patináveis (*weathering steels*), é também uma forma de reduzir as taxas de corrosão e otimizar o desempenho dos revestimentos.

Miranda, L. R⁽⁷⁾ define que, em termos gerais, a camada de óxidos encontrada na superfície dos diversos tipos aços é um material de cor castanho escura, quase sempre pouco aderente à superfície do metal que a originou, resultante da sua interação com o ambiente. A reação que melhor descreve esta deterioração é a seguinte:



O óxido $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou (FeOOH) não é o único constituinte desta camada de óxido definida por Miranda⁽⁷⁾. Como é bem conhecido, podem ser encontrados nesta camada de óxidos⁽⁷⁾ também a magnetita (Fe_3O_4), sais solúveis e insolúveis, partículas de sílica (SiO_2), e também material amorfo; a ocorrência de todos estes compostos é resultado direto das influências do meio ambiente e da composição química do aço.

Miranda, L. R⁽⁷⁾ cita também uma definição de Evans, U. R., para a camada de óxidos, como sendo, dentro de certas condições, o resultado de um tendência espontânea de um metal voltar ao seu estado original de mineral.

Esta definição de Evans tem duas vantagens: 1) Não implica que a corrosão atmosférica seja necessariamente uma catástrofe para o metal, pois é possível

imaginar uma transformação metal/mineral tal que este último forme um produto que protege o metal contra os agentes climáticos; 2) Está em completo acordo com o observado na prática, figura 3.1^(8,9).

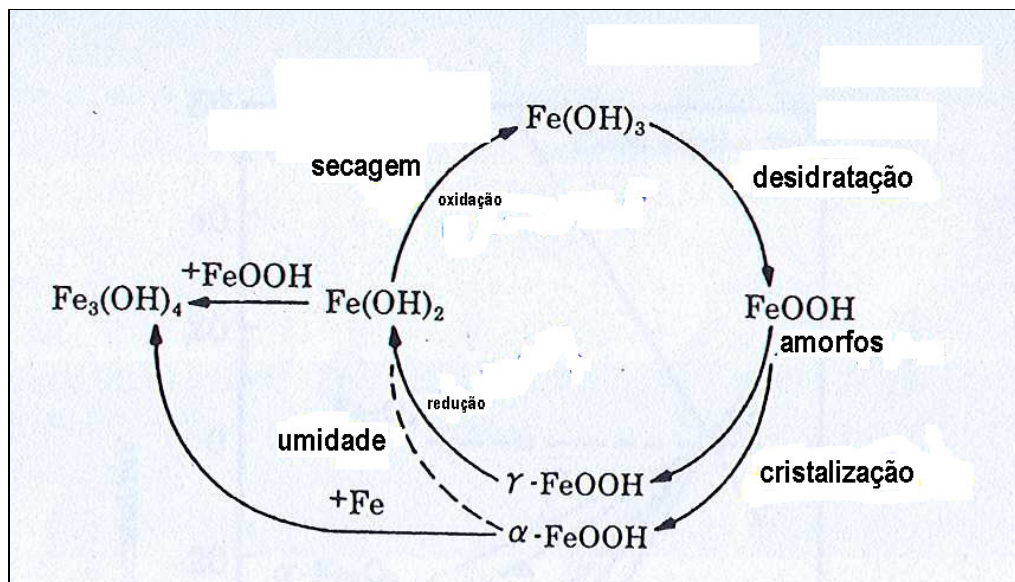


Figura 3.1 – Modelo de Evans modificado. Primeiro óxido formado é o $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Depois ele é desidratado e cristalizado para ser convertido em α , γ - FeOOH . No estado úmido ele é reduzido para $\text{Fe}(\text{OH})_2$; no estado seco, ele é oxidado para $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ⁽⁹⁾.

Os primeiros aços carbono resistentes à corrosão atmosférica, foram desenvolvidos pela *US Steel Corporation (USA)* em 1933, e desde então têm sido utilizados na construção de edifícios, pontes e outras obras de infra-estrutura. Esses aços apresentam excelente desempenho em ambientes industriais, onde compostos do tipo SO_x são os principais agentes corrosivos. Nos Estados Unidos é permitida a utilização sem pintura desses aços desde que o nível de SO_x não ultrapasse $210 \text{ mg/m}^2\cdot\text{dia}$ ou $250 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{m}^3$ ⁽⁹⁾. Esses níveis são muito elevados e raramente encontrados em meios urbanos. Por exemplo, no Japão o valor encontrado é de $14,7 \mu\text{g/m}^3$ ⁽⁹⁾; na Estação de Corrosão Atmosférica da Usiminas, localizada em Ipatinga, MG, a taxa média de deposição de compostos de enxofre, em 1989⁽¹⁰⁾, era de $23,8 \text{ mg/m}^2\cdot\text{dia}$ ou corrosividade alta, classificação C4, com base na taxa de corrosão do Aço Carbono conforme norma ISO 9223⁽¹¹⁾. Com o maior controle ambiental nos últimos anos esta classificação caiu para C3⁽¹²⁾ ou corrosividade média.

Quando o ambiente apresenta íons Cl^- , em especial próximo ao litoral, mesmo os aços patináveis estão sujeitos à ocorrência de corrosão, com desprendimento dos óxidos em lamelas. Por esse motivo, as estruturas devem ser pintadas se situadas em locais sujeitos a uma determinada deposição dos íons Cl^- . Em alguns países a proteção por pintura é exigida quando a taxa de deposição dos íons Cl^- supera determinados valores, que variam em função dos métodos de análise ou da fonte dos íons. Como exemplo temos:

- No Japão, onde o teor de íon Cl^- é analisado pelo método da "gaze seca" e tem origem principalmente do mar, recomenda-se a pintura quando a taxa de deposição de íons cloreto é superior a $5 \text{ mg/m}^2.\text{dia}^{(9)}$:
- Nos Estados Unidos, onde o método de análise é o da "vela úmida" e o sal utilizado no degelo da neve em estradas é a principal fonte de íons Cl^- , a pintura é recomendada quando a taxa de deposição é maior do que $50 \text{ mg/m}^2.\text{dia}^{(9)}$.
- Na Inglaterra, que também utiliza o método de "vela úmida", mas a fonte principal de íons Cl^- é o mar, a pintura é recomendada para taxas de deposição superiores a $10 \text{ mg/m}^2.\text{dia}^{(9)}$:

Para compreender as diferenças de desempenho dos aços patináveis em atmosferas ricas em SO_x ou íons Cl^- , as camadas de óxidos, formadas em condições aceleradas ou não, sua capacidade protetora e também o aspecto morfológico da corrosão foram avaliadas por metodologias diversas, dentre as quais citam-se: Luz Polarizada Refletida (LRF), Espectroscopia *Raman* a Laser (LRS), Espectroscopia de Difração de Raios-X (EDRX), Micro-espectroscopia *Raman* (MER), Espectroscopia Mössbauer (EM), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (EITF), Micro sonda (EPMA), Microscopia eletrônica de transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de plasma (ICP), Absorção de Raios-X para estrutura fina (EXAFS), Curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas (CPAP), Curvas de potencial de corrosão (CPC), Perfil da profundidade de corrosão (PPC) e Método dos pites mais profundos (MPMP)

Apresenta-se, a seguir, uma revisão bibliográfica de alguns estudos que abordam mecanismo de proteção dos aços resistentes a corrosão atmosférica. Para melhor

entendimento esta revisão foi dividida em dois grupos. O primeiro revisa bibliografias que se preocupam com a formação da camada de óxidos em meios corrosivos contendo prioritariamente SO_x e o segundo revisa as bibliografias que preocupam com a formação da camada de óxidos em meio contendo prioritariamente íons Cl^- .

3.1 – Formação da Camada de Óxidos em Meios corrosivos Contendo SO_x

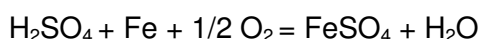
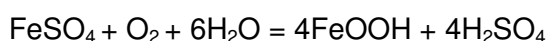
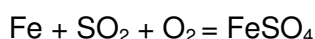
A caracterização da camada de óxidos formada sobre aços carbono em ambientes contendo SO_x e baixos níveis de íons Cl^- mostra que essa camada se forma ao longo do tempo e é resultante de processos que envolvem mecanismos de natureza eletroquímica e coloidal^(7,13). Observada sob luz polarizada, verifica-se que a camada de óxidos apresenta-se estratificada, sendo constituída de fases polarizáveis ou não. Essa estratificação, evidentemente, não é totalmente regular, havendo regiões em que as fases se misturam em graus variados. A camada mais externa, na qual predominam os óxidos não protetores, como a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e, eventualmente, a akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$), mostra uma cor alaranjada, devido à polarização da luz. Na camada interna, que recobre quase totalmente a interface óxido/substrato e é formada principalmente de substâncias amorfas e goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a luz não é polarizada, resultando em uma coloração escura^(7,14,13,16,22). Shiotani *et al*⁽¹³⁾ e Miranda⁽⁷⁾ observaram também a presença de uma fina camada de magnetita (Fe_3O_4) na interface camada de óxidos/substrato. Miranda cita inclusive trabalho de G. Wranglen que assinala a existência de um filme de óxido contendo 67% de magnetita (Fe_3O_4) encontrado no célebre pilar de Delhi, monumento existente na Índia com mais de 1500 anos, conhecido por seu perfeito estado de conservação.

Yamashita *et al*⁽¹⁴⁾, avaliando a camada de óxidos formada sobre aços patináveis expostos no Japão e nos Estados Unidos por mais de quinze anos, concluiu que os principais constituintes eram a goetita, a lepidocrocita e pequenas quantidades de maghematita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e/ou magnetita (Fe_3O_4). A maghematita pode se formar a partir da magnetita, em temperaturas ao redor de 60°C , o que é facilmente atingido em estruturas sob o sol. Por sua vez, a magnetita pode ter origem na redução da lepidocrocita durante os períodos de alta umidade, conforme modelo proposto por Evans⁽¹⁵⁾. Uma vez formada, a maghematita pode ser mais difícil de se reduzir em períodos úmidos do que a lepidocrocita. Foi observado ainda, durante as análises via MER⁽¹⁵⁾, que todas as fases dos óxidos podem se transformar em hematita ou em uma

mistura de hematita e magnetita, se a potência do laser utilizado para a análise for alta, de modo que é necessário um maior cuidado nas análises com essa técnica.

O papel dos elementos de liga como o cobre, o cromo, o níquel e o fósforo no desempenho anticorrosivo dos aços patináveis vem sendo estudado mais profundamente nos últimos anos^(14,13,16,17,18). Em geral, observa-se que tais elementos se concentram preferencialmente nas regiões que se mostram escuras ou não polarizáveis durante a análise da camada de óxidos por luz polarizada. Tais regiões se localizam mais no interior da camada de óxidos e apresentam-se mais compactadas e com menos trincas do que a camada de óxidos formada sobre aços carbono comuns.

Na análise com EPMA e Luz Polarizada o cobre se apresenta mais concentrado nas regiões mais internas da camada de óxidos, região escura ou não polarizada, onde também é encontrado o cromo⁽¹⁴⁾. O silício foi observado somente na camada de óxidos mais externa, porção clara portanto polarizada⁽¹⁴⁾. Shiotani *et al*⁽¹³⁾ atribuíram o bom desempenho dos aços patináveis em ambientes contendo compostos de enxofre à formação da covelina (CuS), insolúvel, o que diminui a formação de íons SO_4^{2-} , que poderiam formar compostos solúveis com o ferro e levar ao ciclo de regeneração do ácido sulfúrico⁽⁷⁾, mostrado abaixo, e uma conseqüente aceleração do processo de corrosão.



Yamashita *et al*⁽¹⁴⁾ citam outros autores que atribuem ao cobre quatro efeitos: a) retarda o crescimento dos cristais de óxidos, refinando a estrutura da camada protetora; b) reduz a condutividade da camada de óxidos; c) recobre a superfície do aço e; d) acelera a dissolução uniforme do aço e a formação da camada de óxidos nos estágios iniciais do processo corrosivo.

No caso do fósforo, Kihira *et al*⁽¹⁹⁾ verificaram, com uso do CMA e LRS, que a camada de óxidos protetores se forma também em aços patináveis sem a adição desse elemento. Porém, quando tal elemento é adicionado, forma-se pelo processo coloidal, ainda nos primeiros estágios do processo de corrosão, uma camada de óxidos

contendo compostos de fosfato, por ele denominada *phosphatic layer*, observada apenas em uma estreita porção localizada entre a camada de óxidos interna amorfa próxima ao substrato aço e a externa cristalina (FeOOH). Enquanto a porção de óxidos amorfa mais interna cresce dentro desta porção intermediária rica em fósforo (*phosphatic layer*), a camada de óxidos cristalina mais externa está sendo formada ao longo do tempo. Yamashita *et al*⁽¹⁴⁾ citam outros autores que sugerem que o íon fosfato (H_2PO_4^-), formado a partir do fósforo no aço, acelera a formação da camada protetora e reduz o crescimento dos cristais de óxidos, contribuindo para o refinamento da camada protetora.

Como o Cu e P, o Cr se concentra praticamente na camada interna de óxidos como observaram com uso de XRF, EDRX e MER Yamashita *et al*^(14,25). Esse elemento é capaz de substituir parcialmente o ferro na estrutura cristalina da camada interna de óxidos, formada predominantemente por goetita e compostos amorfos, que são, predominantemente, partículas de goetita menores do que 15 nm, amorfas ao Raios-X, porque não geram picos de difração definidos. Dessa forma, a camada interna de óxidos protetores evolui com o tempo até se estabilizar numa mistura de partículas nanométricas de $\alpha\text{-FeOOH}$ (goetita) e $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)OOH}$ (goetita Cr-substituída), conforme seqüência abaixo^(14,16).

$\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocita – estágio I inicial,) $\rightarrow \alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)OOH}$ (estágio II rico em partículas ultra-finas de goetita cromo-substituídas (Cr-UFG) < 15 nm) $\rightarrow \alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)OOH}$ (estágio III rico partículas finas de goetita cromo-substituídas (Cr-FG) > 15 nm).

Nessa seqüência, os óxidos evoluem da lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) para Cr-UFG e posteriormente para Cr-FG, que é a forma final da camada protetora após longo período de exposição, figura 3.2⁽¹⁶⁾. Tal camada possui uma capacidade de proteção contra a corrosão atmosférica superior à dos aços carbono comuns sem adição de elementos de liga.

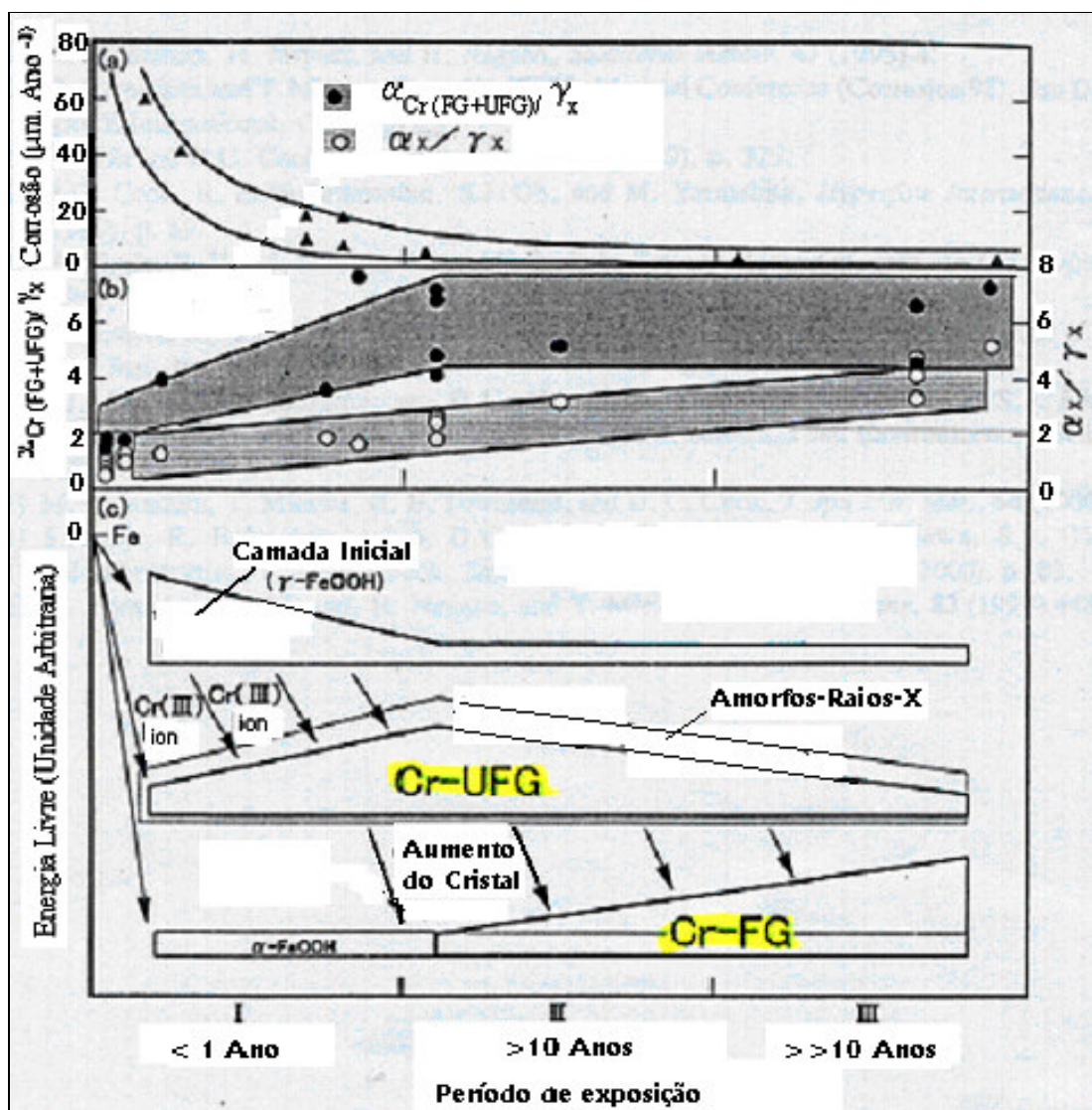


Figura 3.2 – Corrosão por perda de espessura ($\mu\text{m}/\text{ano}$) (a); Razão em massa da soma da goetita cromo substituída fina e ultra fina, ($\alpha_{\text{Cr}}(\text{FG+UFG})$), e a lepidocrocita obtida pelo XRD no início da formação da camada de óxidos (γ_x), ($\alpha_{\text{Cr}}(\text{FG+UFG})/\gamma_x$) e a razão em massa da goetita (α_x) e lepidocrocita (γ_x) do início da formação da camada de óxidos, ambas obtida pelo XRD, (α_x/γ_x) (b); esquema da variação da Energia Livre com a mudança de fase dos óxidos da camada protetora em função do tempo de exposição em atmosfera industrial (c)⁽¹⁶⁾.

A concentração de cromo na camada interna pode ser explicada pelo fato dos íons Cr^{3+} terem menor solubilidade do que os íons Fe^{2+} e se precipitarem mais facilmente como hidróxidos na superfície do aço, que podem se tornar núcleos para crescimento

dos cristais de goetita cromo-substituída. Além disso, como a solubilidade máxima do cromo na lepidocrocita (3% peso)⁽¹⁴⁾ é menor do que na goetita, a camada de lepidocrocita inibe a migração do cromo para a superfície, confinando-o na camada interna. Essa menor solubilidade também contribui para o enriquecimento com cromo da goetita da camada mais interna, que absorve os íons rejeitados durante a formação da camada externa de lepidocrocita⁽¹⁴⁾

Ishikawa *et al*⁽²⁰⁾ usando camadas de óxidos protetoras produzidas artificialmente em laboratório, observaram, com uso do ICP, TEM, EDRX, EXAFS e MS, que com algumas exceções a adição dos íons metálicos Ti^{4+} ou $Ti(IV)$; Cr^{3+} ou $Cr(III)$; Cu^{2+} ou $Cu(II)$ e Ni^{2+} ou $Ni(II)$ reduzem a cristalinidade e o tamanho das partículas coloidais de goetita (α -FeOOH), akaganeíta (β -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), hematita (Fe_3O_4) e óxido de ferro cristalizado. O $Ti(IV)$ tem efeito pronunciado na redução do tamanho das partículas do composto β -FeOOH, assim como a adição de Cu reduz a cristalinidade do composto α -FeOOH, figura 3.3⁽²⁰⁾.

óxidos		Cu(II)	Cr(III)	Ni(II)	Ti(IV)
α -FeOOH	Cristalinidade	⊙	●	○	●*
	Tamanho Partícula	○	○	○	○
β -FeOOH	Cristalinidade	○	●	○	⊙
	Tamanho Partícula	●	●	△	⊙
γ -FeOOH	Cristalinidade	○	○	○	●
	Tamanho Partícula	○	⊙	⊙	○
Fe ₃ O ₄	Cristalinidade	○	○	○	○
	Tamanho Partícula	○	○	○	○
amorfos Raios-X	Cristalinidade	○	○	○	○
	Tamanho Partícula	△	●	△	△

● aumento ○ queda ⊙ forte queda △ invariável ●* menos fase cristalina

Figura 3.3 – Comparação do efeito de íons metálicos na cristalinidade e tamanho de partícula da camada de óxido protetora produzida sinteticamente em laboratório⁽²⁰⁾.

Kihira *et al*⁽²¹⁾ propuseram a seguinte definição para uso em engenharia do conceito de ferrugem estável: é uma camada aderente de óxidos, que protege o substrato da ação dos agentes corrosivos da atmosfera, proporcionando estabilidade estrutural do componente como um todo.

Várias metodologias foram desenvolvidas para avaliar a estabilidade da camada de óxidos, dentre as quais citam-se o teste qualitativo ferroxyl, usado para identificar pontos ativos da camada de óxidos⁽²²⁾; o monitoramento do potencial de corrosão; o método RST, que combina a determinação da permeabilidade iônica por impedância em corrente alternada com determinação da espessura da camada de óxidos por técnica magnética e a determinação da razão quantitativa entre as diferentes fases presentes na camada de óxidos, obtida via XRD. Essa última é expressa pelo índice

α/γ^* , onde $\alpha = \alpha\text{-FeOOH}$ (inclui a goetita cromo-substituída) e $\gamma^* = \gamma\text{-FeOOH} + \beta\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ⁽²²⁾.

Segundo Kashima *et al*⁽²²⁾, há uma correlação entre os valores do potencial de corrosão e o índice α/γ^* , relativamente à proteção oferecida pela camada de óxidos. O valor da medida do potencial de corrosão torna-se mais nobre com o aumento da razão α/γ^* , como indica a figura 3.4. Razões superiores a 2 deste índice, normalmente obtidas após períodos de exposição atmosférica acima de 10 anos, indicam uma camada de óxidos já estabilizada e com características protetoras.

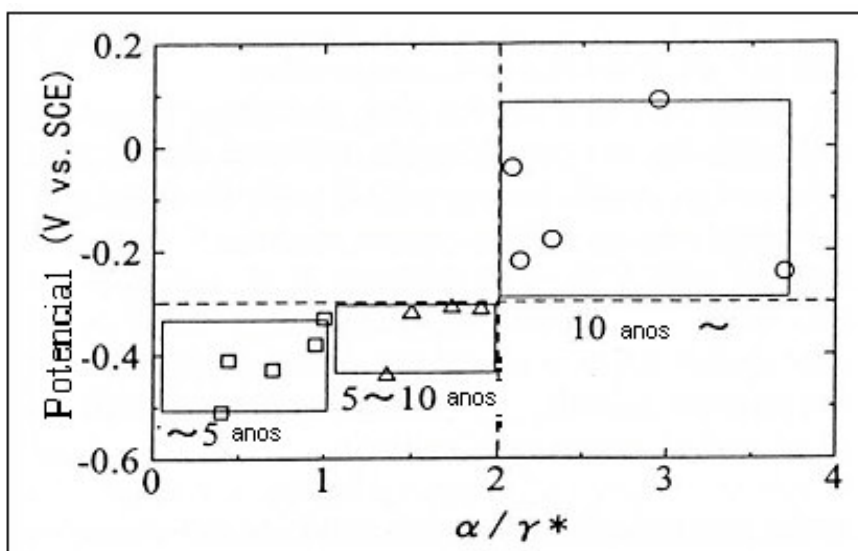


Figura 3.4 – Relação entre a razão α/γ^* , tempo de exposição e potencial de aços patináveis após imersão por 30 minutos em solução 0,1 M Na_2SO_4 ⁽²²⁾.

Antunes, R. A, *et al*⁽²³⁾ caracterizaram, com uso do XRD, MER e MEV, os óxidos da corrosão do aço carbono e patinável para apenas três meses de exposição e em três tipos de ambiente, Industrial próximo ao mar (Cubatão), floresta tropical e úmido (serra de Cubatão) e área urbana densamente povoada (centro de São Paulo). Os principais componentes encontrados na camada de óxidos foram a lepidocrocita, a goetita e uma pequena quantidade de magnetita. A principal fase encontrada, seja para um, dois ou três meses de exposição, tanto para o aço carbono como para o patinável, foi a lepidocrocita, depois a goetita e por último a magnetita. No período avaliado, de um a três meses de exposição, a composição das várias fases dos óxidos não apresentou diferença quantitativa nem qualitativa, sugerindo que neste primeiro estágio da

corrosão atmosférica não ocorre transformação significativa na camada externa de óxidos.

As camadas de óxidos encontradas⁽²³⁾ nos corpos-de-prova expostos em Cubatão (atmosfera industrial próximo ao mar) são mais irregulares e quebradiças do que para os outros corpos-de-prova dos outros locais de exposição, sugerindo ser a atmosfera de Cubatão a mais agressiva e com elevada concentração do íons Cl⁻.

Com o uso do MEV⁽²³⁾ foram observadas estruturas típicas da lepidocrocita (forma de cristais de areia e flores), goetita (formas de bolas de algodão) e estrutura irregular não protetora. Não foi observada a magnetita em nenhum dos corpos de prova, figuras 3.5 e 3.6.

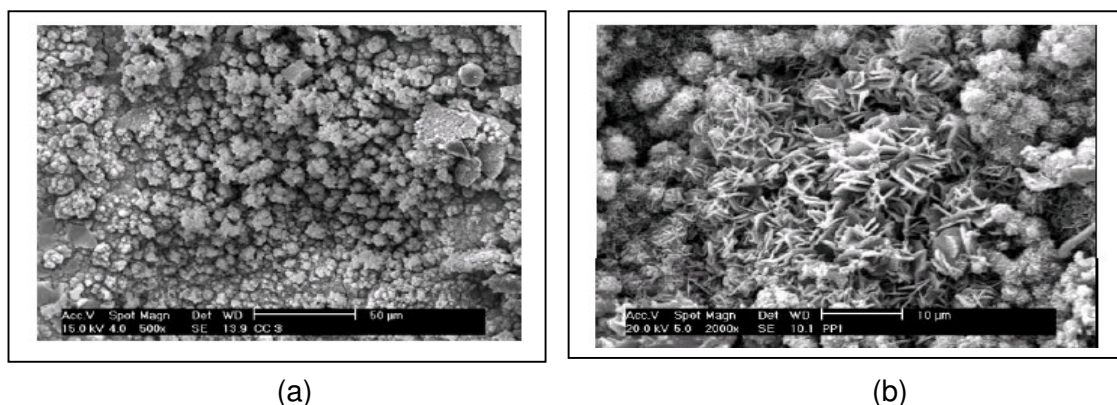


Figura 3.5 – Lepidocrocita, a) aço carbono com três meses de exposição na atmosfera de Cubatão (cristais de areia), b) aço patinável com um mês de exposição no centro de São Paulo (forma de flores)⁽²³⁾.

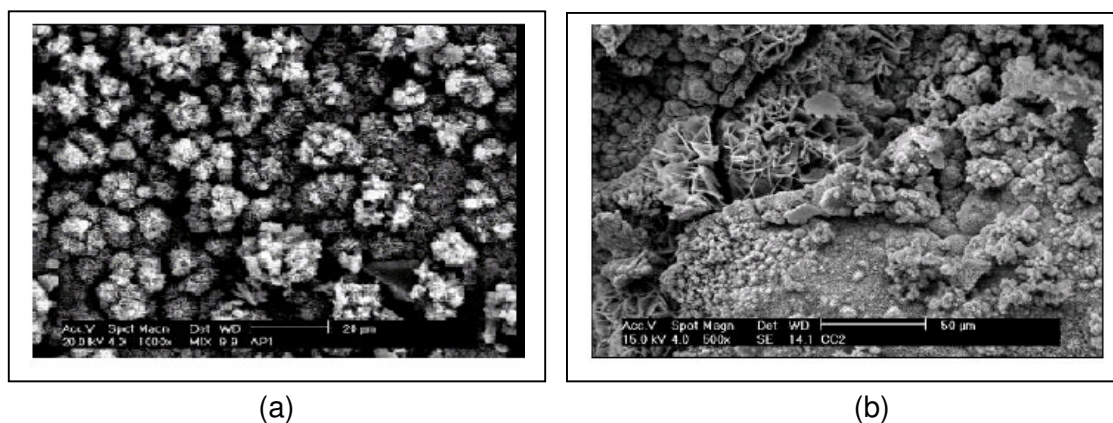


Figura 3.6 – a) Goetita semicristalina no aço patinável com um mês de exposição no alto da serra de Cubatão (bolas de algodão) e b) aço carbono com

exposição de dois meses em Cubatão (camada de óxido irregular e não protetiva)⁽²³⁾.

Cook, D. C, et al⁽²⁴⁾ observaram em estudo recente, com uso do MER, EM, EPMA e EDRX, em amostras expostas em atmosfera rural, que o sucesso da camada de óxido protetora dos aços patináveis depende diretamente da quantidade da fase nanométrica da goetita encontrada na superfície destes aços. O total da goetita foi de 75%, da lepidocrocita 20% e da maghematita 5%. A fase goetita, controlada pela composição química do aço, é formada junto ao substrato aço e é composta, além da goetita, também de pequenas ilhas de maghematita e magnetita. As partículas dessa fase nanométrica apresentam um tamanho médio de 12nm, sendo 60% desta fase com tamanho abaixo de 15nm. A camada mais externa, cuja formação é controlada preferencialmente pela atmosfera do local da exposição do aço, é composta de proporções aproximadamente iguais de lepidocrocita e goetita.

Yamashita et al⁽²⁵⁾ propõem um mecanismo de formação e evolução da camada protetora dos aços patináveis e não patináveis com base em estudo com amostras expostas em atmosfera industrial, por 25 anos, com auxílio das técnicas de XRD, ITS, TEM, LRF, OM, MEV, MER ou LRS e EPMA, figura 3.7. Os aspectos característicos dos produtos da corrosão estão resumidos na figura 3.8⁽²⁵⁾ e estão próximos aos observados pelos outros autores já mencionados.

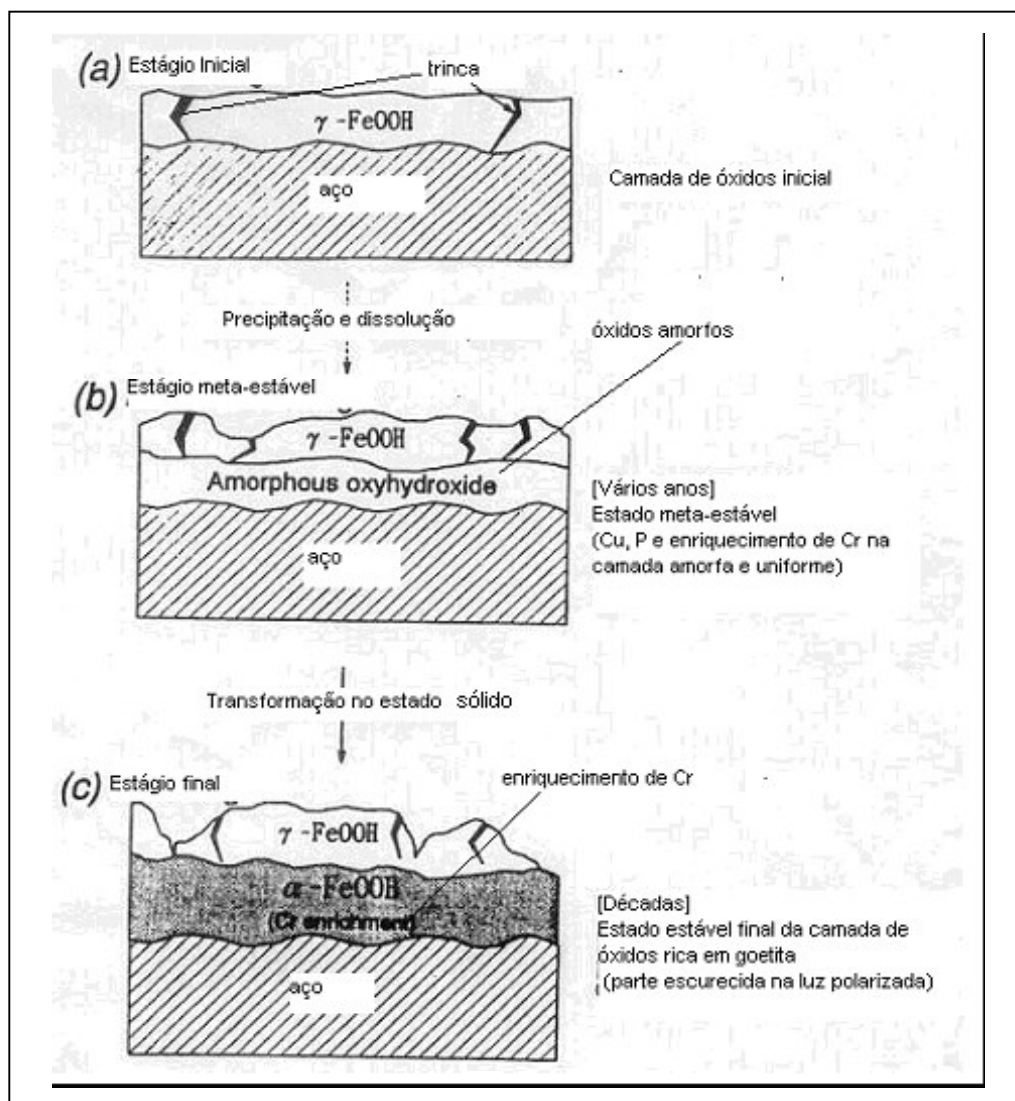


Figura 3.7 - Esquema de formação e evolução da camada de óxidos protetora formada em aço patinável expostos em atmosfera industrial⁽²⁵⁾.

	Observação por luz polarizada	Difração de Raio X	FTIR	Espectroscopia Raman	EMPA características notáveis	Tamanho do cristal e estado agregativo.
W	Camada clara (camada externa)	α -FeOOH + γ -FeOOH >> Fe ₃ O ₄	α -FeOOH + γ -FeOOH >> Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH	Si capturado e depositado na atmosfera	Cristais maiores. Fracamente compacta
	Camada escura (camada interna compacta).			α -FeOOH	Enriquecimento Cr. Pequeno enriquecimento de P e Cu. Si livre	Cristais nano-métricos Fortemente compacta
M	Brilho + Escuro	α -FeOOH + γ -FeOOH >> Fe ₃ O ₄	α -FeOOH + γ -FeOOH >> Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH α -FeOOH	Ausência de Cr, P e C. Grande penetração de Si.	Grandes cristais Presença de vazios e trincas

Figura 3.8 – Aspectos característicos dos produtos da corrosão do aço patinável (w) e não patinável (M) para exposição por 26 anos em atmosfera industrial⁽²⁵⁾.

Yamashita *et al*⁽²⁵⁾ mostram também com uso do MEV, figura 3.9⁽²⁵⁾, a microfotografia da camada de óxidos do aço patinável com um tamanho médio de partícula de 0,5 μm para a camada mais externa fracamente agregada e 1 μm para a camada mais interna composta de partículas finas densamente aglomeradas formando grandes partículas secundárias. Os produtos da corrosão formado no aço comum com microtrincas e vazios são mostrados na figura 3.9c.

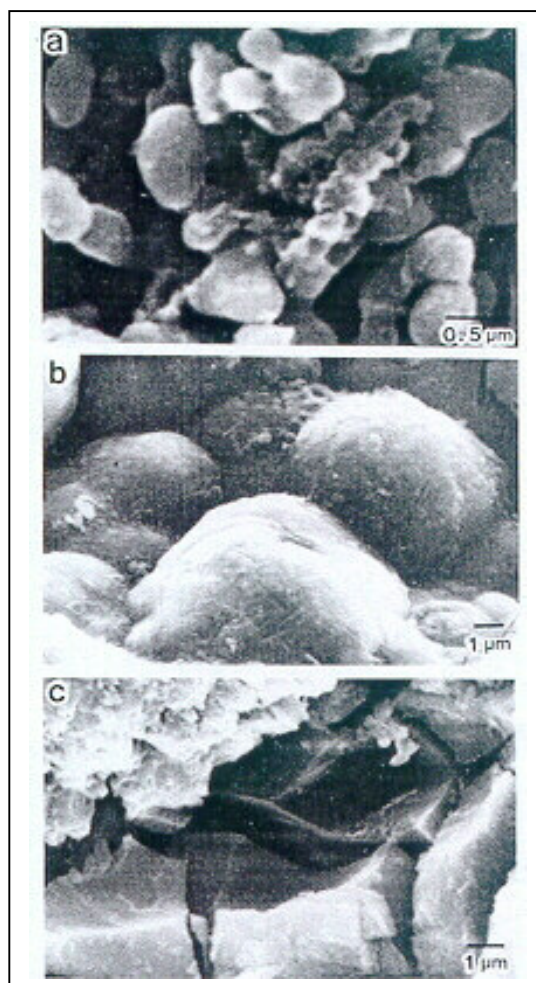


Figura 3.9 – Microfotografia, MEV, da estrutura da camada de óxidos externa com diâmetro aproximado de 0,5 μm (a) e interna com diâmetro aproximado de 1 μm formada em aço patinável (b), e a camada formada em aço comum (c), ambos com exposição de 25 anos em atmosfera industrial⁽²⁵⁾

Miranda⁽⁷⁾ mostra também que a existência e a estratificação das camadas de lepidocrocita (cor avermelhada na foto com luz polarizada) e goetita (cor escura na foto com luz polarizada) na camada de óxidos dos aços patináveis é que determinam a resistência destes aços à corrosão atmosférica e que a quantidade de oxigênio dissolvido nesta camada de óxidos é que define a quantidade destas duas camadas de óxidos. Para grande quantidade de oxigênio dissolvido, preferencialmente é formada a lepidocrocita, enquanto que, para pequena quantidade, preferencialmente é

formada a goetita.

A quantidade de fissuras na primeira camada externa de lepidocrocita é que definirá as condições de aeração do metal sob esta primeira película de óxidos e conseqüentemente definirá também as fases que constituirão a camada de óxidos e sua estabilidade. Por exemplo⁽⁷⁾, se esta primeira camada de lepidocrocita for suficientemente compacta para bloquear o acesso de oxigênio na solução em quantidade superior a 1,5 ppm, o oxi-hidróxido de ferro (FeOOH) formado será amorfo e, portanto, com capacidade protetora, mas caso esta camada externa de óxidos não seja suficientemente compacta aumentará a possibilidade de formação de uma camada de óxidos constituída de camadas alternadas de lepidocrocita e goetita com baixa capacidade protetora⁽⁷⁾.

Miranda⁽⁷⁾ comenta ainda que Hiller observou que a camada de óxidos não protetora formada em presença de atmosfera marinha contém grande quantidade de magnetita (23 a 60%), enquanto que a camada de óxidos formada em atmosfera industrial contém bem menos quantidade (0 a 15%). Esta camada escura de magnetita é formada a partir da lepidocrocita em períodos de umidificação e em regiões pouco aeradas da camada de óxidos.

3.2 - Formação da camada de óxidos em meios contendo íons Cl⁻

Os íons Cl⁻ são agentes corrosivos bastante agressivos aos aços carbono. Sua presença na atmosfera é influenciada por diversas variáveis, tais como a distância da orla, o relevo, a intensidade e a direção dos ventos. Morcillo *et al*⁽²⁶⁾ realizaram uma compilação de dados de literatura obtidos ao longo de 40 anos, que relacionam a taxa de corrosão dos aços, a taxa de deposição dos íons Cl⁻ e a distância da orla. As figuras 3.10 e 3.11 mostram alguns dos resultados obtidos. Observa-se dessas figuras que a taxa de deposição dos íons Cl⁻ cai bastante com a distância da orla e que a taxa de corrosão aumenta com a deposição dos íons Cl⁻.

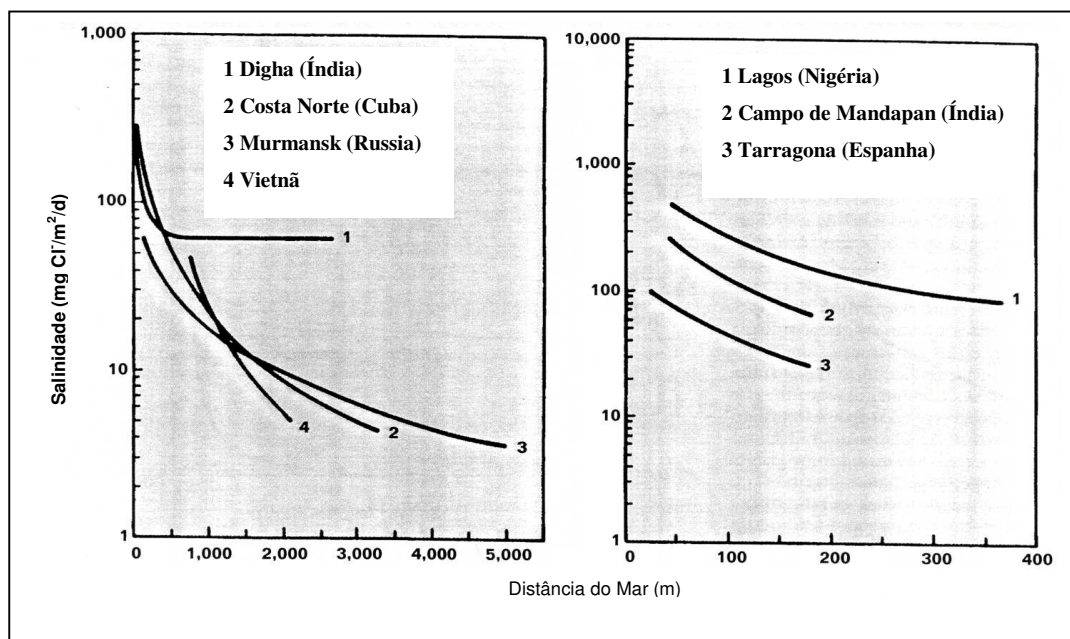


Figura 3.10 – Logaritmo da taxa de deposição de íons Cl⁻ com a distância da orla, em diferentes locais do mundo⁽²⁶⁾.

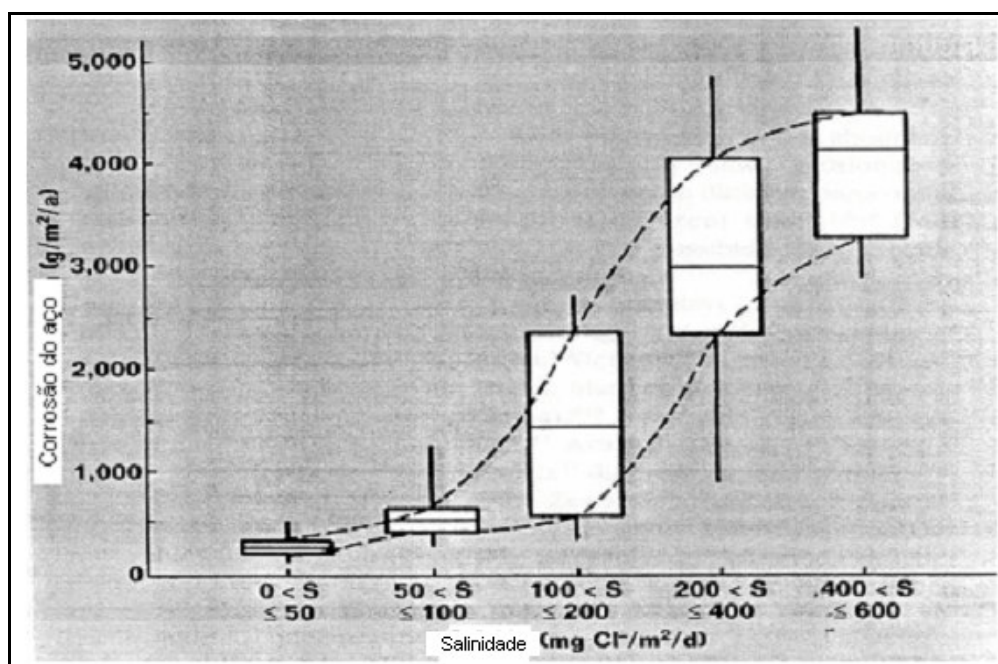
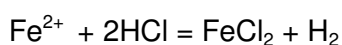
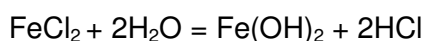
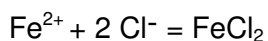
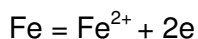


Figura 3.11 – Taxa de corrosão dos aços carbono (g/m²/ano) em função da deposição dos íons Cl⁻ (mg/m²/dia) em diferentes regiões do mundo⁽²⁶⁾.

Se a camada de óxidos formada sobre a superfície dos aços patináveis é capaz de proteger o substrato contra a corrosão em ambientes industriais, ela, entretanto, perde essa capacidade, total ou parcialmente, em ambiente onde há deposição de íons Cl^- e ocorrência de regeneração cíclica do HCl e sua reação com o aço⁽²²⁾, como mostram as equações abaixo:



A correlação entre o nível crítico de deposição de íons Cl^- que permite a formação de uma camada protetora de óxidos e o nível crítico que provoca a destruição de uma camada protetora já formada ainda não está bem estabelecida. Com base em testes de corrosão em laboratório, simulando atmosfera marinha e usando corpos-de-prova de aço patinável, expostos em atmosfera rural durante 41 anos para a formação da camada estável de óxidos protetores, Takemura *et al*⁽²⁷⁾ observaram que quando a taxa de íons cloreto de sódio depositada sobre a superfície supera $0,5 \text{ g/m}^2$, a taxa de dissolução do ferro, que ocorre na interface substrato de aço/camada de óxidos, aumenta rapidamente, figura 3.12⁽²⁷⁾. A taxa de corrosão dos aços patináveis também aumenta consideravelmente quando a taxa de deposição de íons Cl^- supera $10 \text{ mg/m}^2/\text{dia}$ ⁽²⁶⁾.

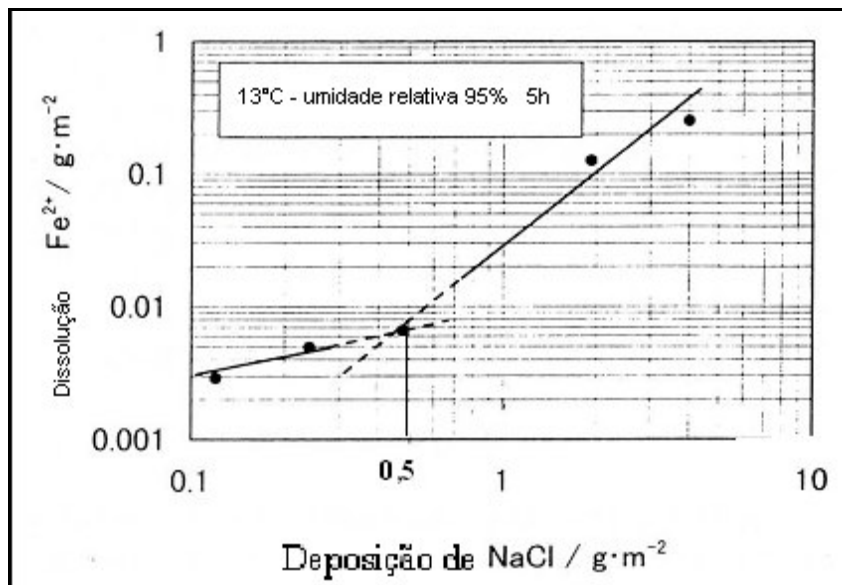
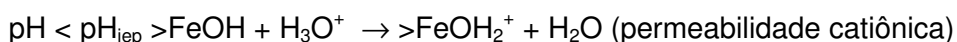


Figura 3.12 – Correlação entre a taxa de dissolução do Fe^{2+} e a taxa de deposição de NaCl, para testes de corrosão em laboratório, simulando atmosfera marinha e usando corpos-de-prova de aços patináveis, expostos em atmosfera rural por 41 anos para formação da camada de óxidos protetora⁽²⁷⁾.

Para compreender melhor o mecanismo pelo qual o íons Cl^- migram através da camada de óxidos, a função de troca iônica exercida por essa camada deve ser tratada em termos de química coloidal⁽²¹⁾, devendo-se lembrar que a camada de óxidos é composta de aglomerados de partículas nanométricas. O ponto iso-elétrico (pH_{iep}) diz respeito ao valor do pH no qual a densidade de cargas positivas e negativas são iguais, ou seja, há uma neutralidade elétrica no local. A seletividade iônica de uma membrana coloidal de óxidos é obtida pela dissociação ou associação do grupo hidroxila (OH^-) existente na superfície dos oxi-hidróxidos de ferro (FeOH), de acordo com o pH, conforme abaixo⁽²¹⁾:



Kihira *et al*⁽²⁸⁾ mostra, com apoio de outros autores, que o valor de pH do ponto iso-elétrico (pH_{iep}) decresce na ordem $\text{Fe}(\text{OH})_3 > \text{óxido}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) > \text{PO}_4\text{Fe}(\text{OH})_3$, como

mostra a figura 3.13. Isso significa que a distribuição dos íons Na^+ e íons Cl^- na camada de óxidos pode ser alterada através do controle do estado do grupo hidroxila da superfície dos oxi-hidróxidos coloidais. Por exemplo, se a camada interna apresenta baixo pH_{iep} (óxidos de Fe^{2+} e Fe^{3+}) e a externa um pH_{iep} mais alto ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou FeOOH), é possível manter os íons Na^+ junto à interface, enquanto os íons Cl^- ficam próximos à superfície. Uma vez que a camada de óxidos normalmente tem espessura entre 200 μm e 300 μm , é porosa e composta de diversos tipos de oxi-hidróxidos, a natureza do grupo hidroxila presente na superfície difere de um lugar para outro. Desse modo, fica mais fácil interpretar a troca iônica como um processo localizado, em vez de um processo que ocorre em uma membrana regular.

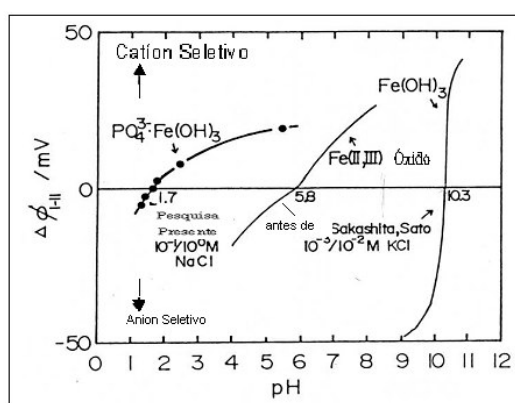


Figura 3.13 – Resultados da medida de potencial da membrana artificial da camada de óxidos em soluções de íons Cl^- para $\text{Fe}(\text{OH})_3$, óxidos $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$, e fosfato dissolvido no hidróxido de ferro (III). Após Sakashita, Sato e Kihira⁽²⁸⁾.

Em diversos estudos, onde foram analisadas camadas de óxidos formadas após longos períodos de exposição atmosférica, observou-se que a distribuição do íons Cl^- nessas camadas não é homogênea. Esse íon se encontra em maior quantidade na camada interna, mais junto à interface com o substrato, figura 3.14⁽¹³⁾, enquanto o sódio permanece nas camadas mais externas^(14,17,18,27,28,29). Como não foi observada a presença de contra-íons (íons de carga de sinal contrário) para manter a neutralidade elétrica das regiões interna e externa da camada de óxidos, foi sugerido que os oxi-hidróxidos coloidais de ferro (FeOOH) exercem funções de troca iônica, através dos grupos hidroxila, de modo a manter essa neutralidade^(28,29).

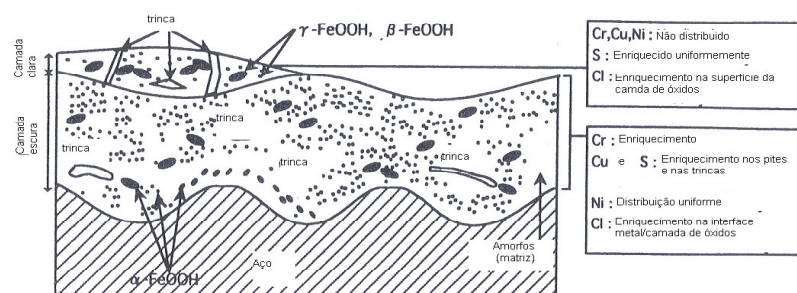


Figura 3.14 – Estrutura da camada de óxidos formada em um aço patinável exposto em **atmosfera marinha** durante 27 anos⁽¹³⁾.

Takemura *et al*⁽²⁷⁾ propuseram um mecanismo pelo qual os íons Cl^- migram através da camada de óxidos. Segundo esses autores, a permeabilidade aniônica da camada interna de óxidos permite a passagem de ânions, mas impede ou reduz a passagem de cátions. Já a camada externa tem permeabilidade catiônica, impedindo ou minimizando a passagem de ânions. Entretanto, quando a concentração de ânions (no caso em questão, os íon Cl^-) atinge valor crítico, a camada externa perde eficiência em bloquear os ânions porque, de acordo com o modelo de carga do estado sólido, se a concentração de íons Cl^- na solução retida nos poros da camada de óxidos fica maior do que a das cargas fixadas nesses poros, essa camada tem sua permeabilidade catiônica reduzida, de modo que as regiões com pequenas cargas negativas fixadas permitem a migração preferencial dos íons Cl^- para a camada interna. Uma vez chegando até a camada interna, cuja permeabilidade é aniônica, os íons Cl^- atingem facilmente a interface substrato/camada de óxidos. Com isso, a taxa de dissolução do ferro ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) aumenta rapidamente, desestabilizando a camada protetora de óxidos, mesmo aquelas já bem estabelecidas, fazendo com que os aços sejam severamente atacados, podendo ocorrer até o deslocamento lamelar dos produtos de corrosão. Nem mesmo o enriquecimento dessa camada com os elementos de liga (Cr, Cu e P) dos aço patináveis convencionais é capaz de impedir a penetração do íons Cl^- se a concentração do mesmo no ambiente é elevada⁽¹⁸⁾. Assim, o que se tem feito até hoje é efetuar a proteção por pintura quando a taxa de deposição dos íons Cl^- supera determinados níveis, cujos valores variam em função dos métodos de análise ou da fonte dos íons, como já mencionado anteriormente⁽⁹⁾.

Em função do fraco desempenho em ambientes marinhos dos aços patináveis tradicionais não pintados, a Nippon Steel decidiu pelo desenvolvimento de um aço para uso sem pintura nessas atmosferas. Para tanto, estabeleceu algumas considerações para o projeto de liga, apresentadas em dois trabalhos^(28,29). Esse projeto de liga resultou em um aço com adição de 3% de níquel, que apresentou ótimos resultados em ambientes marinhos agressivos, como já mencionado.

A camada de óxidos é formada por um aglomerado de partículas com dimensões da ordem de 10^{-9} mm, de forma que aspectos de química coloidal devem ser considerados quando de seu papel como trocador iônico.

A acidificação da interface substrato/camada de óxidos provocada pelo acúmulo de íons Cl^- pode acelerar o processo corrosivo se a umidade for suficientemente alta. Porém, foi demonstrado ser possível alterar o sinal da carga na superfície dos oxi-hidróxidos coloidais, o que permite imaginar a substituição dos íons Cl^- pelos íons sódio na interface com o substrato de aço, figura 3.15^(28,29).

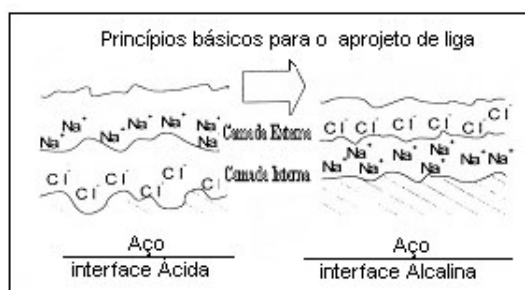


Figura 3.15 – Linha mestra para o projeto de um aço com alto desempenho contra a corrosão em ambientes marinhos agressivos com base no controle da química coloidal da camada de óxidos^(28, 29).

Na interface acidificada, o baixo pH se deve à hidrólise dos produtos de Fe^{2+} , enquanto a redução dos oxi-hidróxidos (Fe^{2+} , Fe^{3+}), ou oxigênio nos sítios catódicos leva à alcalinização do local. Essas reações induzem cargas negativas e positivas na superfície dos aglomerados de oxi-hidróxidos coloidais, resultando na atividade de troca iônica, com a conseqüente dissociação do NaCl em Na^+ e Cl^- , com os íons Cl^- se concentrando na interface com o substrato, onde o pH é baixo.

Com o propósito de inverter a distribuição de cargas na camada de óxidos, como representado na figura 3.15, a função de troca catiônica deve ser intensificada na camada interna, enquanto as trocas aniônicas devem predominar na camada externa. Para tanto, devem ser adotadas algumas medidas, dentre as quais citam-se:

- (a) enriquecer a camada interna com oxi-hidróxidos de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+}), em detrimento dos óxidos de ferro (Fe^{2+}), de modo a abaixar o pH_{iep} . O níquel, que se incorpora aos oxi-hidróxidos na forma de Ni^{2+} , mostrou-se eficiente em estabilizar os oxi-hidróxidos de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+});
- (b) eliminar fatores que contribuem para acidificar a interface substrato/camada de óxidos ou intensificar aqueles que contribuem para aumentar o pH da interface, de modo a manter as propriedades de troca catiônica da camada interna. Para isso, contribui a adição de cálcio, que forma $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em caso de dissociação. Esse efeito depende da forma com que o cálcio se encontra combinado no aço, sendo que o CaO ou $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}$ são favoráveis. Entretanto, controlar essa forma não é fácil, o que reduz a eficiência dessa medida. A eliminação do cromo também é benéfica, porque a dissociação dos oxi-hidróxidos cromo-substituídos reduz o pH da interface com o substrato, em meios contendo íons Cl^- . Ressalta-se, contudo, que o cromo é bastante benéfico contra a corrosão em atmosferas rurais, urbanas e industriais;
- (c) reduzir a taxa de dissolução do substrato de aço, de modo a reduzir a taxa de dissociação dos oxi-hidróxidos formados, o que retarda a acidificação da interface. O níquel é um elemento cuja adição ao aço é capaz de proporcionar essa redução.

Yamashita *et al*⁽³⁰⁾, analisando corpos de prova de cinco diferentes tipos de aços expostos por 17 anos em 5 diferentes estações no Japão e usando métodos de análise como o XRD, MER, EPMA, Análise Térmica, Absorção de Nitrogênio e Avaliação de Potencial, mostraram que a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), é o principal constituinte da camada de óxidos protetora ou pátina. As propriedades protetoras da pátina estão relacionadas à supressão do transporte de íon Cl^- devido à sua densidade e formação estrutural. Os ventos marinhos, ricos em íons Cl^- , promovem uma maior formação do constituinte akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$), e um aumento do tamanho das partículas da

camada de óxidos com consequentemente aumento da sua porosidade (baixo valor da área superficial específica SA), o que reduz o desempenho da pátina contra a corrosão, figura 3.16⁽³⁰⁾ e 3.17⁽³⁰⁾. Os elementos Cu e Cr dos aços patináveis são encontrados preferencialmente na interface substrato/pátina. O principal constituinte, identificado pelo MS como responsável pela proteção a corrosão é a goetita ultra fina (UFG).

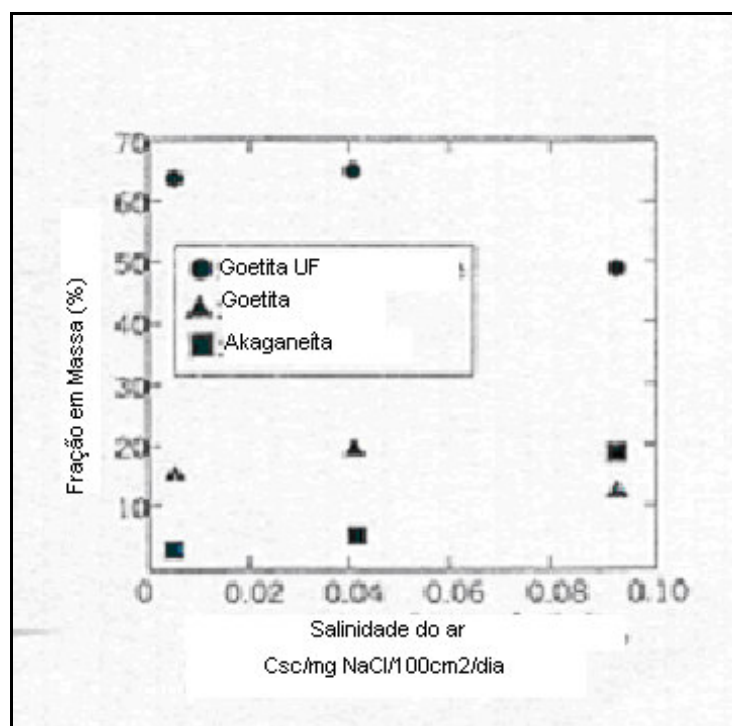


Figura 3.16 – Fração em massa da goetita ultra fina (<15nm), goetita (>15nm) e akaganeíta sobre a superfície de um aço do tipo *weathering steel*, exposto horizontalmente por 17 anos, em função da salinidade atmosférica, avaliado pelo MS⁽³⁰⁾.

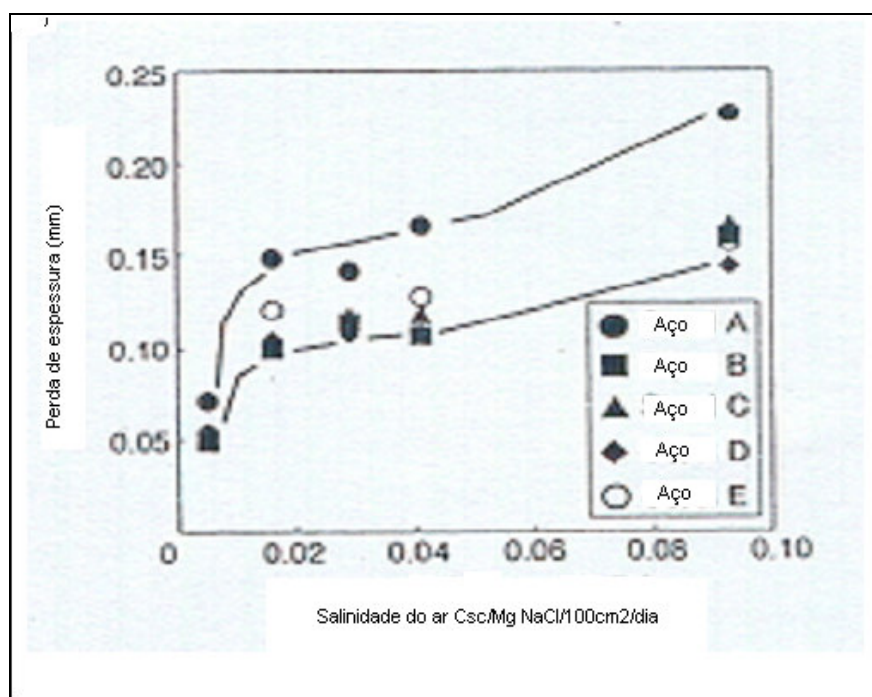


Figura 3.17 – Perda de massa de corpos-de-prova de cinco tipos diferentes de aço, inclusive dois são do tipo *weathering steel* (aços B e C), expostos horizontalmente por 17 anos em função da salinidade atmosférica⁽³⁰⁾.

Yamashita *et al*⁽³⁰⁾ mostram, também, com base nos estudos de Masuko e Hisamatsu com o método de absorção de N₂ que a variação da área superficial específica da camada de óxidos (SA/m²/g) é praticamente constante para os quatro tipos de aços estudados quando expostos em um mesma atmosfera mas, se a atmosfera muda, a área específica também muda decrescendo na seguinte ordem: atmosfera rural > atmosfera urbana > atmosfera industrial > atmosfera marinha, figura 3.18⁽³⁰⁾. Foi observado ainda que o íon Cl⁻ influencia fortemente a formação da camada de óxidos, figura 3.19⁽³⁰⁾, e que maiores valores de área superficial específica implicam em menores partículas individuais de óxidos e conseqüentemente menores poros na camada de óxidos e que valores menores de área superficial específica implicam em grandes partículas individuais de óxidos e grandes poros, mas em todos os casos estes poros têm diâmetros menores que 2 nm (método Dollimore-Heal de absorção isotérmica do N₂⁽³⁰⁾).

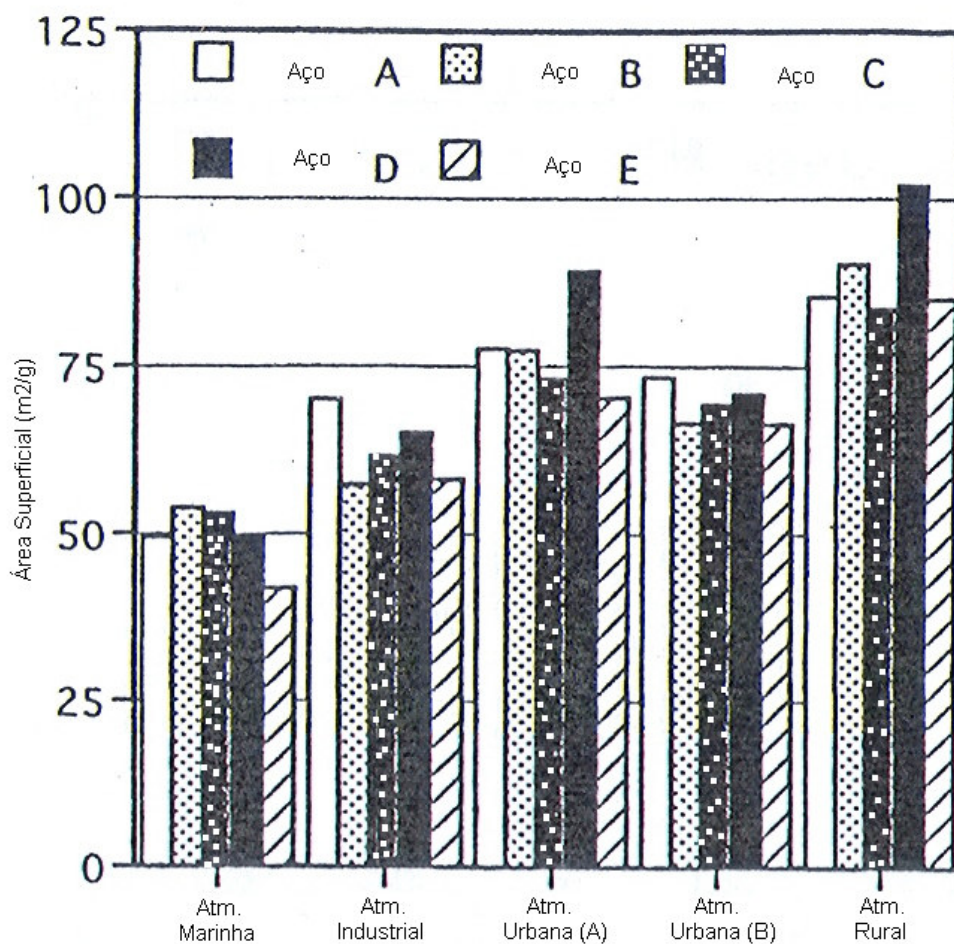


Figura 3.18 – Área superficial específica ($AS/m^2/g$) da camada de óxidos de corpos-de-prova de cinco tipos diferentes de aço, inclusive dois são do tipo *weathering steel* (aços B e C), expostos horizontalmente por 17 anos em atmosferas Rural, Urbana, Industrial e marinha.⁽³⁰⁾

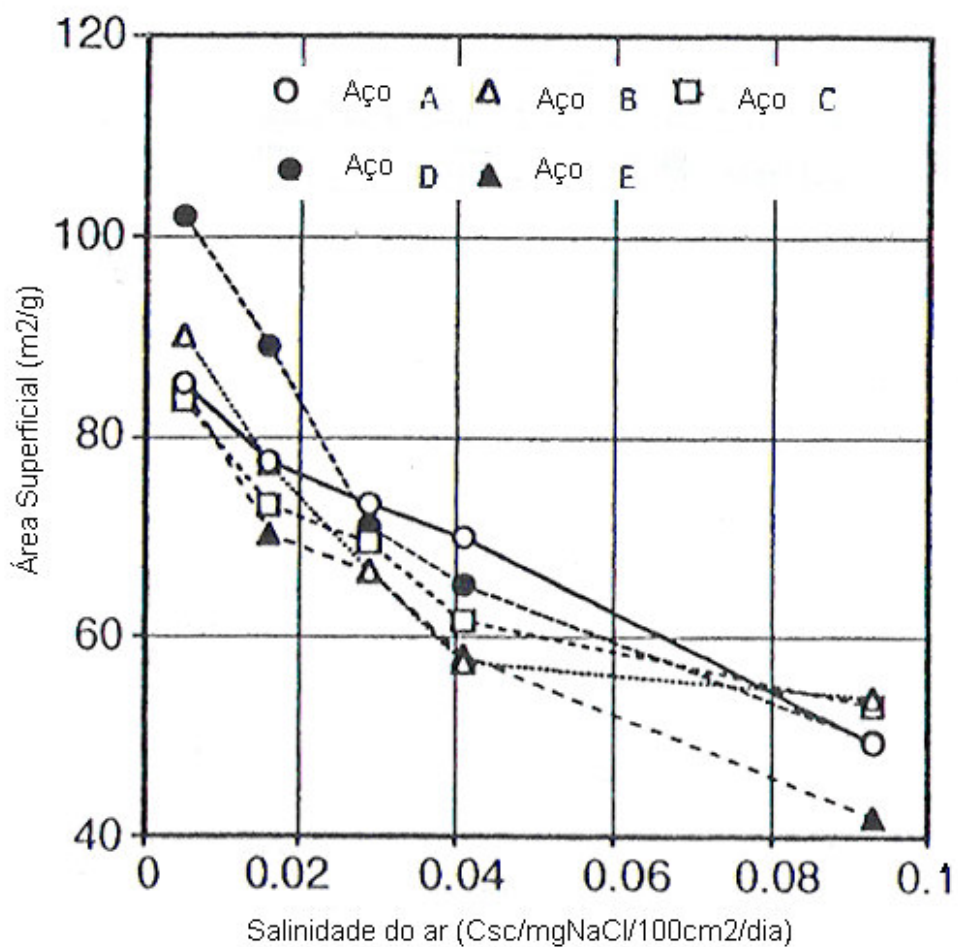


Figura 3.19 – Correlação entre área superficial específica ($AS/m^2/g$) da camada de óxidos de corpos-de-prova de cinco tipos diferentes de aço, inclusive dois são do tipo *weathering steel* (aços B e C), expostos horizontalmente por 17 anos em função da salinidade atmosférica⁽³⁰⁾.

Na tentativa de avaliar a estabilidade da camada de óxidos, Hara *et al*⁽³¹⁾ procuraram aliar o monitoramento do potencial de corrosão da camada de óxidos $E_{RL/S}$ e a razão quantitativa α/γ^* entre as diferentes fases presentes na camada de óxidos, obtida via XRD, onde $\alpha = \alpha\text{-FeOOH}$ (inclui a goetita cromo-substituída) e $\gamma^* = \gamma\text{-FeOOH} + \beta\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$, figura 3.20⁽³¹⁾.

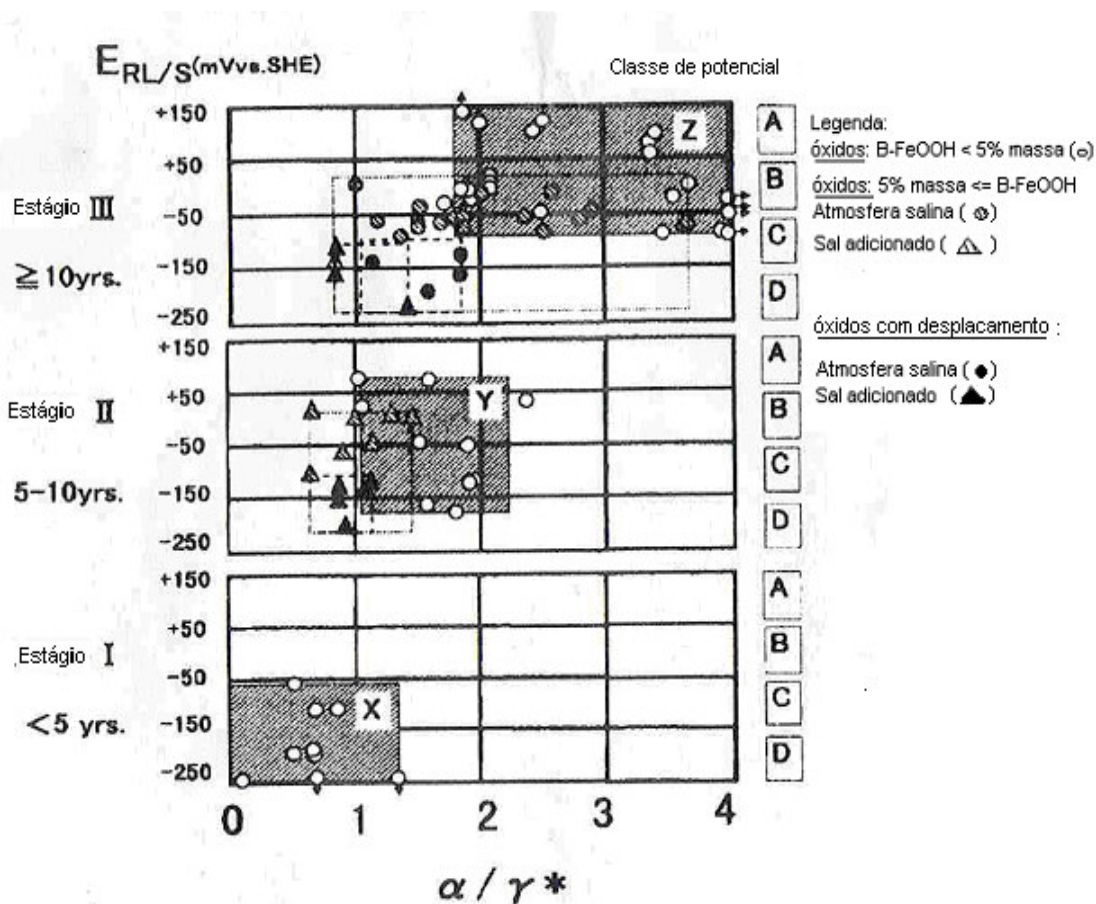


Figura 3.20 – Correlação entre $E_{RL/S}$ e α/γ^* para os estágios I (Exposição < 5 anos); II (Exposição 5 a 10 anos); e III (≥ 10 anos)⁽³¹⁾ e as classes A: $E_{RL/S} \geq 50$, B: $50 > E_{RL/S} \geq -50$, C: $-50 > E_{RL/S} \geq -150$, D: $E_{RL/S} < -150$ mV_{vs.SHE}⁽³¹⁾.

Este estudo foi realizado em aço do tipo *weathering steel* em pontes construídas no Japão com 2,5 a 18 anos de exposição em atmosferas marinha e rural (montanha). Foi observado que o parâmetro α/γ^* é adequado para avaliar a capacidade de proteção dos óxidos em ambiente rural mas o mesmo não acontece para ambiente marinho, o

que mostra a necessidade do uso dos dois parâmetros, $E_{RL/S}$ e α/γ^* , na avaliação da capacidade de proteção dos óxidos deste tipo de aço nos diversos ambientes.

Misawa *et al*⁽³²⁾ estudaram em laboratório, com análise pelo RST, FT-IR e Medida de Magnetização, os efeitos físico e químico sobre a goetita cristalina, principal constituinte da camada de óxido de proteção dos aços patináveis, devido à ação dos íons Cl^- e outros agentes corrosivos. Foi observado que houve um atraso na formação da goetita pela presença de Cr(III) em solução e que o aumento do teor de Cr levou a formação da goetita Cr substituída $\alpha-(Fe_{(1-x)},Cr_x)OOH$. A medida do magnetismo indicou que, para Cr substitucional com teor de até 2%, a goetita é não magnética e para teores acima deste valor ela apresenta-se magnética e neste mesmo ponto o efeito do refinamento da estrutura, pela aumento do teor de Cr, torna-se importante, figura 3.21⁽³²⁾.

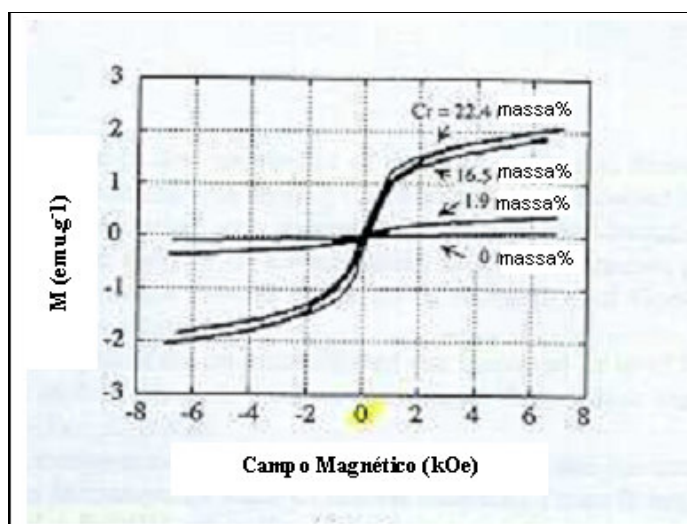


Figura 3.21 – Curva de magnetização da goetita sintética Cromo substituída para diversas quantidades de Cr⁽³²⁾.

Como exemplo de sucesso na melhoria de desempenho dos aços patináveis quanto a resistência à corrosão, pela adição de elementos de liga, podemos citar o trabalho de ITOU, M. *et al*⁽³³⁾ que apresenta os resultados do desenvolvimento e aplicação em ponte de um aço do tipo *weathering steel* com adições de Ni (3%), Cu (0,40%), mas sem adição de Cr como é comum neste tipo de aço. O enriquecimento de Ni na

camada de óxido mais interna é considerado a chave dos bons resultados, pois bloqueia a penetração dos íons Cl^- e com isto possibilita a formação adequada da pátina protetora, reduzindo o avanço da corrosão, mesmo em ambientes com precipitação de íons cloreto acima de $0,05\text{mg}/\text{dm}^2/\text{dia}$ ($0,05\text{mdd}$).

Katayama *et al*⁽¹⁸⁾ analisaram o comportamento da degradação da camada de óxidos protetora em solução contendo íons Cl^- usando um método eletroquímico. As amostras são de aços do tipo *weathering steel* com camada de óxidos protetora formada durante 35 anos de exposição em atmosfera rural. Depois da imersão de corpos-de-prova em solução de Na_2SO_4 0,56M, NaCl 0,56M e água do mar artificial foi medida a variação de potencial (E). O potencial original relativamente nobre de 200 a 300 $\text{mV}_{\text{vs.SCE}}$ desloca para valores menos nobre e permanece aproximadamente constante após 48 a 72h de imersão, figura 3.22⁽¹⁸⁾.

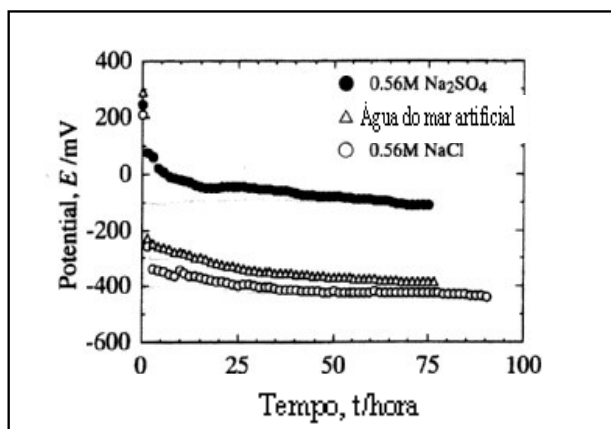


Figura 3.22 – Variação do potencial de corrosão em várias soluções para uma mesma concentração de íons ($0,56\text{M Na}_2\text{SO}_4$ e $0,56\text{M NaCl}$)⁽¹⁸⁾.

Com o aumento do teor de íons Cl^- na solução, o potencial torna-se menos nobre, figura 3.23. O aumento dos sítios ativos para dissolução anódica foram considerados os responsáveis pela diminuição do potencial. Foi observado que os elementos de liga como o Cr, P, e Cu estão concentrados na interface metal/camada de óxidos local onde ocorreu a dissolução ativa. Não foram observadas evidências da ação destes elementos em inibir a penetração dos íons cloro em ambiente com alta concentração de cloro.

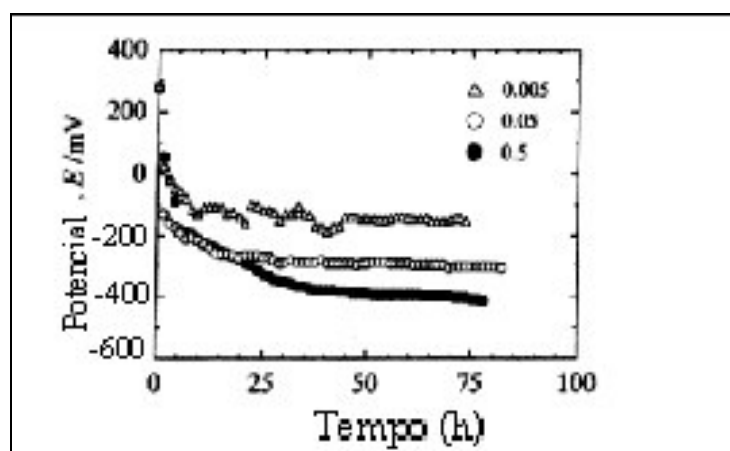


Figura 3.23 – Variação do potencial de corrosão em soluções com várias concentrações de NaCl⁽¹⁸⁾.

Estes ensaios usando método eletroquímico para estudar o comportamento da camada de óxidos de proteção com eletrólitos contendo geralmente íons Cl^- ou SO_x , podem ser importantes na comparação de diferentes materiais bem como ajudar a conhecer a influência dos elementos de liga na resistência a corrosão.

Miranda *et al*⁽⁶⁾ observaram que os valores de densidade de corrente (i_{corr}) diminuem acentuadamente a partir do teor de cobre residual até teores da ordem de 0,10% Cu, para os dois tipos de aços estudados, efervescentes e acalmados, figura 3.24⁽⁶⁾. Por outro lado, para teores de Cu acima de 0,10% a densidade de corrosão (i_{corr}) de ambos os aços apresenta uma tendência de estabilização. Estes resultados mostram que a adição de Cu na faixa de 0,05 a 0,10 %, aumenta acentuadamente a resistência a corrosão destes aços.

Miranda *et al*⁽⁶⁾ realizaram ensaios para obter curvas de polarização anódica potenciodinâmica usando amostras expostas em atmosfera industrial por 18 meses, figura 3.25⁽⁶⁾, que indicam que a adição de Cu acima de 0,10 % não seria necessária para que houvesse a formação de uma camada de óxidos protetora. Segundo Miranda⁽⁶⁾, Matshima e Ueno relatam que menores valores de densidade de corrente crítica estão diretamente relacionados com a formação da camada de óxidos com boas características protetoras.

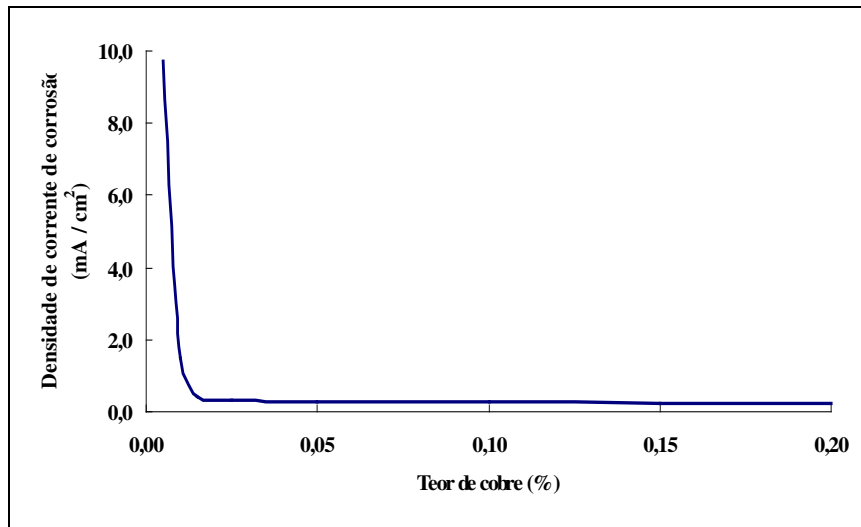


Figura 3.24 – Relação entre teor de Cu e taxa de corrosão do aço⁽⁶⁾

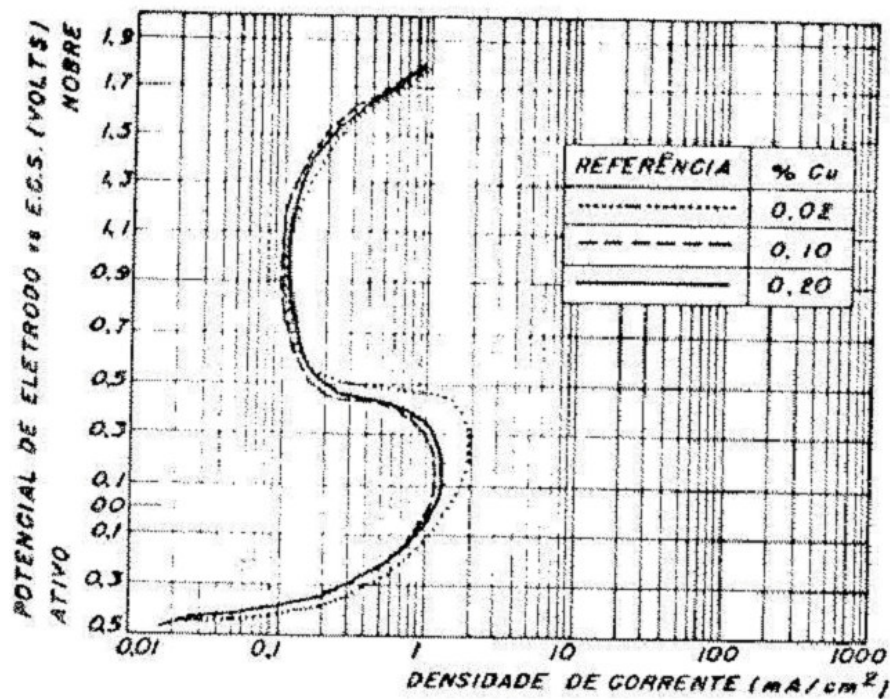


Figura 3.25 – Curvas de polarização anódica potenciodinâmicas em 0,1N Na₂SO₄, a 25°C, para aços acalmados expostos durante 18 meses em atmosfera industrial⁽⁶⁾

O levantamento de curvas anódicas potenciodinâmicas é uma técnica usada para determinar características eletroquímicas de um dado sistema solução-metal, figura 3.26⁽³⁴⁾. O potenciostato é um equipamento que realiza duas funções principais:

- Controla a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, isto é, ele impõe um determinado potencial (E_{APP}).
- Mede o fluxo de corrente (i_{total}) entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo (*counter electrode*).

O potenciostato, depois de medir os valores de E_{APP} e i_{total} , disponibiliza os mesmos para um arquivo ou um computador para subsequente análise. Os potenciostatos também são capazes de medir E_{corr} (potencial com circuito aberto).

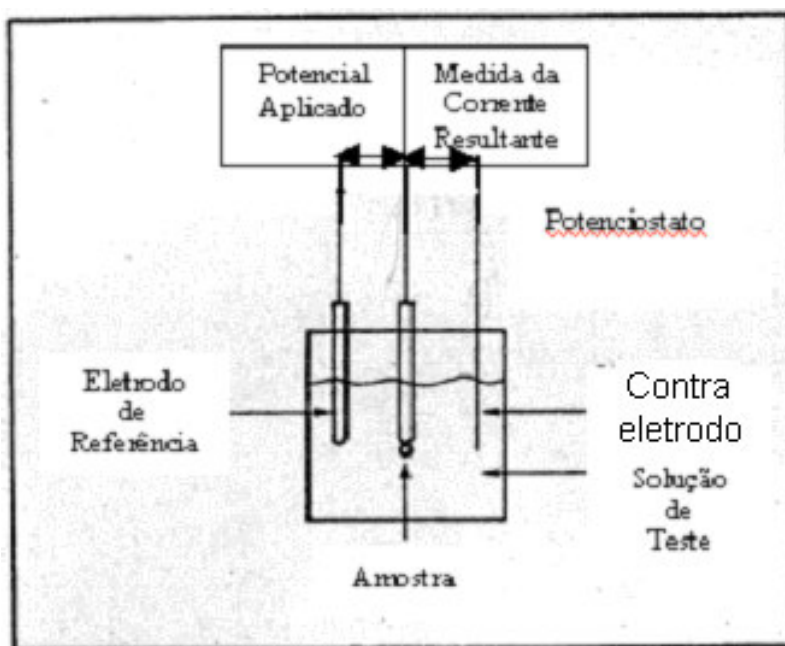


Figura 3.26 - Esquema de operação do potenciostato⁽³⁴⁾.

A polarização anódica potenciodinâmica constitui uma varredura no potencial aplicado, iniciando em E_{corr} (potencial de corrosão ou de circuito aberto que induz i_{corr}) variando na direção positiva ou mais nobre, usualmente até um potencial positivo o suficiente para oxidar a solução de teste. A taxa desta varredura deve variar de 0,1 até 5 mV/s (uma maior confiança dos dados pode ser obtida para menores taxas de variação do

potencial). O gráfico é obtido pela plotagem do potencial X logaritmo da medida da corrente, figura 3.27⁽³⁴⁾

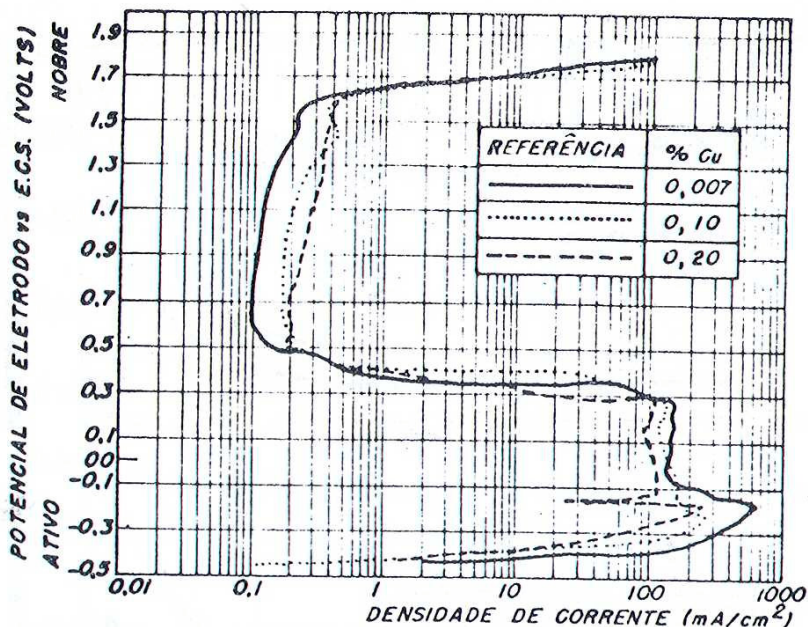


Figura 3.27 – Gráfico de plotagem típico da medida da corrente resultante e do potencial aplicado⁽⁶⁾.

As principais características e informações da curva anódica potenciodinâmica, figura 3.28, são⁽³⁴⁾:

- **Forma geral da curva:** A forma geral é uma indicação do comportamento à corrosão do corpo-de-prova na solução de teste. Pode-se determinar rapidamente se o corpo-de-prova passivará por completo na solução de teste. Entretanto, pode-se facilmente determinar se a passivação é espontânea ou se uma polarização é requerida para induzir a passivação. Podem ser ainda identificados sistemas metal/solução capazes de induzir uma mudança espontânea do comportamento ativo para o passivo.
- **Valores críticos de corrente e voltagem:** Os valores de corrente e potencial nos pontos críticos da curva potenciodinâmica revelam muito sobre a tendência à passivação de um corpo-de-prova. O baixo valor da corrente crítica anódica i_{cr} no pico de transição ativo/passivo da curva indica que o corpo-de-prova passivará

rapidamente. A proximidade do potencial de passivação primário E_{cr} do potencial de corrosão E_{corr} sugere uma tendência a passivação.

- **Corrente da região passiva e potencial da região transpassiva:** Pode-se avaliar o grau de passivação e a estabilidade do filme passivo pela observação da corrente da região passiva e a faixa do potencial da região transpassiva. Correntes mais baixas na região passiva indicam um alto grau de passivação. Uma região transpassiva em potencial mais positivo indica que o filme passivo tem grande estabilidade.

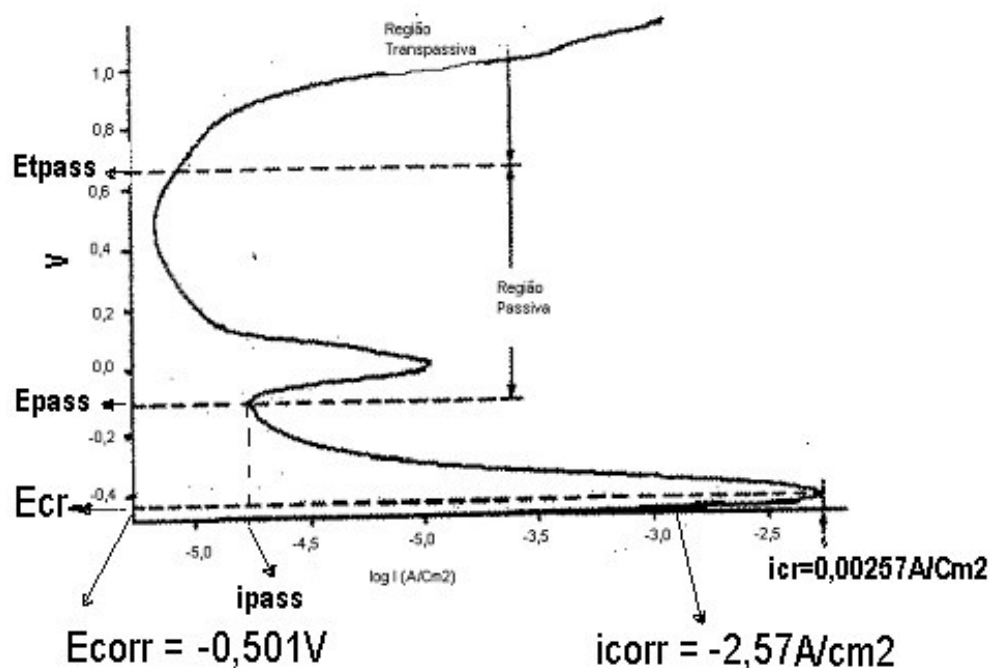


Figura 3.28 – Curva anódica potenciodinâmica típica⁽³⁴⁾.

Um dos poucos trabalhos encontrados que aborda estudo da resistência a corrosão em aços carbono microligados, com teor de Si mais alto, da ordem de 1,00%, foi publicado recentemente por Chen *et al*⁽³⁵⁾ (2005). Os elementos Cr, Cu e Ni apresentam teores próximos aos dos aços *do tipo weathering steel*. Amostras de quatro diferentes tipos de aços foram submetidas a testes acelerados de laboratório envolvendo ciclos acelerados de umidificação e secagem em um ambiente rico em Cl^- (5% em peso de NaCl). Após 72 ciclos estas amostras foram observadas pelo SEM e analisadas pelo

FTIR e EPMA. Os resultados indicam que a maioria das amostras apresentaram uma camada externa menos compacta de óxido e uma interna mais compacta. A camada mais externa é composta de α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 , H_2O e porções amorfas de $(\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}, x = 0 - 1)$ enquanto que a camada mais interna é composta principalmente de Fe_3O_4 com um pouco de α -FeOOH. Não foi mencionado a presença do óxido β -FeOOH, geralmente encontrado entre os óxidos formados em ambiente de alta salinidade. Com base na perda de massa, os aços que apresentaram melhor desempenho foram aqueles com Si mais alto. Foi observado ainda um enriquecimento de Cu e Cr na interface substrato/camada de óxidos e na camada de óxidos respectivamente, em concordância com muitos outros autores. Quanto à influência do Si, embora esteja presente só nos dois aços com melhor desempenho a corrosão, não foi feito um avaliação mais detalhada de sua ação na proteção.

Tahara e Shinohara⁽³⁶⁾ observaram que muitos autores estudaram a corrosão atmosférica dos aços micro ligados e que são bem conhecidas especialmente as investigações de Misawa *et al.* dos aços *weathering steel*. Informam que também publicaram sobre perda por corrosão e análise da camada de óxidos da superfície dos aços micro ligados expostos em atmosfera e que obtiveram apenas valores médios destas análises e não abordaram o aspecto microscópico. Acrescentam que poucos pesquisadores estão interessados em estudar os aspectos morfológicos da superfície corroída sob a camada de óxidos sob um ponto de vista tecnológico.

Tahara e Shinohara⁽³⁶⁾ . analisaram a influência da adição de elementos como Cu, Cr e Ni no ferro eletrolítica no padrão morfológico da superfície corroída, usando o método proposto Masuko *et al*⁽³⁶⁾. para obter o perfil da profundidade de corrosão (*depth profiling*) e o método dos valores extremos da profundidade dos pites (*extreme pit depths*), muito usado para aços inoxidáveis. Este método, assume que os valores extremos da profundidade dos pites estão em acordo com a função distribuição de Gumbel de análise estatística, figura 3.29⁽³⁶⁾. As amostras estudadas foram expostas em atmosfera rural, rural/marinha e marinha. Foi observado que a morfologia da corrosão do ferro eletrolítico apresentava um padrão de corrosão uniforme. A adição dos elementos de liga muda a morfologia da superfície corroída desde um padrão uniforme de corrosão até um padrão que combina corrosão uniforme e localizada. A adição do Cr afeta de maneira considerável a mudança do padrão da corrosão.

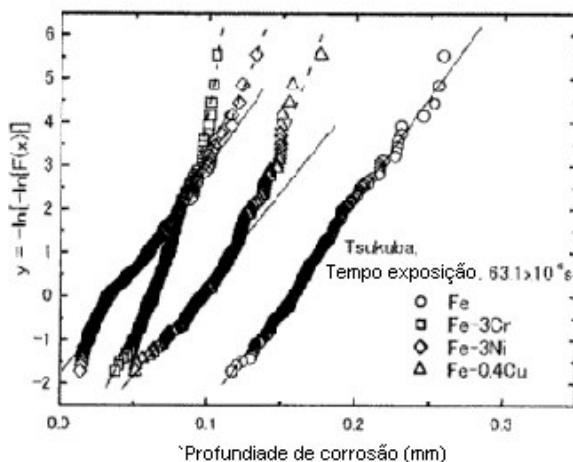


Figura 3.29 – Profundidade de corrosão e sua função Gumble, exposição por dois anos em atmosfera rural⁽³⁶⁾.

Melchers^(37,38) publicou em dois volumes estudos sobre caracterização estatística da profundidade do pite de corrosão em amostras de aço e alumínio. A preocupação principal foi a análise de dados mostrando que há um alto grau de dependência entre os “*extreme pit depths*” ou valores extremos da profundidade dos pites, iniciados logo após exposição e com crescimento sem significativa atividade metaestável ou como denominado por ele de pite super-estável, figura 3.30⁽³⁸⁾.

Este alto grau de correlação entre os valores extremos da profundidade dos pites super-estáveis permite o uso de uma única amostra para determinar o pite mais profundo com alto grau de confiança e não mais corpos-de-prova individuais, pois estes podem levar a um maior grau de incerteza. A homogeneidade e o grau de dependência dos pites super-estáveis representam uma população com característica estatística diferente daqueles que formaram sob condições meta-estáveis. Por isso, a distribuição normal é mais indicada por ser menos conservativa que a tradicional distribuição Gumble para estimar os pites mais profundos a partir de amostras.

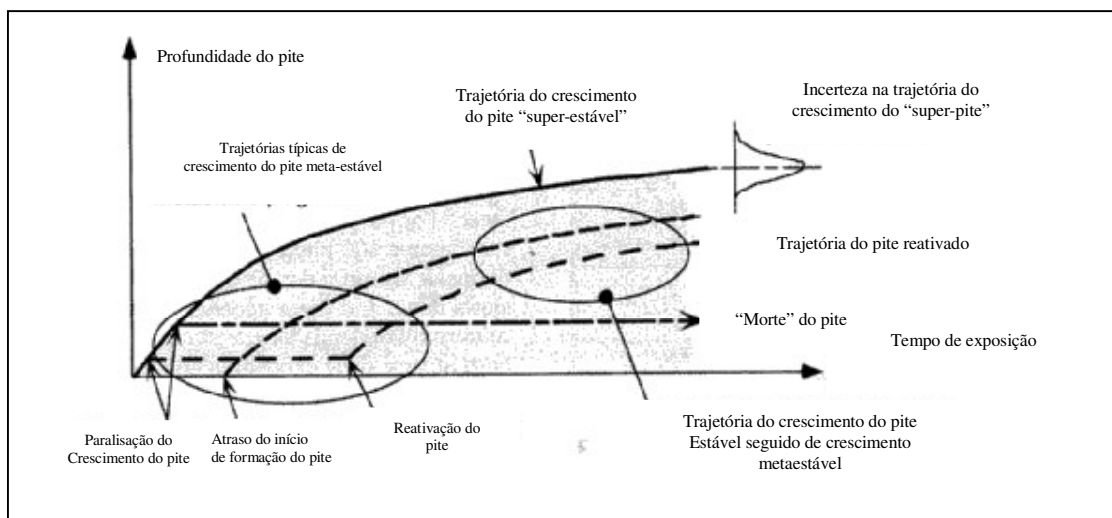


Figura 3.30 – Evolução no tempo da profundidade do pite meta-estável, estável e super estável⁽³⁸⁾.

Usando 18 corpos-de-prova de aço carbono imersos em água do mar a 20 °C e com área de 75 X 50 mm, Melchers⁽³⁸⁾ mostrou que a dependência entre a profundidade dos pites mais profundos, *deepest pits*, é uma possibilidade (mas não prova isso). Este efeito pode ser visto na tradicional curva Gumble dos valores de profundidade dos pites para diversos tempos de exposição das amostras, figura 3.31⁽³⁸⁾. As linhas cheias desta figura indicam que os pites maiores (*maximum pits depths*) têm profundidades similares para tempo de exposição inferior a 1,5 anos e para tempos superiores a este a dispersão da profundidade destes pites maiores (*maximum pits depths*) aumenta com aumento do tempo de exposição da amostra.

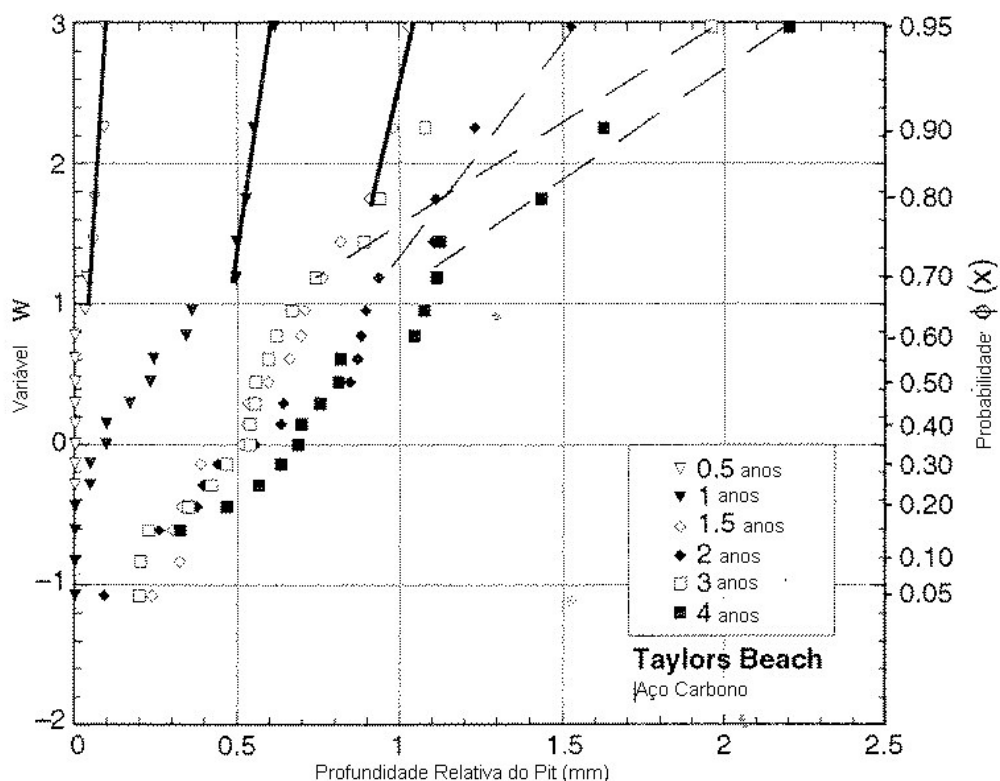


Figura 3.31 – Distribuição Gumble das profundidades máximas dos pites (*maximum pit depths*) medidos em corpos-de-prova de aço carbono, mostrando similaridade para as profundidades máximas de pites para exposição <1,5 anos (linha cheia) e um aumento da incerteza com o aumento do tempo de exposição (linhas interrompidas) associado com a atividade das SRB *sulfate-reducing bacteria*⁽³⁸⁾.

Estes mesmos dados com exposição dos corpos-de-prova até 1,5 anos foram plotados em um gráfico, figura 3.32⁽³⁸⁾, com escala da distribuição Gumble. Neste gráfico pode ser observado que os valores de profundidade dos pites sofrem forte influência do aumento do tempo de exposição. A atividade das SRB influenciam fortemente os dados para maiores tempos de exposição e assim estes podem não serem consistentes com o conceito de dependência entre os pites extremos e a distribuição Gumble pode não ser a que melhor descreve o comportamento da profundidade destes pites extremos.

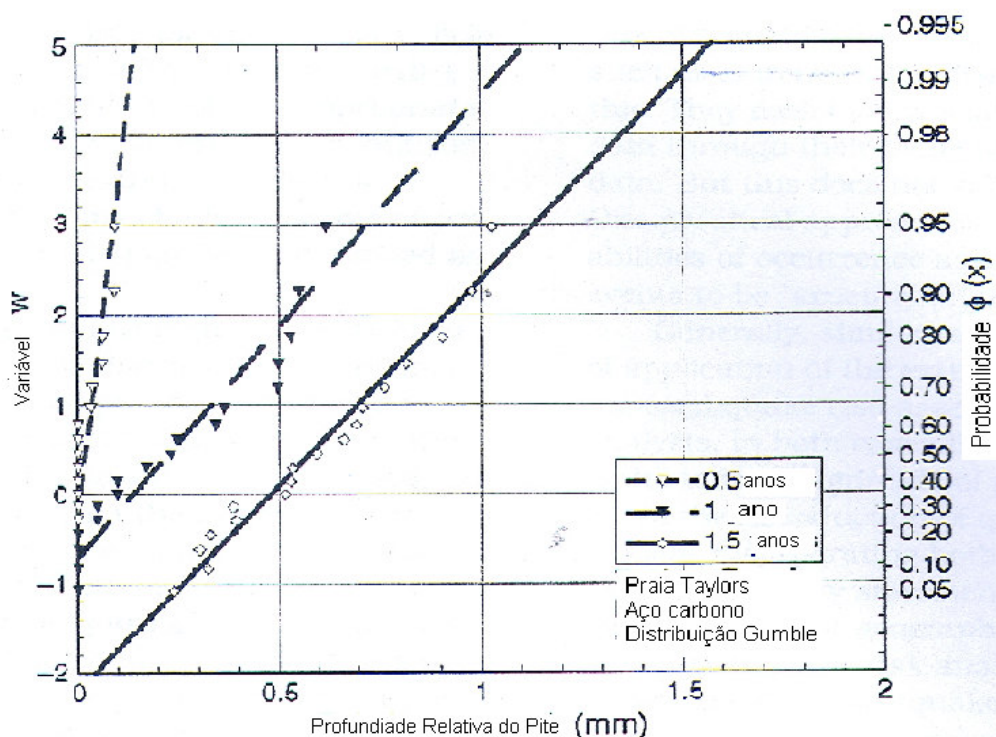


Figura 3.32 – Profundidade máxima dos pites, *maximum pit depths*, para o aço carbono comum exposto em água do mar por 1,5 anos, mostrando linhas de tendência (linear) para distribuição Gamble⁽³⁸⁾.

A figura 3.33⁽³⁸⁾ mostra estes mesmos dados de profundidade dos pites em um gráfico com escala da distribuição normal que considera dependência entre os valores de profundidade dos pites. Pode ser notado que para exposição de 1,5 anos, por exemplo, a probabilidade da profundidade de um pite ultrapassar 1,5 mm está em torno de 0,7% para a distribuição Gumble, figura 3.32⁽³⁸⁾, enquanto que para distribuição normal, figura 3.33⁽³⁸⁾, abordagem proposta por Melchior⁽³⁸⁾, a probabilidade desta mesma ocorrência é de apenas 0,04%, portanto menos conservadora que a obtida pela tradicional distribuição Gumble.

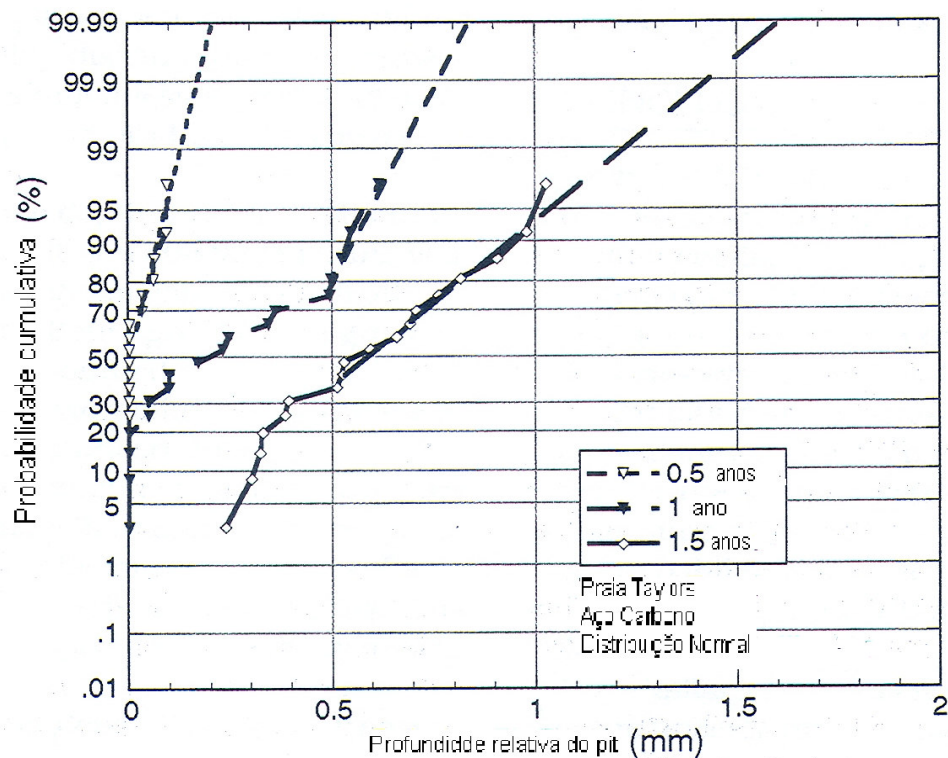


Figura 3.33 – Profundidade máxima dos pites, *maximum pit depths*, da figura 3.32, em escala para distribuição normal mostrando linhas de tendência para a porção da curva de pites mais profundos⁽³⁸⁾.

A abordagem de Melchers⁽³⁸⁾ sugere que a distribuição da profundidade máxima dos pites pode ser melhor adequada à distribuição do tipo normal e não à tradicional Gumble quando o tempo de exposição dos corpos-de-prova em um dado meio aumenta e com isso cresce a dependência entre os valores de profundidade dos pites.

Estes resultados de Melchers⁽³⁸⁾ sugerem o uso da determinação da adequação da distribuição com a distribuição normal como um possível indicador da resistência à corrosão dos aços. Pode ser esperado que quanto mais a distribuição da profundidade máxima dos pites se aproxima da distribuição normal, para um dado tipo de aço em uma dada condição, menor será a resistência à corrosão deste aço para este meio ou seja maior é a profundidade corroída.

Vários são os métodos de análise e de estudo do mecanismo de resistência a corrosão atmosférica de aços patináveis adotados pelos autores considerados nesta revisão bibliográfica. A determinação dos tipos de óxidos de proteção; a influência de elementos de liga, cristalinidade e granulometria na estabilidade destes óxidos; como e onde agem os principais agentes responsáveis pela corrosão, como os compostos de SO_x e os íons Cl^- , foram uma preocupação comum encontrada em toda a bibliografia desta revisão.

Em termos gerais, a proteção contra a corrosão atmosférica está associada diretamente com a presença da Goetita (Cr-UFG , Cr-FG) na interface dos óxidos com o substrato metálico; a presença de elementos metálicos que retardam o crescimento de grãos dos óxidos de proteção; os íons Cl^- e o SO_x são os principais agentes corrosivos; Os íons Cl^- mesmo em concentrações baixas, como $5 \text{ mg/m}^2\cdot\text{dia}$, podem deteriorar a camada interna dos óxidos de proteção enquanto que para o SO_x este valor é bem mais alto, $\text{SO}_x > 210 \text{ mg/m}^2\cdot\text{dia}$.

O Ni e o Ca promovem maior resistência à corrosão pela ação do agente íons Cl^- ; a akaganeíta é um tipo de óxido que surge em geral na presença do íons Cl^- e é um dos principais óxidos responsáveis pela menor proteção oferecida pela camada de óxidos na presença de íons Cl^- , os óxidos de proteção, inclusive a goetita, surgem nos primeiros meses de exposição à ação da atmosfera; não foi observada nenhuma menção especial a ação do elemento Si e/ou Cu baixo na resistência a corrosão.

A identificação dos óxidos é feita mais adequadamente por meio da técnica de espectrometria Mössbauer^(24,30,46), que não só é capaz de identificar e quantificar quanto de cada tipo de óxido está presente, independentemente do tamanho dos cristais, como também de estimar a fração de cada óxido por faixa de tamanho, por meio das mudanças nos campos magnéticos hiperfinos e a dependência da relaxação superparamagnética com a temperatura. A espectrometria Raman^(23,24,15,25), mostra-se muito útil para esclarecer possíveis dúvidas não solucionadas pela espectrometria Mössbauer. Por não disponibilidade destes equipamentos de análise as mesmas não serão realizadas para esta dissertação.

As normas brasileiras que tratam dos ensaios de corrosão são as seguintes:

NBR8278: Padroniza as grandezas e unidades de corrosão nos aços bem como os métodos de sua avaliação que podem ser usados para determinar taxa de corrosão, no caso de um desgaste uniforme da superfície⁽³⁹⁾.

NBR8397: Padroniza as grandezas e unidades de corrosão bem como os métodos de avaliação destas grandezas usados para caracterização de corrosão não uniforme, na ausência de tensões mecânicas. Aplica-se essencialmente aos seguintes tipos de corrosão: por pite, seletiva, irregular, filiforme, por crêvice e sob depósito⁽⁴⁰⁾.

NBR6209: Prescreve o ensaio de materiais sujeitos à corrosão atmosférica, com a finalidade de serem obtidos dados comparáveis que permite avaliar o comportamento de diferentes materiais face aos fatores atmosféricos característicos da cada região. Se aplica a materiais metálicos não revestidos, ensaiados a céu aberto⁽⁴¹⁾.

NBR6210: Fixa as condições exigíveis para preparo de corpos-de-prova, remoção dos produtos de corrosão após ensaio e avaliação da taxa de corrosão em ensaios de corrosão. Se aplica a materiais metálicos não-revestidos, utilizados em ensaios de corrosão⁽⁴²⁾.

4 – METODOLOGIA

4.1 – Materiais e métodos

A composição química das amostras utilizadas no estudo de desempenho frente à corrosão dos aços USI SAC 300 (SiP), USI SAC 41 (CuCr) e carbono comum (CC) estão na tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Composição química, percentagem em massa, das amostras dos aços SiP, CuCr e CC.

Amostra	Composição química (%)									
	C	Mn	P	S	Si	Al _{sol}	Cu	Cr	Ni	Nb e Ti
SiP	0,082	0,55	0,035	0,006	1,13	0,0310	0,071	0,200	0,015	< 0,005
CuCr	0,078	0,43	0,017	0,017	0,340	0,021	0,320	0,540	0,021	< 0,005
CC	0,037	0,25	0,015	0,012	0,089	0,035	0,008	0,016	0,015	< 0,005

A escolha dos métodos para avaliação da corrosão com uso da Luz Polarizada, Difração de Raios-X e Perda de Massa por Corrosão está em acordo com a grande maioria dos trabalhos aqui revisados. As figuras 4.1⁽²²⁾, 4.2⁽²⁵⁾, 4.3⁽³⁰⁾. são exemplos ilustrativos do uso destas técnicas em estudos semelhantes e a figura 4.4 é o resultado de um teste de uso do perfilômetro da UFMG com uma amostra da Usiminas e a figura 4.5 é o resultado do teste experimental de Polarização Anódica Potenciodinâmica realizado nas instalações do CDTN em Belo Horizonte.

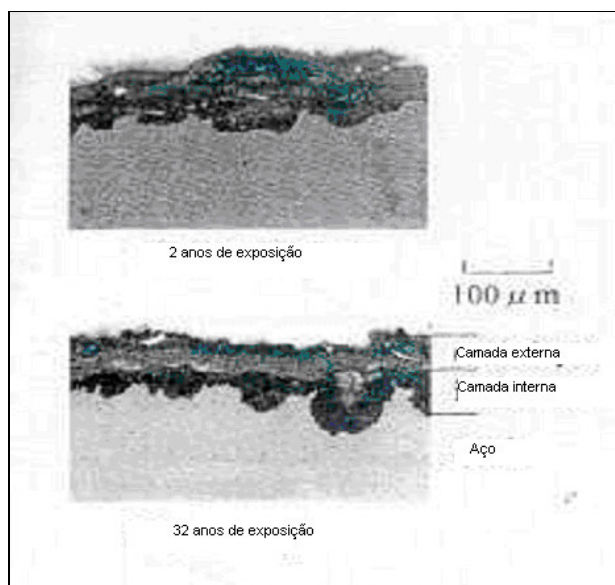


Figura 4.1 – Seção transversal observada com Luz Polarizada Refletida da estrutura da camada de óxidos formada em um aço do tipo *weathering steel* ⁽²²⁾.

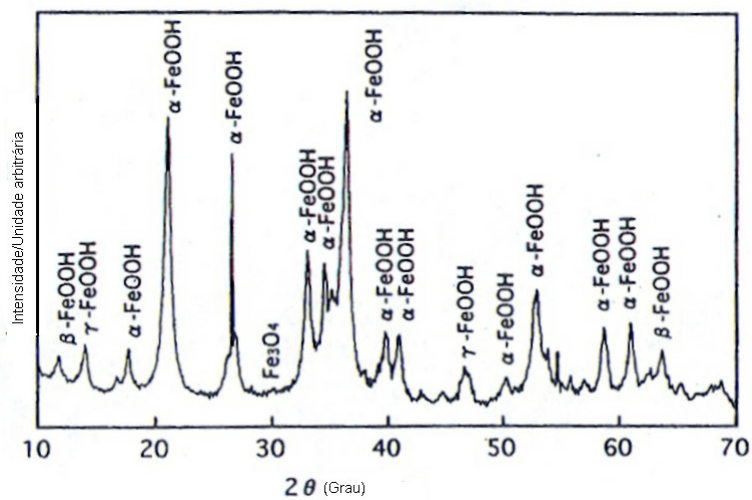


Figura 4.2 – Espectro XRD, análise com radiação do Cu, em óxidos raspados e triturados de amostras de uma aço do tipo *weathering steel* com 27 anos exposição em atmosfera marinha, **Shiotani, K** ⁽¹³⁾.

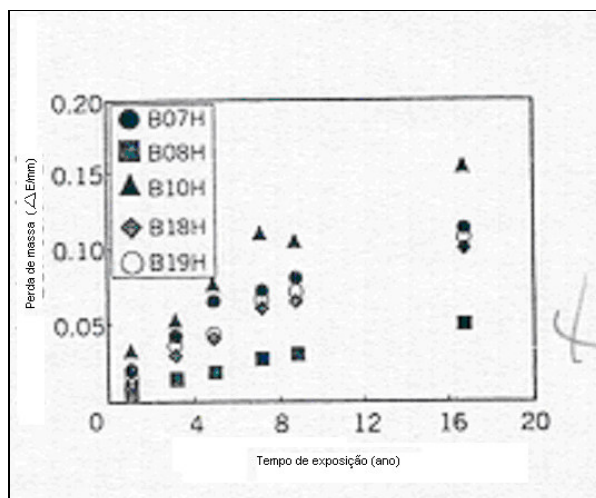


Figura 4.3 – Perda de massa para um aço do tipo *weathering steel* para vários tipos de atmosferas durante o período de 17 anos⁽³⁰⁾.

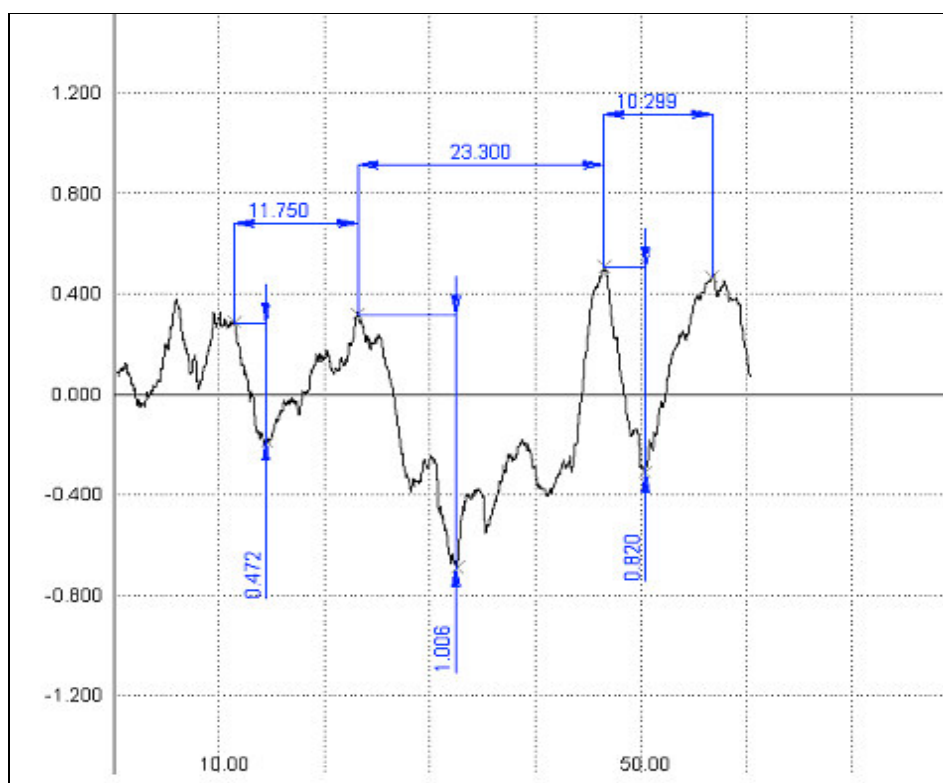


Figura 4.4 – Gráfico da Perfilometria de amostra do aço carbono comum Usiminas com exposição por 2 anos na estação de Arraial do Cabo no estado do Rio de Janeiro. O método de ensaio é o mesmo descrito no item 4.2.

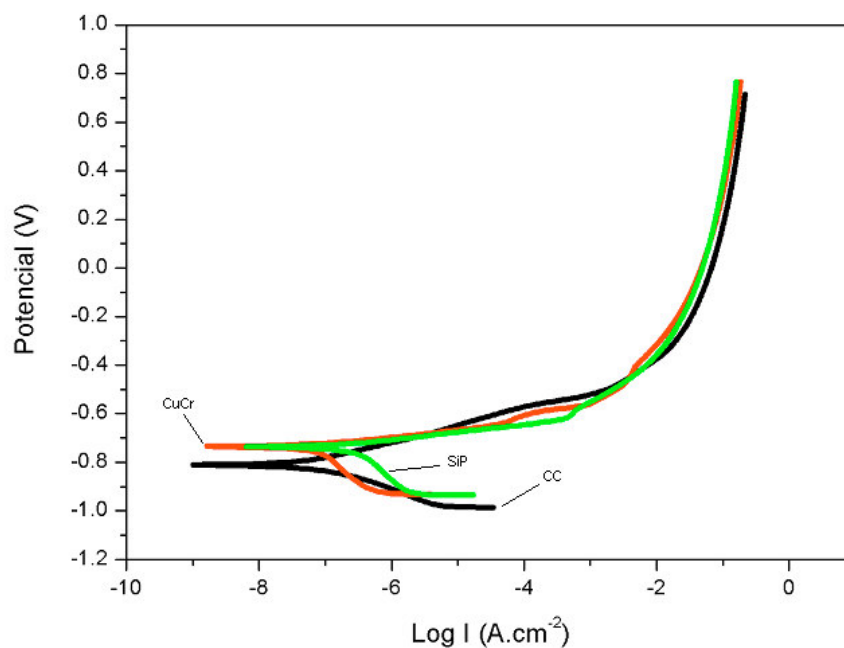


Figura 4.5 – Resultado do teste experimental de Polarização Anódica Potenciodinâmica realizado nas instalações do CDTN em Belo Horizonte com amostras dos aços CuCr, SiP, e CC. Foi usado o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 20, controlado pelo software GPES versão 4.4. Utilizou-se Ag/AgCl (1mol/l) como eletrodo de referência e um fio de platina (Pt) como eletrodo auxiliar. Os testes foram realizados em solução 3,5%de NaCl, desaerada por 50 minutos com nitrogênio, à temperatura de $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e a uma velocidade de varredura de potencial de 0,167mV/s. Antes de cada ensaio as amostras foram lixadas até granulometria de 600 mesh.

Os tipos de ensaios e o número de corpos-de-prova para cada um dos aços estão na tabela IV.2.

Tabela IV.2 – Tipos de ensaios e o número de corpos-de-prova para cada um dos tipos de aços considerados SiP, CuCr e CC.

Tipo de ensaio	Objetivo	C. Prova quantidade
Perda de Massa por corrosão não acelerada.	Medir taxa de corrosão atmosférica em ambientes marinho e industrial para 1, 2 e 3 anos de exposição.	48
Análise por Difração de Raios-X	Conhecer componentes da oxidação para 2 anos de exposição em atmosferas marinha e industrial.	6
Observação sob Luz Polarizada	Complementar o conhecimento dos componentes da oxidação para 2 anos de exposição em atmosferas marinha e industrial.	6
Perfilometria	Determinar o aspecto superficial após corrosão para 2 anos de exposição em atmosferas marinha e industrial e sem corrosão.	9
Polarização anódica potenciodinâmica	Determinar as características ativa/passiva do sistema aço-solução H ₂ SO ₄ 5N + K ₂ SO ₄ 0,5N; amostras lixadas após 2 anos em atmosfera industrial.	3

4.2 - Descrição dos Ensaios

Perda de massa

O ensaio não-acelerado de perda de massa por corrosão foi executado de acordo com a norma NBR 6209⁽⁴¹⁾. Para a realização desse ensaio utilizou-se as estações de exposição de corpos-de-prova da Usiminas descritas abaixo.

As amostras foram expostas por até três anos a ensaio não-acelerado de corrosão em atmosferas marinha (Arraial do Cabo, RJ) e industrial (Ipatinga, MG), figura 4.6⁽¹²⁾. O início da exposição foi em dezembro de 2002 e fim em dezembro de 2005.



a) Atmosfera Industrial

b) Atmosfera Marinha

Figura 4.6 - Estações de corrosão atmosférica da Usiminas, (a) Atmosfera Industrial, (b) Atmosfera Marinha⁽¹²⁾.

A estação de corrosão atmosférica industrial fica dentro da área interna da Usiminas, em Ipatinga-MG, na latitude $19^{\circ}29'38''\text{S}$, longitude $42^{\circ}33'12''\text{O}$ e a 47,0 m acima do nível da planta industrial, figura 4.6a⁽¹²⁾.

A estação de corrosão atmosférica marinha está localizada na latitude $23^{\circ}00'49''\text{S}$ e longitude $42^{\circ}00'56''\text{O}$, a 48,7 m de altitude em uma área mais alta da ilha de Cabo Frio, em Arraial do Cabo, RJ, figura 4.6b⁽¹²⁾.

O período de superfície úmida (tempo em que a umidade relativa do ar é superior a 80%, permitindo a formação de um filme líquido muito fino, o qual funciona como

eletrólito, sobre a superfície metálica) desses testes foi de 50%⁽¹¹⁾ e a taxa de corrosividade dessas estações para o aço carbono comum encontra-se na tabela IV.3⁽¹²⁾.

Tabela IV.3 - Taxa de corrosão de corpos-de-prova de aço carbono comum (CC) expostos nas estações da Usiminas de Ipatinga-MG (atmosfera industrial) e Arraial do Cabo-RJ (atmosfera marinha)⁽¹²⁾.

Tipo de aço	Taxa de corrosão [g/(m ² .a)] e categoria da corrosividade da atmosfera ⁽¹⁾	
	Atmosfera industrial	Atmosfera marinha
Carbono comum	327,7 C3	1533,5 > C5

(1) De acordo com a norma ISO 9223(11). Categoria da corrosividade da atmosfera: C1 = muito baixa; C2 = baixa; C3 = média; C4 = alta; C5 = muito alta.

Os corpos-de-prova nas dimensões de 100x150 mm e espessuras nominais de 4,90 mm para o aço SiP, 3,16 mm para o aço CuCr e 4,90 mm para o CC, foram preparados a partir de bobinas dos aços SiP, CuCr e CC, respectivamente. Nas estações de corrosão estes corpos-de-prova foram fixados com uma inclinação de 30° em relação a horizontal e com a superfície exposta orientada na direção do norte geográfico⁽⁴¹⁾.

Antes do ensaio, todos corpos-de-prova foram limpos com jato abrasivo até ao metal quase branco (SA 2 1/2)⁽⁴²⁾ e os resíduos de abrasivo foram limpos com jato de ar limpo e seco e escova de pêlo macio. Depois disso foi determinada a massa de cada corpo-de-prova com uma precisão de 1 mg. Foram determinadas também, suas dimensões e sua área total com aproximação de 0,01 cm².

Após o ensaio em cada uma das estações, os corpos-de-prova foram limpos mecanicamente para retirar os produtos de corrosão não-aderentes, com uso de escova e raspagem de suas superfícies. Para limpeza da camada de óxidos aderente foi usada solução de HCl (concentração 1:1) com inibidor orgânico hexametileno tetramina (concentração 3,5 g/l)⁽⁴²⁾.

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

Difratometria de Raios-X

Nesta análise, foi utilizado um equipamento Rigaku, do Centro de Pesquisa da Usiminas, equipado com tubo de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), velocidade de varrimento de $1^\circ/\text{min}$, tensão 40 kV e corrente 20 mA.

A análise da camada de óxidos foi qualitativa (tipo de óxido) e semi quantitativa (quantidade relativa de cada fase presente). Esta análise foi realizada em óxidos raspados e triturados⁽²⁵⁾ provenientes de amostras expostas por 24 meses nas estações de corrosão da Usiminas, industrial (Ipatinga) e marinha (Arraial do Cabo) já descritas anteriormente, figura 4.6⁽¹²⁾.

Luz Polarizada

Essa avaliação, visando identificar e registrar em fotos tamanho 9 X 12 cm as regiões ativas e estabilizadas na camada de óxidos, foi feita apenas com corpos-de-prova expostos por 24 meses nas estações de Arraial do Cabo (marinha) e Ipatinga (industrial).

Foram preparadas seções metalográficas em cortes transversais e longitudinais para cada uma das combinações aço/atmosfera e com uma câmara fotográfica Axio Mot 35 mm, acoplada ao microscópio Axiophot Pol, foram realizadas as fotos com luz transmitida polarizada claro escuro para análise. Estes equipamentos são do fabricante ZEISS e pertencem ao Centro de Pesquisa da Usiminas.

Polarização Anódica Potenciodinâmica

A preparação das amostras constou do lixamento e polimento de amostras expostas por dois anos em atmosfera industrial até pasta de diamante, seguido de desengraxamento com acetona⁽⁷⁾. A área útil após a montagem no suporte da célula eletroquímica, foi de $0,55 \text{ cm}^2$.

A célula eletroquímica, figura 4.7, foi composta pelo eletrodo de trabalho (amostra), pelo eletrodo de referência de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/(\text{KCl saturado})$ cujo potencial referido ao eletrodo normal de hidrogênio é $+241,5 \text{ mV}^{(44)}$ e pelo contra eletrodo (placa de platina).

A solução eletrolítica utilizada foi $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 5N} + \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5N}$ onde o sulfato de potássio tem a função de eletrólito de suporte⁽⁶⁾. Na obtenção da curva de polarização anódica potenciodinâmica, a solução foi desaerada com nitrogênio puro com a finalidade de eliminar a interferência do oxigênio nos resultados do ensaio.

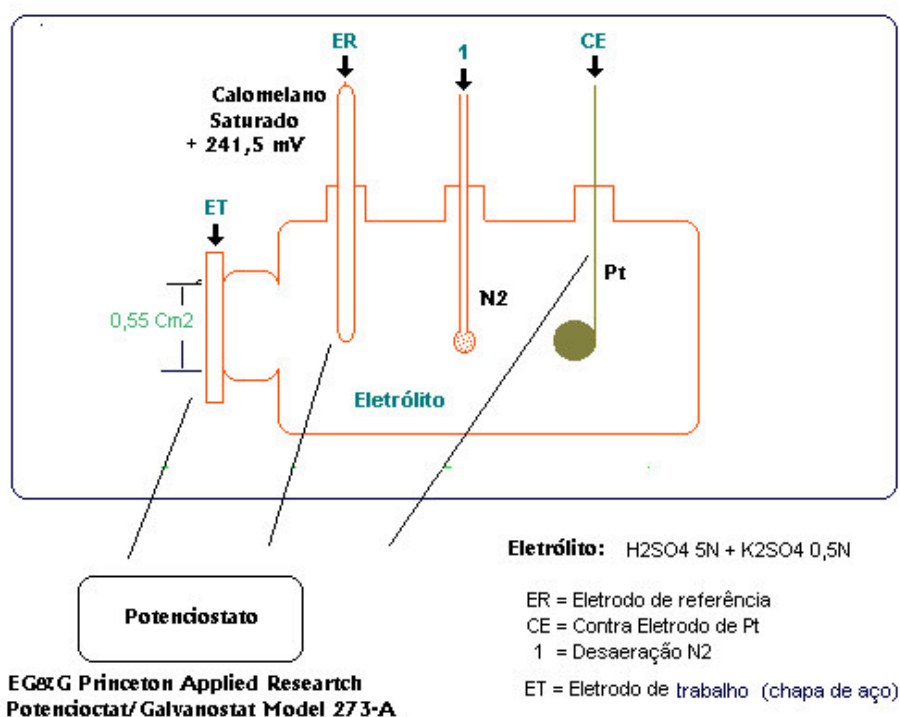


Figura 4.7 – Esquema da célula eletroquímica adotada neste experimento.

Na obtenção das curvas de polarização, a temperatura da solução foi mantida em $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Antes de iniciar os testes (aplicação do potencial externo), deixou-se estabilizar o potencial de corrosão (E_{corr}) das amostras.

Para a estabilização do potencial do circuito aberto ou potencial de corrosão livre (E_{corr}) o eletrodo de trabalho foi mergulhado na solução durante 1 hora para a estabilização. Durante este procedimento, foi obtida a curva de estabilização do E_{corr}

de cada aço em função do tempo. A escolha de tempo baseou-se na norma ASTM G5-94⁽⁴⁵⁾.

Em seguida, iniciou-se a polarização anódica com velocidade de varredura de 1 m V/s⁽⁷⁾, utilizando o Potenciostato/galvanostato, modelo 273, *EG&G Princeton Applied Researtch*, do laboratório do Centro de Pesquisa da Usiminas.

Perfilometria

Foram obtidos para aços SiP, CuCr e CC com uso do perfilômetro diagramas da profundidade corroída X distância ao longo de 90 mm em linha reta sobre as faces superior (FS) e inferior (FI) de corpos-de-prova, sem corrosão e com 2 anos de exposição em atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) e Industrial (Ipatinga).

Utilizou-se o perfilômetro T4000 da HOMMEL WERKE, do Laboratório de Recobrimentos Tribológicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Foi utilizado o apalpador PM 2000; sendo realizadas 8.000 medições ao longo de 100 mm de comprimento ou seja com um espaçamento entre cada medida de 0,0125 mm. Utilizou se a velocidade de medição de 1 mm/s.

Os corpos-de-prova denominados sem corrosão não foram expostos nas estações de corrosão não acelerada e servem como referência na verificação das profundidades corridas dos três aços. Depois de limpos mecanicamente para retirar os produtos da corrosão não-aderente, com uso de escova e raspagem com espátula de suas superfícies, foram ensaiados no perfilômetro.

Os corpos-de-prova com 2 anos de exposição são aqueles ensaiados em corrosão não acelerada nas estações de Arraial do Cabo (atmosfera marinha) e Ipatinga (atmosfera industrial). Foram limpos mecanicamente para retirar os produtos de corrosão não-aderente, com uso de escova e raspagem com espátula de suas superfícies e quimicamente para retirar os produtos de corrosão aderente, com uso de HCl (concentração 1:1) e inibidor orgânico hexametileno tetramina (concentração 3,5 g/l)⁽⁴²⁾. Depois de lavados e escovados com escova de pêlo macio, em água corrente, mergulhados no solvente acetona, secados com ar limpo, foram ensaiados no perfilômetro.

A obtenção dos diagramas que descrevem para cada varredura do perfilômetro, profundidade corroída X distância ao longo do corpo-de-prova e das cotas de corrosão (distância entre picos e vales adjacentes da profundidade corroída) foram realizados através do *software* TURBO CONTOUR, figura 4.8.

Em cada diagrama foram tomadas aleatoriamente no máximo seis cotas máximas de corrosão, em cada 10 mm de varredura do perfilômetro. O número de cotas tomadas variou com o grau de degradação da amostra ensaiada. As mais degradadas ou mais corroídas apresentavam menos pontos de corrosão por distância varrida no perfilômetro, as distâncias entre os picos da profundidade corroída aumentavam bem como as cotas entre estes picos e vales adjacentes, figura 4.8.

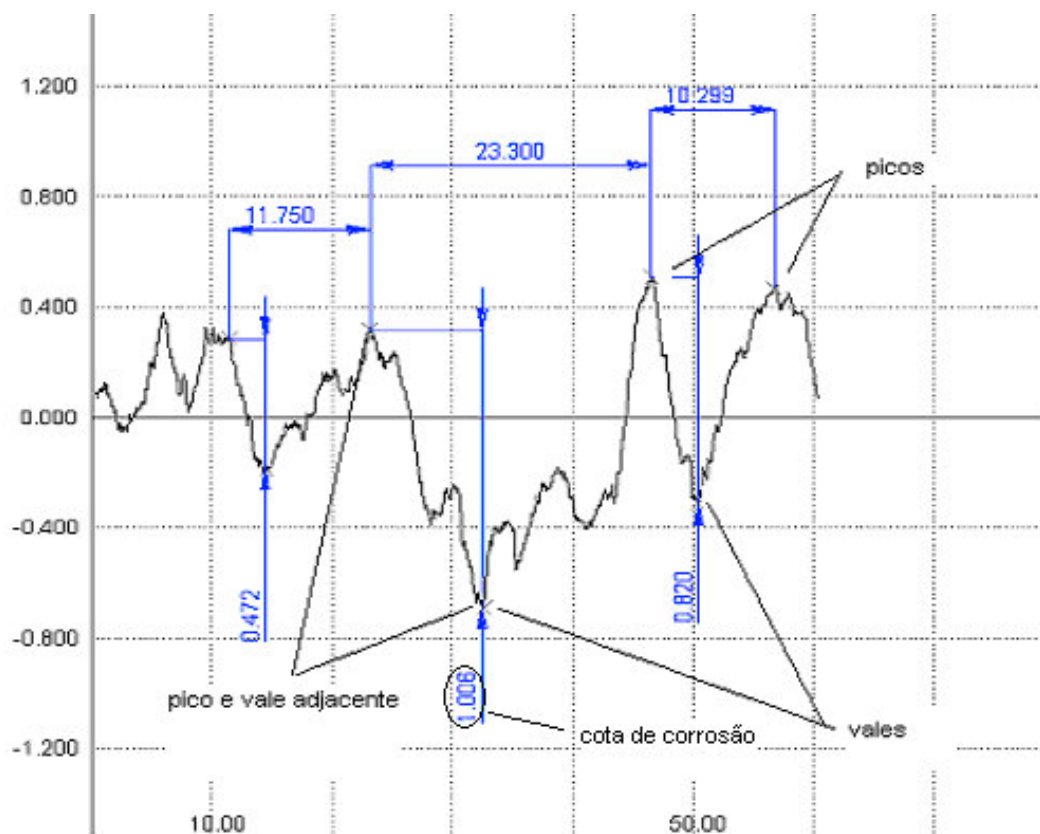


Figura 4.8 – Diagrama da profundidade corroída (mm) X distância (mm), obtido em cada varredura do perfilômetro ao longo de 100mm de cada corpo-de-prova, realizados através do *software* TURBO CONTOUR.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Perda de Massa

Devido ao reduzido tamanho da amostragem para cada tipo de aço, 3 corpos-de-prova para o primeiro e terceiro ano e só 2 para o segundo ano de exposição, foi adotado o intervalo de 95% de confiança para calcular as médias dos valores da taxa de corrosão, anexo I, e também para o teste de hipótese de igualdade entre as médias da taxa de corrosão com o tempo de exposição, anexo II.

Na tabela V.1, são mostradas as médias estimadas e respectivos intervalos de confiança de 95%, das populações dos valores das taxas de corrosão⁽³⁹⁾, para cada tipo de aço e em cada uma das atmosferas consideradas, industrial (Ipatinga) e marinha (Arraial do Cabo), para os períodos de 12, 24 e 36 meses de exposição. O aço SiP apresentou, em todos os casos, menores médias de taxas de corrosão que os aços CuCr e CC, figuras 5.1 e 5.2.

Tabela V.1 – Taxa de corrosão por perda de massa para exposição de 12, 24 e 36 meses em atmosferas marinha e industrial.

Atmosfera	Aço	Taxa de Corrosão (mm/ano)		
		12 meses ($\alpha=95\%$) ⁽¹⁾	24 meses ($\alpha=95\%$) ⁽¹⁾	36 meses ($\alpha=95\%$) ⁽¹⁾
marinha	SiP	0,094 (+/-0,007)	0,077 (+/-0,025)	0,066 (+/-0,016)
	CuCr	0,103 (+/-0,009)	0,086 (+/-0,057)	0,082 (+/-0,027)
	CC	0,214 (+/-0,005)	0,630 (+/-0,578)	0,792 (+/-0,070)
industrial	SiP	0,053 (+/-0,007)	0,037 (+/-0,019)	0,033 (+/-0,003)
	CuCr	0,062 (+/-0,010)	0,044 (+/-0,006)	0,039 (+/-0,001)
	CC	0,066 (+/-0,005)	0,050 (+/-0,006)	0,043 (+/-0,014)

(1) Intervalo de confiança, 5% significância, da média da população para amostra pequena "t-Student"

A hipótese de igualdade entre as médias das populações de taxas de corrosão de cada tipo de aço, do primeiro para o terceiro ano de exposição, nas duas atmosferas,

não se confirmam, com 95% de confiança, anexo II, logo é possível a comparação entre estas médias. Como não existe diferença entre as médias para alguns aços do primeiro para o segundo e deste para o terceiro ano de exposição, anexo II, a comparação entre as mesmas fica comprometida para a confiança adotado de 95%.

Na atmosfera marinha, o aço SiP apresentou uma redução na taxa de corrosão de 18,0% e o CuCr de 16,6%, do primeiro para o segundo ano e 14,0% e 4,7% do segundo para o terceiro ano respectivamente. A taxa de corrosão do aço CC, ao contrário dos outros dois, aumentou em 195,0% do primeiro para o segundo ano e 25,5% do segundo para o terceiro ano, atingindo o valor de 0,792 mm/ano no terceiro ano, que é bastante elevado, figura 5.1.

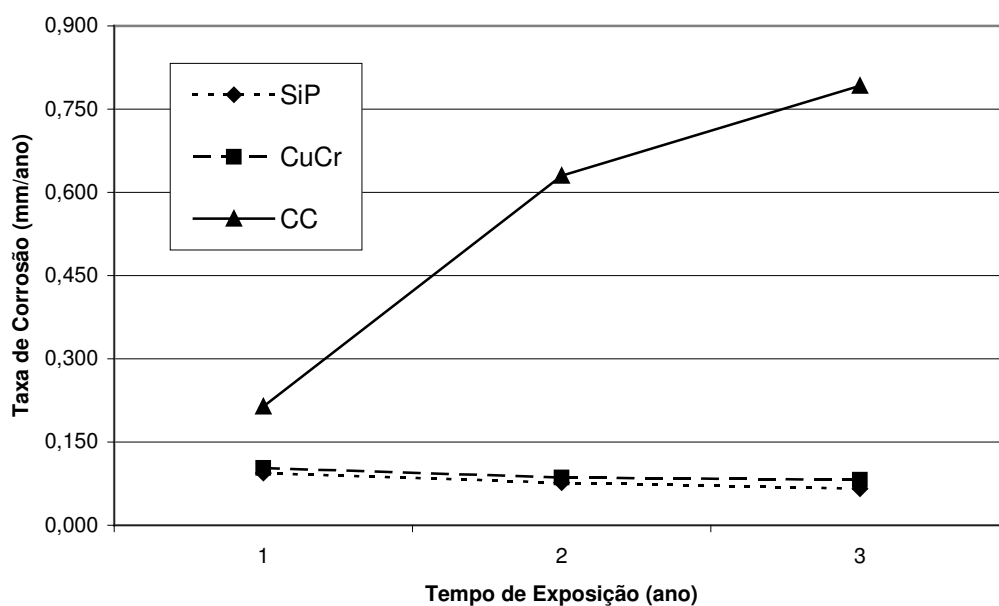


Figura 5.1 - Taxa de Corrosão para tempos de exposição de 1, 2 e 3 anos em Atmosfera Marinha (Arraial do Cabo).

A redução na taxa de corrosão em atmosfera marinha ao longo do tempo só não aconteceu para o aço CC, pois neste os óxidos formados na presença dos íons Cl^- não foram suficientemente compactos e aderentes para reduzir o avanço da corrosão. Foi mostrado por Yamashita *et al.*⁽³⁰⁾ que teores mais elevados dos íons Cl^-

comprometem a eficiência da camada protetora de óxidos, inclusive para os aços aclimáveis. Este resultado se encontra em concordância com pesquisas realizadas na estação de Arraial do Cabo (atmosfera marinha) que mostram que a taxa de corrosão do aço carbono comum é de 1533,5 g/(m².a) com categoria da corrosividade > C5 ou seja muito alta⁽¹²⁾.

Na atmosfera industrial, os três aços mostraram redução na taxa de corrosão, tanto do primeiro para o segundo ano como do segundo para o terceiro ano. As reduções foram de 30,0% para os aços SiP e CuCr e de 24,2% para o aço CC do primeiro para o segundo ano e 10,8% para o aço SiP, 11,3% para o CuCr e 14,0% para o CC do segundo para o terceiro ano, figura 5.2.

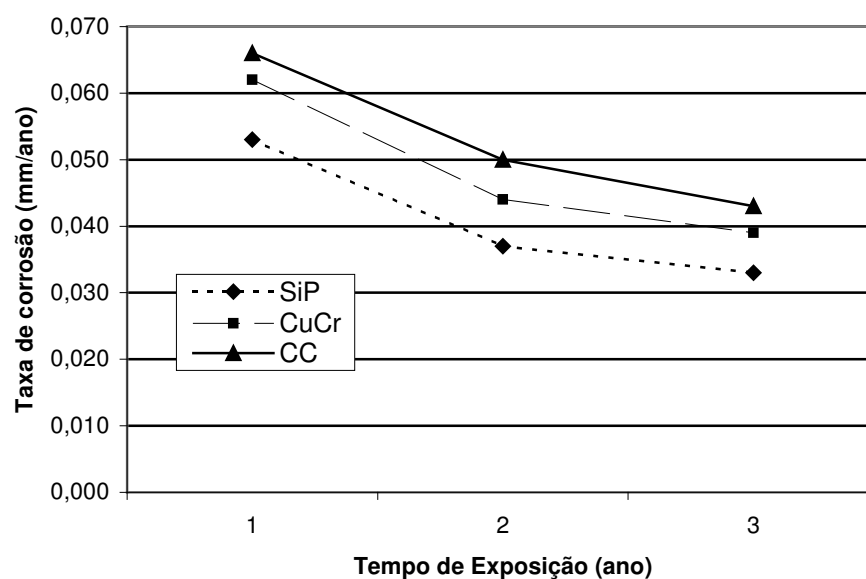


Figura 5.2 - Taxa de Corrosão para tempos de exposição de 1, 2 e 3 anos em Atmosfera Industrial (Ipatinga-MG).

Com o desenvolvimento da camada de óxidos ao longo do tempo, como esquematizado por Yamashita *et al*, figura 3.7⁽²⁵⁾, a taxa de corrosão apresentou reduções no caso do ensaio em atmosfera industrial. Essa redução é comum e pode ser creditada à barreira proporcionada pela camada de óxidos, que dificulta o contato

entre o ferro do substrato metálico e o oxigênio, a umidade e os agentes corrosivos do ambiente. Na estação de Ipatinga (atmosfera industrial) a taxa de corrosão do aço carbono comum é de 327,7 g/(m².a) com categoria da corrosividade C3 ou seja média⁽¹²⁾.

Difratometria de Raios-X

Os resultados obtidos por difratometria de raios-X, da camada de óxidos protetora dos aços SiP, CuCr e CC, expostos por 24 meses em atmosferas marinha e industrial, estão no anexo III. Na tabela V.2 estão descritas fases e planos cristalográficos presentes e na tabela V.3 estão os resultados da análise qualitativa e a quantidade relativa de cada fase.

Tabela V.2 – Difratometria de raios-X – Cartões, fases e planos cristalográficos considerados para os três aços, SiP, CuCr e CC, expostos nas duas atmosferas industrial e marinha.

Cartão JCPDS	Fases	Planos Cristalográficos	Ângulos 2θ	Observação
44-1415	γ -FeOOH Lepidocrocita	(210)	27,047 ^o	
29-0713	α -FeOOH Goetita	(110)	21,223	
34-1266	β -FeOOH Akaganeíta	(310)	26,725	
11-0614	Fe ₃ O ₄ Magnetita	(311)	35,451	
33-0664	Fe ₂ O ₃ Hematita	(311)	33,152	
6-0615	FeO wustita	(200)	41,927	
05-0586	CaCO ₃ ⁽¹⁾ Calcita	(104)	29,405	Contaminação
33-1161	SiO ₂ ⁽²⁾ Sílica quartzo	(101)	26,651	Contaminação

(1) Contaminação; (2) Contaminação, plano (101) não é o principal, mas o de maior facilidade de avaliação, por não estar sobreposto a outros.

Tabela V.3 – Difratometria de raios-X - Resultados de análise qualitativa e semi quantitativa dos óxidos raspados e triturados de amostras com 24 meses de exposição em atmosferas marinha e industrial de cada tipo de aço.

Tipo Aço	Tipo Atm.	Contagens de fases – CPS ⁽¹⁾							
		γ -FeOOH Lepidocrocita	α -FeOOH goetita	β -FeOOH Akaganeíta	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	FeO	CaCO ₃	SiO ₂
SiP (5)	marinha	102 (26,2) ⁽²⁾	34 (8,7)	58 (14,9)	195 (50,1)	NE ⁽²⁾	NE	NE	NE
CuCr (5)		98 (21,7)	51 (11,3)	68 (15,0)	235 (51,9)	NE	NE	NE	NE
CC (5)		27 (5,3)	53 (10,3)	24 (4,6)	413 (79,8)	NE	NE	NE	NE
SiP (53)	industrial	251 (38,2)	135 (20,5)	200 (30,4)	71 (10,8)	NE	NE	NE	NE
CuCr (53)		255 (36,7)	161 (23,7)	185 (26,7)	93 (13,0)	NE	NE	NE	NE
CC (53)		287 (41,6)	198 (28,7)	114 (16,5)	90 (13,0)	NE	NE	NE	NE

(1) Contagens de fótons por segundo medidos nas raias principais das respectivas fases. Os valores têm uma relação direta com a presença quantitativa destas fases, contudo eventual textura pode influir nas contagens, (2) Valores entre parêntesis são as

Pode ser observado que os tipos de óxidos formados nos três aços SiP, CuCr e CC foram os mesmos, variando apenas as quantidades relativas entre eles, independentemente do ensaio, figura 5.3. Esses resultados estão de acordo com a literatura^(14,16,25) que diz não haver diferenças entre os tipos de óxidos formados sobre aços carbono, sejam eles patináveis ou comuns, mas sim nas quantidades relativas e nos tamanhos dos cristais que compõem a camada interna de óxidos adjacente à interface dos substratos.

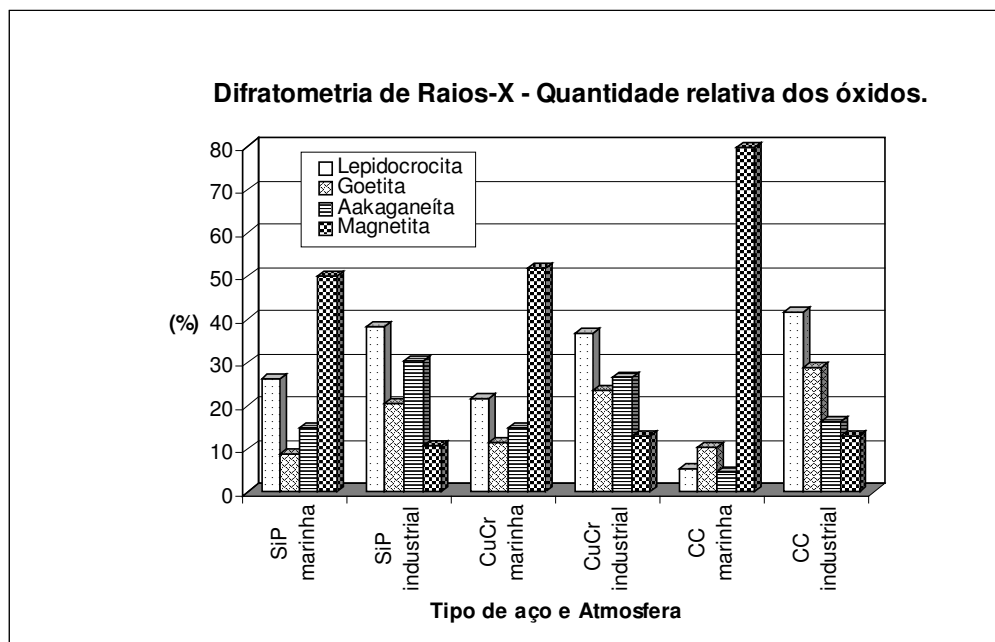


Figura 5.3 – Análise semi-quantitativa da camada de óxidos obtida por difratometria dos Raios-X.

A goetita (α -FeOOH) formada na camada mais interna dos óxidos do aço carbono comum possui diâmetro bem maior, com até 100 nm, enquanto que nos aços patináveis este diâmetro fica abaixo de 10 nm. Os cristais de lepidocrocita (γ -FeOOH) da camada externa de óxidos dos aços patináveis, bem como dos aços carbono comum, são também bem maiores que as nanopartículas de goetita dos aços patináveis. Enquanto os aços patináveis apresentam uma camada interna de óxidos rica em goetita ultrafina e compacta, resistente à corrosão, os aços comuns apresentam uma mistura de partículas grosseiras de lepidocrocita e goetita contendo vazios e trincas que reduzem sua resistência contra a corrosão⁽²⁵⁾.

Os aços patináveis e comuns apresentam aproximadamente a mesma área superficial específica (m^2/g) para a camada de óxidos. O volume total e as dimensões dos microporos da camada de óxidos dos aços patináveis é cerca de metade do observado na camada de óxidos dos aços carbono comuns, o que contribui para aumentar a resistência contra a corrosão, uma vez que a difusão de água e agentes corrosivos através da camada de óxidos fica dificultada^(14,16,25,30).

Pode ser observado ainda na atmosfera marinha, que as proporções dos óxidos nos aços SiP e CuCr são similares. Comparativamente à esses dois aços, o aço CC tem uma menor quantidade de lepidocrocita (γ -FeOOH) e akaganeíta (β -FeOOH) e uma maior quantidade de magnetita (Fe_3O_4). Isso está de acordo com o já citado na literatura^(14,16,30), ou seja, as maiores diferenças relacionadas aos constituintes das camadas de óxidos não estão relacionadas aos tipos de óxidos, mas nas dimensões dos cristais e nas quantidades relativas de cada um deles.

Na atmosfera industrial houve uma acentuada queda na proporção de magnetita (Fe_3O_4), com relação a atmosfera marinha, para todos os aços. Os pontos percentuais dessa queda foram distribuídos quase que eqüitativamente entre os demais óxidos, no caso dos aços SiP e CuCr. Já no caso do aço CC o aumento na quantidade de lepidocrocita (γ -FeOOH) foi bem mais acentuado do que nas quantidades de goetita (α -FeOOH) e akaganeíta (β -FeOOH).

A presença significativa de akaganeíta (β -FeOOH) na atmosfera industrial, inclusive maior que o observado para atmosfera marinha, para todos os três aços, não era esperada, uma vez que tal óxido é característico de atmosferas com presença de íons cloreto^(13,30).

Calculando o índice α/γ^* de Kashima⁽²²⁾ para cada aço, SiP, CuCr e CC, com base na quantidade das fases de cada aço da tabela V.3 pode ser observado que o aço SiP apresentou o menor índice dos três aços nas duas atmosferas, industrial e marinha, figura 5.4. Segundo Kashima⁽²²⁾ este índice é superior a 2 para aços patináveis com períodos de exposição atmosférica acima de 10 anos, indicando a presença de uma camada de óxidos já estabilizada e com características protetoras.

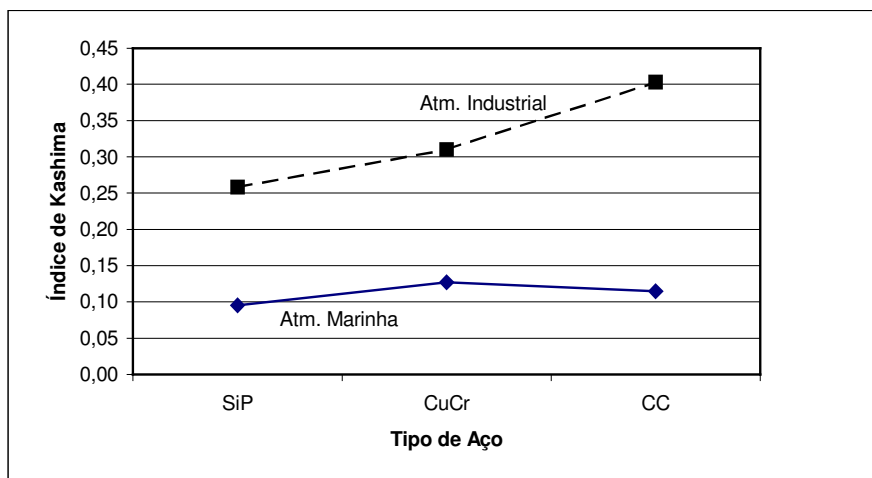


Figura 5.4 – Correlação do tipo de aço, SiP, CuCr e CC com o seu índice α/γ^* de Kashima⁽²²⁾ com base na proporção das fases da tabela V.3

Microscopia óptica por luz polarizada

O anexo IV mostra as fotos das seções metalográficas com luz polarizada, de corpos-de-prova dos aços SiP, CuCr e CC expostos em atmosfera industrial (Ipatinga) e marinha (Arraial do Cabo) por dois anos. Podem ser visualizadas as camadas de óxidos de cor clara (goetita e óxidos amorfos) e camadas de cor escura (lepidocrocita e akaganeíta)^(7,13,22), a estratificação destas fases e a espessura da camada de óxidos. A figura 5.5. apresenta as fotos com luz polarizada do SiP. Todas estas características foram avaliadas semi quantitativamente visualmente para melhor interpretação dos resultados destas fotos com luz polarizada, tabela V.4.

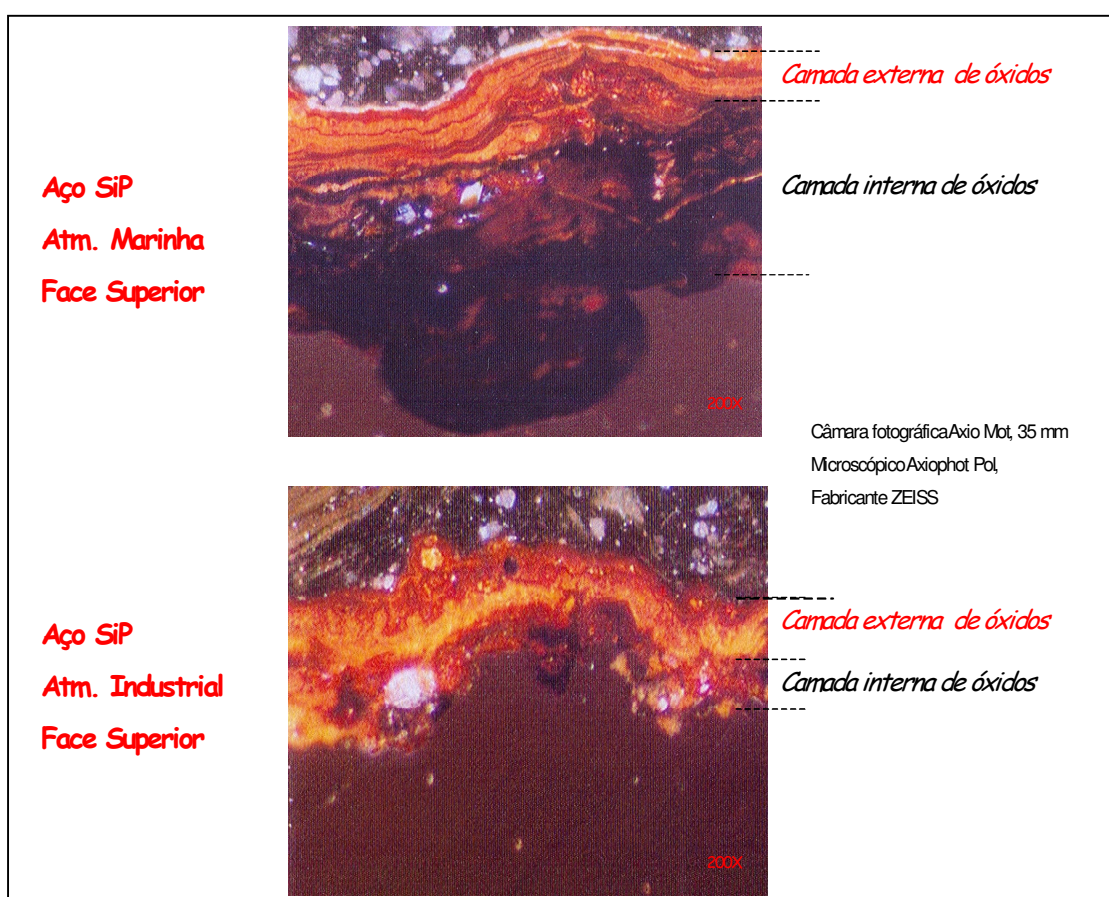


Figura 5.5 – Fotos com luz polarizada do aço SiP, Atmosferas marinha e industrial face superior do corpo-de-prova.

Tabela V.4 – Semi quantificação visual das áreas com polarização das fases da camada de óxidos, da estratificação destas fases e da espessura das camada de óxidos observadas nas fotos com luz polarizada da face superior e inferior de amostras dos aços SiP, CuCr, e CC, com dois anos de exposição em atmosfera marinha (Arraial do cabo) e industrial (Ipatinga).

Tipo de aço	Atmosfera	Quantidade de área com Polarização das Fases ⁽¹⁾		Estratificação das fases com e sem polarização ⁽¹⁾		Espessura da camada de óxidos ⁽¹⁾	
		Sup ⁽²⁾	Inf ⁽²⁾	Sup	Inf	Sup	Inf
SiP	Marinha	▲	▲	▲	▲	■	▲
	Industrial	■	■	○	○	▲	▲
CuCr	Marinha	▲	▲	▲	▲	■	■
	Industrial	■	■	○	○	▲	■
CC	Marinha	▲	▲	▲	▲	○ ⁽³⁾	○ ⁽³⁾
	Industrial	■	■	○	○	▲	■

(1) ○ Baixa; ▲ Média; ■ Alta; (2) = Face superior (Sup) e Inferior (Inf) do corpo-de-prova; (3) Perda de espessura no manuseio

Nas áreas das fotos com coloração marrom escuro, anexo IV, predominam os óxidos não polarizados como a goetita (α -FeOOH) e os óxidos amorfos e nas áreas com coloração clara, vermelho ou alaranjado, predominam a lepidocrocita (γ -FeOOH) e a akganeíta (β -FeOOH)^(7,13,22), óxidos polarizados. Para os aços SiP e CuCr é maior a quantidade de área escura para exposição em atmosfera marinha. Nesta mesma atmosfera é maior também para estes três aços a estratificação das fases com e sem polarização^(7,22). O aço CC teve desprendimento da camada de óxidos no manuseio o que pode ter comprometido seus resultados, tabela V.4.

Para atmosfera marinha o predomínio de uma maior estratificação das fases polarizadas e não polarizadas e uma forte presença de área escura nas fotos dos três aços, não está em acordo com o observado por Yamashita⁽²⁵⁾ e Kashima⁽²²⁾ e nem com os resultados do EDRX, tabela V.3. A forte presença de magnetita encontrada pelo EDRX, tabela V.3, nas camadas de óxidos destes três aços está em acordo Miranda⁽⁷⁾

e pode explicar o observado nestas fotos. Nesta atmosfera também não foram observadas diferenças significativas entre os três aços no que diz respeito a semi quantificação visual das fotos com luz polarizada.

Para atmosfera industrial o predomínio da fase polarizada (lepidocrocita (γ -FeOOH)) observada nas fotos dos três aços, SiP, CuCr e CC está em acordo com o observado por Yamashita⁽²⁵⁾ e Kashima⁽²²⁾ e com os resultados do EDRX tabela V 3. E devido ao pequeno período de exposição nesta atmosfera não foi possível distinguir diferenças significativas entre os três aços no que diz respeito a semi quantificação visual das fotos com luz polarizada, tabela V.4.

A espessura da camada de óxidos observada nas fotos do aço SiP é menor ou igual a do aço CuCr, tanto para atmosfera marinha como para a industrial, tabela V.4, o que está coerente com os resultados de taxa de corrosão, figura 5.2, confirmando a superioridade do aço SiP quanto a perda de massa por corrosão. O aço CC apresenta espessura da camada de óxidos em atmosfera industrial próxima a do aço CuCr o que está coerente com os resultados de taxa de corrosão, figura 5.2. Em atmosfera marinha o aço CC apresenta espessura da camada de óxido inferior a dos demais aços o que não está em acordo com os resultados de taxa de corrosão, figura 5.1, provavelmente devido perda de parte desta camada no manuseio do corpo-de-prova.

Curva Anódica Potenciodinâmica

As curvas anódicas potenciodinâmicas obtidas para os aços SiP, CuCr e CC estão na figura 5.6. As curvas para cada aço estão nas figuras 5.7, 5.8, 5.9. Na tabela V.5 são mostrados os valores do potencial e da densidade de corrente crítica (i_{cr} e E_{cr}) e também do potencial e da densidade de corrente) da região de passivação (E_{pass} e i_{pass}) e transpassivação (E_{tpass} e i_{tpass}) de cada um desses aços, extraídos dos dados contidos nas respectivas curvas.

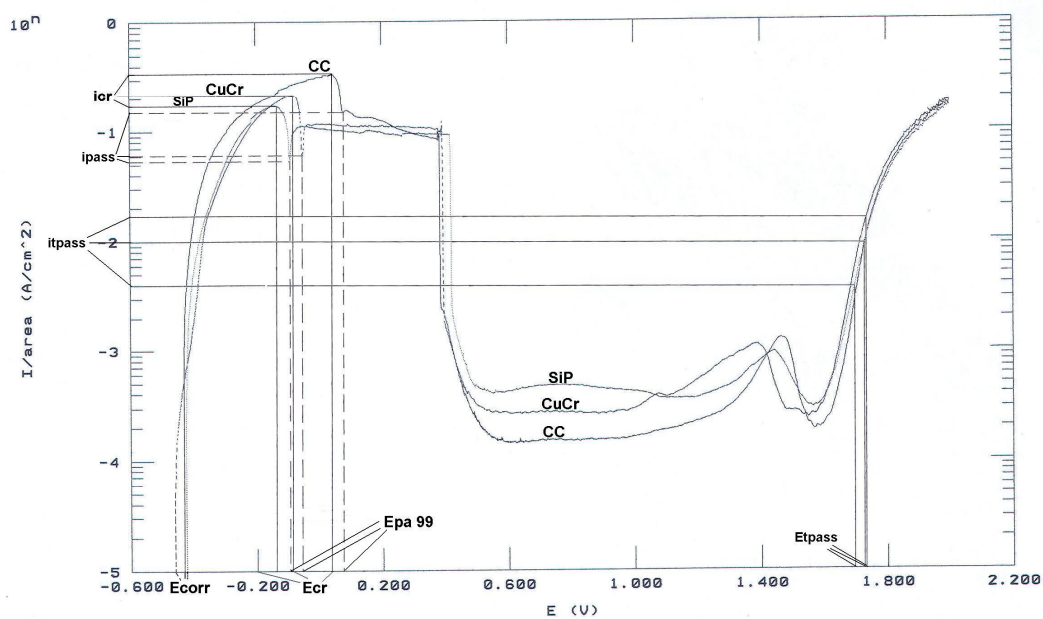


Figura 5.6 – Curva Anódica Potenciodinâmica para o aços SiP, CuCr e CC.

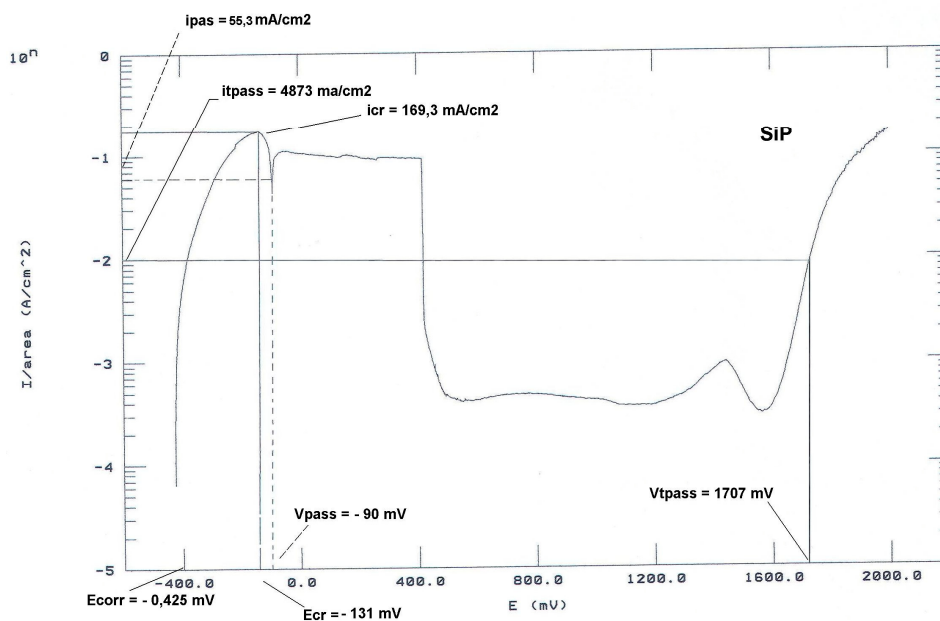


Figura 5.7 – Curva Anódica Potenciodinâmica para o aço SiP

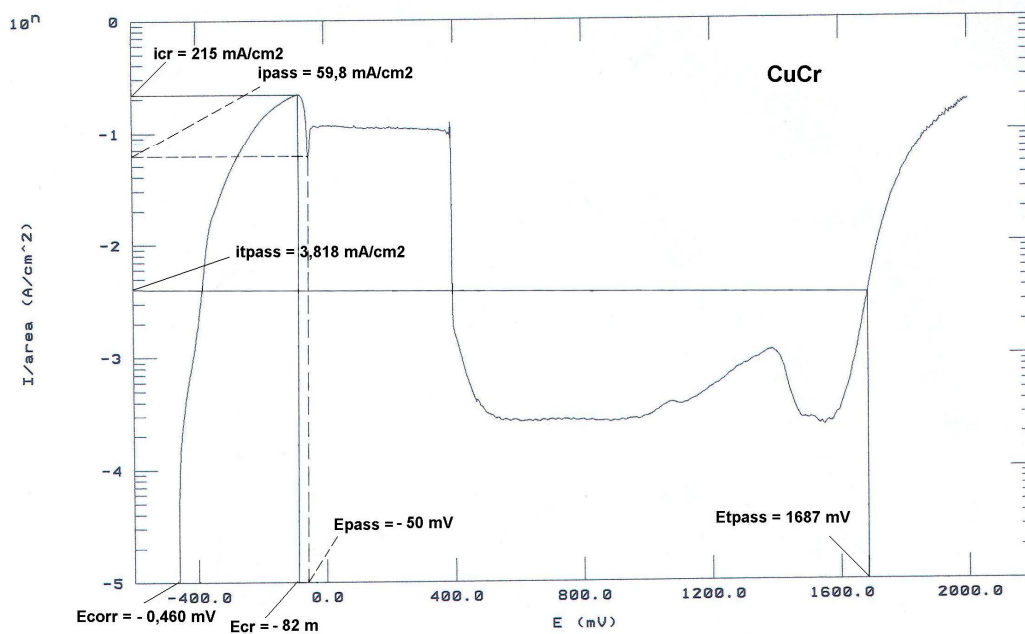


Figura 5.8 – Curva Anódica Potenciodinâmica para o aço CuCr.

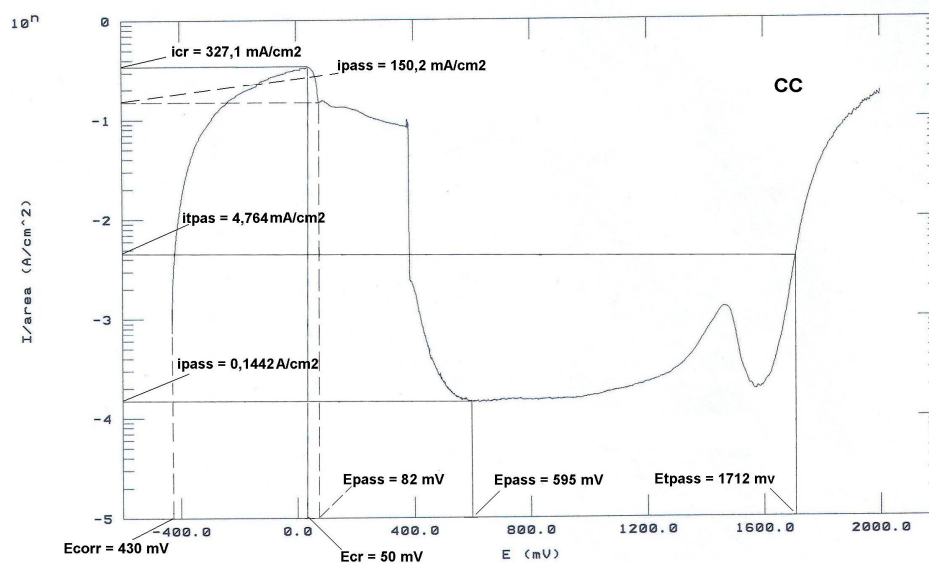


Figura 5.9 – Curva Anódica Potenciodinâmica para o aço CC

Tabela V.5 – Dados principais das curvas anódicas potenciodinâmicas dos aços SiP, CuCr e CC. Eletrólito H_2SO_4 5N+ K_2SO_4 0,5N e eletrodo de referência de calomelano saturado com potencial de +241,5 mV referido ao eletrodo normal de hidrogênio⁽⁴⁴⁾ e área útil do eletrodo de trabalho de $0,55\text{cm}^2$ (chapa de aço).

Aço	$E_{\text{corr}}^{(1)}$ (mV)	$E_{\text{cr}}^{(3)}$ (mV)	$i_{\text{cr}}^{(4)}$ (mA/cm ²)	$E_{\text{cr}} - E_{\text{corr}}$ (mV)	$E_{\text{pass}}^{(5)}$ (mV)	$i_{\text{pass}}^{(6)}$ (mA/cm ²)	$E_{\text{tpass}}^{(7)}$ (mV)	$i_{\text{tpass}}^{(8)}$ (mA/cm ²)
SiP	-425,0	-131,0	-169,3	294,0	-90	-55,3	1707	4,873
CuCr	-460,0	-82,0	-215,0	378,0	-50	-59,8	1687	3,818
CC	-430,0	50,0	-327,1	480,0	82	-150,2	1712	4,764

(1) E_{corr} =Potencial de corrosão eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl saturado; (2) i_{corr} =Densidade de corrente de corrosão;

(3) E_{cr} =Potencial crítico; (4) i_{cr} =Densidade de corrente crítica; (5) E_{pass} = Potencial a região de passivação; (6) i_{pass} = Densidade de corrente da região de passivação; (7) E_{tpass} = potencial da região transpassiva; (8) i_{tpass} =Densidade de corrente da região transpassiva

Pode ser observado que o aço SiP tem a menor diferença ($E_{cr} - E_{corr}$) e menor densidade de corrente crítica i_{cr} em solução desaerada de H_2SO_4 5N+ K_2SO_4 0,5N o que sugere que este aço tem uma maior tendência a se passivar que os outros dois e que também se passivará mais rapidamente. A menor densidade de corrente na região de passivação i_{pass} é do aço SiP o que indica o seu maior grau de passivação que os outros dois. O potencial da região de transpassivação pode ser considerado o mesmo para os três aços (1700mV) o que dificulta avaliar a estabilidade do filme passivado, tabela V.5 e figura 5.10.

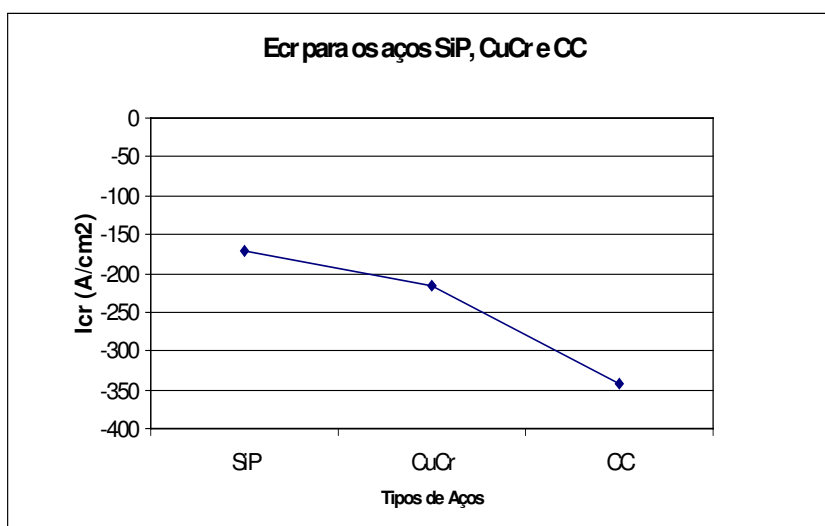


Figura 5.10 – Densidade de corrente crítica (i_{cr}) para cada tipo de aço SiP, CuCr e CC obtidos das curvas anódicas potenciodinâmicas de cada aço.

Por outro lado, os maiores valores de densidade de corrente crítica (i_{cr}) e de corrente da região passiva foram apresentados pelo aço CC, indicando o pior desempenho desse aço. Já os resultados obtidos pelo aço CuCr foram intermediários, porém bem mais próximos daqueles do SiP, sugerindo que esses dois aços possuem desempenho similares.

Perfilometria

Os diagramas de profundidade corroída X distância (perfil de corrosão) obtidos no perfilômetro são apresentados no anexo V. Na tabela V.6 extraída dos anexos VII e V, estão os valores médios estimados das cotas de corrosão (distância entre picos e vales adjacentes da profundidade corroída) de cada corpo-de-prova, sendo um para cada tipo de aço, SiP, CuCr e CC e condições de corrosão, sem corrosão, em atmosfera industrial (Ipatinga) e atmosfera marinha (Arraial do Cabo).

Para os aços SiP e CuCr foram realizadas quatro varreduras no perfilômetro, duas em cada face para cada corpo-de-prova, sendo um corpo-de-prova para atmosfera industrial e outro para atmosfera marinha e três varreduras no corpo-de-prova para a condição sem corrosão. Para o aço CC foi realizada somente uma varredura em cada corpo-de-prova de cada uma das três condições de corrosão (sem corrosão, atmosfera industrial e atmosfera marinha). Para os três aços ou corpo-de-prova foram realizadas um total de 25 varreduras, anexo VIII. As figuras 5.11 a 5.16 mostram abaixo a primeira varredura na superfície do corpo-de-prova nas condições, sem corrosão, e Arraial para os três aços SiP, CuCR eCC.

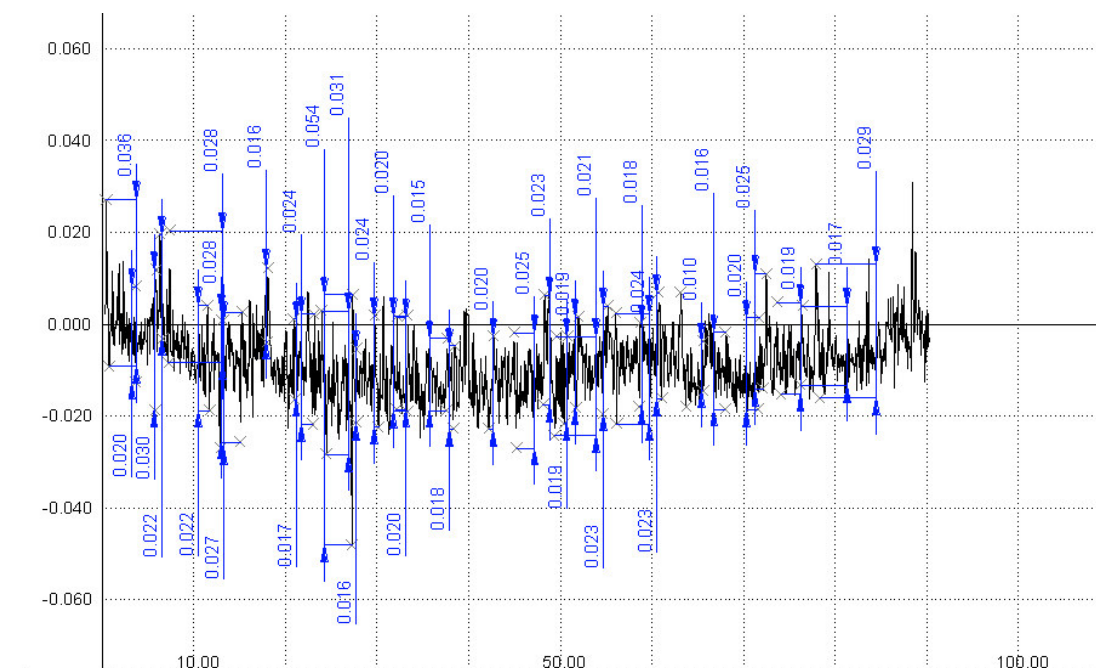


Figura 5.11 – Aço SiP, sem corrosão, Varredura 1

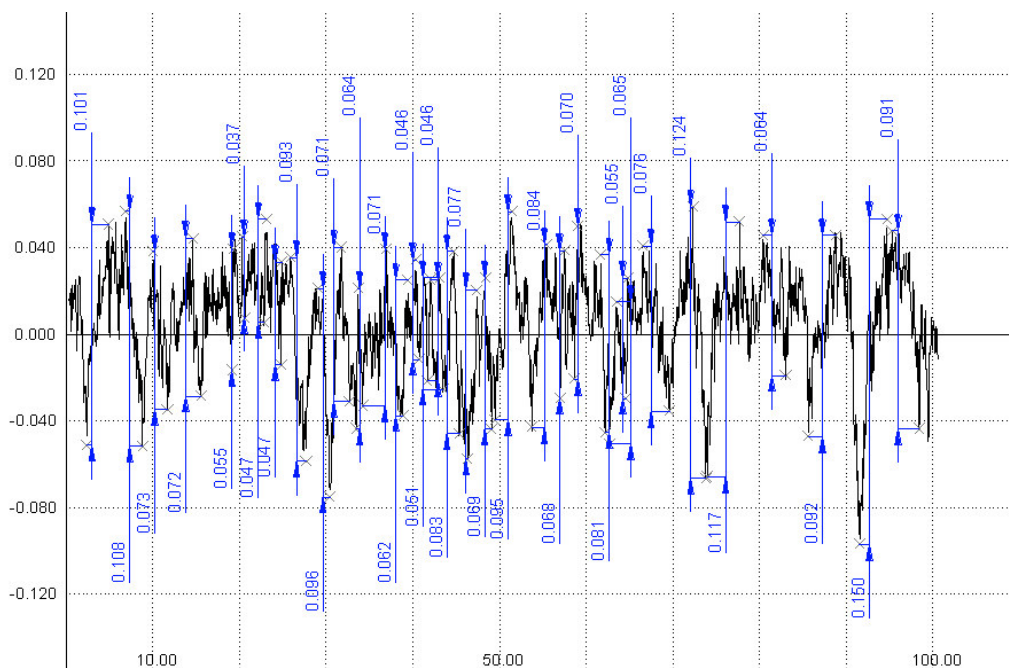


Figura 5.12 - Aço SiP, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos,. Varredura 1

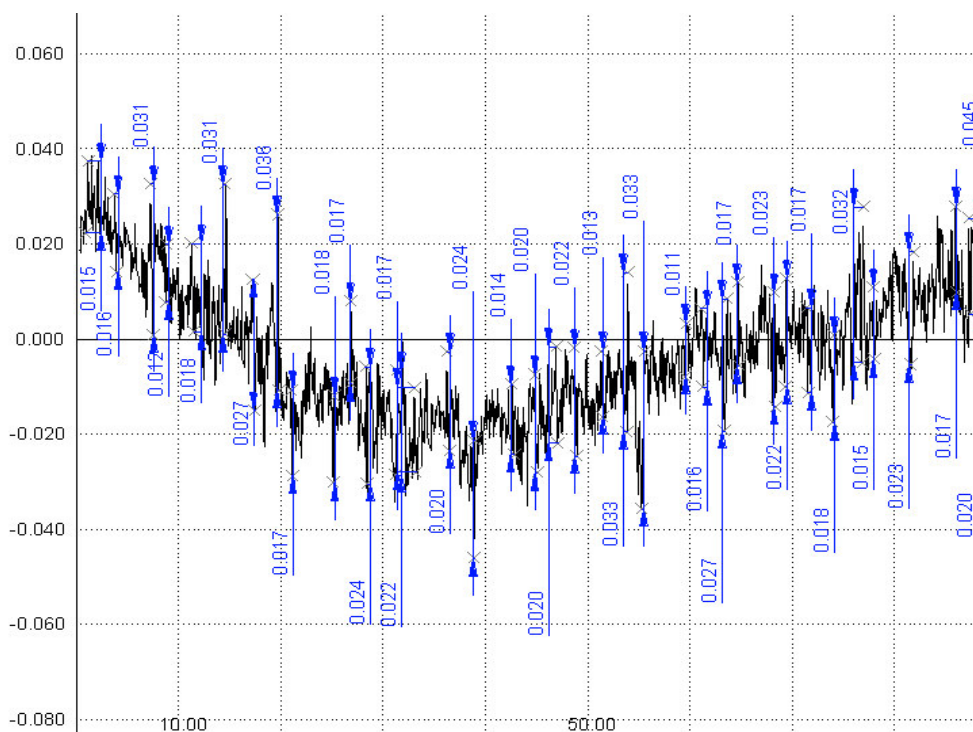


Figura 5.13 - Aço CuCr, sem corrosão, Varredura 1

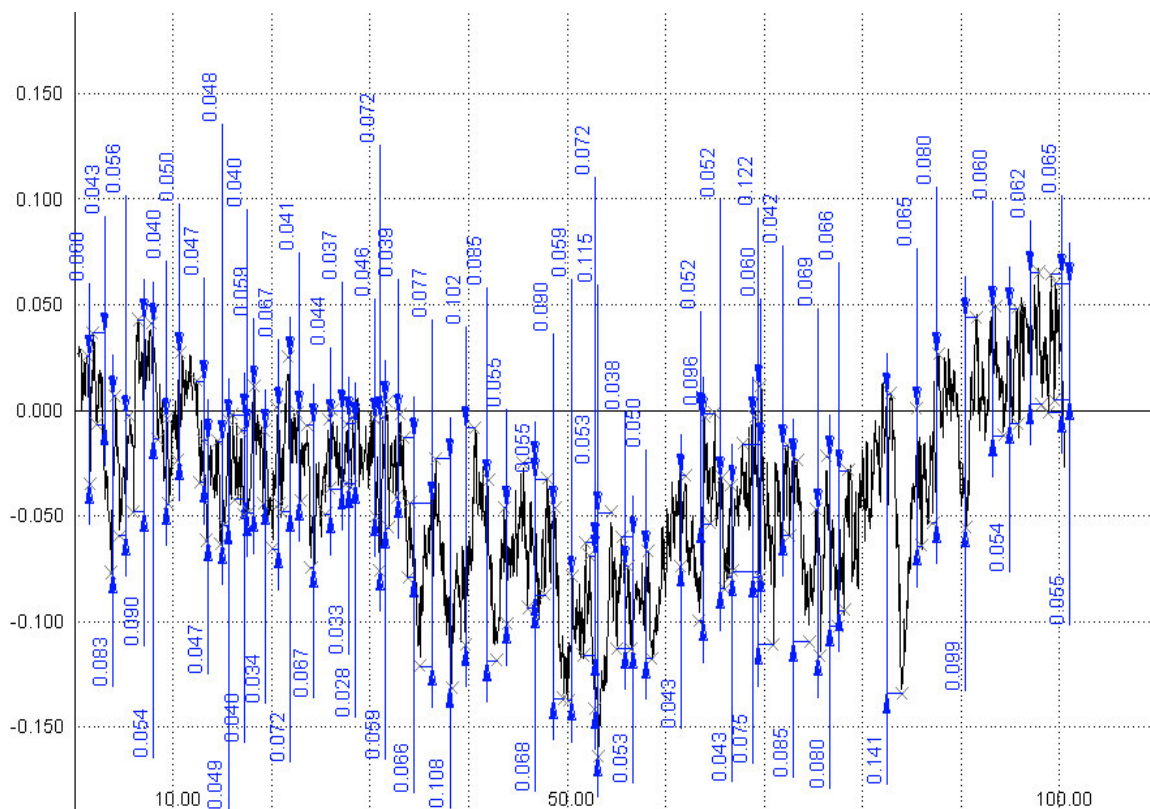


Figura 5.14 - Aço CuCr, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, Varredura 1.

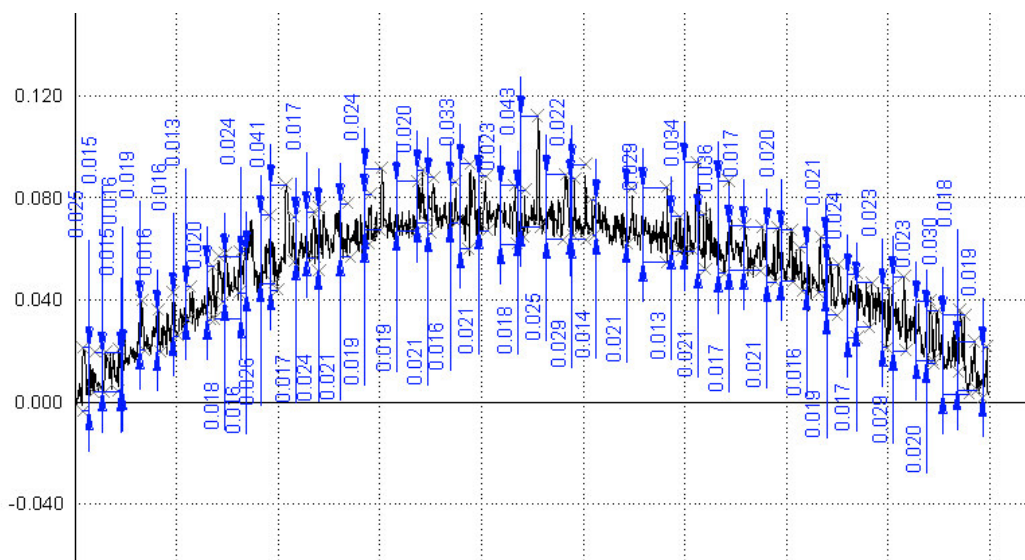


Figura 5.15 - Aço CC, sem corrosão, varredura 1.

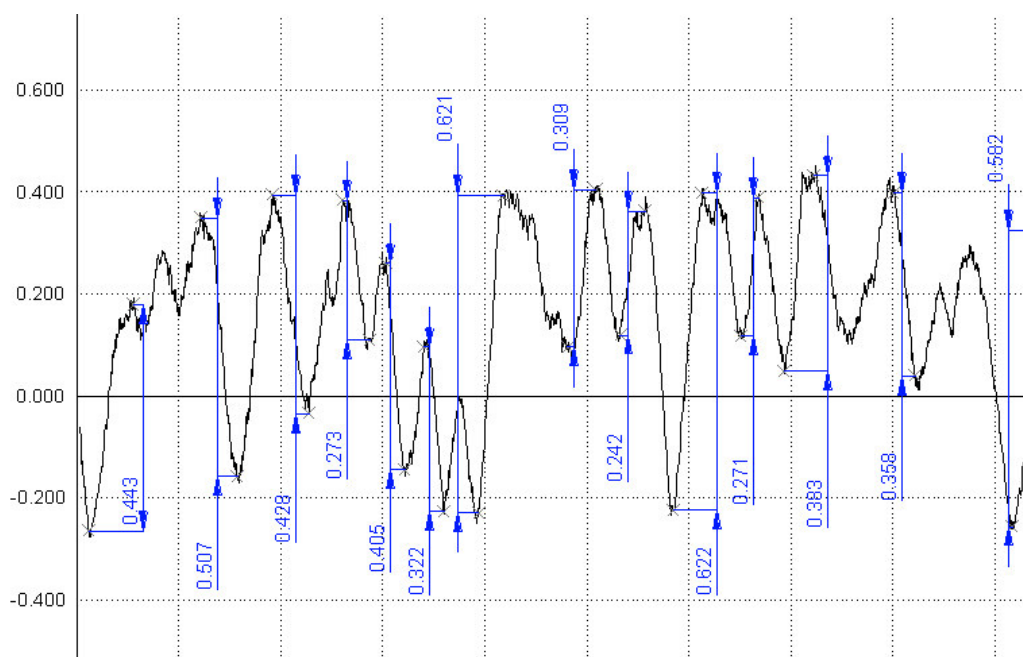


Figura 5.16 - Aço CC, atmosfera marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, varredura 1.

Para as cotas de corrosão de cada varredura foram obtidos histogramas de distribuição normal e também a curva de probabilidade normal, anexo VI. É tradicional o uso da distribuição Gumble para estudo dos valores extremos da profundidade corroída, *extreme pit depths*⁽³⁶⁾. Foi adotado a distribuição normal com base nos estudos de Melcher^(37,38) que propõe haver um alto grau de dependência entre as maiores profundidades corroídas de uma dada superfície.

As curvas de Probabilidade Normal das cotas de corrosão de cada varredura, anexo VI, e de todas as varreduras de um mesmo CP, anexo VII, apresentaram para mais da metade das curvas, baixa adequação com a distribuição do tipo normal. Isto pode ser explicado pelo pequeno tamanho da amostra de cotas de corrosão por corpo-de-prova, em especial para o aço CC, tabela V.6 e anexo VIII, ou a curva de distribuição de probabilidade ser a Gumble^(37,38), Bi-modal^(37,38), ou mesmo outra.

Para a medida da proximidade do conjunto de cotas de corrosão de cada varredura com a distribuição normal, anexo VI, foi usado o teste de hipótese de normalidade AD (Anderson-Darling) do *software* minitab 14, com significância de 5 %, anexo VIII. Para

valores altos de AD, anexo VI, a probabilidade (*p-value*) será pequena e com isto rejeita-se a “hipótese nula” ou seja fica confirmada a baixa aderência dos dados com a distribuição normal. Pequenos valores de AD implicam alto valor de probabilidade (*P-value*) e com isto a “hipótese nula” não será rejeitada para uma significância considerada.

Para determinar se a amostra das cotas de corrosão de cada varredura foi extraída de uma população normal, anexo VI, foram usadas as estatísticas *standardized-Skewness* e *standardized-Kurtosis* do *software* Statgraphics, tabela V.6. Valores destas estatísticas dentro da faixa de -2 a 2 indicam possibilidade da amostra pertencer a uma população com distribuição normal, anexo VI. Valores destas estatísticas fora da faixa -2 a 2 indicam possibilidade da amostra não pertencer a uma população com distribuição normal e neste caso não é seguro realizar testes que levam em consideração o desvio padrão.

Tabela V.6 – Valores das cotas de corrosão (distância entre picos e vales adjacentes da profundidade corroída) após varredura com perfilômetro da superfície de cada tipo de aço para as condições, sem corrosão, atmosfera marinha 2 anos (Arraial do Cabo) e industrial 2 anos (Ipatinga).

Tipo de Aço	Condição de Corrosão	Probabilidade Normal <i>standardized-Skewness (SS) (-2 a 2)</i> <i>standardized-Kurtosis (SK) (-2 a 2)</i>	Cota de corrosão Média Estimada $\alpha = 95\%$⁽¹⁾ Por C.P (mm)
SiP	Sem corrosão	SS = 11,08 SK = 18,39	M=0,026 ⁽²⁾ (0,024/0,028) ⁽³⁾ N=105 ⁽⁴⁾
	Arraial 2 anos	SS = 4,5 SK = 2,9	M=0,069 (0,066/0,072) N=144
	Ipatinga 2 anos	SS = 5,06 SK = 1,04	M=0,075 (0,070/0,080) N=153
CuCr	Sem corrosão	SS = 5,60 SK = 3,40	M=0,023 (0,022/0,024) N=167
	Arraial 2 anos	SS = 1,21 SK = - 0,79	M=0,083 (0,075/0,091) N=177
	Ipatinga 2 anos	SS = 5,60 SK = - 0,32	M=0,074 (0,069/0,079) N=228
CC	Sem corrosão	SS = 4,3 SK = 3,2	M=0,022 (0,020/0,024) N=55
	Arraial 2 anos	SS = 0,75 SK = 0,741	M=0,412 (0,337/0,487) N=14
	Ipatinga 2 anos	SS = 4,2 SK = 2,6	M=0,070 (0,064/0,077) N=61

(1) t-Student para intervalo da média da população com 95% de confiança; (2) M=média estimada da população com uma amostra de tamanho N de número de cotas de corrosão de cada corpo-de-prova; (3) Intervalo de M para 95% de confiança;

(4) N = tamanho da amostra.

As cotas médias de corrosão dos três aços mantêm-se praticamente invariantes para o ensaio em corpos-de-prova na condição sem corrosão, SiP de 0,026 mm, CuCr de 0,023 mm e CC de 0,022 mm, figura 5.17. Estes resultados mostram que os valores obtidos para as cotas de corrosão dos corpos-de-prova de cada aço, expostos em atmosfera industrial e marinha por 2 anos, estão acrescidos do valor da cota de corrosão de cada aço na condição sem corrosão. Com isso os valores das cotas de corrosão para os corpos-de-prova expostos em atmosfera industrial por dois anos não são 0,075 mm para o SiP, 0,074 mm para o CuCr e de 0,70 mm para o CC, mas sim

0,049 mm para o SiP, 0,051 mm para o CuCr e de 0,048mm para o CC. Para facilidade de análise consideraremos os valores de cota de corrosão de cada corpo-de-prova sem descontar a cota de corrosão da condição sem corrosão.

Quando comparada as cotas de corrosão de cada aço, SiP, CuCr e CC em cada uma das duas diferentes atmosferas, marinha e industrial (figura 5.17) pode-se observar que os aços SiP e CuCr apresentam o mesmo desempenho à corrosão ou valores de cota de corrosão próximos, tanto na atmosfera marinha como na industrial, enquanto que o aço CC mostrou em atmosfera marinha pior desempenho ou maiores valores de cota de corrosão que o SiP e o CuCr, mas em atmosfera industrial o CC apresentou desempenho idêntico aos aços SiP e CuCr. Não foram observadas diferenças entre as médias das cotas de corrosão para atmosfera marinha e atmosfera industrial do aço SiP bem como para o aço CuCr no teste de igualdade com 95% de confiança, anexo IX.

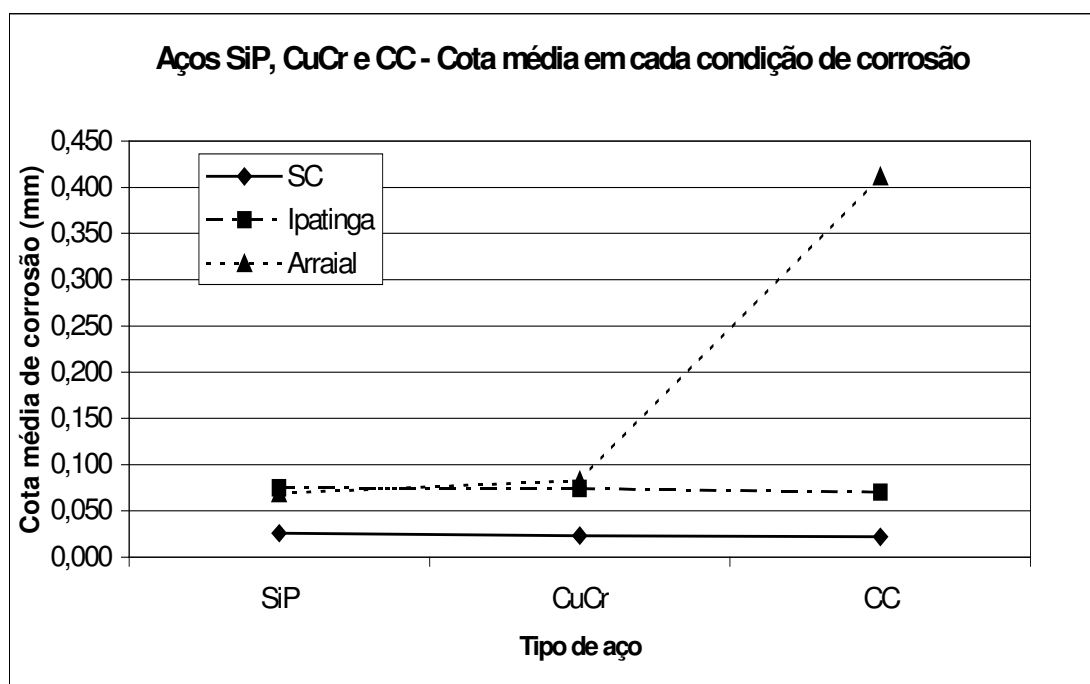


Figura 5.17 – Cota média de corrosão de cada tipo de aço, SiP, CuCr e CC em cada condição de corrosão, SC, Arraial do Cabo e Ipatinga, após dois anos de exposição.

Quando comparadas as cotas de corrosão dos diferentes aços, SiP, CuCr e CC, em cada uma das duas diferentes atmosferas, industrial e marinha (figura 5.18), pode-se observar que o aço SiP apresenta para atmosfera marinha valor de cota de corrosão 20% inferior à do aço CuCr e 500% inferior que à do aço CC confirmando o melhor desempenho à corrosão do aço SiP. Em atmosfera industrial não foram observadas diferenças entre as médias das cotas de corrosão de nenhum dos destes três aços para que fosse possível efetuar comparação de desempenho entre os mesmos nesta atmosfera, teste de igualdade com 95% de confiança, anexo IX.

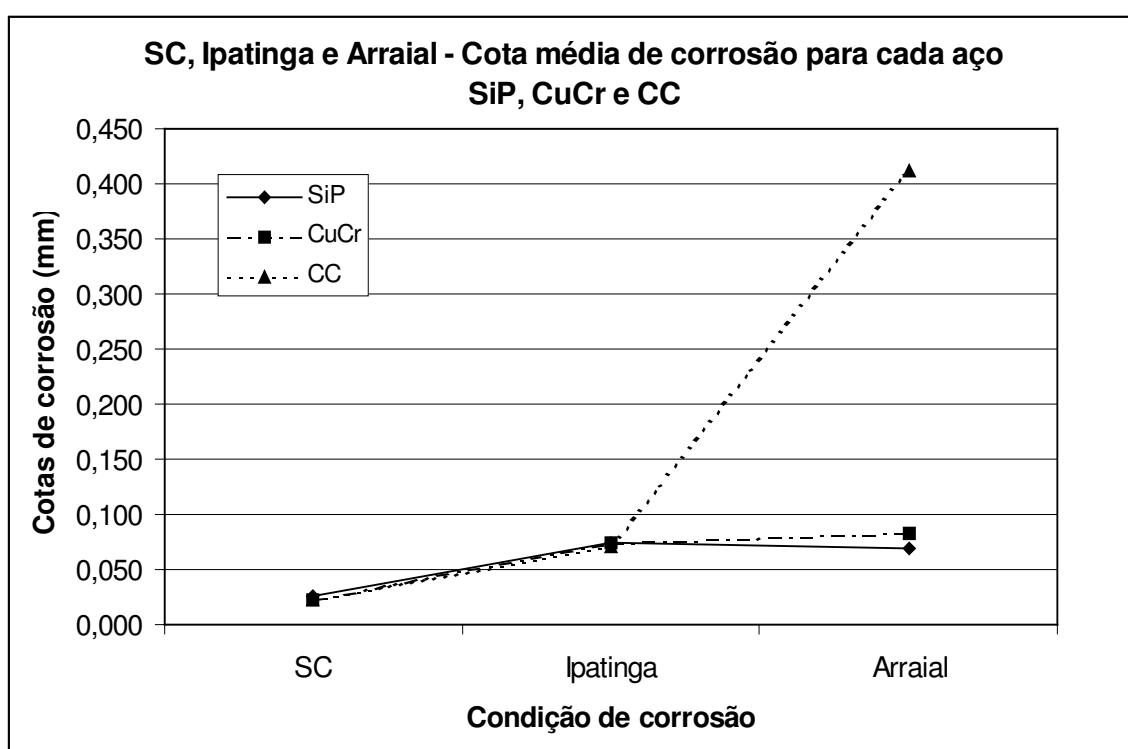


Figura 5.18 – Cota média de corrosão para cada condição de corrosão, SC, Ipatinga e Arraial de cada tipo de aço, SiP, CuCr e CC após dois anos de exposição.

A correlação das estatísticas *standardized-Skewness* (SS) e *standardized-Kurtosis* (SK), usadas para testar a adequação das cotas de corrosão de cada corpo-de-prova com a distribuição normal, em cada condição de corrosão, mostram que para a atmosfera marinha, a mais agressiva e com maiores valores de cota de corrosão, os três aços apresentaram maior probabilidade de distribuição do tipo normal ou seja os valores de SS e SK estão no intervalo (-2 a 2) ou próximo dele, figuras 5.19 e 5.20.

Pode ser observado nas figuras 5.19 e 5.20 que o aço SiP, atmosfera marinha 2 anos, é o que apresenta valores das estatísticas *standardized-Skewness* (SS) e *standardized-Kurtosis* (SK) mais distante do intervalo (-2 e 2), portanto com menor probabilidade de apresentar distribuição do tipo normal para os valores de cotas de corrosão que os aços CuCr e CC. Esta observação apresenta boa adequação com os conceitos de Melcher^(37,38) onde os “*extreme pit depths* meta-estáveis” têm maior probabilidade de pertencerem a populações que apresentam distribuição do tipo Gumble enquanto os valores dos “*extreme pit depths* super-estáveis” têm maior probabilidade de pertencerem a populações que apresentam distribuição do tipo Normal.

Os gráficos das figuras 5.19 e 5.20 mostram que existe uma tendência dos valores das cotas de corrosão apresentarem uma distribuição do tipo normal quando os pontos de corrosão já são mais definidos e profundos como acontece na atmosfera marinha em especial para os aço CC. Com isso foi analisada para o aço CC a correlação da estatística *standardized-Skewness* (SS) com as cotas de corrosão médias nas condição, sem corrosão, atmosfera industrial e marinha, figura 5.21. Nesta correlação fica evidente, para atmosfera marinha, que quanto mais definidos e profundos forem os pites maior a probabilidade da distribuição das cotas de corrosão ser do tipo normal.

Em termos gerais pode-se afirmar que a análise da normalidade da curva de distribuição das cotas de corrosão ajuda a entender o desempenho dos aços à corrosão.

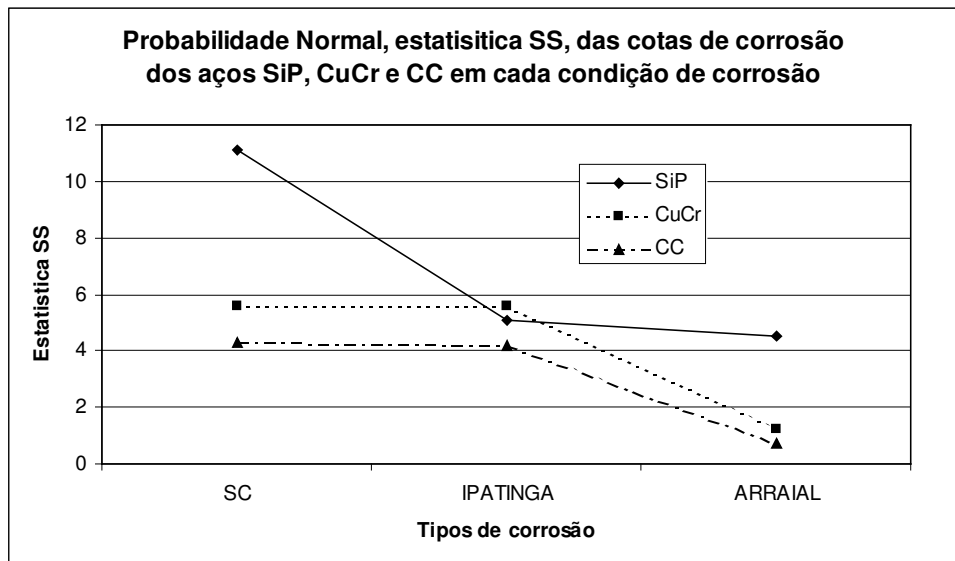


Figura 5.19 – Estatística SS de probabilidade normal da distribuição das cotas de corrosão para os aços SiP, CuCr e CC, sem corrosão, atmosfera marinha e industrial.

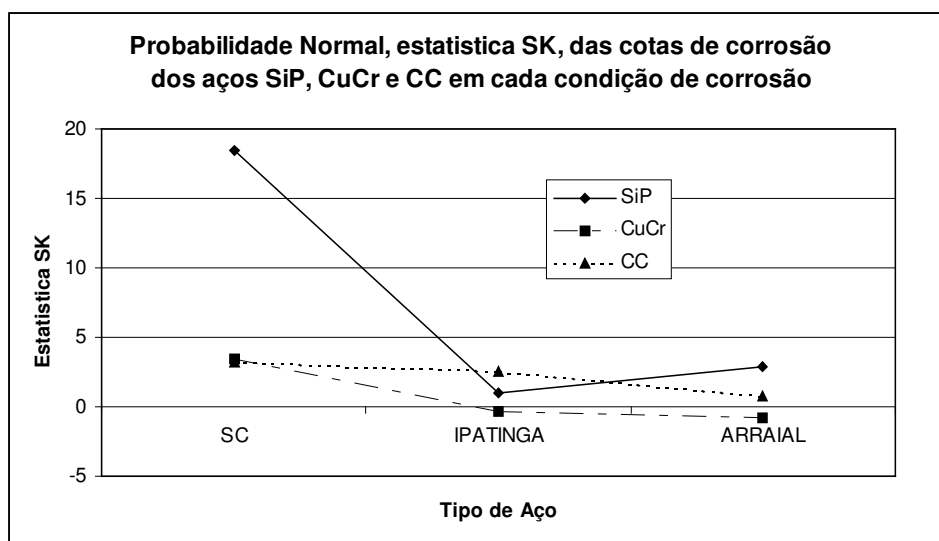


Figura 5.20 - Estatística SK de probabilidade normal da distribuição das cotas de corrosão para os aços SiP, CuCr e CC, sem corrosão, atmosfera marinha e industrial.

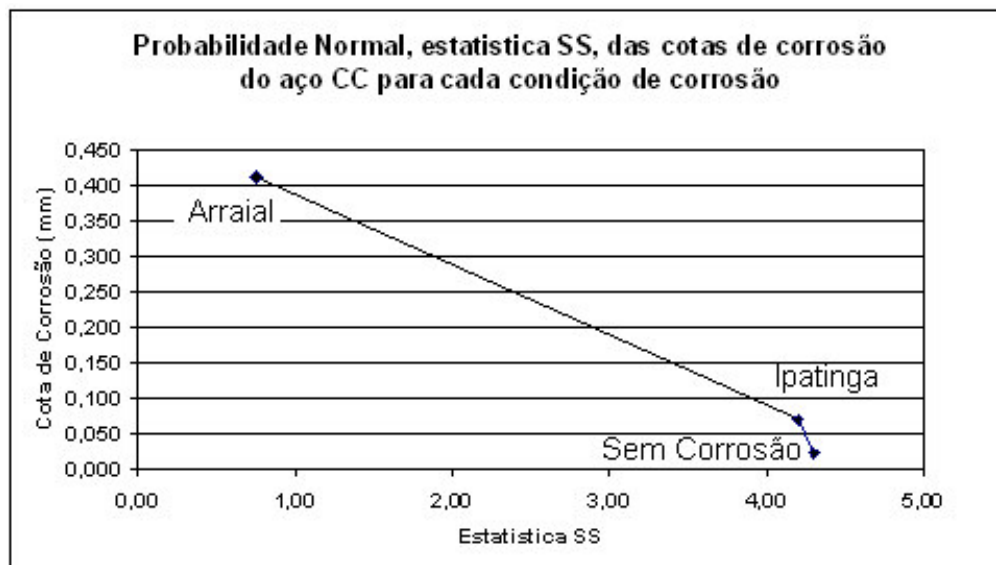


Figura 5.21 - Estatística SS de probabilidade normal da distribuição das cotas de corrosão do aço CC, sem corrosão, atmosfera marinha (Arraial) e industrial (Ipatinga).

6 – CONCLUSÕES

O aço USI-SAC-300 (SiP) apresentou em todos os testes propostos e realizados melhor ou igual desempenho de que o aço USI-SAC-41 (CuCr). A tabela VI.1 compara o desempenho dos três aços estudados nos cinco testes realizados.

Tabela VI.1 – Comparação do desempenho contra a corrosão dos três aços, SiP, CuCr e CC nos cinco testes realizados, Perda de Massa, Luz Polarizada, Raios-X, Potencial de Corrosão e Perfilometria.

Tipo Teste	Tipo Aço	Desempenho ⁽¹⁾	
		Atmosfera Marinha	Atmosfera Industrial
Perda de massa	SiP	◆	◆
	CuCr	■	■
	CC	○	▲
Luz Polarizada	SiP	▲	■
	CuCr	▲	■
	CC	○	▲
Difração de Raios-X	SiP	▲	▲
	CuCr	▲	▲
	CC	▲	▲
Polarização Anódica Potenciodinâmica ⁽²⁾	SiP	■	■
	CuCr	▲	▲
	CC	○	○
Perfilometria – Cotas de corrosão	SiP	■	■
	CuCr	▲	■
	CC	○	■
Perfilometria – Adequação com a normal	SiP	■	■
	CuCr	▲	■
	CC	○	■

(1) ○ inferior; ▲ Médio melhor ■ melhor; ◆ muito melhor; (2) amostra lixada após 2 anos atmosfera industrial

Na avaliação por perda de massa, mesmo com o pequeno tamanho da amostra e sendo avaliados somente um, dois e três anos de exposição, o aço SiP apresentou desempenho na resistência contra a corrosão, medido pela redução da taxa de corrosão, superior ao CuCr na duas atmosferas consideradas, marinha e industrial.

Com a luz polarizada, devido ao pequeno tempo de exposição das amostras (dois anos somente), a única distinção detectável está na forma da camada de óxidos formada neste período nas duas atmosferas, marinha e industrial. O aço SiP apresentou uma camada de óxido com aspecto mais regular que o CuCr e CC. Como esperado, foi observado uma tendência dos óxidos se estratificarem, estando os óxidos não polarizados concentrados mais junto à interface substrato/camada de óxidos e os óxidos polarizados localizados mais acima.

Com difratometria de Raios-X foi possível detectar os constituintes normalmente encontrados na camada de óxidos, goetita, lepidocrocita, akaganeíta e magnetita, e a quantidade relativa presente destes constituintes. O baixo tempo de exposição das amostras na atmosfera marinha e industrial, a não avaliação da porção amorfa e do tamanho dos cristais da camada de óxidos, impediu uma melhor caracterização da mesma.

Com as curvas anódicas potenciodinâmicas pode-se observar que o aço SiP apresenta as menores densidades de corrente crítica, além de menor diferença entre os valores do potencial crítico e do potencial de corrosão, o que mostra que esse aço tem a menor tendência a se corroer na solução eletrolítica, H_2SO_4 5N+ K_2SO_4 0,5N, e também que tende a se passivar mais rapidamente que o CuCr e CC.

As cotas de corrosão, distância entre picos e vales adjacentes da profundidade corroída, obtidas nos diagramas de cada varredura do perfilômetro, evidenciaram um melhor desempenho do aço SiP com dois anos de exposição em atmosfera marinha. Em atmosfera industrial, também com 2 anos de exposição, os três aços tiveram comportamento coincidentes. Na condição sem corrosão, assim denominados os corpos-de-prova de referência, como era de se esperar, os três aços mostraram comportamento idênticos e com os menores valores de cotas de corrosão com relação as atmosferas estudadas industrial e marinha.

Os testes de adequação da distribuição das cotas de corrosão com a distribuição normal traduziram o desempenho contra a corrosão dos três aços aproximadamente como o observado nas comparações de cotas de corrosão realizada anteriormente ou seja ficou evidente o melhor desempenho do SiP em atmosfera marinha.

7 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados de todos os testes considerados nesta dissertação mostram que o novo aço Usiminas, USI SAC 300 (SiP), com baixo teor de cobre, na faixa de 0,08 a 0,12%, apresenta melhor desempenho contra a corrosão que o aço, USI SAC 41 (CuCr), com teor de cobre na faixa de 0,25 a 0,35%.

Conclui-se que o ensaio de perfilometria e o tratamento estatístico dos dados do perfil da corrosão são importantes métodos para avaliação do desempenho quanto a corrosão dos aços.

A curva potenciodinâmica é um ensaio eletroquímico que pode fornecer importantes informações na avaliação do comportamento dos aços frente a corrosão atmosférica.

Embora neste estudo a camada de óxidos tenha sido avaliada somente qualitativamente a revisão bibliográfica permite inferir que a maior resistência à corrosão do aço USI SAC 300 deve-se a qualidade de sua camada protetora, mais compacta e mais aderente.

8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Identificar a camada dos óxidos por meio da técnica de espectrometria Mössbauer, que não só é capaz de identificar e quantificar quanto de cada tipo de óxido está presente, independentemente do tamanho dos cristais, como também de estimar a fração de cada óxido por faixa de tamanho, por meio das mudanças nos campos magnéticos hiperfinos e a dependência da relaxação superparamagnética com a temperatura.
- Realizar ensaio de perfilometria separando-se os resultados da face superior e inferior do corpo-de-prova, aumentar o número de varreduras em cada face além de rever a definição de cota de corrosão que melhor represente a geometria da profundidade corroída.
- Reavaliar e comparar o desempenho destes dois aços, SiP e CuCr, para maior tempo de exposição em atmosferas marinha e industrial.

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FARIA, A. , CARNEIRO, R.; BRAGA, M. Nova Família de Aços para Construção Metálica. 58 Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, (2003).
2. ASTM A 36 – *Standard Specification for Carbon Structural Steel – AMERICAN STANDARDS FOR TESTING MATERIALS, Vol.01.04, (2004).*
3. ASTM A 572 – *Standard Specification for High-Strength Low-Alloy Columbium-Vanadium Structural Steel - AMERICAN STANDARDS FOR TESTING MATERIALS, Vol. 01.04, (2004).*
4. ASTM A 588 – *Standard Specification for High-Strength Low-Alloy Structural Steel with 50 ksi [345 MPa] Minimum Yield Point to 4-in [100-mm] Thick - AMERICAN STANDARDS FOR TESTING MATERIALS, Vol.01.04, (2004)*
5. ASTM G 101 - *Standard Guide for Estimating the Atmospheric Corrosion Resistance of Low-Alloy Steels AMERICAN STANDARDS FOR TESTING MATERIALS, Vol. 03.02, (2004).*
6. MIRANDA, F. J. F., SOUSA, J. G., PINTO, J. A. Q. - Mecanismo da ação do cobre na melhoria da resistência à corrosão de chapas de aço revestidas – Anais do XXXIX Congresso Anual da ABM, 39, Belo Horizonte, MG, p.419-434, (1984).
7. MIRANDA, L. R. – *Les Aspects Electrochimiques de la Corrosion Atmosphérique des Aciers Patinables, CEBELCOR, RT. 221, vol. 125, (1974).*
8. DÜNNWALD, J., OTTO, A. – *An Investigation of Phase Transitions Rust Layers Using Raman Spectroscopy. CORROSION SCIENCE, vol. 29, nº 9, pp.1167-1176, (1989).*
9. KODAMA, T. – *Weathering Steel in a Coastal Atmosphere. CORROSION ENGINEERING 48, pp. 1-14, (2000).*
10. KENNY, E., et al – *Corrosão Atmosférica do Aço Patinável em Atmosferas Brasileiras. MICAT – Iberoamerican Map of Atmospheric Corrosivity – (1989).*
11. NORMA ISO 9223 - *Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of Atmospheres - Classification. ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – (1992).*
12. ALVARENGA, E., BUONO, V. - *Influência do Substrato Metálico na Resistência à Corrosão de Aços Eletro galvanizados Fosfatizados e Pintados (1995). Anais do LX Congresso Anual da ABM, 60, Belo Horizonte, MG, p. 038-046, (1984).*
13. SHIOTANI, K., TANIMOTO, W., MAEDA, C., KAWABATA, F., AMANO, K. – *Structural Analysis of the Rust Layer on a Bare Weathering Steel Bridge Exposed in*

- a Coastal Industrial Zone for 27 Years. CORROSION ENGINEERING, vol. 49, pp. 99-109, (2000).*
14. YAMASHITA, M., NAGANO, H., MISAWA, T., TOWNSEND, H. E. – *Structure of Protective Rust Layers Formed on Weathering Steels by Long-term Exposure in the Industrial Atmospheres of Japan and North America. ISIJ International, vol.38, N° 3, pp. 285-290, (1998).*
 15. EVANS, U. R. – *Mechanism of Rusting. CORROSION SCIENCE, vol. 9, pp. 813-821, (1969).*
 16. YAMASHITA, M., MISAWA, T. – *Long-Term Phase Change of Rust Layer on Weathering Steel with Respect to Cr-substituted Ultra-Fine Goethite. CORROSION ENGINEERING, vol. 49, pp. 159-163, (2000).*
 17. FUJIWARA, H., SUGANO, T., AOSAWA, M., NAGATANI, T. – *Investigation of Protective Rust Formation on Unpainted Steel Bridge Girders and Exposure Test Panels of Weathering Steels after 12-Year-Construction. CORROSION ENGINEERING, vol.49, pp.145-158, (2000).*
 18. KATAYAMA, H., YAMAMOTO, M., KODAMA, T. – *Degradation Behavior of Protective Rust Layer in Chloride Solution. CORROSION ENGINEERING, vol.49, pp77-84, (2000).*
 19. KIHARA, H., ITO, S., MURATA, T. – *The behavior of phosphorous during passivation of weathering steel by protective patina formation. CORROSION SCIENCE, vol.31, pp.383-388, (1990).*
 20. ISHIKAWA, T.; NAKAYAMA T. *Approach to Enhancement Mechanism of Resistance to Corrosion of Weathering Steels by Artificially Synthesized Rusts. Corrosion Engineering v. 52, pp. 177-203, (2003).*
 21. KIHARA, H., USAMI, A., - *Engineering Definition of Stable Rust for Super Durability of Weathering Steels Bridges. CORROSION ENGINEERING, vol.49, pp.15-23 (2000).*
 22. KASHIMA, K., HARA, S., KISHIKAWA, H., MIYUKI, H. – *Evaluation of Protective Ability of Rust Layers on Weathering Steels by Potential Measurement. CORROSION ENGINEERING, vol. 49, pp. 25-37, (2000).*
 23. ANTUNES, R, A., COSTA, I., FARIA, D, L, A., - *Characterization of Corrosion Products Formed on Steels in the First Months of Atmospheric Exposure. Materials Research, vol 6, N°3, 403-408, (2003).*
 24. COOK, D. C, OH, S. J., BALASUBRANIAN, R., YAMASHITA, H., - *The role of goethite in the formation of the protective corrosion layer on steels.*

- INTERNATIONAL ON THE APPLICATIONS OF THE MOSSBAUER EFFECT*, 27, 2003, Muscat. *Hyperfine Interactions* vol. 122, pp. 59-79 (1999).
25. YAMASHITA, M., MIYUKI, H., MATSUDA, Y., NAGANO, H., MISAWA, T. – *The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century*. *CORROSION SCIENCE*, vol. 36, n° 2, pp.283-299, (1994).
26. MORCILLO, M., CHICO, B., OTERO, E. – *Effect of Marine Aerosol on Atmospheric Corrosion*. *MATERIALS PERFORMANCE*, pp. 72-77, (1999).
27. TAKEMURA, M., FUJITA, S., MORITA, K., SATO, K., SAKAI, J. – *The Protectiveness of Rust on Weathering Steel in an Atmosphere Rich in Airborne Chloride Particles*. *CORROSION ENGINEERING*, vol. 49, pp. 111-121, (2000).
28. KIHIRA, H., ITO, S., MIZOGUCHI, S., MURATA, T., USAMI, A., TANABE, K. – *Creation of Alloy Design Concept for Anti-Airborne Salinity Weathering Steel*. *CORROSION ENGINEERING*, vol.49, pp. 55-75, (2000).
29. KIHIRA, H., USAMI, A., TANABE, K., ITOU, M., TOMITA, Y., KUSUNOKI, T., TSUZUKI, T., ITO, S., MURATA, T. – *Development of Weathering Steel for Coastal Atmosphere*. *CORROSION AND CORROSION CONTROL IN SALTWATER ENVIRONMENTS. Proceedings of the International Symposium*, vol. 99-26, pp. 127-136.(1999).
30. YAMASHITA, M. et al - *Characterization of Rust Layers on Weathering Steel Exposed to the Atmosphere for 17 years*. *CORROSION ENGINEERING* v. 50, pp 733-750, (2001).
31. HARA, S., KASHIMA, K., KISHIKAWA, H., MIYUKI, H., MISAWA, T. – *Evaluation the Protective Ability by the Potential of Steel with Rust Layer Related to the Composition of the Rusts Formed on the Weathering Steel Bridges Using Ternary Diagram, Tetsu-to-Hagané*, vol. 87, N 1, pp. 43-48, (2001).
32. MISAWA, T. et al – *Change of Molecular Spectra and Magnetism in Synthetic Cr-Substituted Goethite Rusts*. *CORROSION ENGINEERING* v. 49, pp 47-54, (2000).
33. ITOU, M., TANABE, K., ITO, S., KUSUNOKI, T., USAMI, A., KIHIRA, H., TSUZUKI, T., TOMITA, Y. – *Performances of Coastal Weathering Steel*. *NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT N° 81, PP. 79-84*. (2000).
34. PRINCENTON APPLIED RESEARCH — *Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques - Application Note CORR-4*. Electrochemical Instruments Division.
35. CHEN, Y. Y., TZENG, H. J., WEI, L. I., WANG, L. H., OUNG, J. C., SHIH, H. C., - *Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Low-Alloy Steels Under*

- Atmospheric Conditions. CORROSION SCIENCE, vol. 47, nº 2, pp.1001-10021, (2005).*
- 36.TAHARA, A., SHINOHARA T. – *Influence of the Alloy Element on corrosion morphology of the Low Alloy Steels Exposed to the Atmospheric Environments. CORROSION SCIENCE, vol. 47, pp.2589-2598, (2005).*
- 37.MELCHERS, R. E., - *Statistical Characterization of Pitting Corrosion – Part 1: Data Analysis. CORROSION, vol. 61, nº 7, pp.655-664, (2005).*
- 38.MELCHERS, R. E., - *Statistical Characterization of Pitting Corrosion – Part 2: Probabilistic Modeling for Maximum Pit Depth. CORROSION, vol. 61, nº 8, pp.766-777, (2005).*
- 39.NBR8278 - *Grandezas e Unidades Aplicadas à Corrosão uniforme – Padronização. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, novembro, (1983).*
- 40.NBR8397 - *Grandezas e Unidades aplicadas à Corrosão Não Uniforme na Ausência de Tensões Mecânicas – Padronização, fevereiro, (1984).*
- 41.NBR6209 – *Materiais Metálicos Não-revestidos Ensaio Não Acelerado de Corrosão Atmosférica. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, outubro, (1986).*
- 42.NBR6210 – *Preparo , Limpeza e Avaliação da Taxa de corrosão de Corpos-de-prova em ensaios de corrosão – Procedimento. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rio de Janeiro, maio, (1987).*
- 43.BALASUBRANIAN, R., COOK, D. C., TOWNSEND, H. – *Transmission Mössbauer analysis of nanophased oxides formed on high strength steels. HYPERFINE INTERACTIONS 141/142, pp. 369-379, (2002).*
- 44.VICENTE, G. – *Corrosão, 4ª edição, pp. 17-18, (2003).*
- 45.ASTM G5 94 – *Standard Reference Test method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, (2004).*
- 46.NASU, S – *Mössbauer Spectroscopy of Rust on Steels - CORROSION ENGINEERING, vol. 54, pp. 43-55, (2005).*

ANEXO I

Resultados detalhados do ensaio de perda de massa para os aços SiP, CuCr e CC em atmosfera marinha e industrial.

Ensaio Não Acelerado em Atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) – 1 ano de exposição.

Aço Tipo	N° CP	E (mm)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	PM (g)	Área C P (cm ²)	Tempo de Exposição			PM/ Área (mg/cm ²)	TC (mm/ano)	PET (mm)	TC média (mm/ano) (α=95%) ⁽²⁾	PET Média (mm) (α=95%) ⁽²⁾	PM/Área Média (mg/cm ² .ano) (α=95%) ⁽²⁾
							Anos	Dias	Horas						
SiP	1	4,984	571,6291	560,1220	11,507	291,4685	1,0356	378	9072	39,480	0,097	0,100			
	2	4,990	566,4872	555,5275	10,960	288,4993	1,0356	378	9072	37,989	0,093	0,097	0,094 (+/-0,007)	0,098 (+/-0,005)	37,049 (+/-2,345)
	3	4,936	566,0441	555,0756	10,968	291,4274	1,0356	378	9072	37,637	0,092	0,096	η = 3	η = 3	η = 3
CuCr	1	3,153	359,4263	347,2962	12,130	289,6951	1,0356	378	9072	41,872	0,103	0,106			
	2	3,169	359,2646	346,8547	12,410	288,1028	1,0356	378	9072	43,075	0,106	0,109	0,103 (+/-0,009)	0,106 (+/-0,007)	40,368 (+/-3,126)
	3	3,148	361,5602	349,7476	11,813	291,8779	1,0356	378	9072	40,471	0,099	0,103	η = 3	η = 3	η = 3
CC	1	4,982	579,5288	554,0940	25,435	295,6151	1,0356	378	9072	86,040	0,211	0,219			
	2	4,977	579,1405	553,3200	25,820	295,7138	1,0356	378	9072	87,316	0,214	0,222	0,214 (+/-0,005)	0,221 (+/-0,005)	84,033 (+/-2,103)
	3	4,944	575,2435	549,3060	25,938	295,6845	1,0356	378	9072	87,720	0,215	0,223	η = 3	η = 3	η = 3

(1) TC = [(número de faces do CP X Perda de massa X fator K) / (Área CP X Horas X densidade do aço)]; densidade do aço = 7,87 g/cm³; Fator K (mm/ano) = 87600; Número de Faces do CP = 2

(2) t-Student para Intervalo com 95% de confiança para a média estimada da população; (3) η = Tamanho da amostra de corpos-de-prova para teste de corrosão não acelerado.

- Ensaio Não Acelerado em Atmosfera marinha (Arraial do Cabo) – 2 anos de exposição.

Aço Tipo	N° CP	E (mm)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	PM (g)	Área C P (cm ²)	Tempo de Exposição			PM/ Área (mg/cm ²)	TC ⁽¹⁾ (mm/ano)	PET (mm)	TC Média (mm/ano) (α=95%) ⁽²⁾	PET Média (mm) (α=95%) ⁽²⁾	PM/Área Média (mg/cm ² .ano) (α=95%) ⁽²⁾
							Anos	Dias	Horas						
SiP	5	4,977	574,0552	555,7596	18,296	293,1172	2,1205	774	18576	62,417	0,075	0,159	0,077 (+/-0,025) η = 2	0,163 (+/-0,057) η = 2	30,315 (+/-11,183) η = 2
	6	4,955	573,8336	554,3653	19,468	294,3050	2,1205	774	18576	66,150	0,079	0,168			
CuCr	5	3,144	356,8414	336,1214	20,720	288,4350	2,1205	774	18576	71,836	0,086	0,183	0,086 (+/-0,057) η = 2	0,182 (+/-0,007) η = 2	33,732 (+/-1,830) η = 2
	6	3,136	361,3953	340,5364	20,859	292,8611	2,1205	774	18576	71,225	0,085	0,181			
CC	5	4,965	576,9437	433,0434	143,900	295,3041	2,1205	774	18576	487,295	0,584	1,238	0,630 (+/-0,578) η = 2	1,335 (+/-0,057) η = 2	247,790 (+/-228,624) η = 2
	6	4,967	576,8623	410,5175	166,345	295,1435	2,1205	774	18576	563,606	0,675	1,432			

(1) TC = [(número de faces do CP X Perda de massa X fator K) / (Área CP X Horas X densidade do aço)]; densidade do aço = 7,87 g/cm³; Fator K (mm/ano) = 87600; Número de Faces do CP = 2

(2) t-Student para Intervalo com 95% de confiança para a média estimada da população; (3) η = Tamanho da amostra de corpos-de-prova para teste de corrosão não acelerado.

- Ensaio Não Acelerado em Atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) – 3 anos de exposição.

Aço Tipo	N° CP	E (mm)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	PM (g)	Área C P (cm ²)	Tempo de Exposição			PM/ Área (mg/cm ²)	TC (mm/ano)	PET (mm)	TC Média (mm/ano) (α=95%) ⁽²⁾	PET Média (mm) (α=95%) ⁽²⁾	PM/Área Média (mg/cm ² .ano) (α=95%) ⁽²⁾
							Anos	Dias	Horas						
SiP	10	4,952	567,7452	544,0956	23,650	291,3588	3,1178	1138	27312	81,170	0,066	0,206			
	11	4,974	575,8706	554,6615	21,209	294,2215	3,1178	1138	27312	72,085	0,059	0,183	0,066 (+/-0,016)	0,205 (+/-0,052)	25,834 (+/-6,505)
	12	4,901	561,2217	535,5031	25,719	291,0081	3,1178	1138	27312	88,378	0,072	0,225	η = 3 ⁽³⁾	η = 3	η = 3
CuCr	10	3,148	358,1696	333,2130	24,957	289,1407	3,1178	1138	27312	86,313	0,070	0,219			
	11	3,144	357,9593	328,6224	29,337	289,3386	3,1178	1138	27312	101,393	0,083	0,258	0,082 (+/-0,027)	0,255 (+/-0,084)	32,129 (+/-10,589)
	12	3,120	352,4036	320,0229	32,381	287,0391	3,1178	1138	27312	112,809	0,092	0,287	η = 3	η = 3	η = 3
CC	10	4,966	577,7057	301,8402	275,866	295,6346	3,1178	1138	27312	933,130	0,761	2,371			
	11	4,962	574,8776	280,4204	294,457	294,4245	3,1178	1138	27312	1000,111	0,815	2,542	0,792 (+/-0,070)	2,470 (+/-0,507)	311,710 (+/-27,643)
	12	4,986	578,4821	288,8530	289,629	294,8444	3,1178	1138	27312	982,312	0,801	2,496	η = 3	η = 3	η = 3

(1) TC = [(número de faces do CP X Perda de massa X fator K) / (Área CP X Horas X densidade do aço)]; densidade do aço = 7,87 g/cm³; Fator K (mm/ano) = 87600; Número de Faces do CP = 2

(2) t-Student para Intervalo com 95% de confiança para a média estimada da população; (3) η = Tamanho da amostra de corpos-de-prova para teste de corrosão não acelerado.

- Ensaio Não Acelerado em Atmosfera Industrial (Ipatinga) – 1 ano de exposição.

Aço	N°	E (mm)	Peso Inicial	Peso Final	PM	Área C P	Tempo de Exposição			PM/ Área	TC	PE Total	TC média	PET Média	PM/Área Média
							Anos	Dias	Horas						
Tipo	CP		(g)	(g)	(g)	(cm ²)				(mg/cm ²)	(mm/ano)	(mm)	(mm/ano) ($\alpha=95\%$) ⁽²⁾	(mm) ($\alpha=95\%$) ⁽²⁾	(mg/cm ² .ano) ($\alpha=95\%$) ⁽²⁾
	49	4,95	569,1150	562,87	6,244	291,9438	1,0876	397	9528	21,389	0,050	0,054			
SiP	50	4,87	559,0379	552,09	6,944	292,0207	1,0876	397	9528	23,779	0,056	0,060	0,053 (+/-0,007)	0,058 (+/- 0,008)	20,940 (+/- 1,140)
	51	4,89	571,0303	564,16	6,869	296,5782	1,0876	397	9528	23,159	0,054	0,059	$\eta = 3^{(3)}$	$\eta = 3$	$\eta = 3$
	49	3,16	362,1050	354,38	7,720	291,3920	1,0876	397	9528	26,495	0,062	0,067			
CuCr	50	3,16	357,0981	349,04	8,058	287,0902	1,0876	397	9528	28,070	0,066	0,071	0,062 (+/-0,010)	0,067 (+/- 0,009)	24,394 (+/-3,469)
	51	3,12	362,7389	355,35	7,394	295,3627	1,0876	397	9528	25,032	0,058	0,064	$\eta = 3$	$\eta = 3$	$\eta = 3$
	49	4,91	569,6084	561,48	8,133	295,0558	1,0876	397	9528	27,564	0,064	0,070			
CC	50	4,98	580,0100	571,80	8,208	295,9199	1,0876	397	9528	27,738	0,065	0,070	0,066 (+/-0,005)	0,071 (+/-0,006)	25,824 (+/-1,740)
	51	4,93	573,1433	564,59	8,550	295,2020	1,0876	397	9528	28,962	0,068	0,074	$\eta = 3$	$\eta = 3$	$\eta = 3$

(1) TC = [(número de faces do CP X Perda de massa X fator K) / (Área CP X Horas X densidade do aço)]; densidade do aço = 7,87 g/cm³; Fator K (mm/ano) = 87600; Número de Faces do CP = 2

(2) t-Student para Intervalo com 95% de confiança para a média estimada da população; (3) η = Tamanho da amostra de corpos-de-prova para teste de corrosão não acelerado.

- Ensaio Não Acelerado em Atmosfera Industrial (Ipatinga) – 2 anos de exposição.

Aço Tipo	N° CP	E (mm)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	PM (g)	Área C P (cm ²)	Tempo de Exposição			PM/ Área (mg/cm ²)	TC (mm/an o)	PET (mm)	TC Média (mm/ano) (α=95%) ⁽²⁾	PET Média (mm) (α=95%) ⁽²⁾	PM/Área Média (mg/cm ² .ano) (α=95%) ⁽²⁾
							Anos	Dias	Horas						
SiP	53	4,98	572,4299	563,02	9,409	292,1699	2,1205	774	18576	32,203	0,039	0,082			
	54	4,98	562,2853	553,59	8,699	286,9921	2,1205	774	18576	30,311	0,036	0,077	0,037 (+/-0,019)	0,079 (+/-0,031)	14,740 (+/-5,668)
														η = 2 ⁽³⁾	η = 2
CuCr	53	3,14	359,3256	348,49	10,837	291,0911	2,1205	774	18576	37,229	0,045	0,095			
	54	3,13	359,7340	349,03	10,708	291,7009	2,1205	774	18576	36,708	0,044	0,093	0,044 (+/-0,006)	0,094 (+/-0,013)	17,434 (+/-1,561)
														η = 2	η = 2
CC	53	4,93	572,4387	560,03	12,408	295,3179	2,1205	774	18576	42,016	0,050	0,107			
	54	4,93	572,6434	560,62	12,020	295,1240	2,1205	774	18576	40,729	0,049	0,104	0,050 (+/-0,006)	0,105 (+/-0,019)	19,510 (+/-3,856)
														η = 2	η = 2

(1) TC = [(número de faces do CP X Perda de massa X fator K) / (Área CP X Horas X densidade do aço)]; densidade do aço = 7,87 g/cm³; Fator K (mm/ano) = 87600; Número de Faces do CP = 2

(2) t-Student para Intervalo com 95% de confiança para a média estimada da população; (3) η = Tamanho da amostra de corpos-de-prova para teste de corrosão não acelerado.

- Ensaio Não Acelerado em Atmosfera industrial (Ipatinga) – 3 anos de exposição.

Aço Tipo	N° CP	E (mm)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	PM (g)	Área C P (cm ²)	Tempo de Exposição			PM/ Área (mg/cm ²)	TC ⁽¹⁾ (mm/ano)	PET (mm)	TC Média (mm/ano) (α=95%) ⁽²⁾	PET Média (mm) (α=95%)	PM/Área Média (mg/cm ² .ano) (α=95%)
							Anos	Dias	Horas						
SiP	57	4,88	557,1750	545,6473	11,528	289,9747	3,0685	1120	26880	39,754	0,033	0,101	0,033 (+/-0,003) η = 3 ⁽³⁾	0,102 (+/-0,008) η = 3	13,120 (+/-1,003) η = 3
	58	4,90	560,8248	549,3674	11,457	291,1587	3,0685	1120	26880	39,351	0,033	0,100			
	59	4,98	569,2720	557,1770	12,095	290,2666	3,0685	1120	26880	41,669	0,035	0,106			
CuCr	57	3,13	360,9290	346,9300	13,999	293,1376	3,0685	1120	26880	47,756	0,040	0,121	0,039 (+/-0,001) η = 3	0,121 (+/-0,011) η = 3	15,538 (+/-1,760) η = 3
	58	3,12	358,0917	343,8989	14,193	292,1403	3,0685	1120	26880	48,582	0,040	0,123			
	60	3,14	358,6171	345,0638	13,553	290,2396	3,0685	1120	26880	46,697	0,039	0,119			
CC	57	4,90	570,9063	554,3871	16,519	296,0902	3,0685	1120	26880	55,791	0,046	0,142	0,043 (+/-0,014) η = 3	0,133 (+/-0,052) η = 3	17,082 (+/-6,398) η = 3
	58	4,95	575,3533	559,8478	15,506	295,2631	3,0685	1120	26880	52,514	0,043	0,133			
	59	4,97	579,6767	565,1648	14,512	296,5238	3,0685	1120	26880	48,940	0,041	0,124			

(1) TC = [(número de faces do CP X Perda de massa X fator K) / (Área CP X Horas X densidade do aço)]; densidade do aço = 7,87 g/cm³; Fator K (mm/ano) = 87600; Número de Faces do CP = 2

(2) t-Student para Intervalo com 95% de confiança para a média estimada da população; (3) η = Tamanho da amostra de corpos-de-prova para teste de corrosão não acelerado.

ANEXO II

Teste de hipótese, t-student, para comparação de duas médias estimadas de taxa de corrosão para cada tipo aço nas atmosferas marinha e industrial.

- Teste hipótese t-Student para comparação entre duas médias estimadas de Taxa de Corrosão (TC) com diferentes tempos de exposição em Arraial do Cabo (atmosfera marinha) para cada aço, SiP, CuCr e CC, significância de 5%, distribuição considerada normal, exposição em atmosfera marinha (Arraial do Cabo).

Aço	TC Arraial do Cabo 1 ano (mm/ano)	TC Arraial do Cabo 2 ano (mm/ano)	TC Arraial do Cabo 3 ano (mm/ano)	TESTE t-Student 1/2 ANO $\alpha = 95\%$⁽¹⁾	TESTE t-Student 2/3 ANO $\alpha = 95\%$	TESTE t-Student 1/3 ANO $\alpha = 95\%$
SiP	0,097 0,093 0,092	0,075 0,079	0,066 0,059 0,072	tcal = 6,7551 ⁽²⁾ tcri = 4,3026 ⁽²⁾ tcal > tcri (\neq) ⁽³⁾	tcal = 2,6630 tcri = 3,1824 tcal < tcri (=) ⁽³⁾	tcal = 6,9869 tcri = 2,3533 tcal > tcri (\neq)
CuCr	0,103 0,106 0,099	0,086 0,085	0,075 0,083 0,092	tcal = 8,2202 tcri = 4,3026 tcal > tcri (\neq)	tcal = 0,5984 tcri = 4,3026 tcal < tcri (=)	tcal = 3,6392 tcri = 3,1824 tcal > tcri (\neq)
CC	0,211 0,214 0,215	0,584 0,675	0,761 0,815 0,801	tcal = 9,1433 tcri = 12,7061 tcal < tcri (=)	tcal = -3,3719 tcri = 12,7061 tcal < tcri (=)	tcal = 40,8567 tcri = 3,1824 tcal > tcri (\neq)

(1) t-Student para comparação de duas médias com 95% de confiança; (2) tcal = t-Student calculado; tcri=t-Student crítico;

(3) (\neq), (=) diferença e igualdade entre as médias estimadas do teste de igualdade.

- Teste hipótese t-Student para comparação de duas médias estimadas de Taxa de Corrosão (TC) com diferentes tempos de exposição em Ipatinga (atmosfera industrial) para cada aço, SiP, CuCr e CC, significância de 5%, distribuição considerada normal.

Aço Tipo	TC Ipatinga 1 ano (mm/ano)	TC Ipatinga 2 ano (mm/ano)	TC Ipatinga 3 ano (mm/ano)	TESTE t-Student 1/2 ANO $\alpha = 95\%$⁽¹⁾	TESTE t-Student 2/3 ANO $\alpha = 95\%$	TESTE t-Student 1/3 ANO $\alpha = 95\%$
SiP	0,050	0,039	0,033	tcal = 6,8382 ⁽²⁾	tcal = 2,3352	tcal = 10,4298
	0,056	0,036	0,033	tcri = 3,1824 ⁽²⁾	tcri = 12,7061	tcri = 3,1824
	0,054		0,035	tcal > tcri (≠) ⁽³⁾	tcal < tcri(=) ⁽³⁾	tcal > tcri (≠)
CuCr	0,062	0,045	0,040	tcal = 8,2202	tcal = 8,0431	tcal = 9,5714
	0,066	0,044	0,040	tcri = 4,3026	tcri = 4,3026	tcri = 4,3026
	0,058		0,039	tcal > tcri (≠)	tcal > tcri (≠)	tcal > tcri (≠)
CC	0,064	0,050	0,046	tcal = 12,4195	tcal = 4,0132	tcal = 11,8440
	0,065	0,049	0,043	tcri = 3,1824	tcri = 4,3026	tcri = 2,7764
	0,068		0,041	tcal > tcri (=)	tcal < tcri (=)	tcal < tcri (≠)

(1) t-Student para comparação de duas médias com 95% de confiança; (2) tcal = t-Student calculado; tcri=t-Student crítico;

(3) (≠), (=) diferença e igualdade entre as médias estimadas do teste de igualdade.

ANEXO III

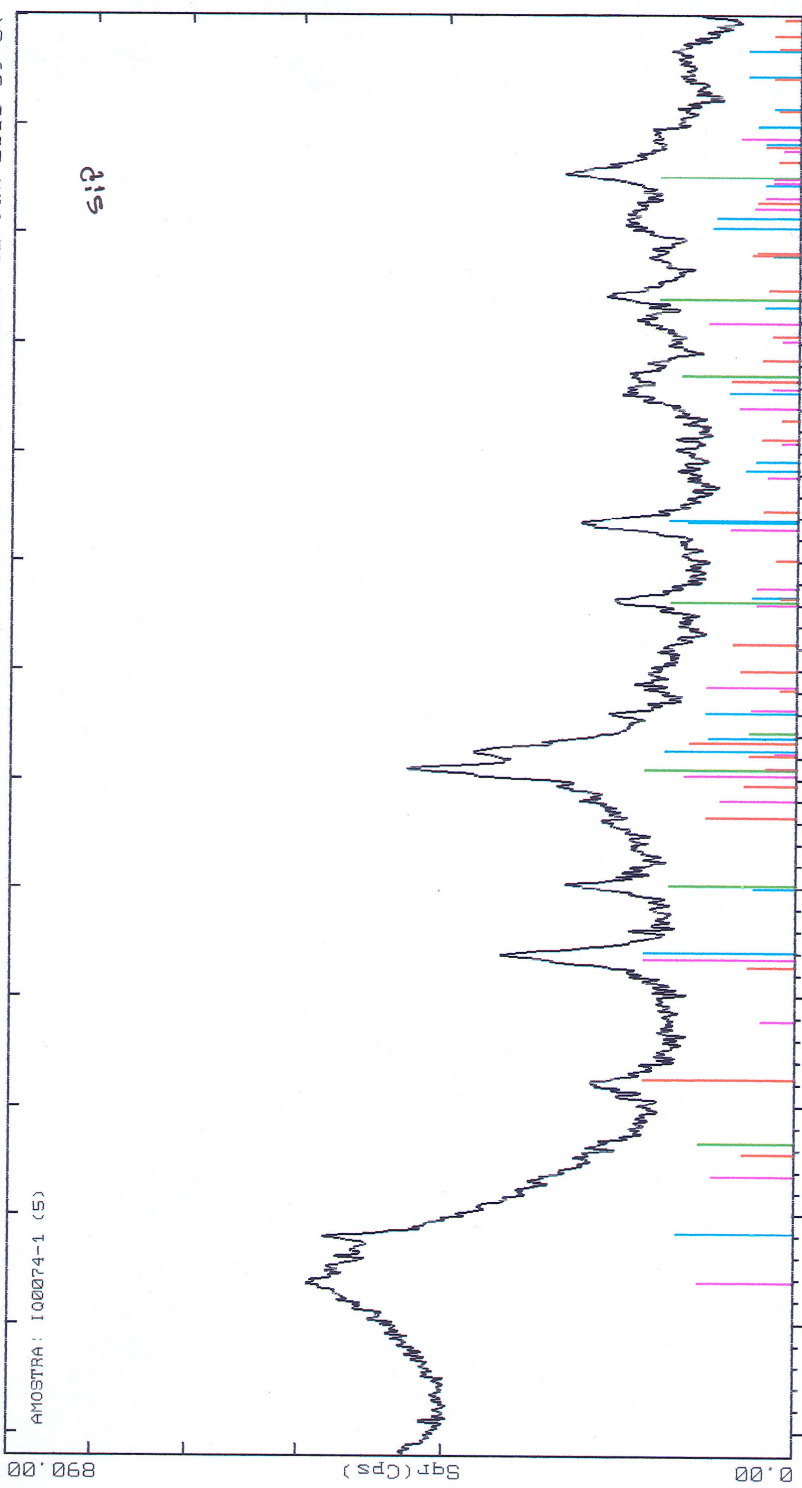
Espectro de difração de raios-x dos aços SiP, CuCr, CC de amostras de corpos-de-prova expostos em atmosfera marinha e industrial.

- Difractometria de Raios-X, aço SiP, atmosfera marinha.

2-Theta - Scale USIMINAS IDP-GERENCIA DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS 12-Jan-2005 09:00

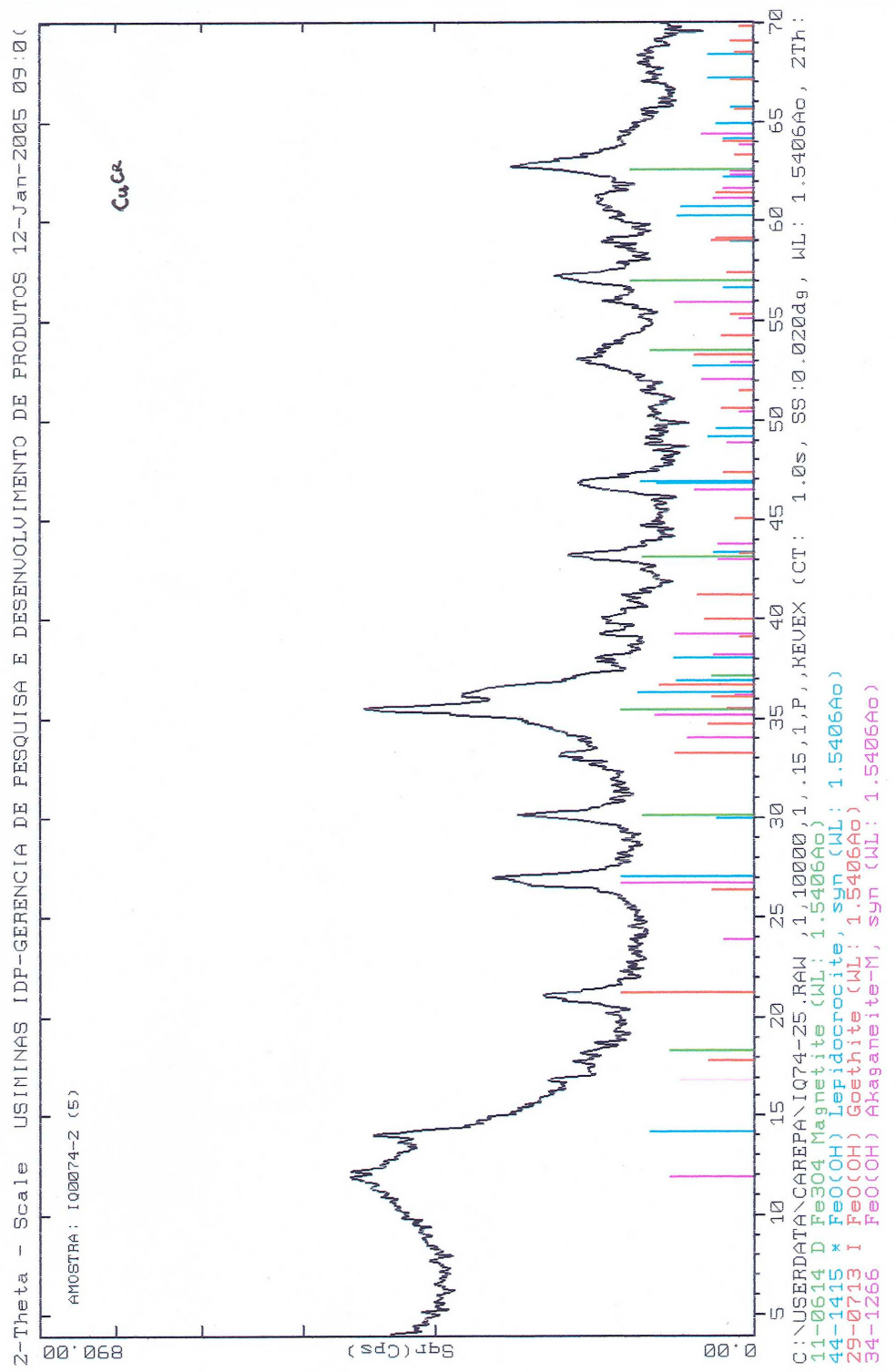
AMOSTRA: IQ0074-1 (5)

sip



C:\USERDATA\CAREPA\IQ74-15.RAW, 1.10000, 1.15, 1.P, KEVEX W (CT: 1.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406A

- Difractometria de Raios-X, aço CuCr, atmosfera marinha.

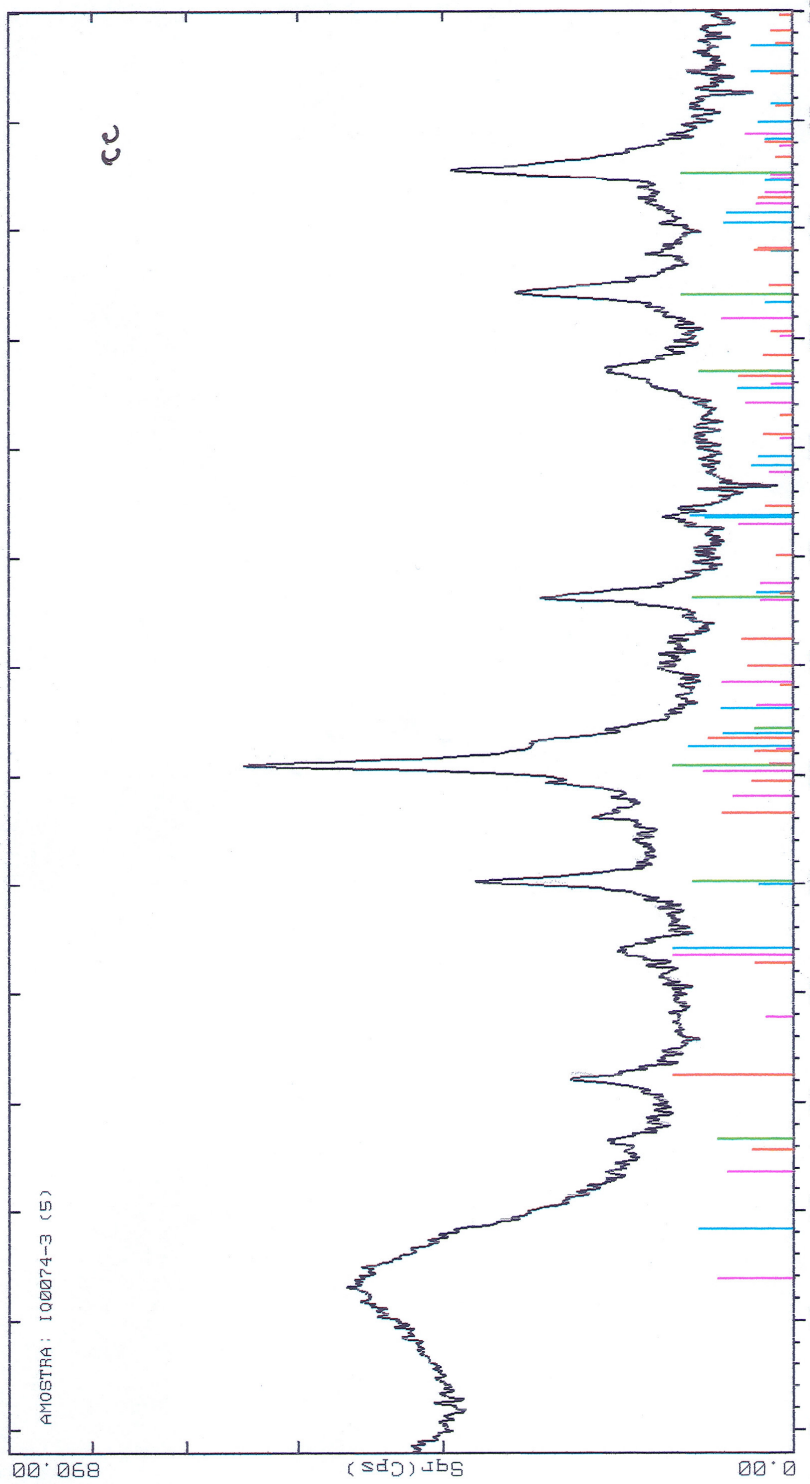


- Difractometria de Raios-X, aço CC, atmosfera marinha.

Z-Theta - Scale USIMINAS IDP-GERENCIA DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS 12-Jan-2005 09:10

AMOSTRA: I00074-3 (5)

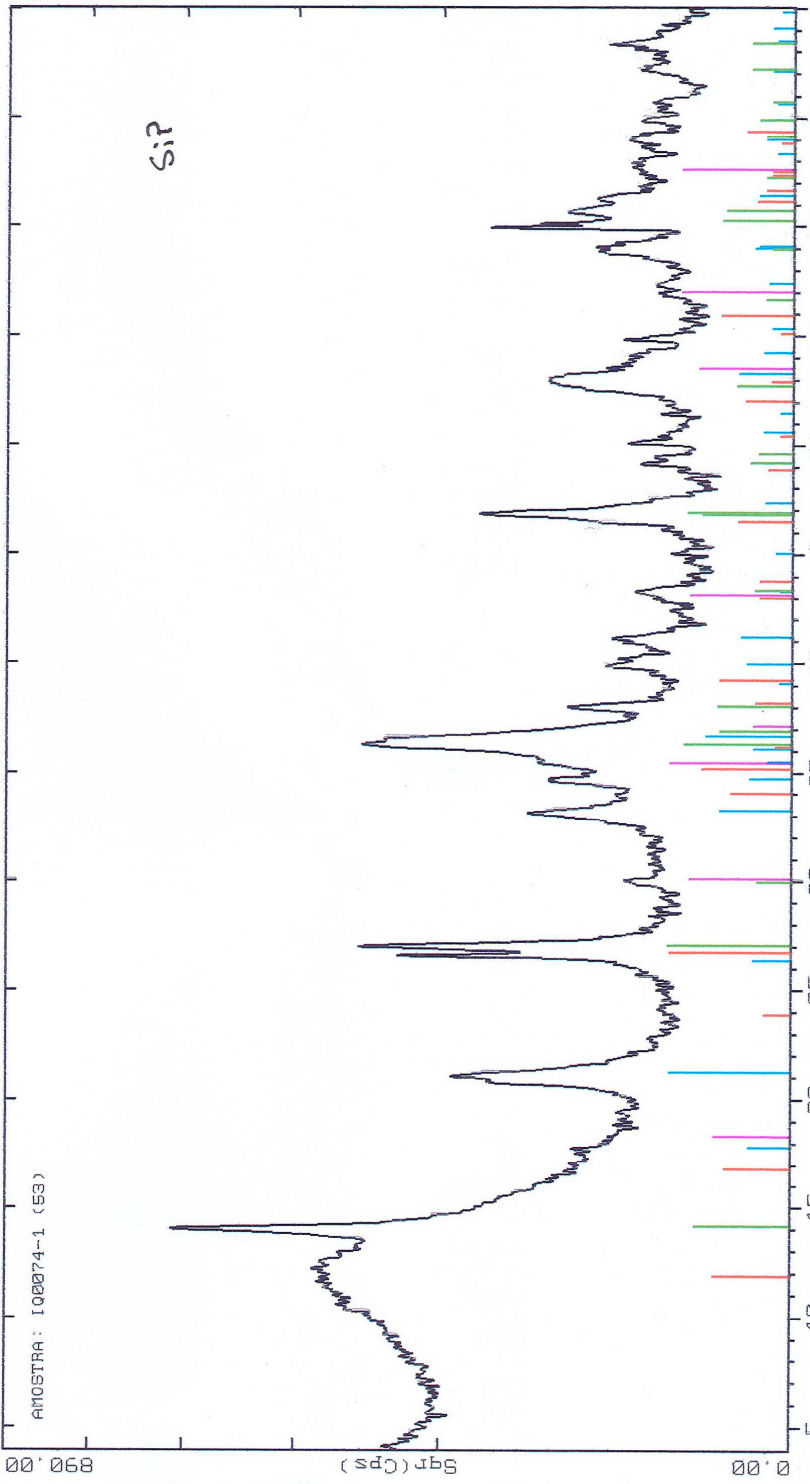
cc



C:\USERDATA\CAREPA\I074-35.RAW, 1.10000, 1, 15, 1, P, KEVEX (CT: 1.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, ZTh: 11-0614 D Fe3O4 Magnetite (WL: 1.5406Ao) 44-1415 * Fe(OH) Lepidocrocite, syn (WL: 1.5406Ao) 29-0713 I Fe(OH) Goethite (WL: 1.5406Ao) 34-1266 Fe(OH) Akaganeite-M, syn (WL: 1.5406Ao)

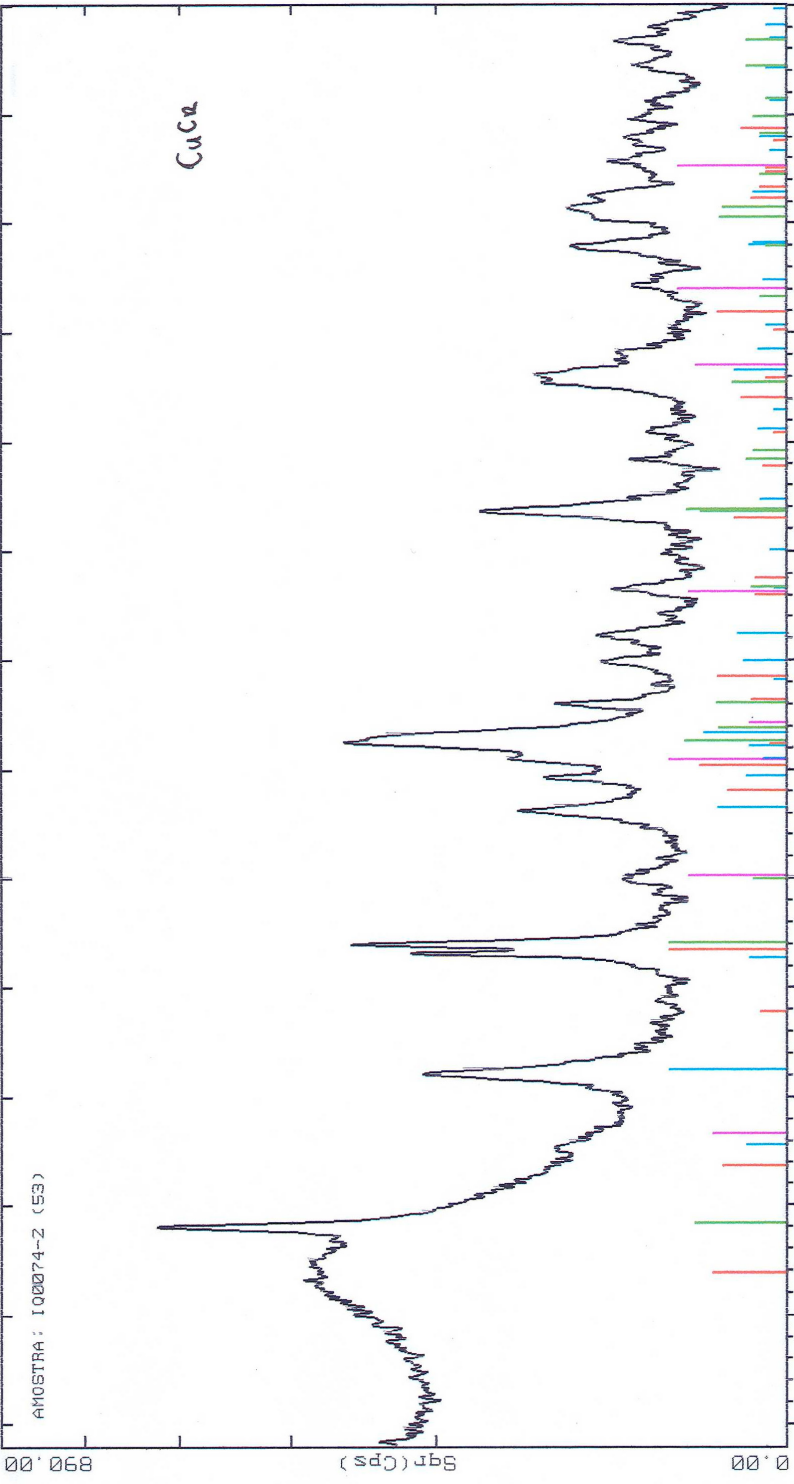
- Difractometria de Raios-X, aço SiP, atmosfera Industrial.

2-Theta - Scale USIMINAS IDP-GERENCIA DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS 12-Jan-2005 14:10



- Difractometria de Raios-X, aço CuCr, atmosfera Industrial.

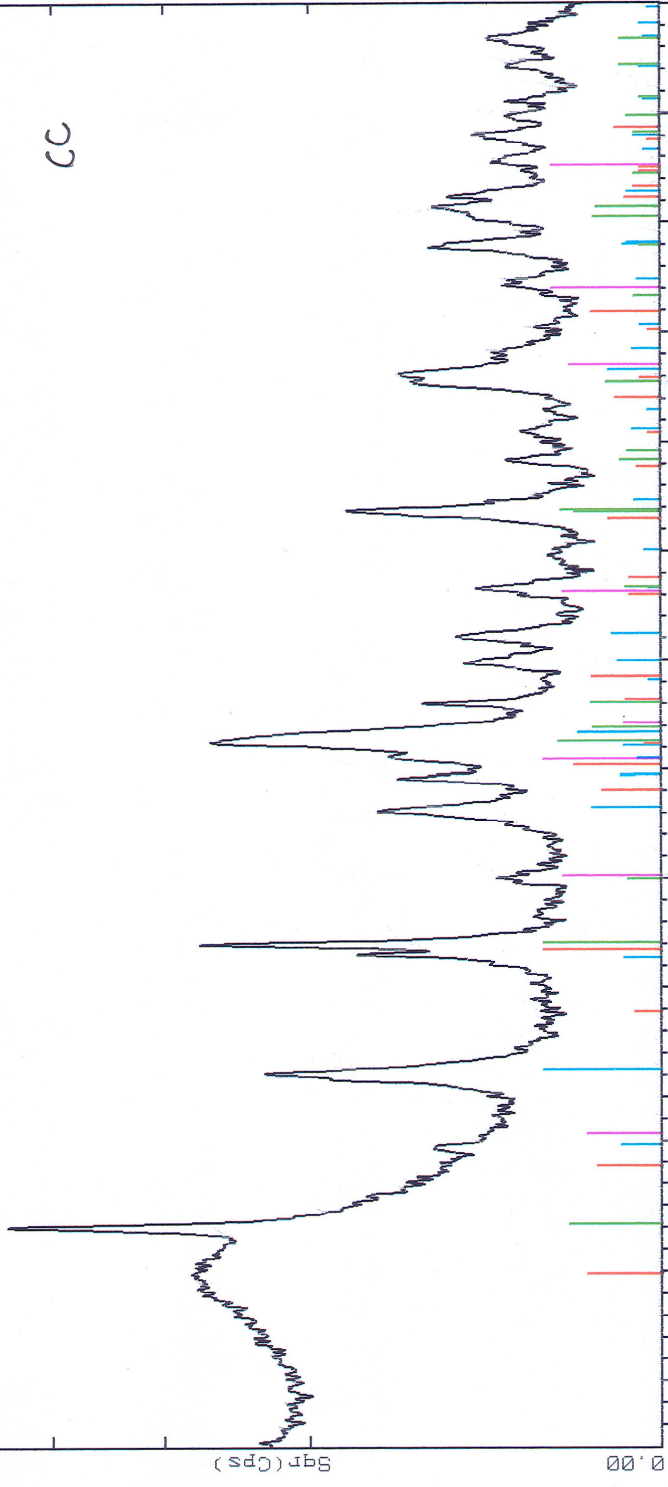
Z-Theta - Scale USIMINAS IDP-GERENCIA DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS 12-Jan-2005 14:20



- Difractometria de Raios-X, aço CC, atmosfera Industrial.

Z-Theta - Scale USIMINAS IDP-GERENCIA DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS 12-Jan-2005 14:20

AMOSTRA: I00074-3 (53)



C:\USERDATA\CAREPA\I074-353.RAW, 1,10000,1,.15,1,P, KEVEX (CT: 1.0s, SS:0.0220dg, WL: 1.5406Ao, ZTh
44-1415 * FeO(OH) Lepidocrocite, syn (WL: 1.5406Ao)
29-0713 I FeO(OH) Goethite (WL: 1.5406Ao)
34-1266 FeO(OH) Akaganeite-M, syn (WL: 1.5406Ao)
11-0614 D Fe3O4 Magnetite (WL: 1.5406Ao)

ANEXO IV

Fotos com luz polarizada aumento 100X e 200X, faces superior e inferior dos corpos-de-prova dos três aços, SiP, CuCr e CC, expostos nas atmosferas marinha e industrial.

- Fotos com luz Polarizada, face superior e inferior, aço SiP, atmosfera marinha

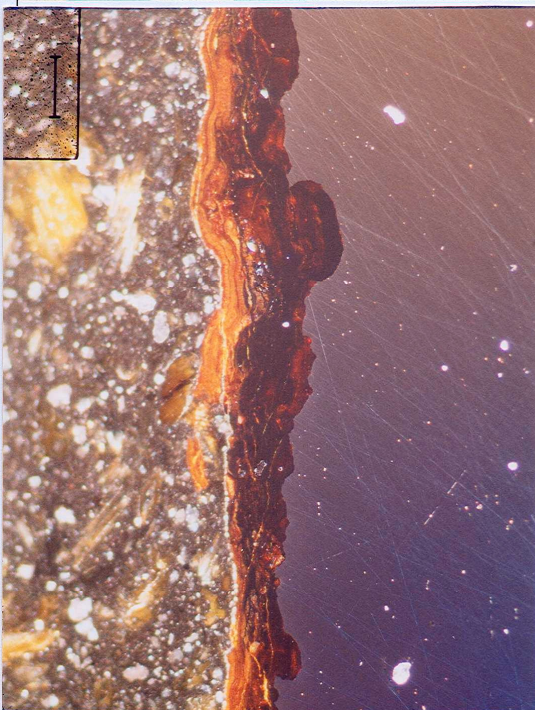


Foto 01 Face Superior Aumento 100 X

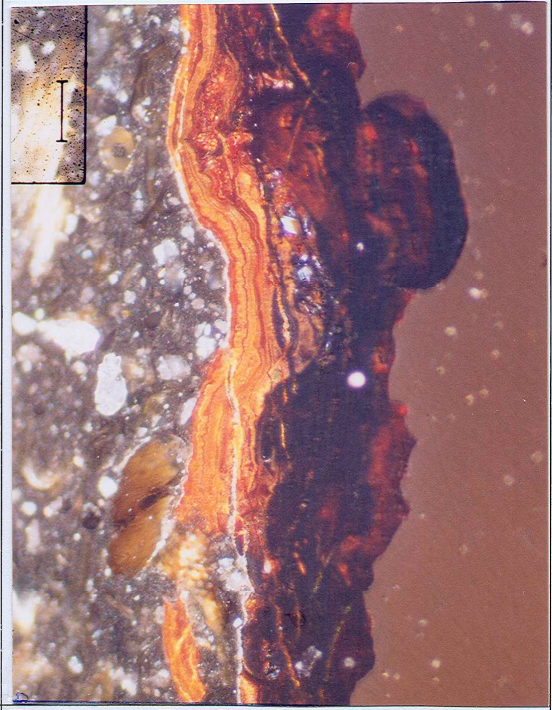


Foto 02 Face Superior Aumento 200 X

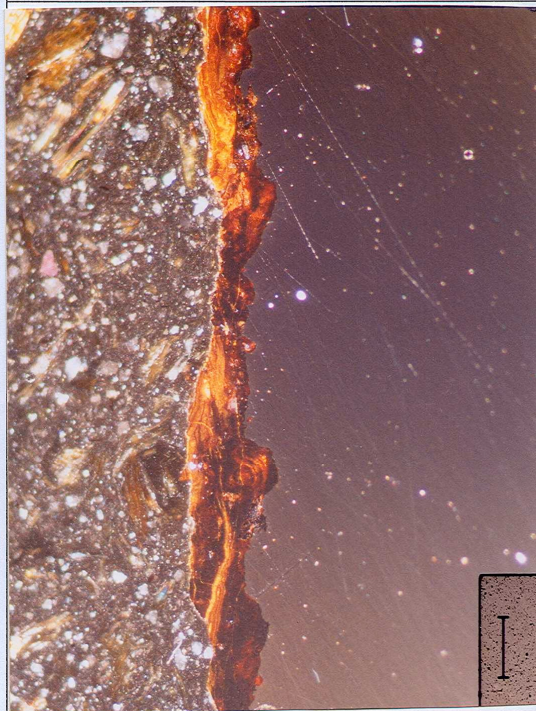


Foto 03 Face Inferior Aumento 100 X



Foto 04 Face Inferior Aumento 200 X

- Fotos com luz Polarizada, face superior e inferior, aço SiP, atmosfera industrial

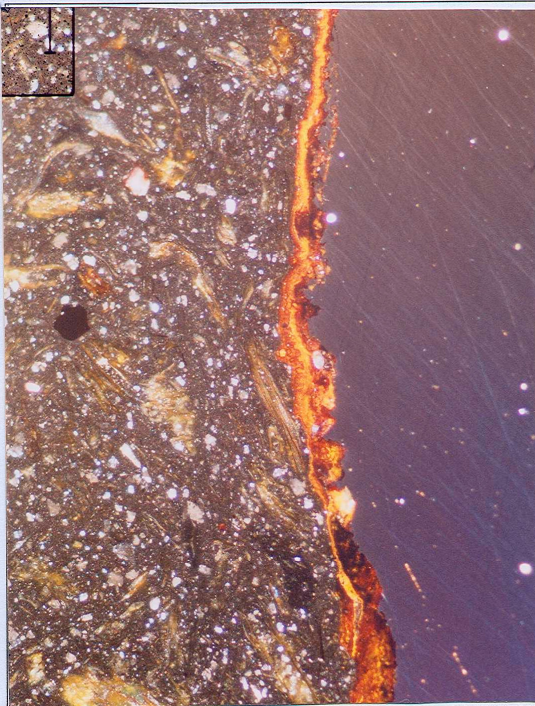


Foto 09 Face Superior Aumento 100 X

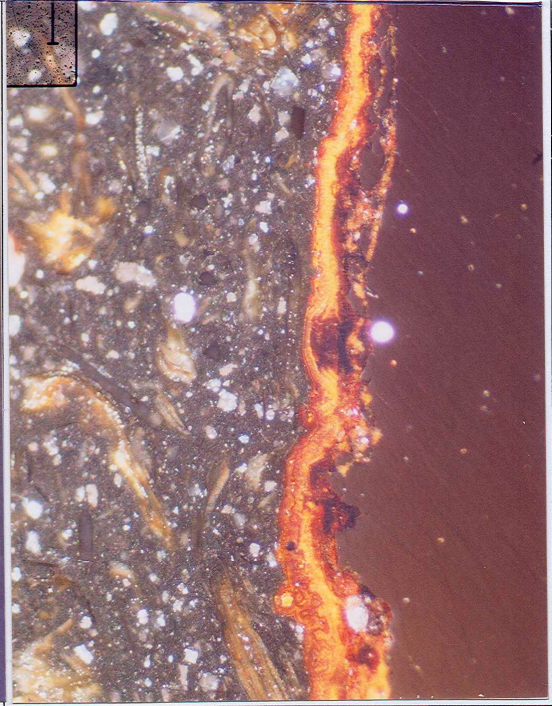


Foto 10 Face Superior Aumento 200 X

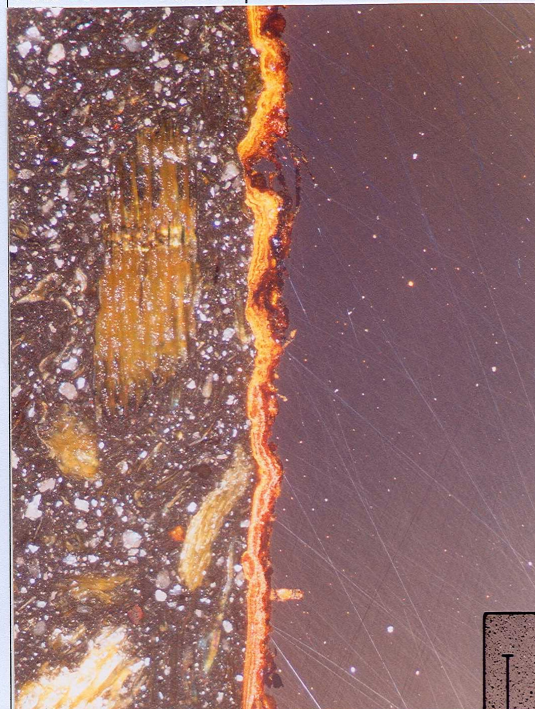


Foto 11 Face Inferior Aumento 100 X

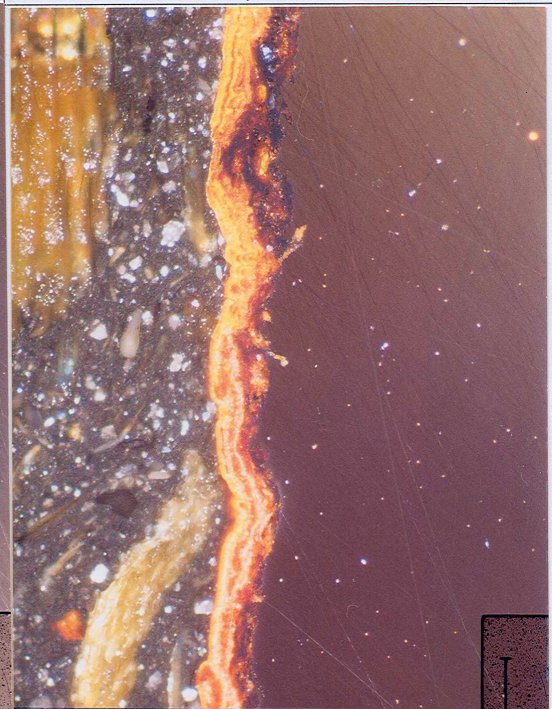


Foto 12 Face Inferior Aumento 200 X

- Fotos com luz Polarizada, face superior e inferior, aço CuCr, atmosfera marinha

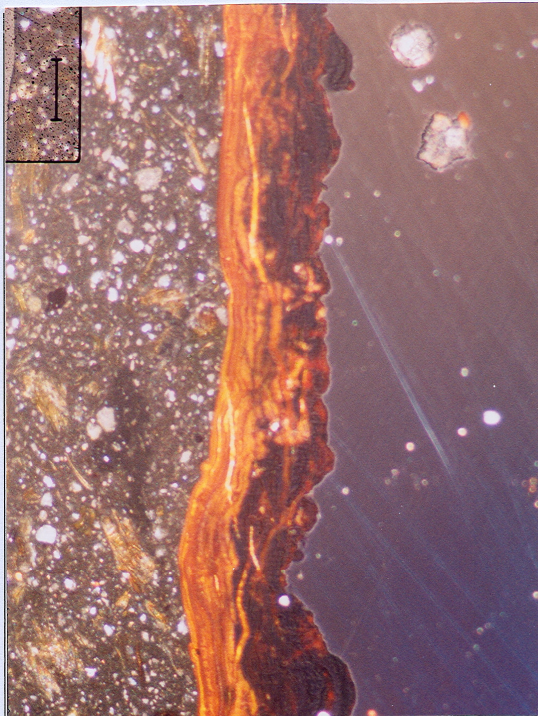


Foto 05 Face Superior Aumento 100 X

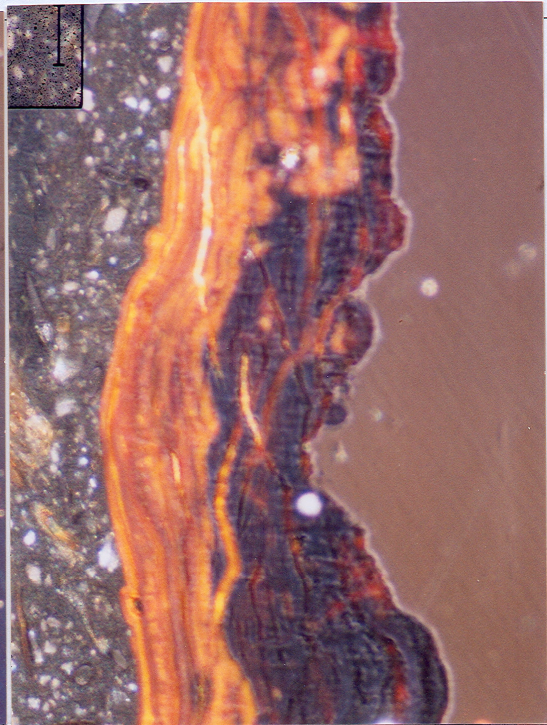


Foto 06 Face Superior Aumento 200 X

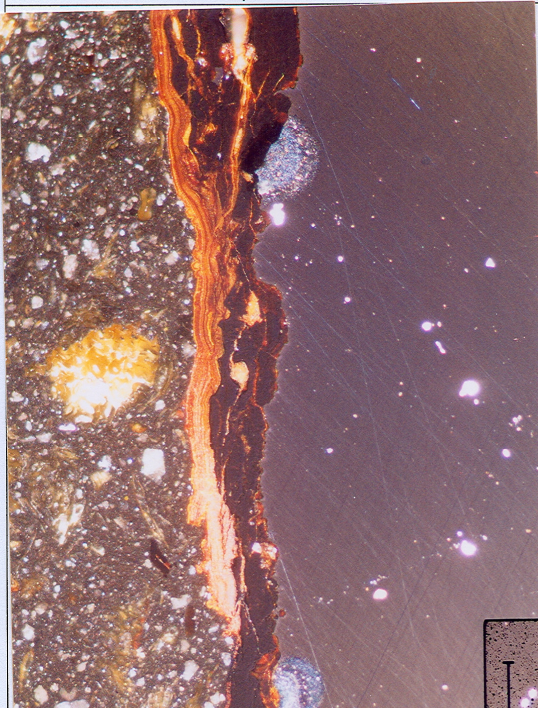


Foto 07 Face Inferior Aumento 100 X

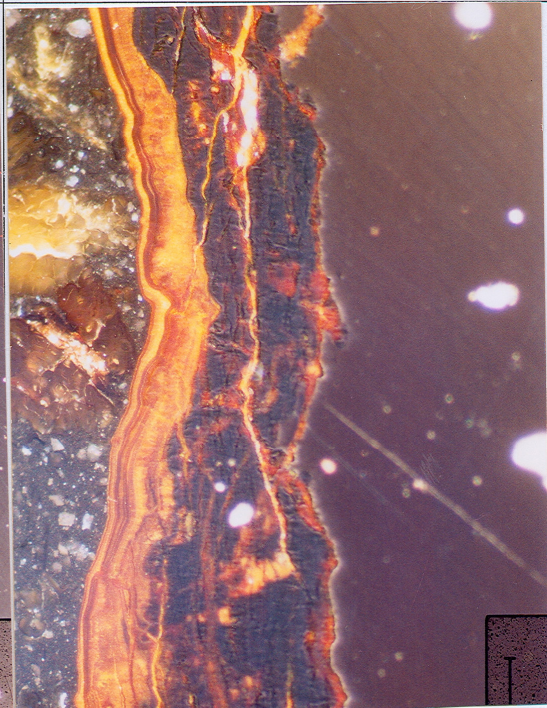


Foto 08 Face Inferior Aumento 200 X

- Fotos com luz Polarizada, face superior e inferior, aço CuCr, atmosfera industrial

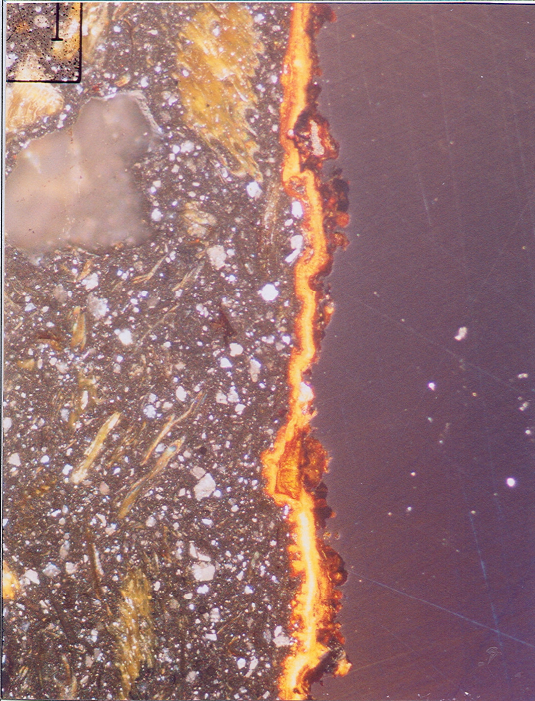


Foto 13 Face Superior Aumento 100 X

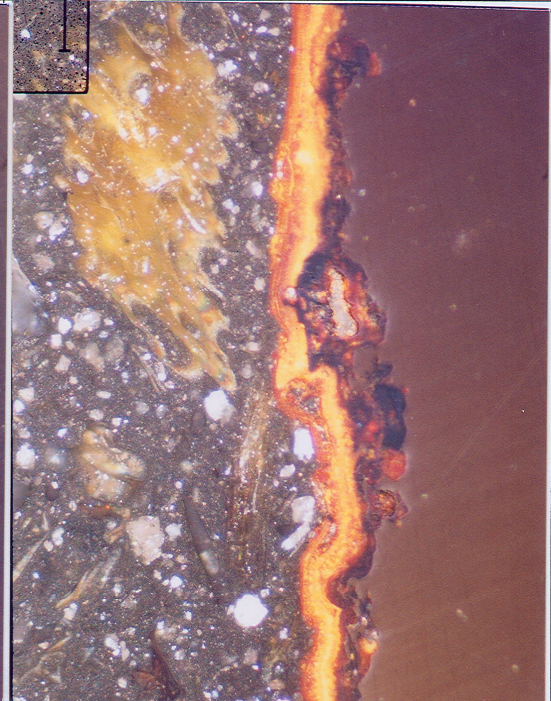


Foto 14 Face Superior Aumento 200 X

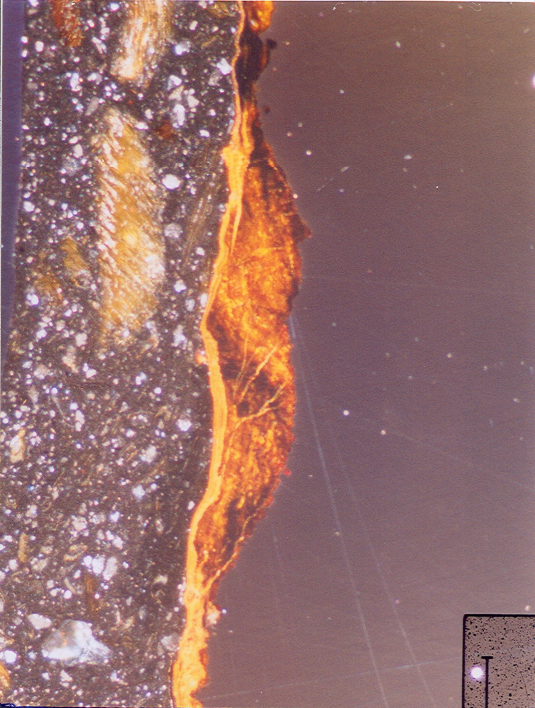


Foto 15 Face Inferior Aumento 100 X

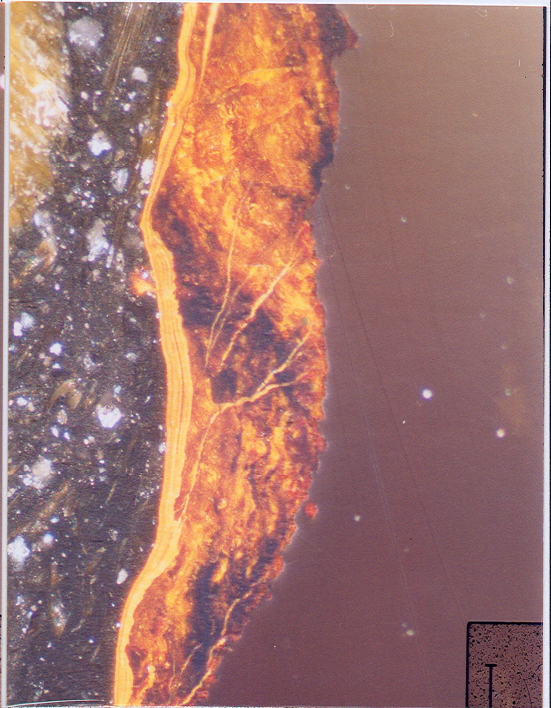


Foto 16 Face Inferior Aumento 200 X

- Fotos com luz Polarizada, face superior e inferior, aço CC, atmosfera marinha

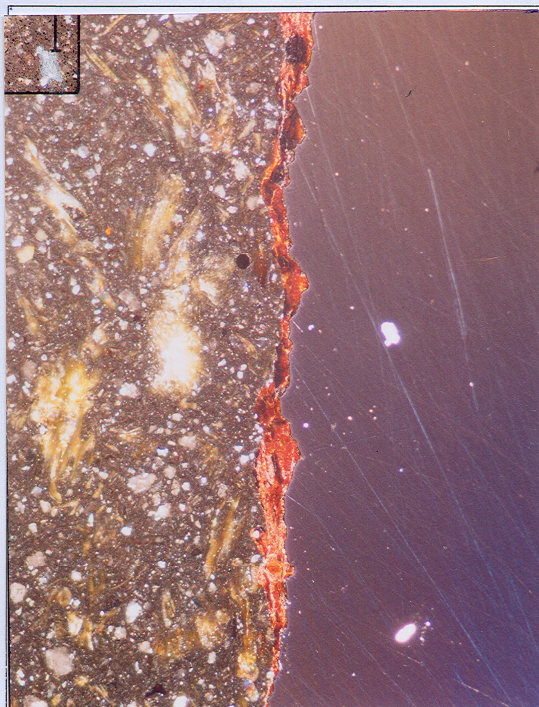


Foto 17 Face Superior Aumento 100 X

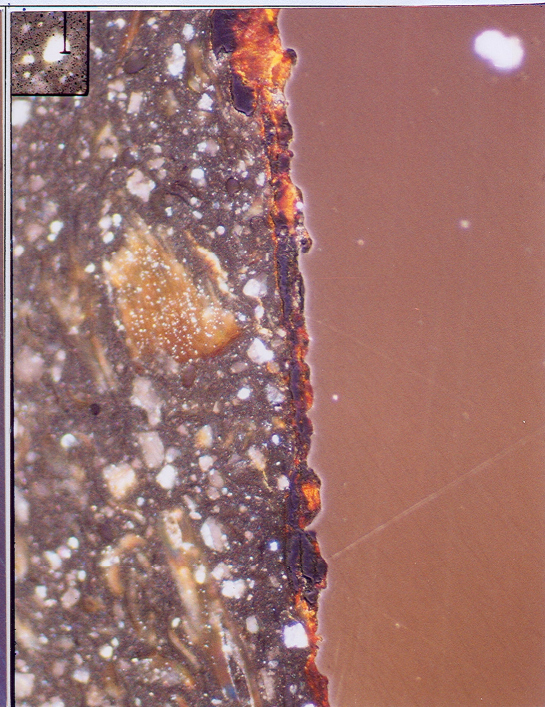


Foto 18 Face Superior Aumento 200 X

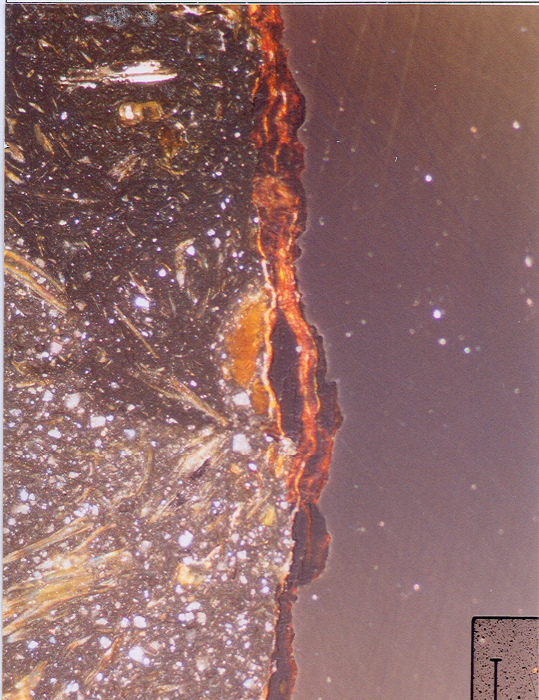


Foto 19 Face Inferior Aumento 100 X

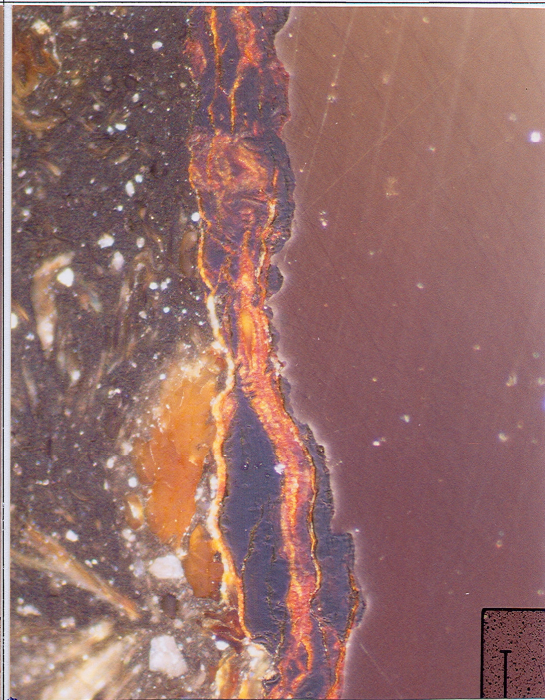


Foto 20 Face Inferior Aumento 200 X

- Fotos com luz Polarizada, face superior e inferior, aço CC, atmosfera industrial

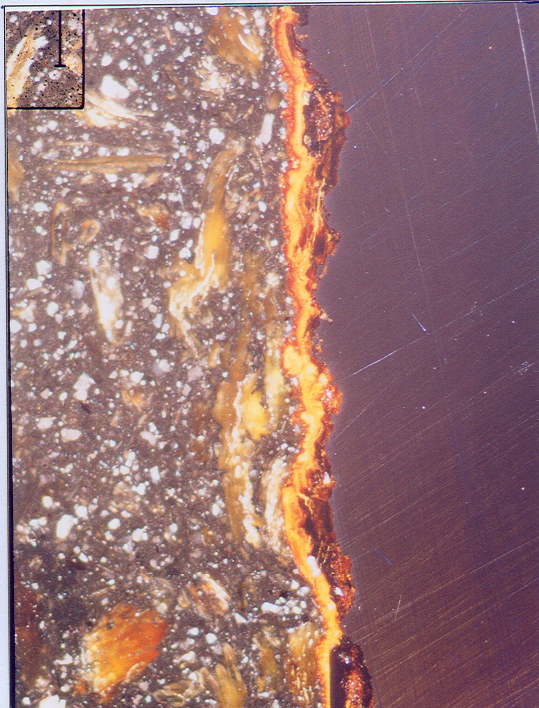


Foto 21 Face Superior Aumento 100 X

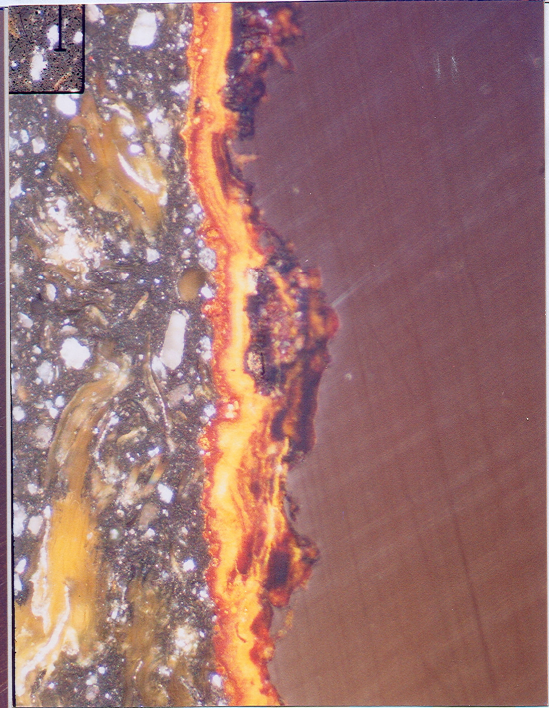


Foto 22 Face Superior Aumento 200 X

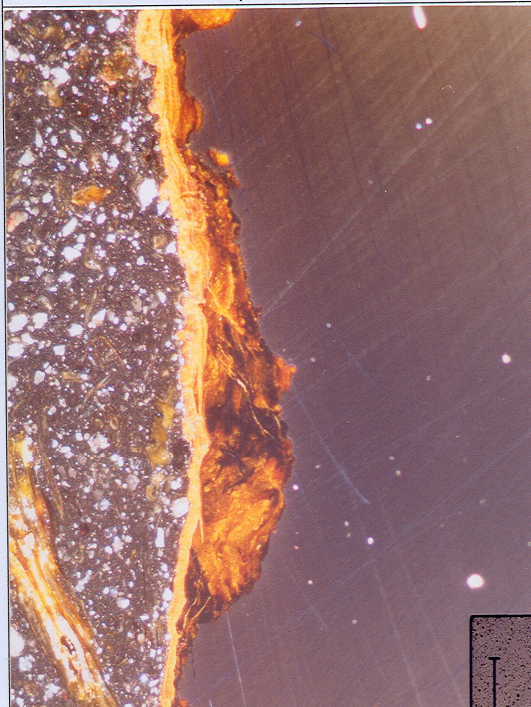


Foto 23 Face Inferior Aumento 100 X

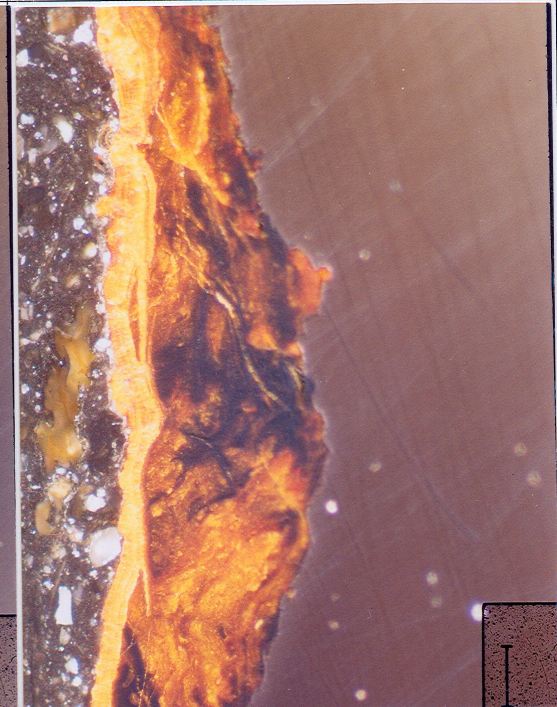
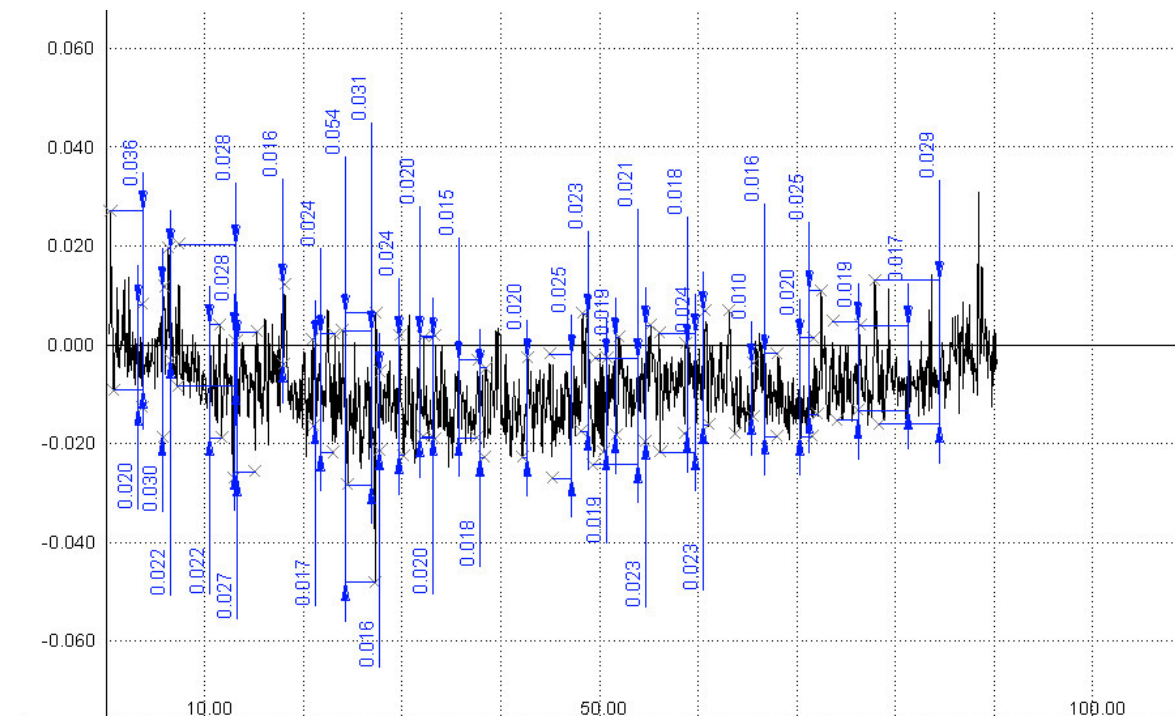


Foto 24 Face Inferior Aumento 200 X

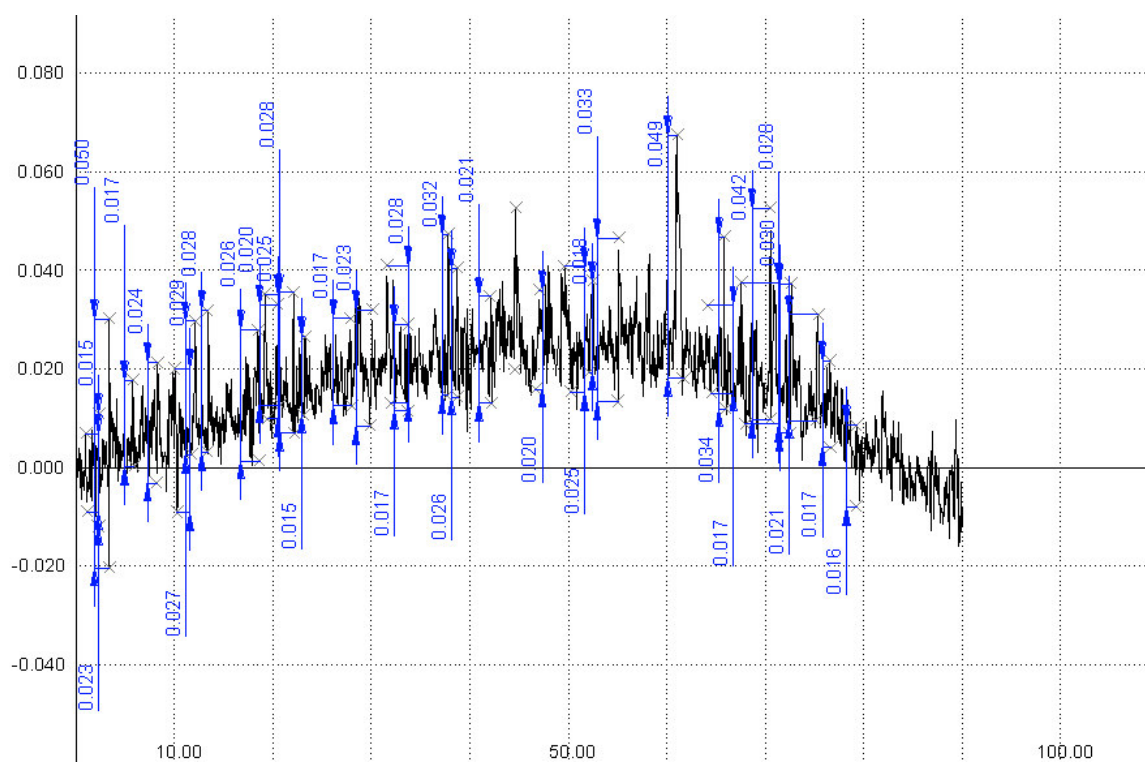
ANEXO V

Resultados de perfilometria – Diagramas, distância x profundidade corroída, obtido após varredura nas superfícies dos corpos-de-prova dos aços SiP, CuCr, CC nas seguintes condições de corrosão: atmosfera marinha, industrial e sem corrosão dos aços SiP, CuCr e CC.

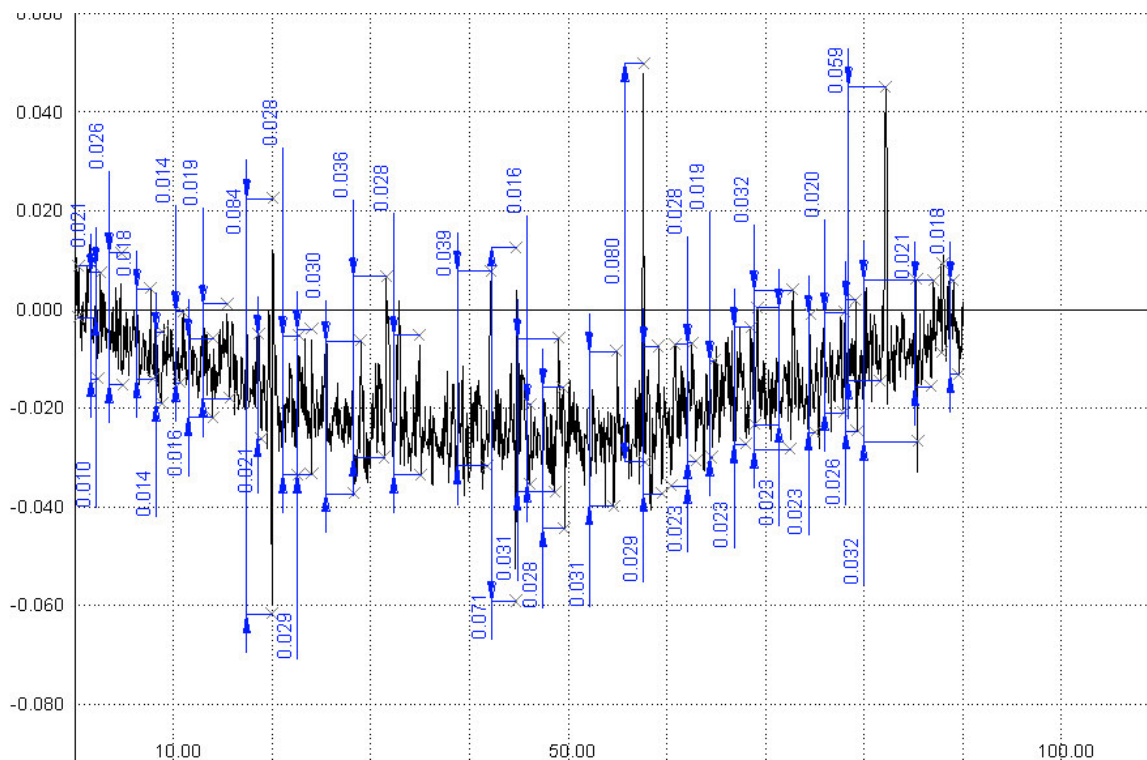
- Aço SiP, sem corrosão, Varredura 1



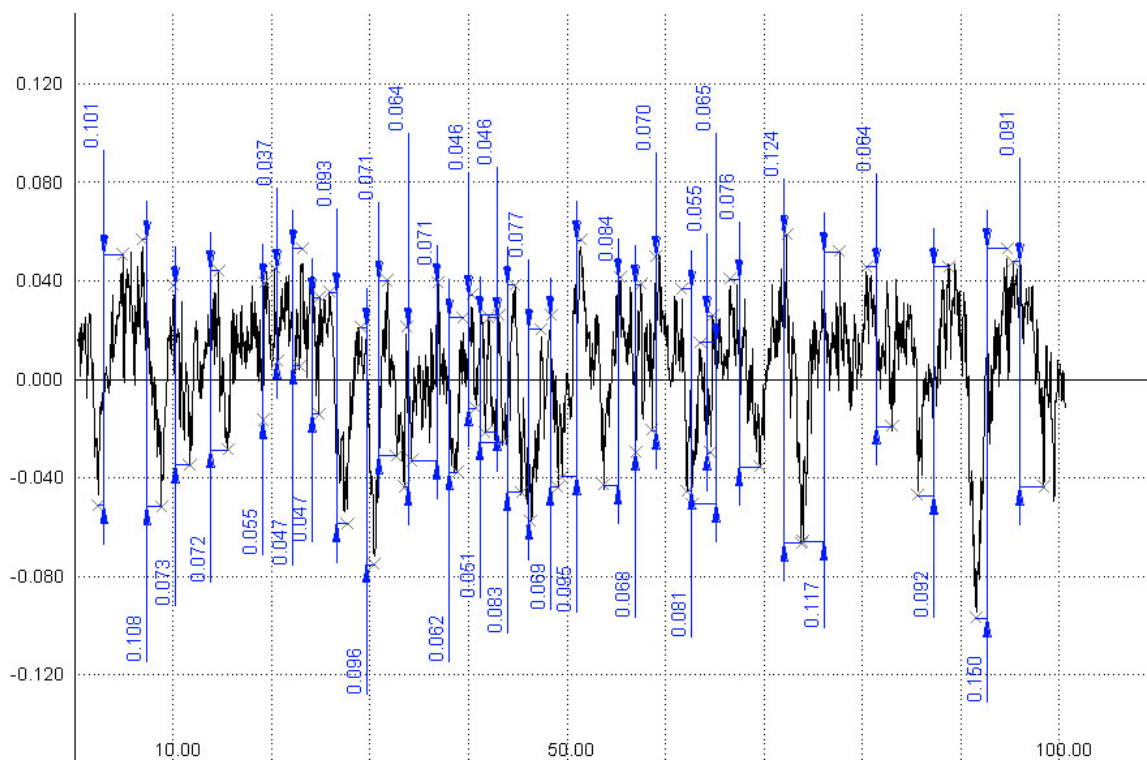
- Aço SiP, sem corrosão, Varredura 2



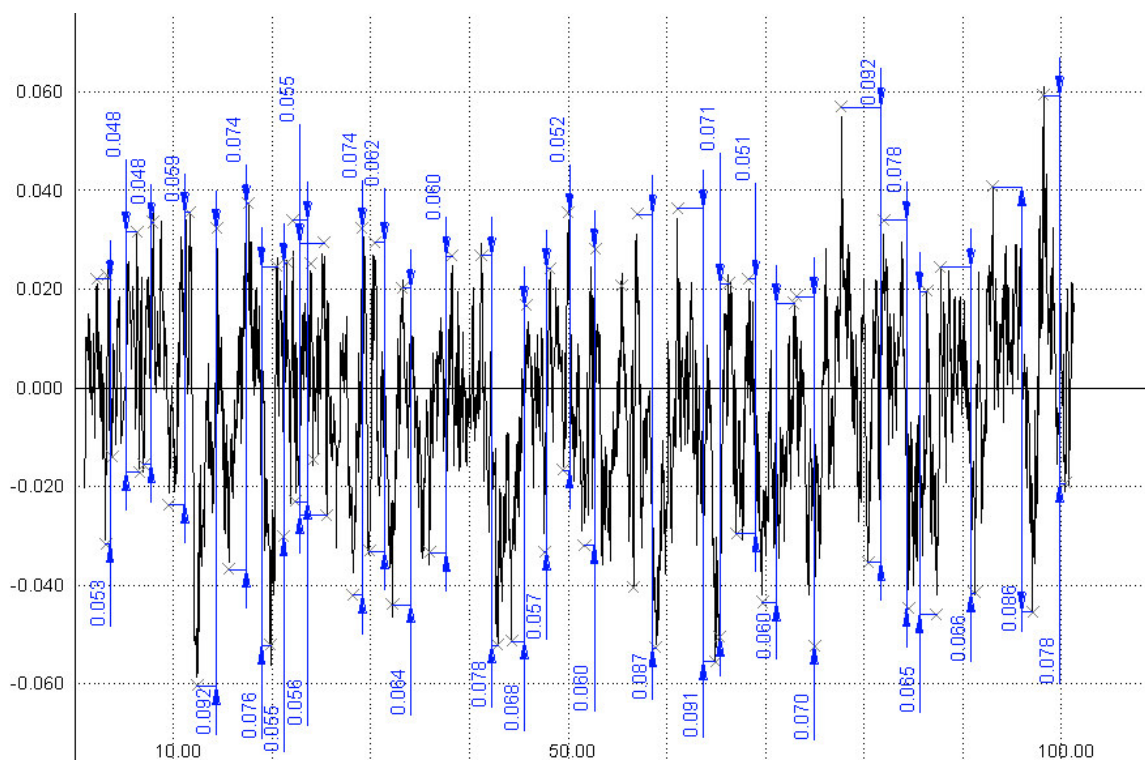
- Aço SiP, sem exposição, Varredura 3



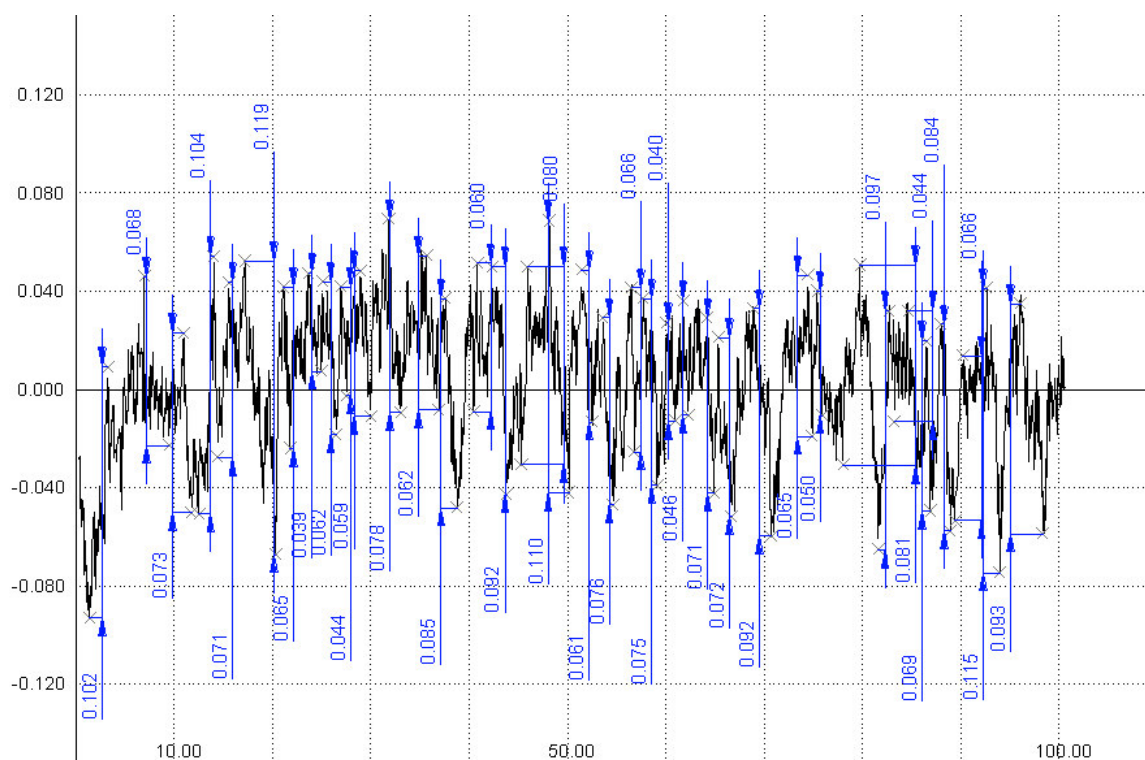
- Aço SiP, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos,. Varredura 1



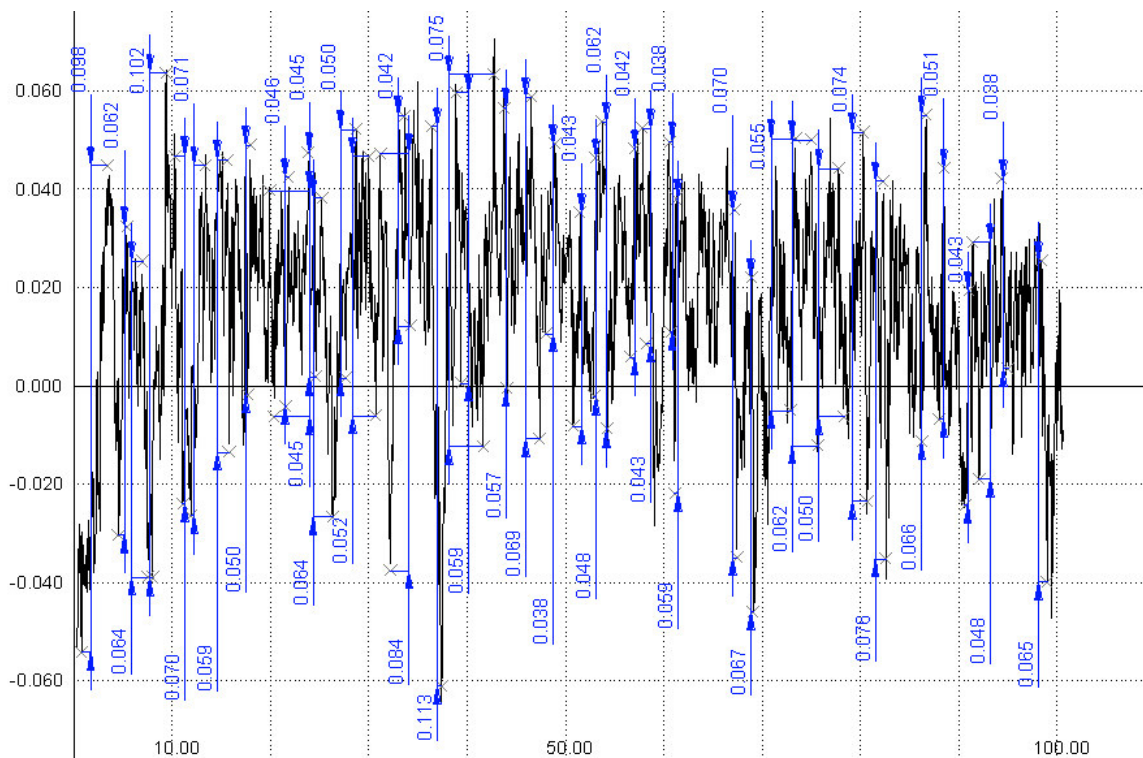
- Aço SiP, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, Varredura 2



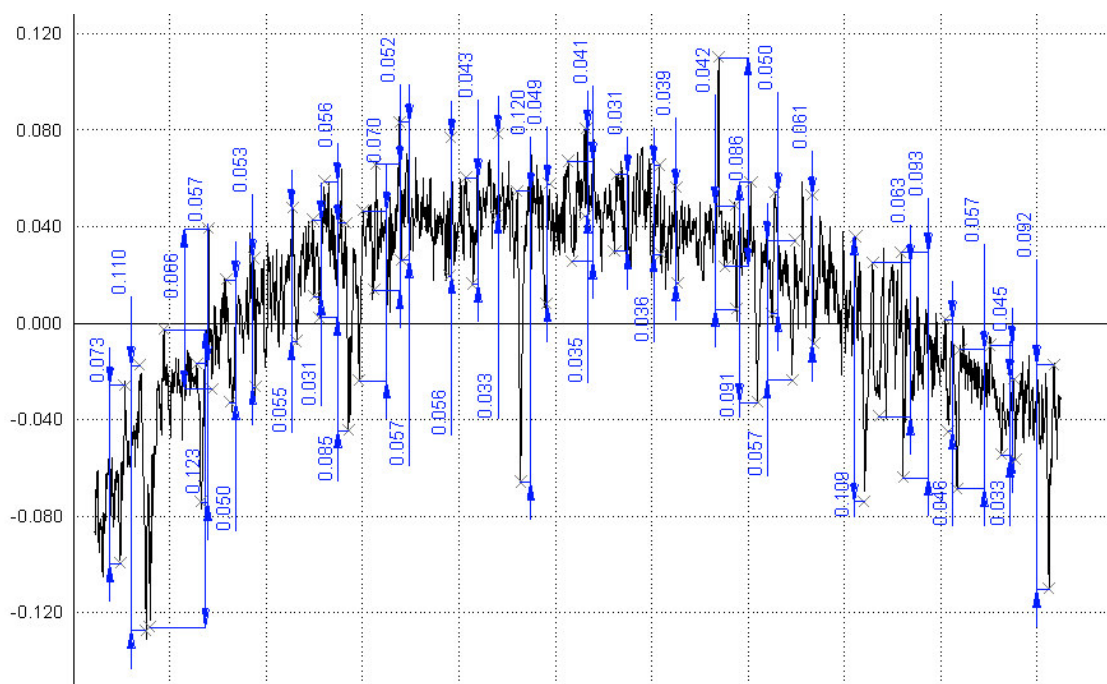
- Aço SiP, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, Varredura 3



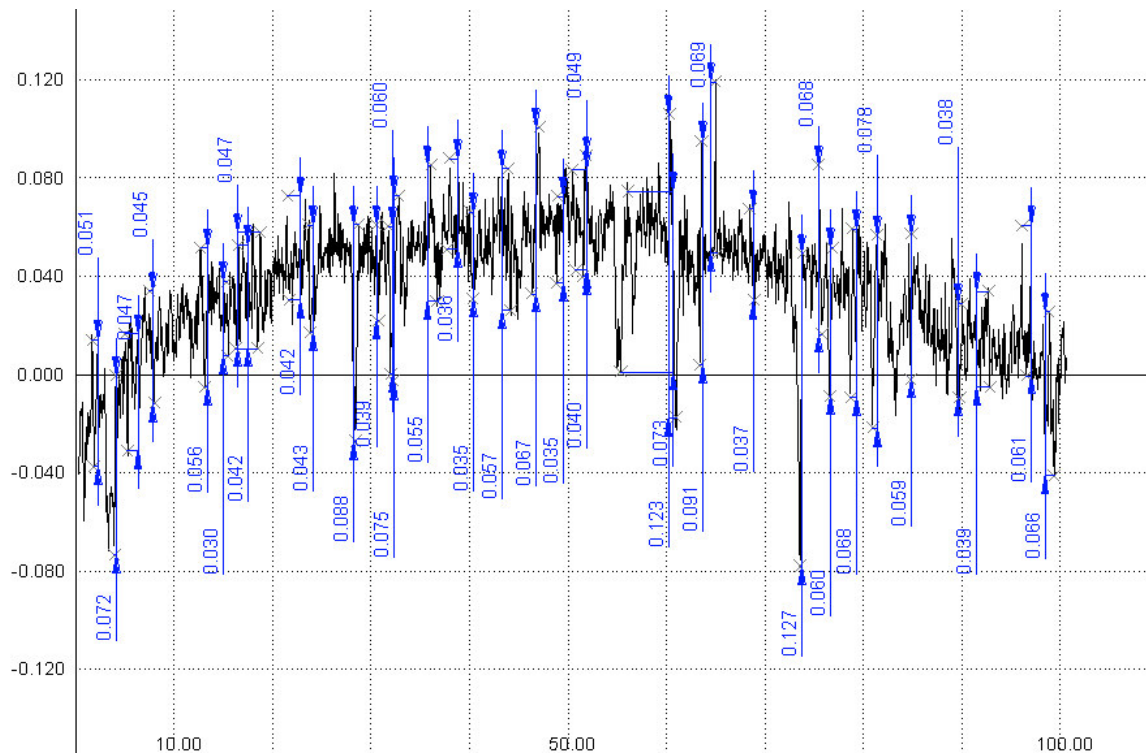
- Aço SiP, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, Varredura 4



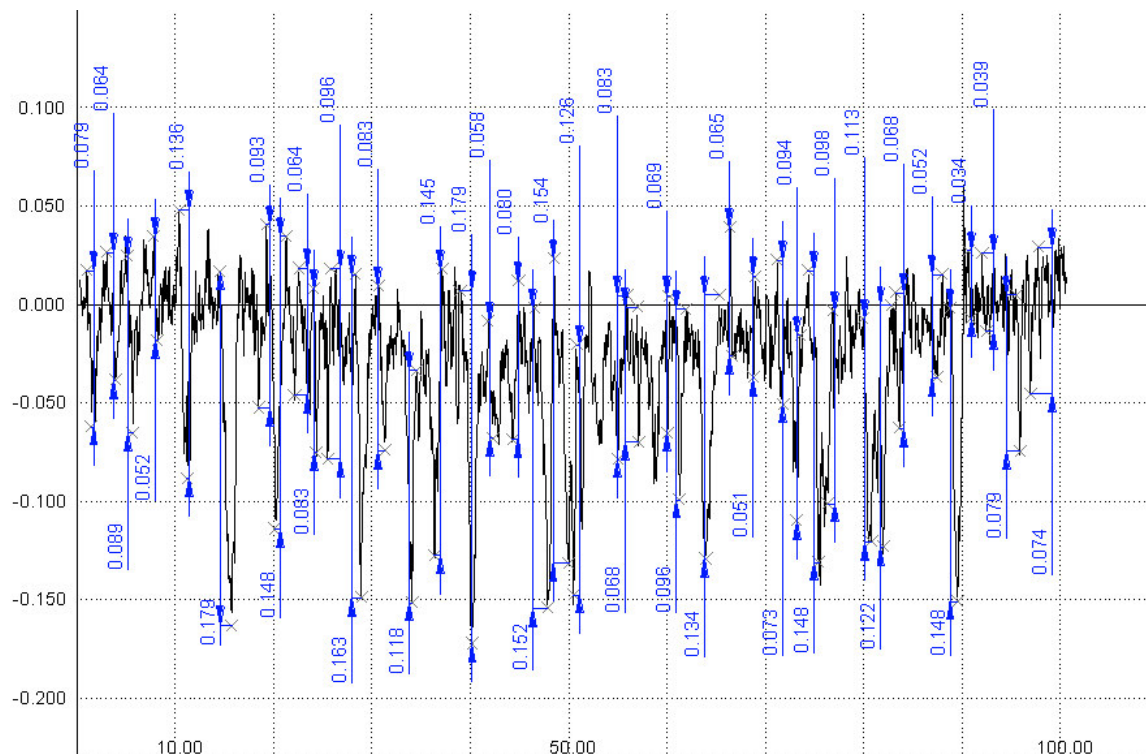
- Aço SiP, atmosfera Industrial (Ipatinga) 2 anos, Varredura 1



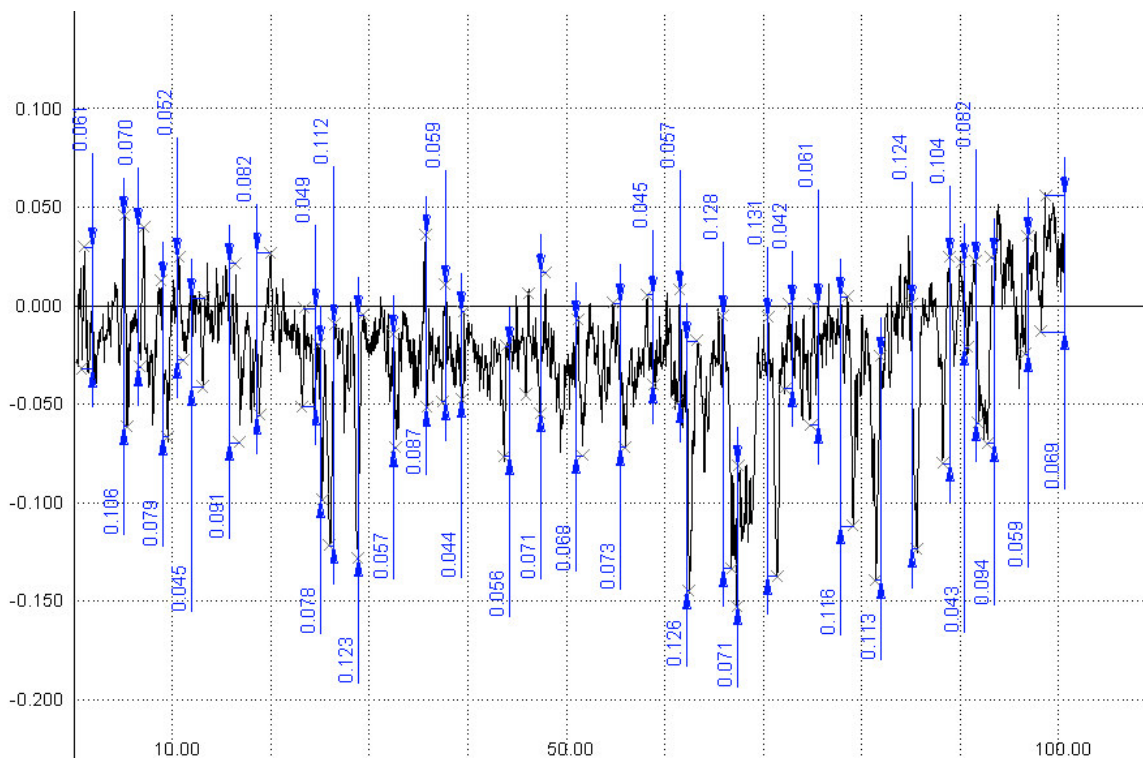
- Aço SiP, atmosfera Industrial (Ipatinga) 2 anos, Varredura 2.



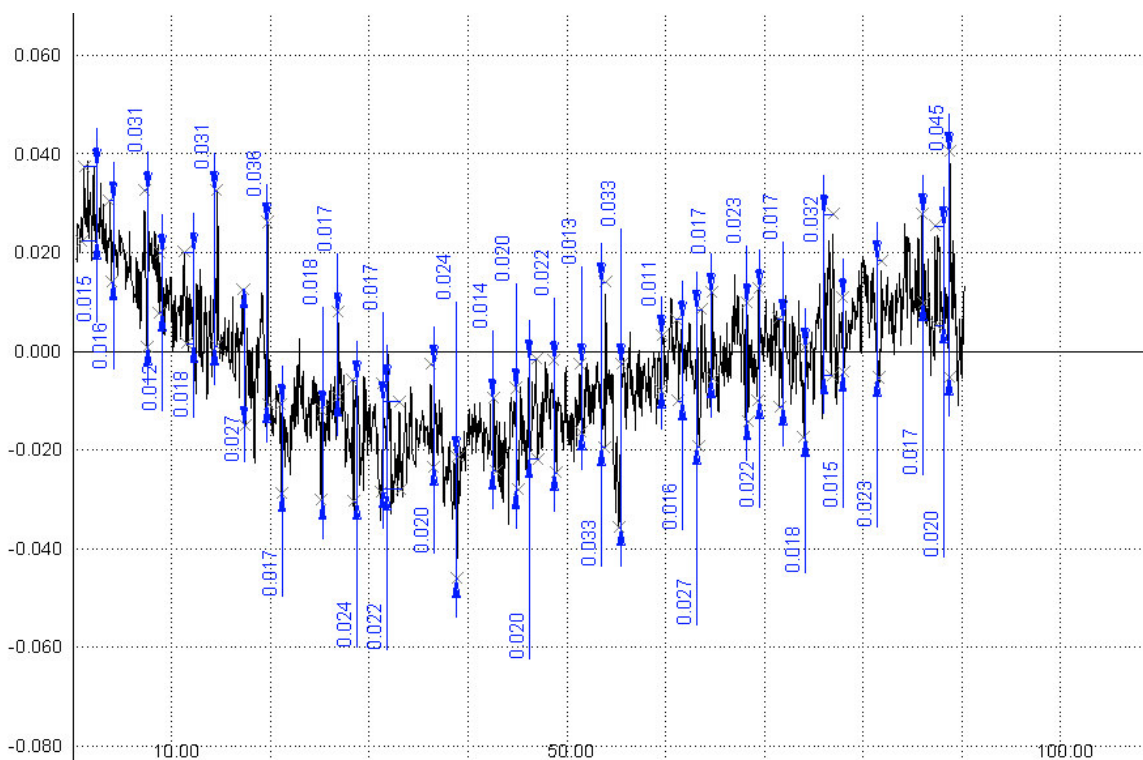
- Aço SiP, atmosfera Industrial (Ipatinga) 2 anos, Varredura 3.



- Aço SiP, atmosfera Industrial (Ipatinga) 2 anos, Varredura 4.



- Aço CuCr, sem corrosão, Varredura 1



- Aço CuCr, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, Varredura 1.

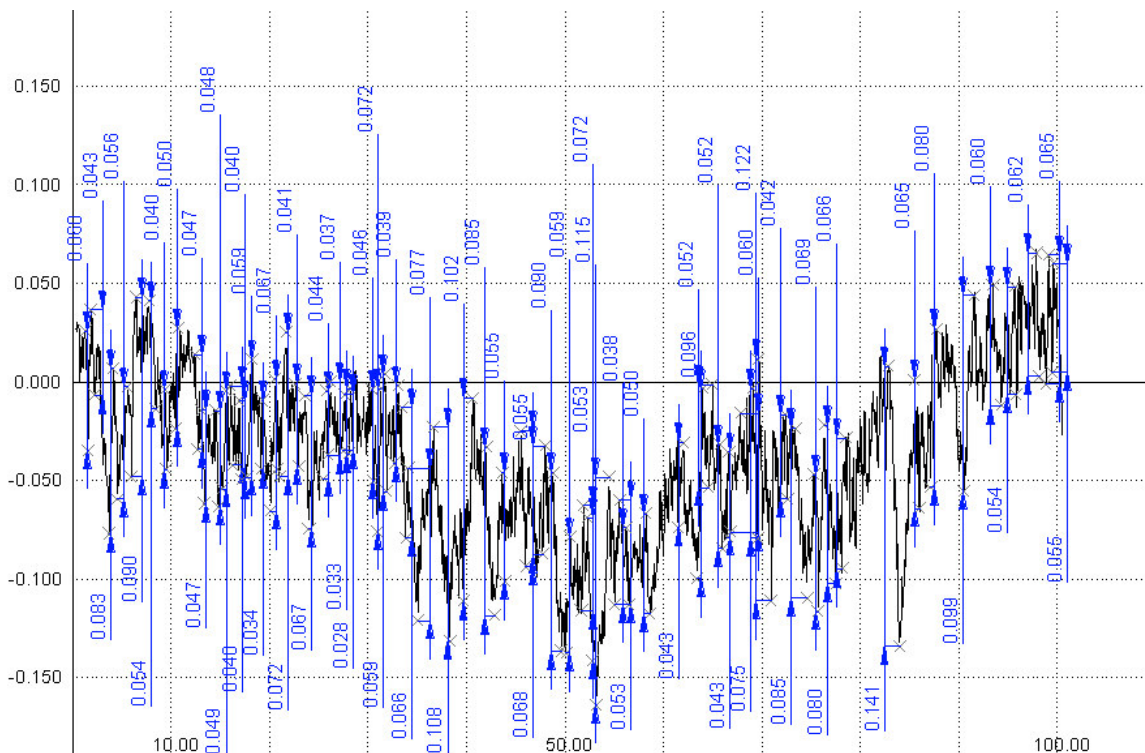
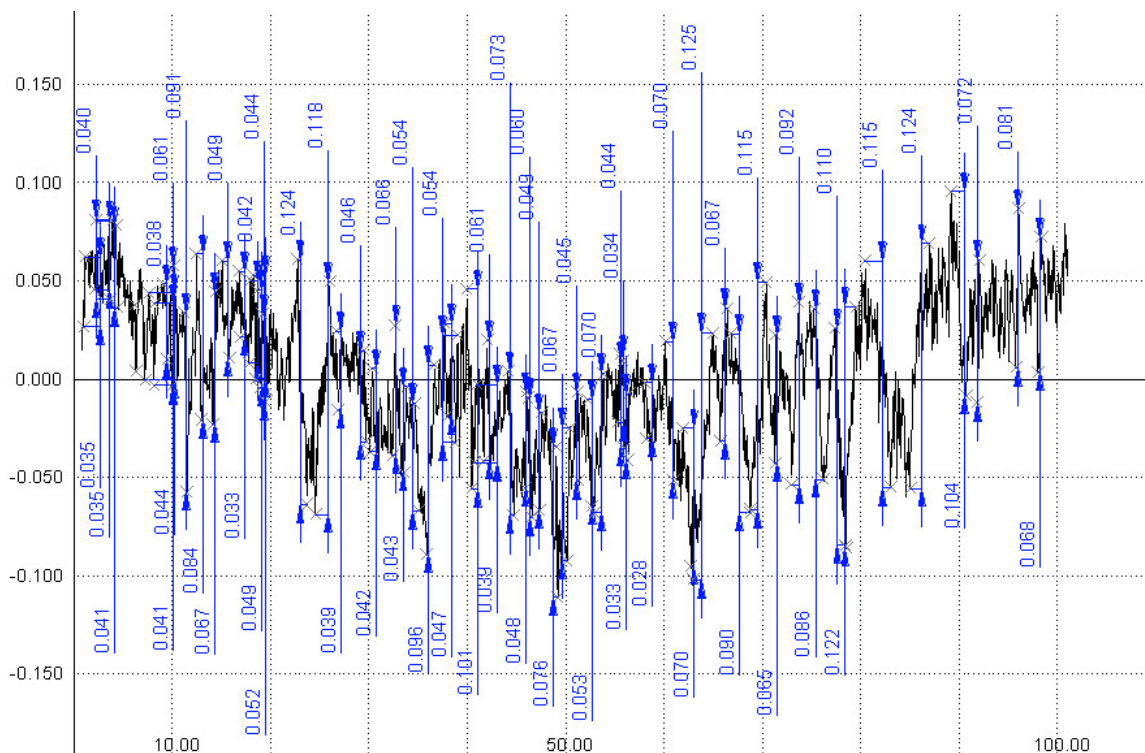
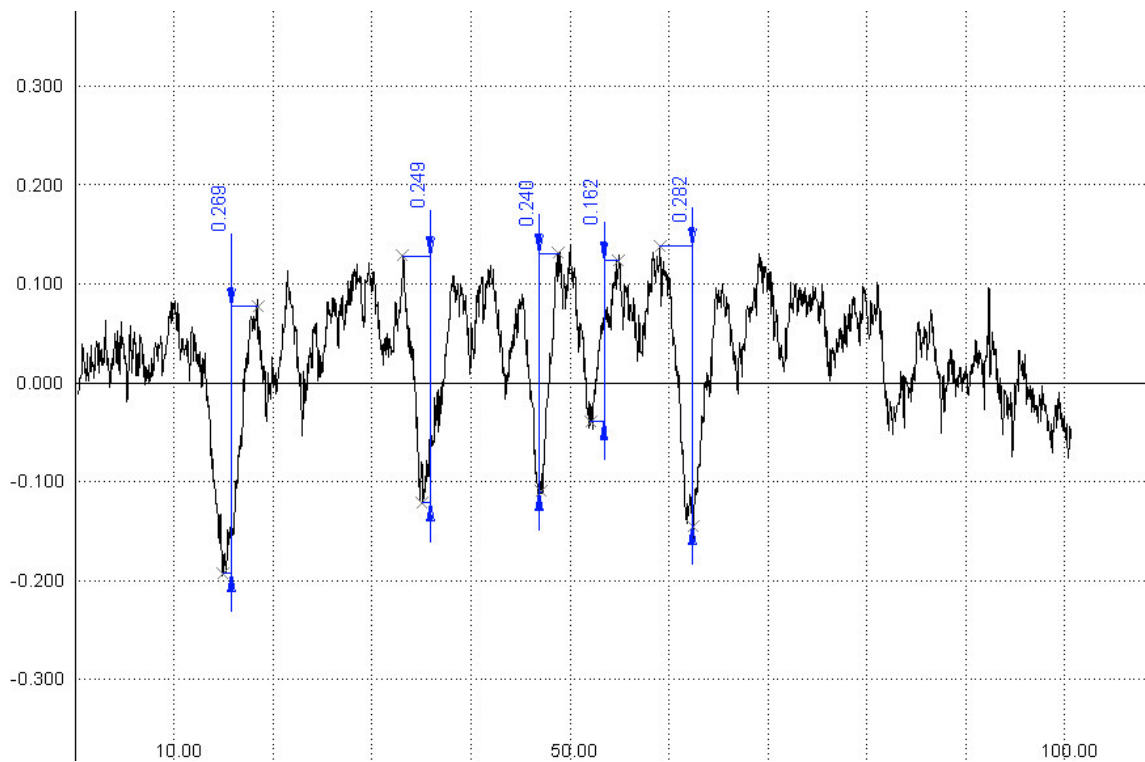


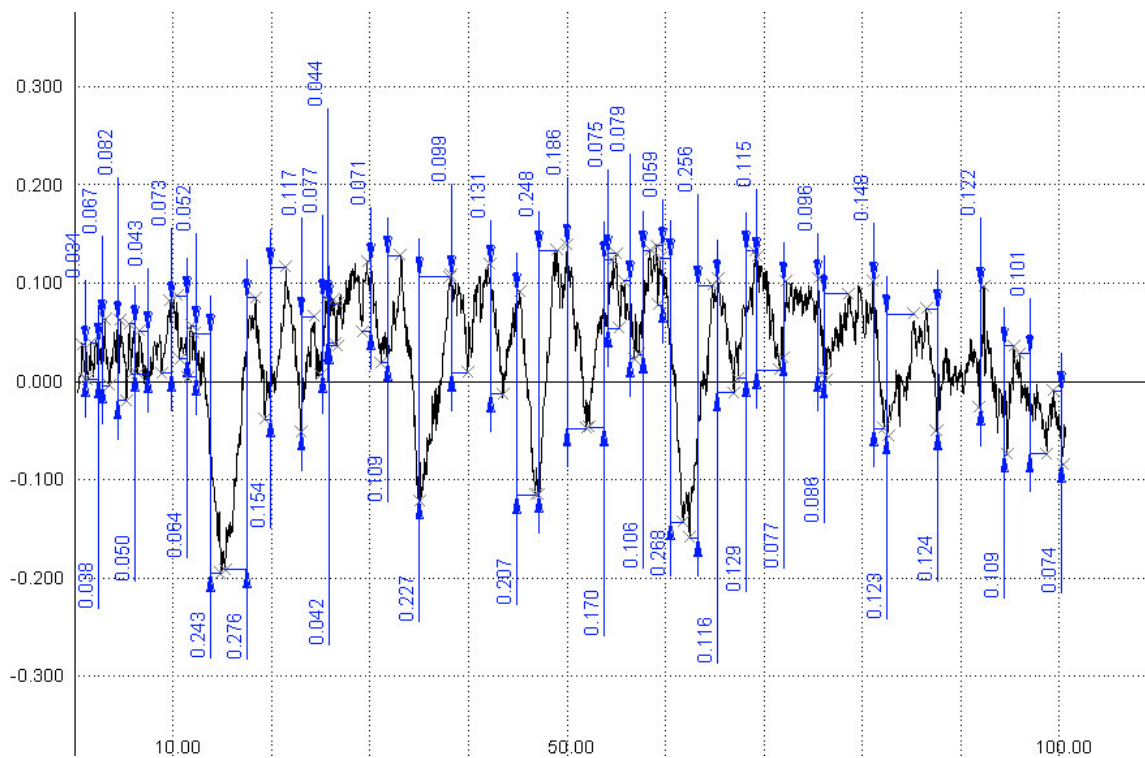
Figura 9.29 – Aço CuCr, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, Varredura 2.



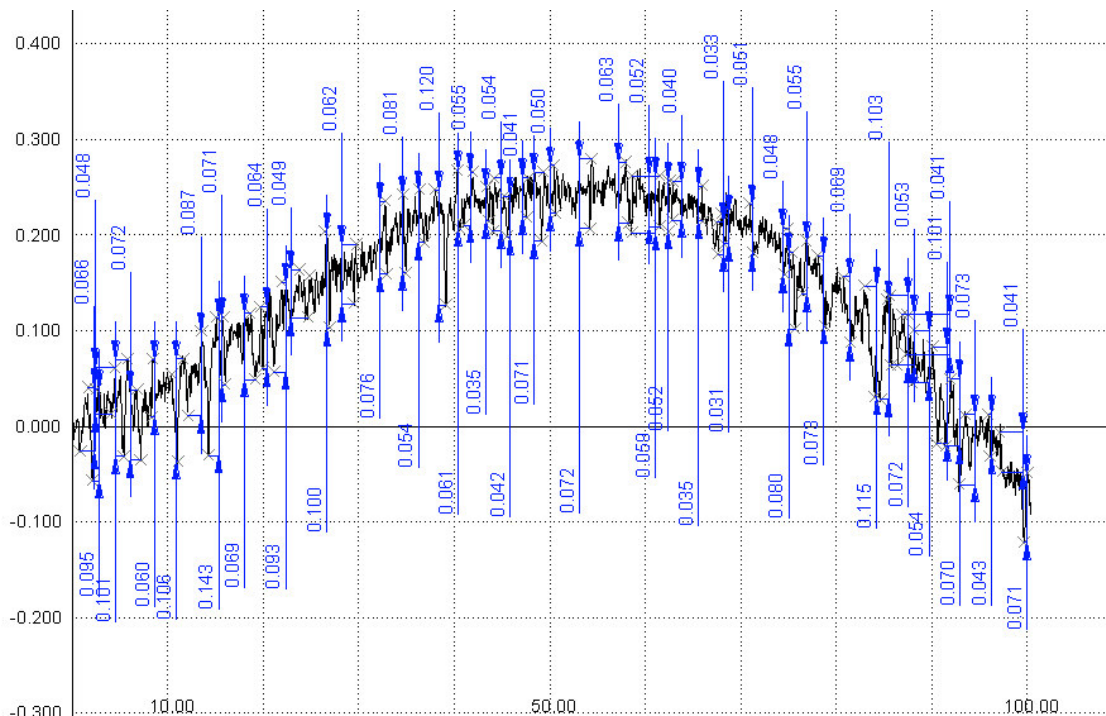
- Aço CuCr, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, Varredura 3.



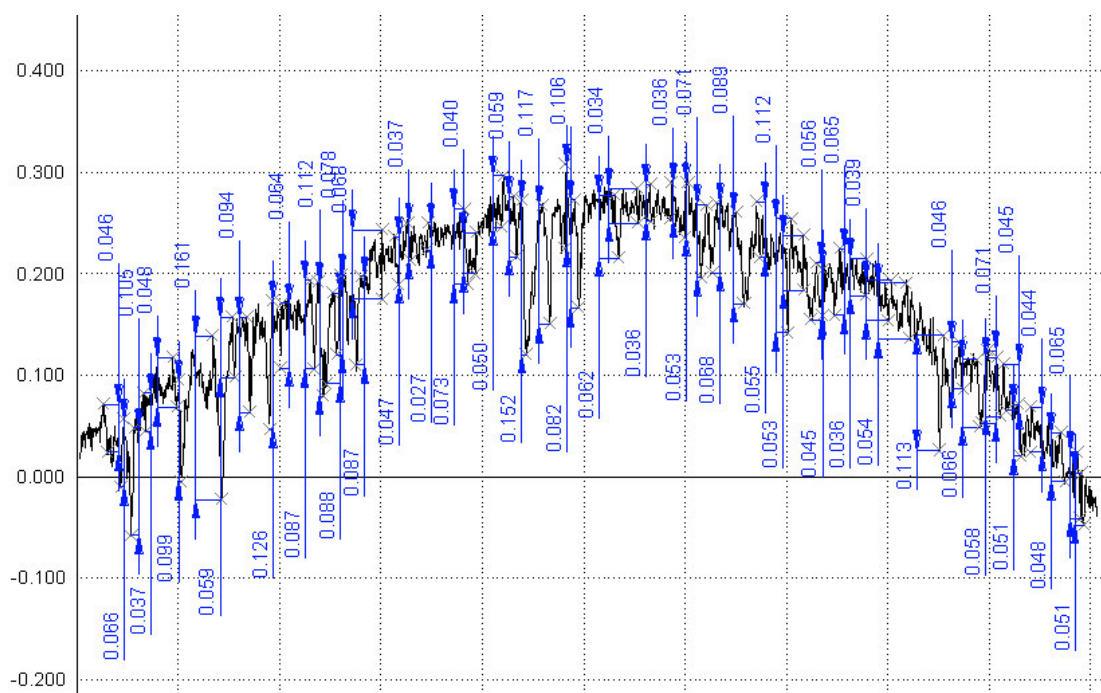
- Aço CuCr, atmosfera Marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, Varredura 4.



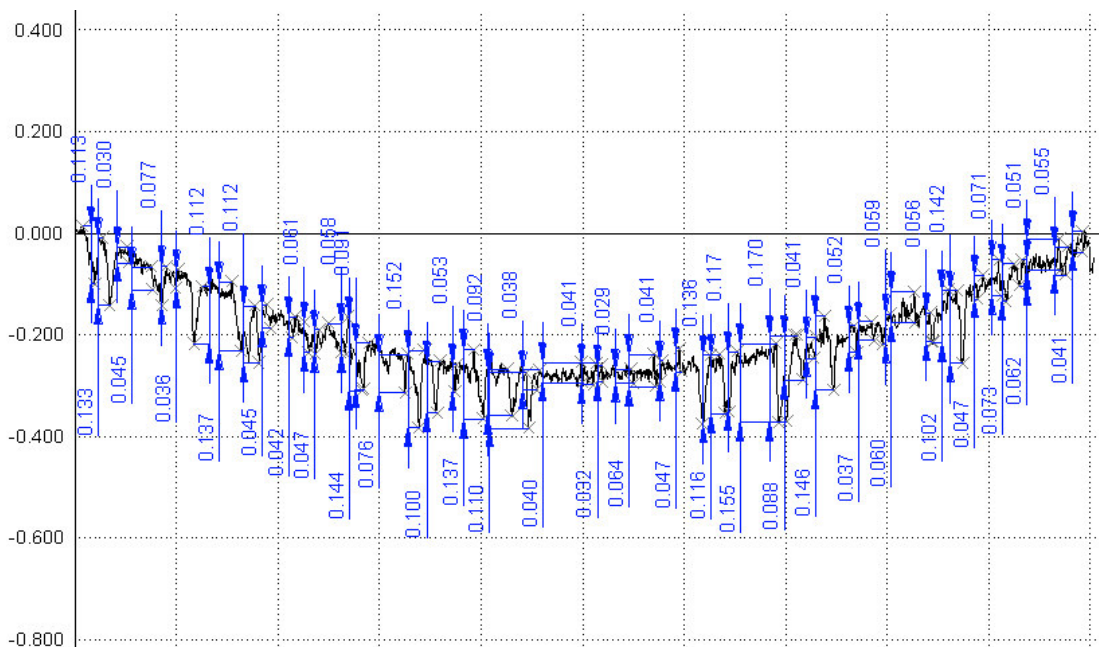
- Aço CuCr, atmosfera Industrial (Ipatinga) 2 anos, Varredura 1.



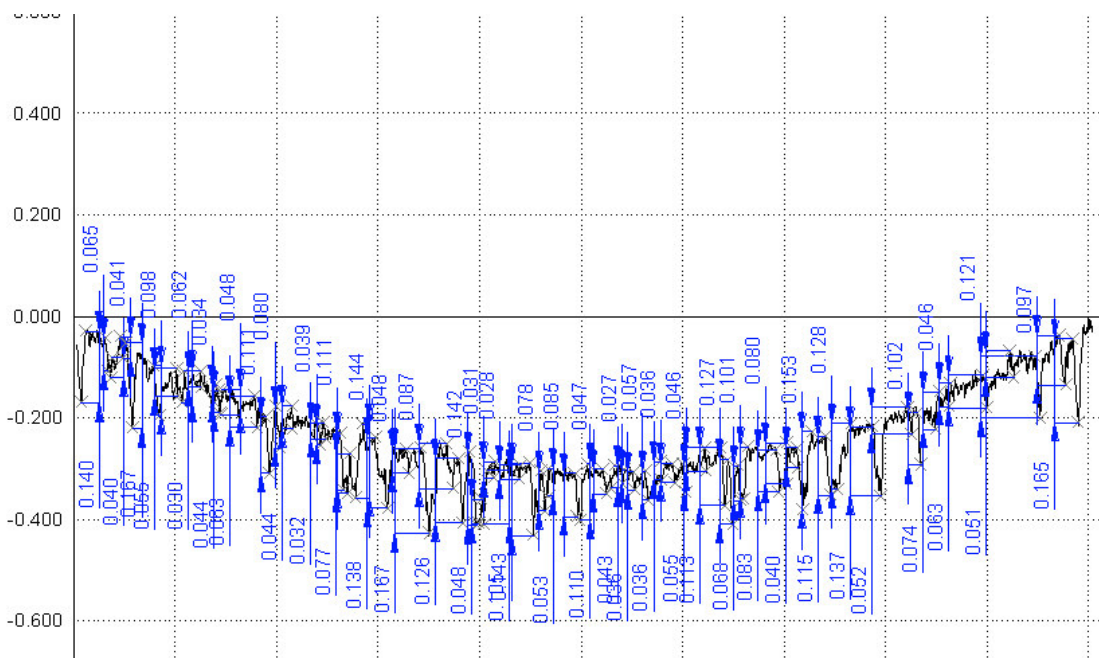
- Aço CuCr, atmosfera Industrial (Ipatinga) 2 anos, Varredura 2.



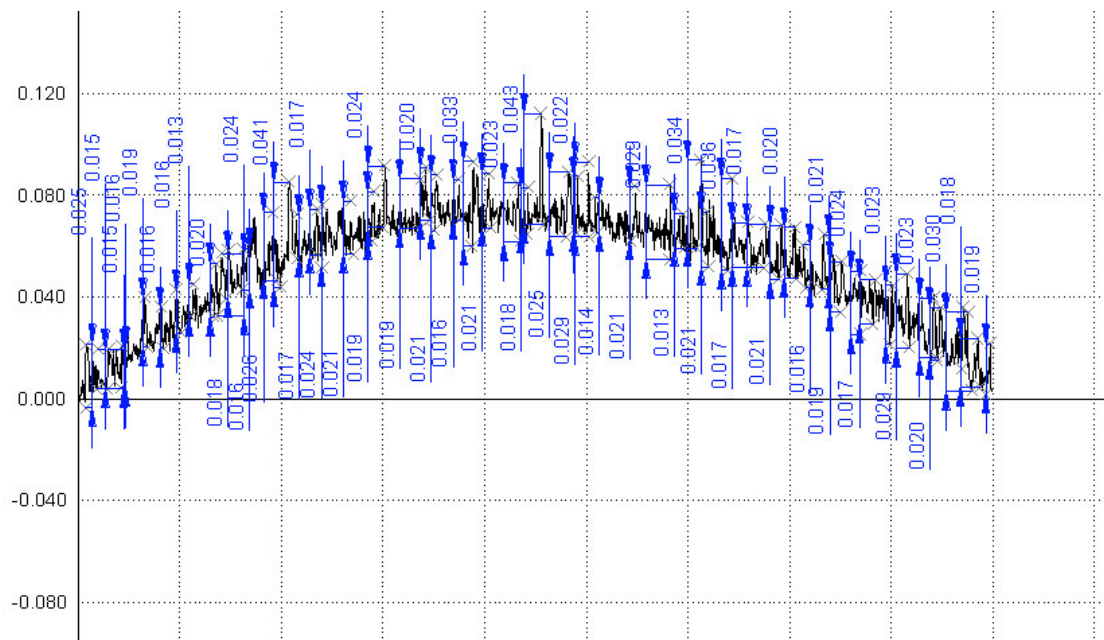
- Aço CuCr, atmosfera Industrial (Ipatinga) 2 anos, Varredura 3.



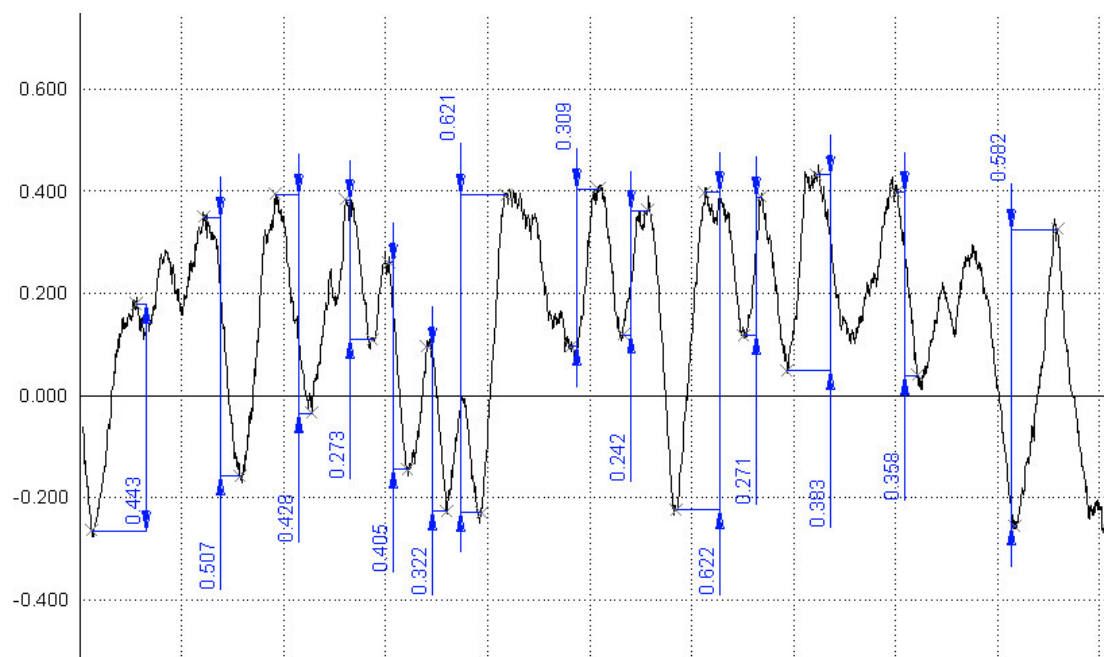
- Aço CuCr, atmosfera Industrial (Ipatinga) 2 anos, Varredura 4.



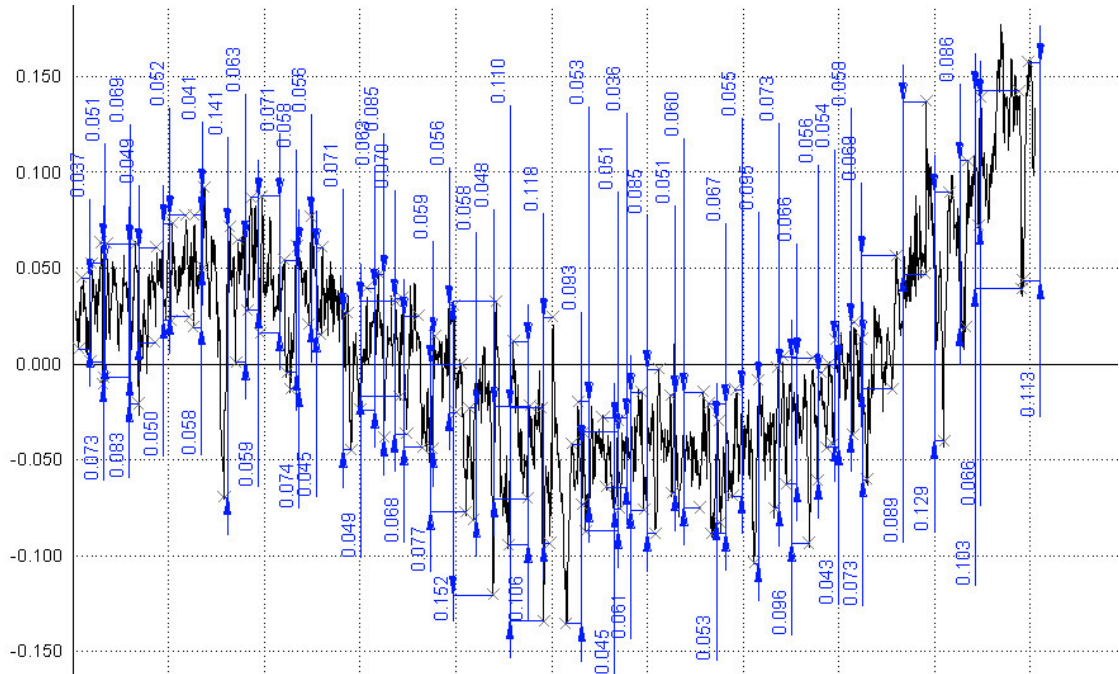
- Aço CC, sem corrosão, varredura 1.



- Aço CC, atmosfera marinha (Arraial do Cabo) 2 anos, varredura 1.



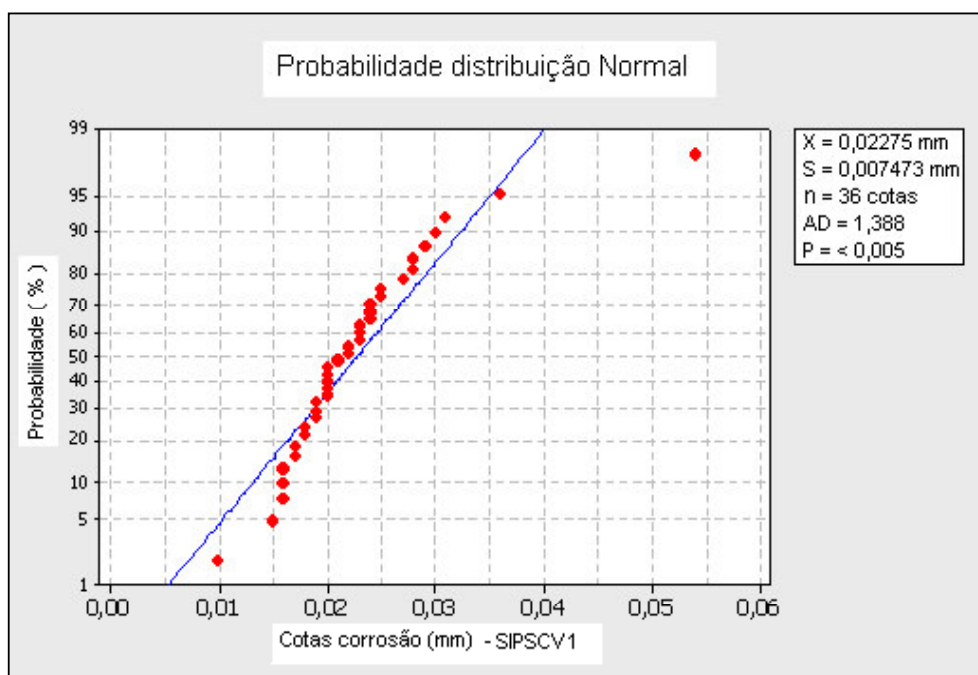
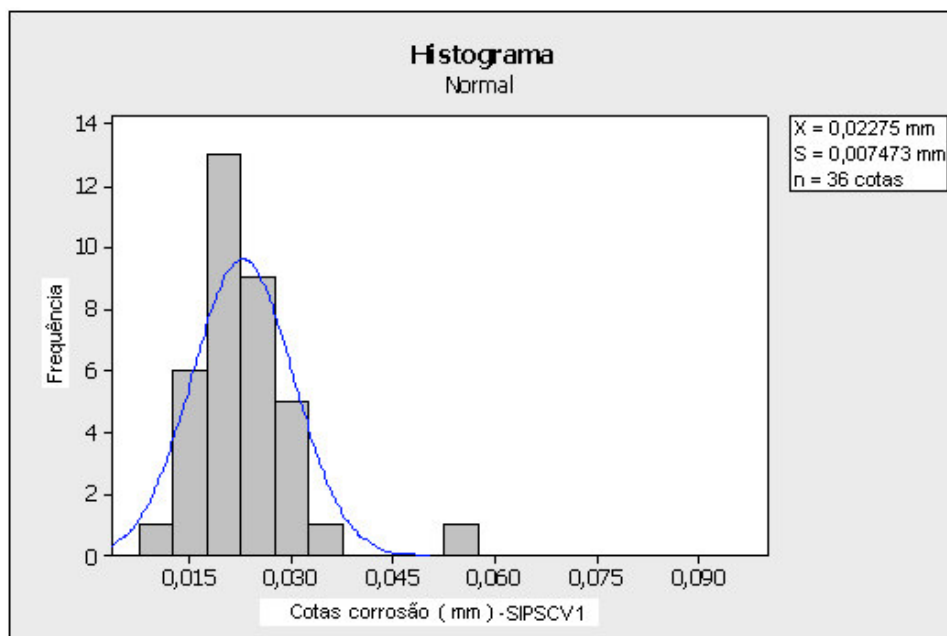
- Aço CC, atmosfera Industrial (Ipatinga) 2 anos, varredura 1.



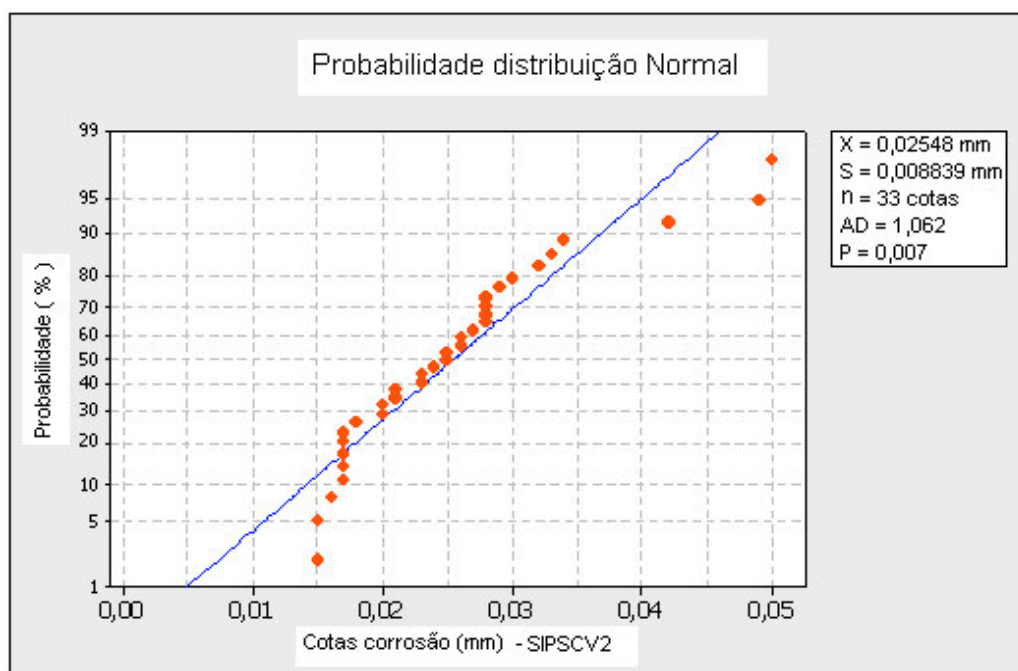
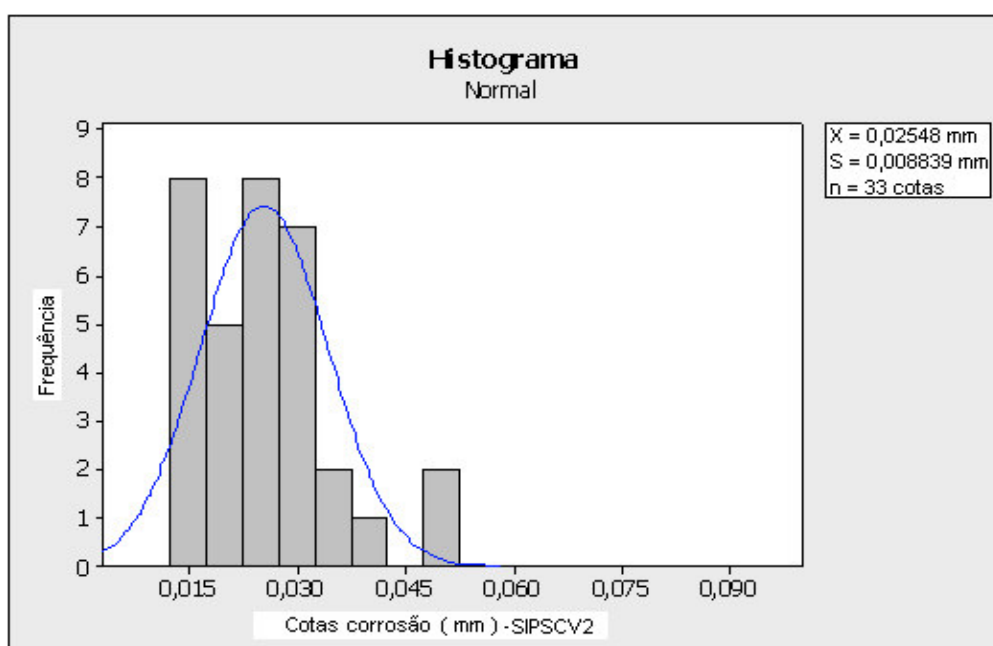
ANEXO VI

Resultados de perfilometria – Histogramas e probabilidade de distribuição normal das cotas de corrosão de cada varredura para os aços SiP, CuCr, CC nas seguintes condições de corrosão: atmosfera marinha, industrial e sem corrosão, após dois anos de exposição.

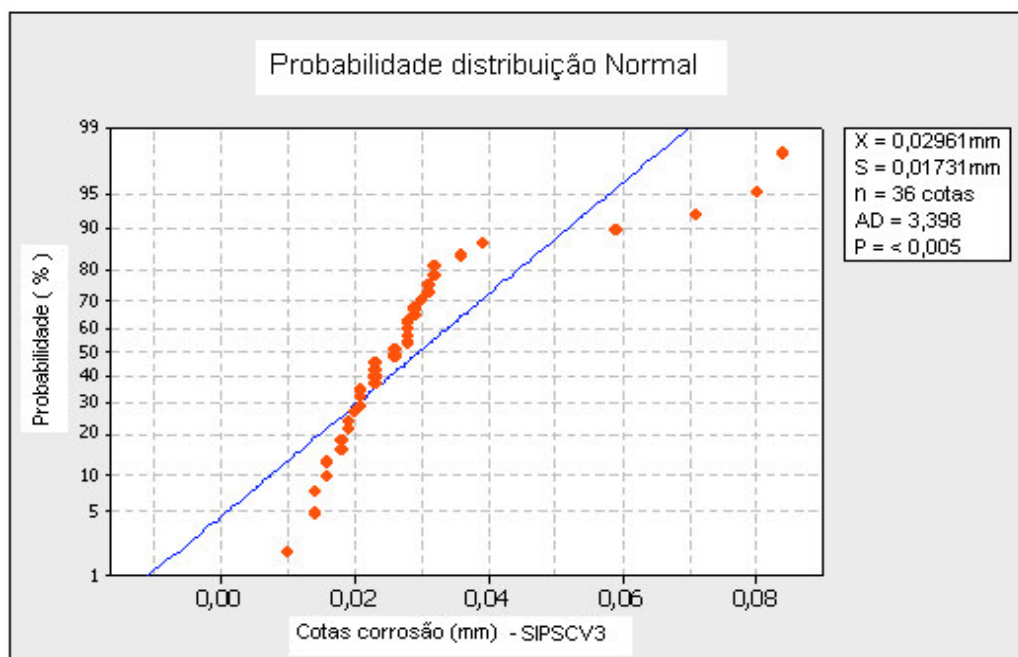
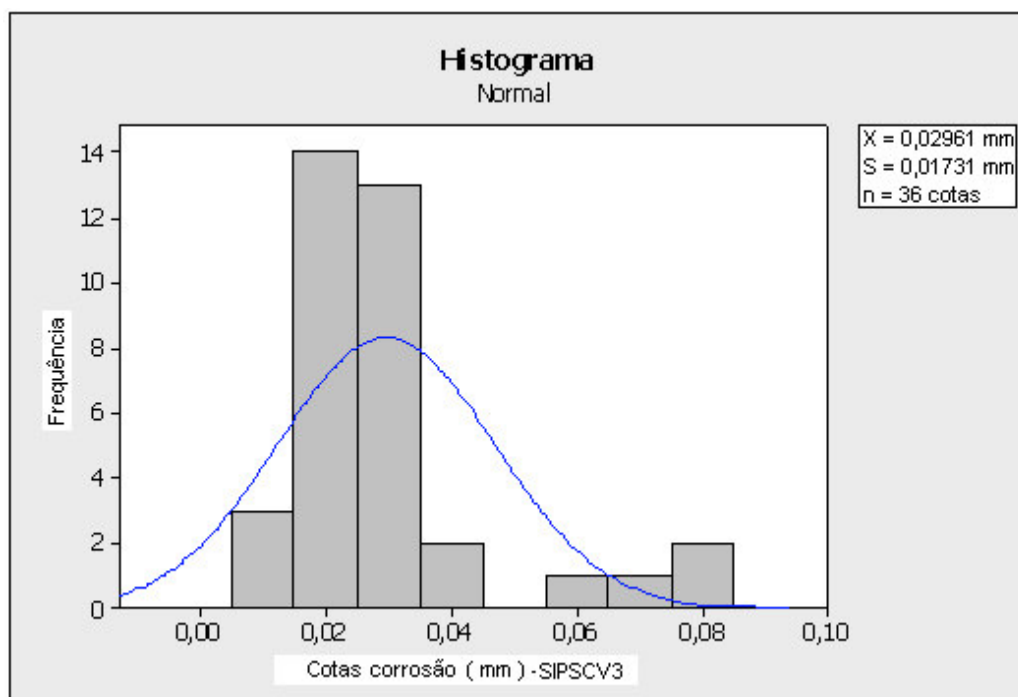
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, sem corrosão, varredura 1.



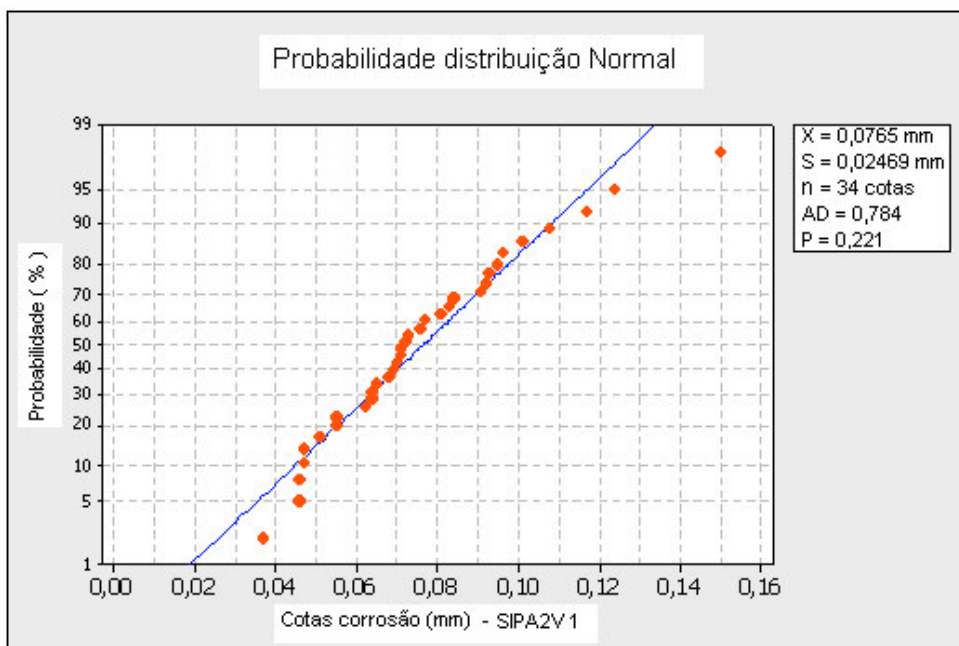
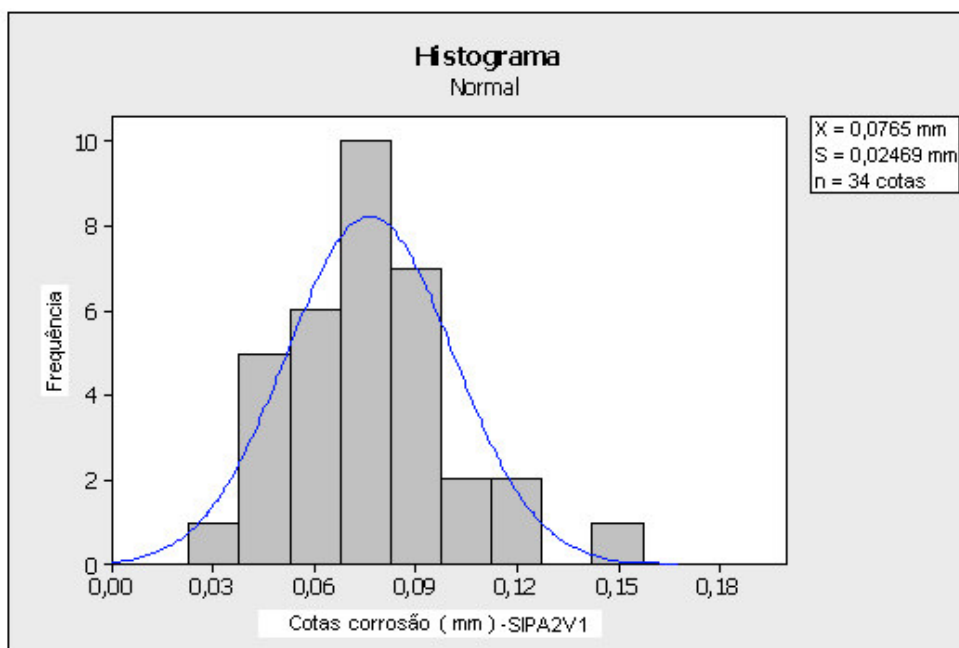
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, sem corrosão, varredura 2, após 2 anos de exposição.



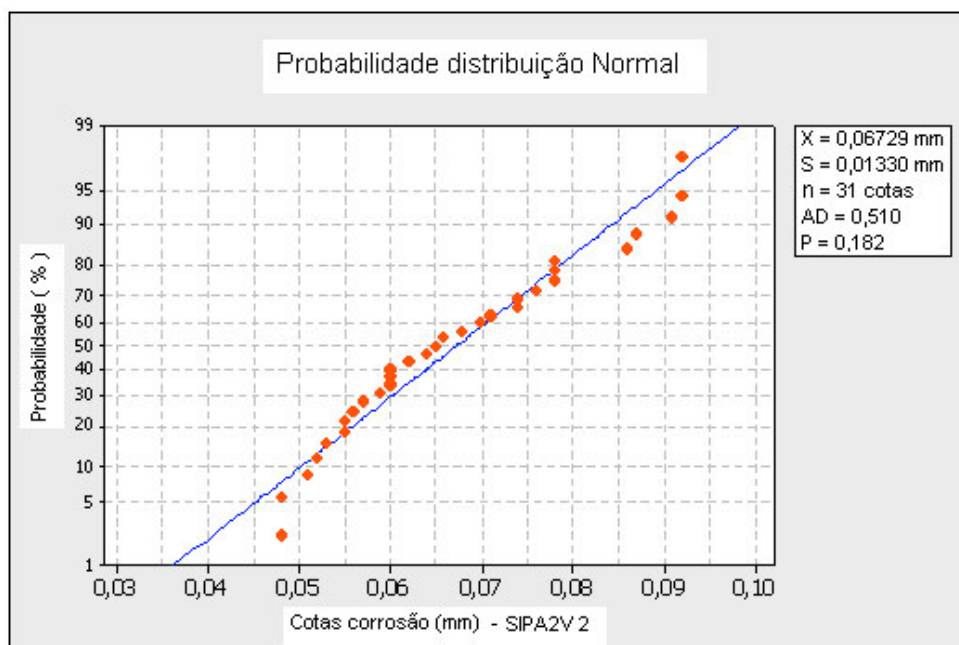
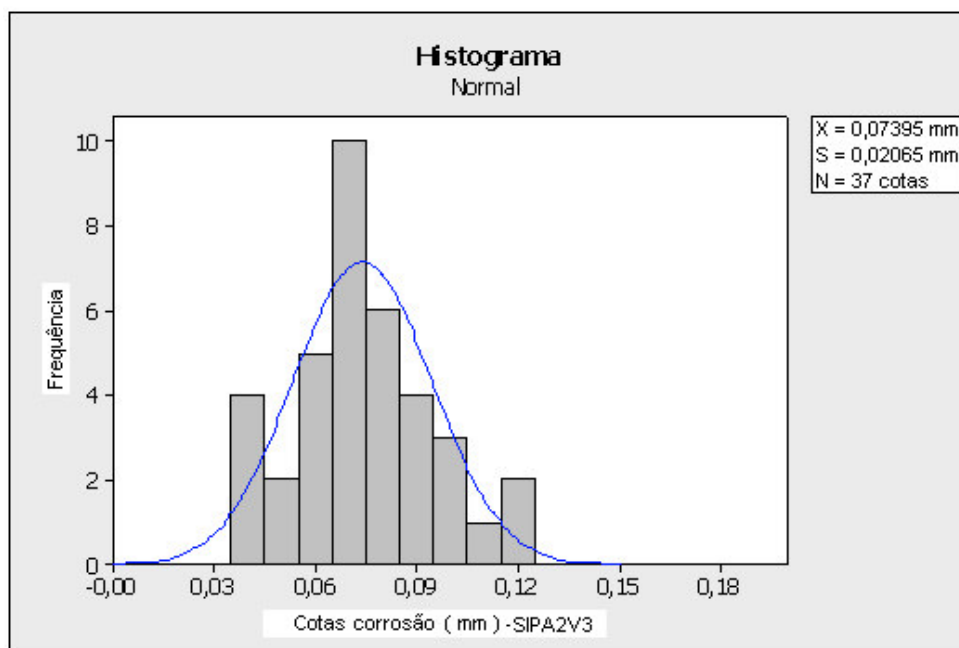
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, sem corrosão, varredura 3, após 2 anos de exposição.



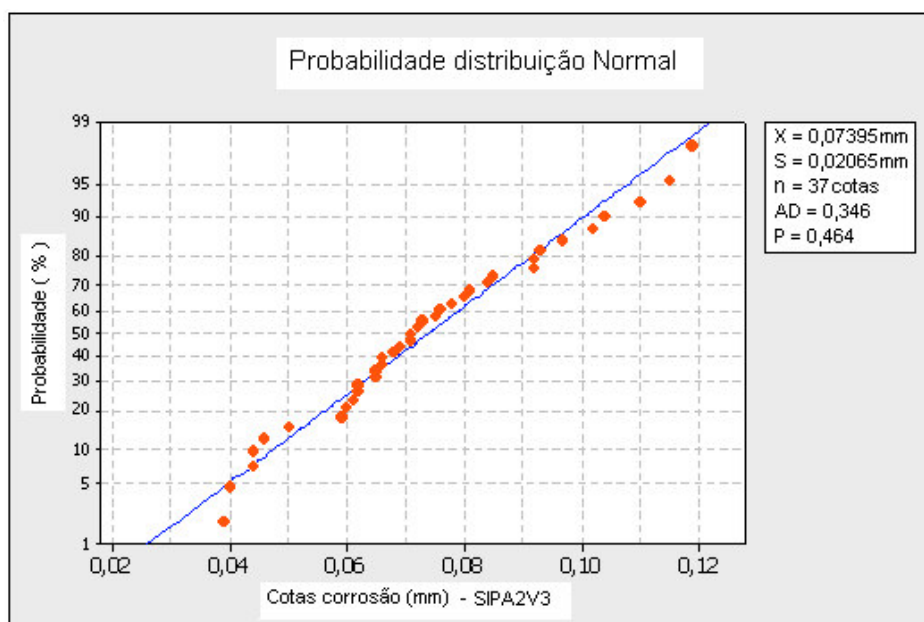
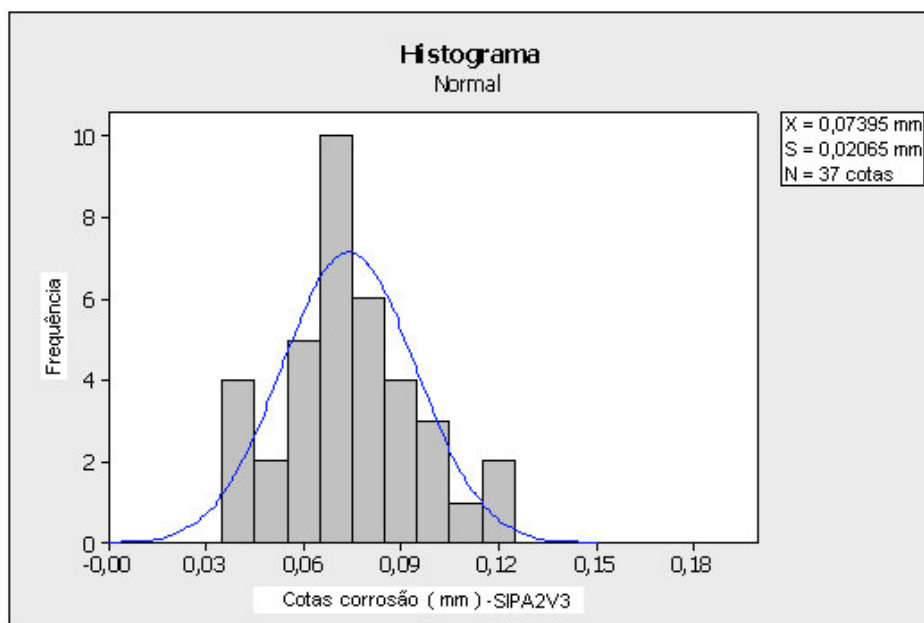
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, Arraial do Cabo, varredura 1, após 2 anos de exposição.



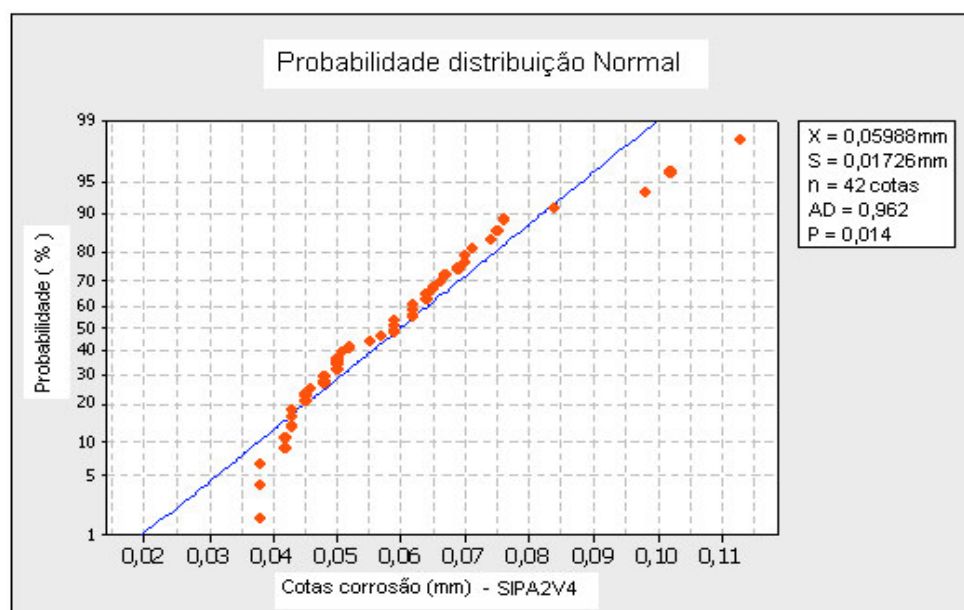
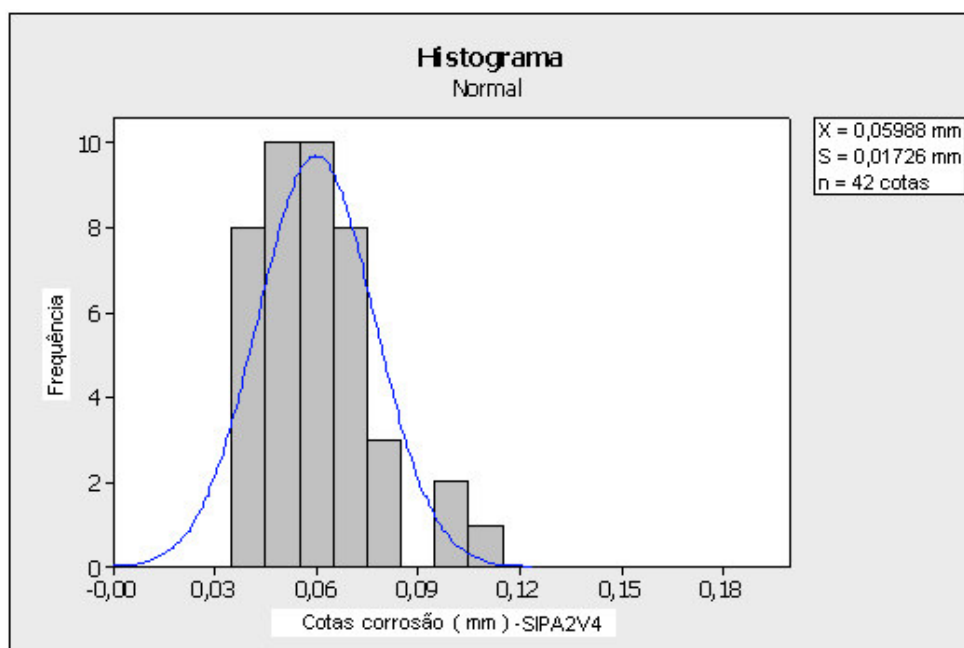
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, Arraial do Cabo, varredura 2, após 2 anos de exposição.



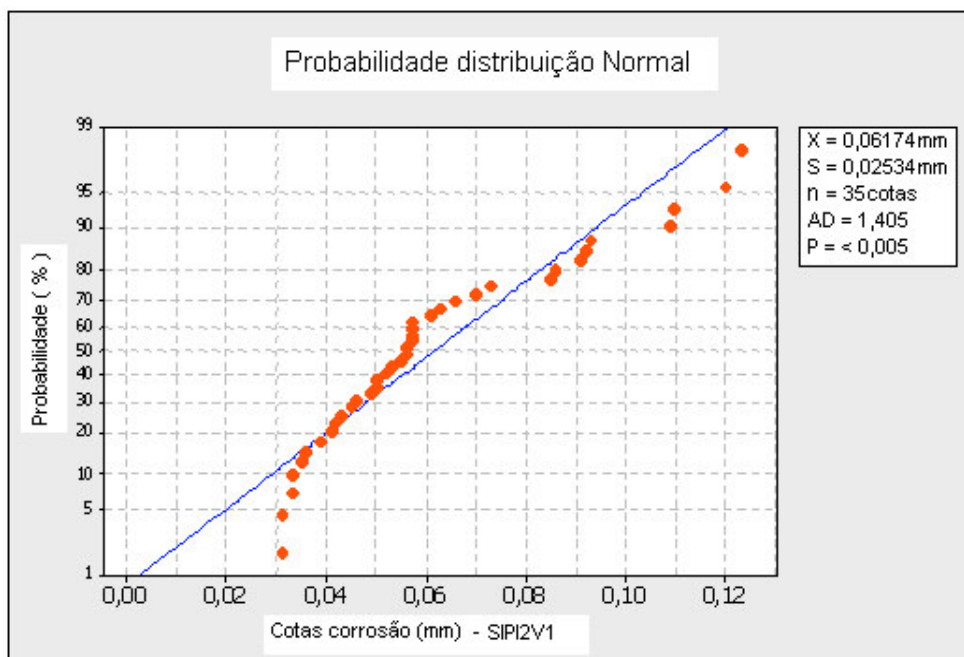
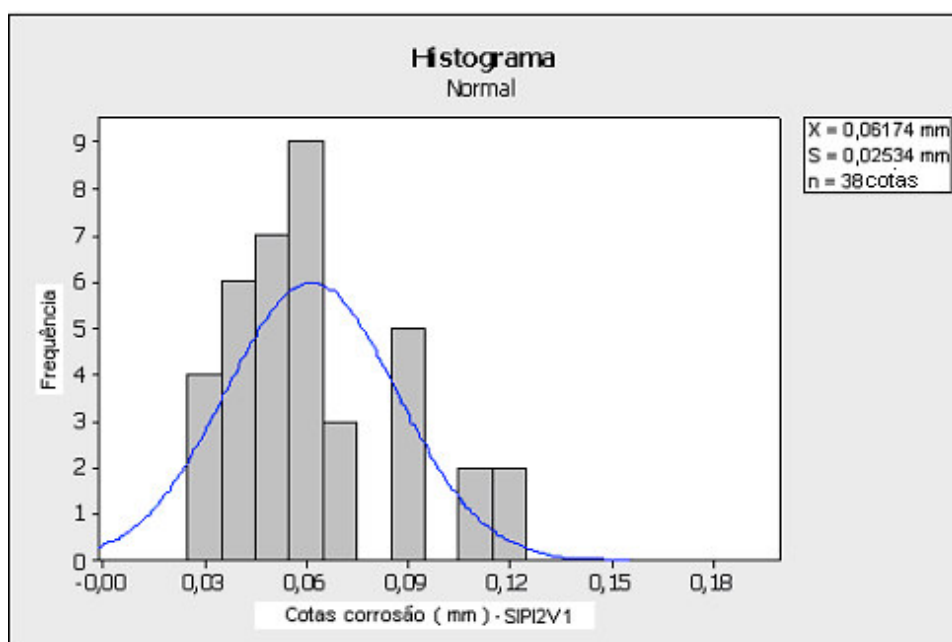
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, Arraial do Cabo, varredura 3, após 2 anos de exposição.



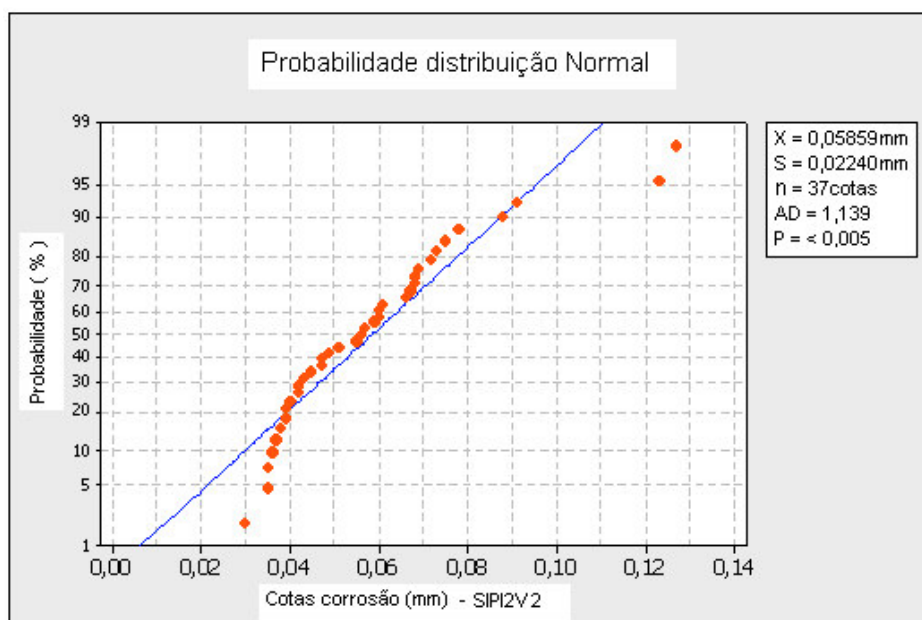
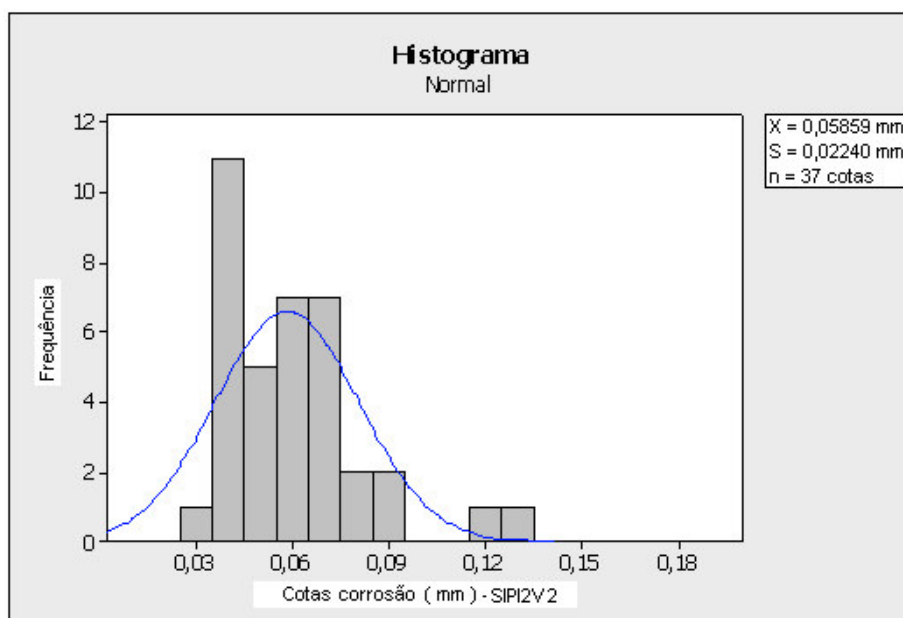
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, Arraial do Cabo, varredura 4, após 2 anos de exposição.



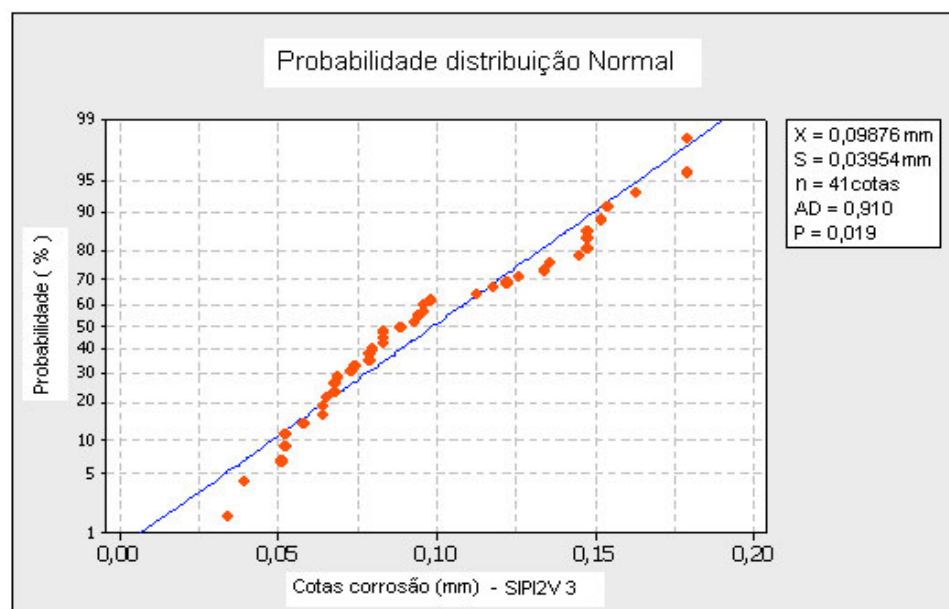
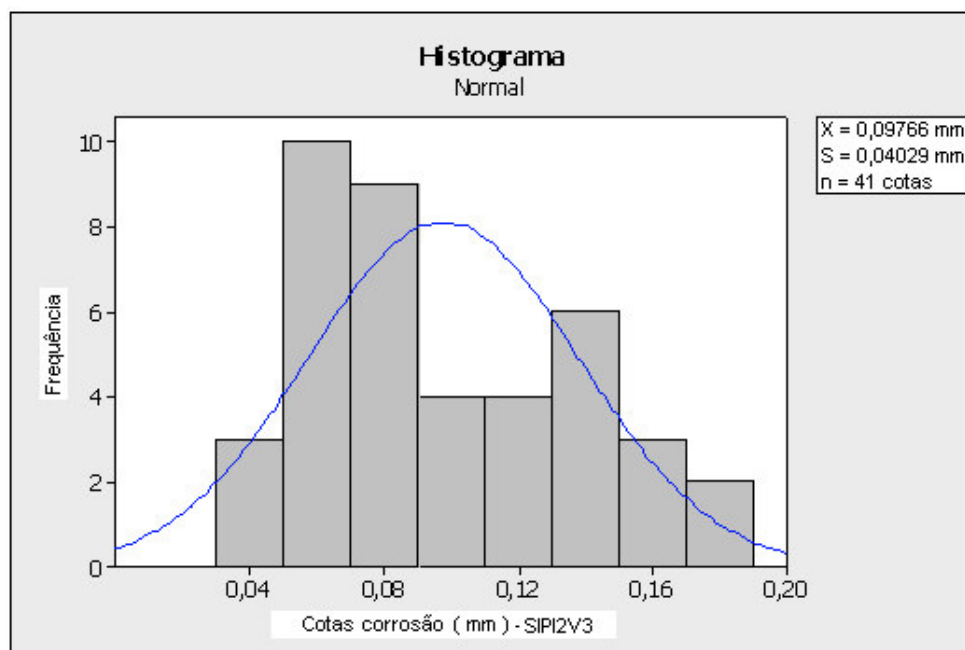
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, Ipatinga, varredura 1, após 2 anos de exposição..



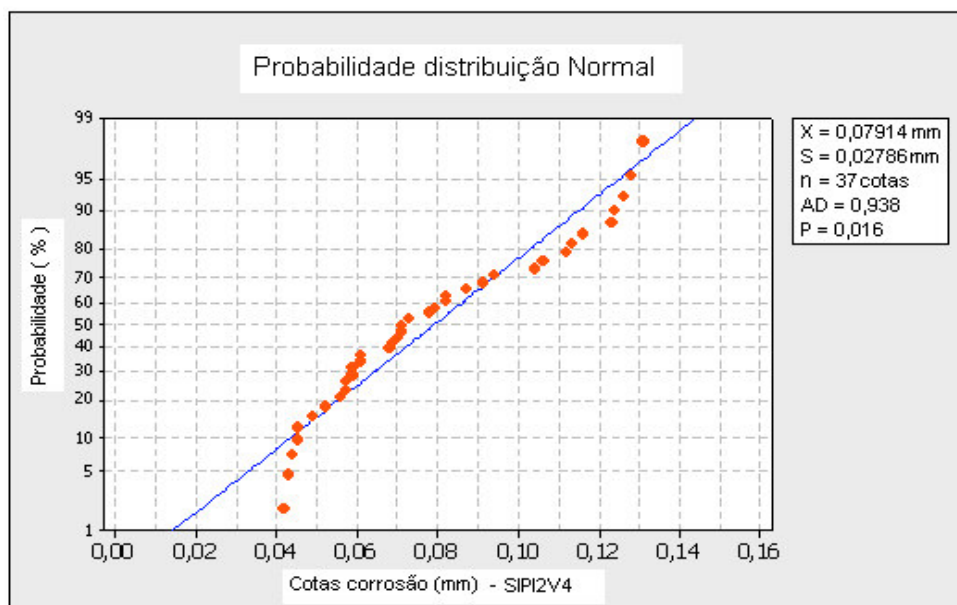
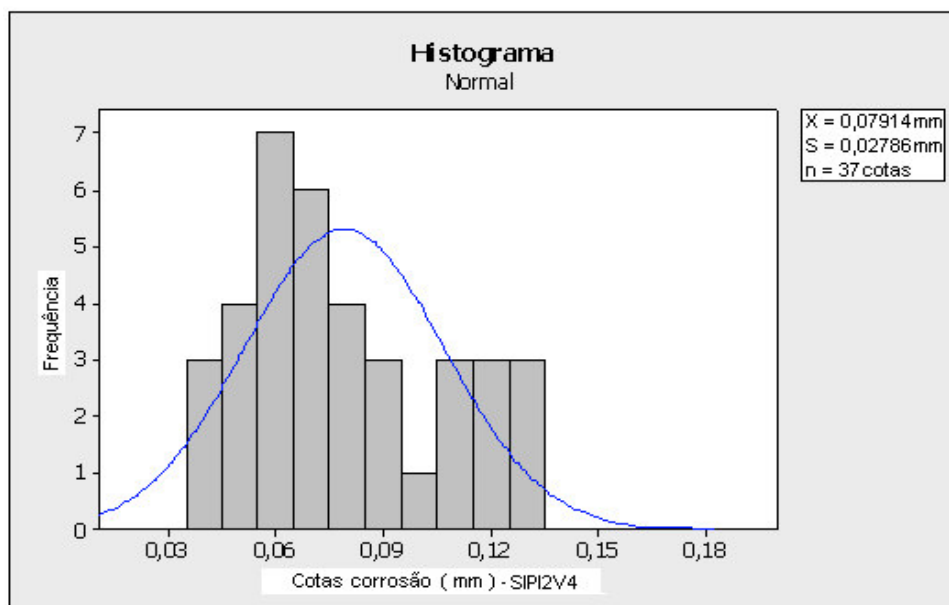
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, Ipatinga, varredura 2, após 2 anos de exposição.



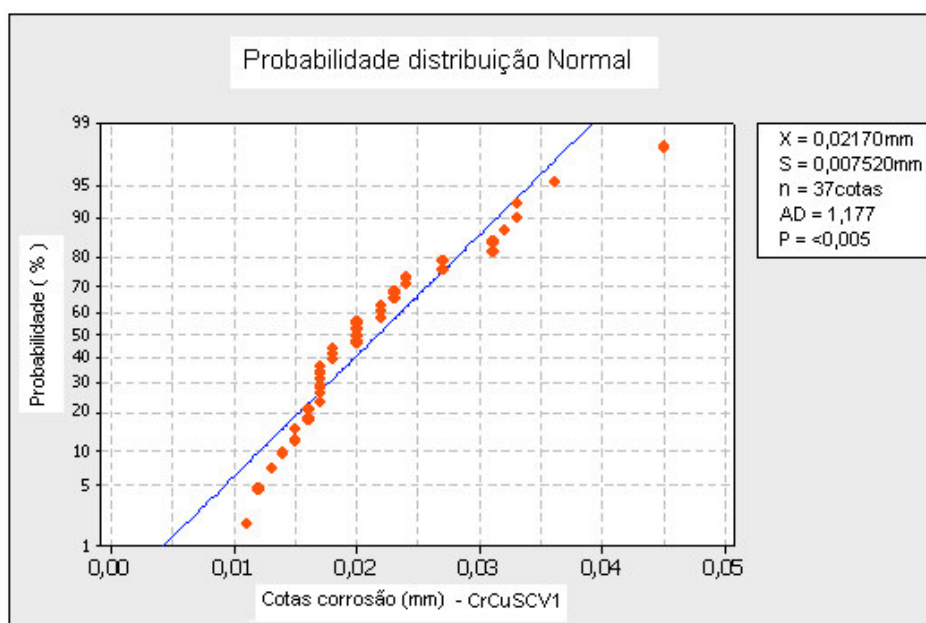
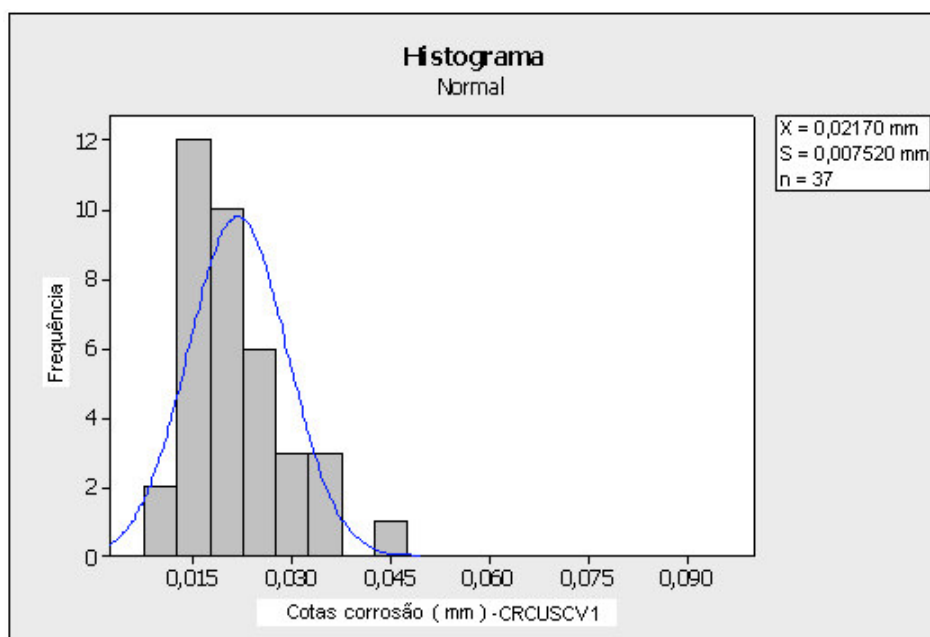
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, Ipatinga, varredura 3, após 2 anos de exposição.



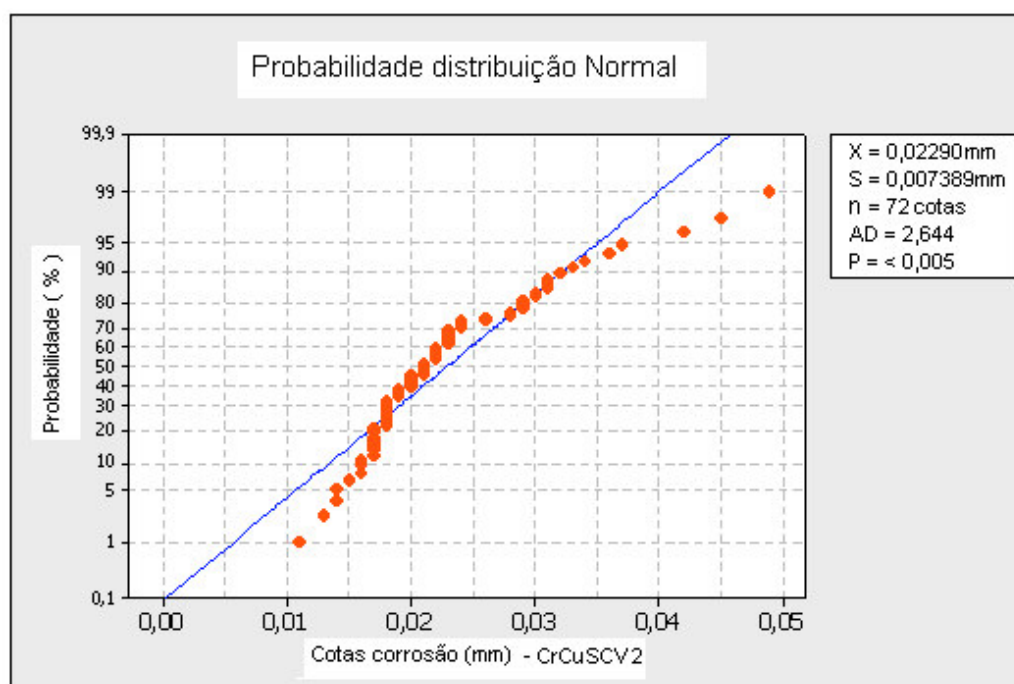
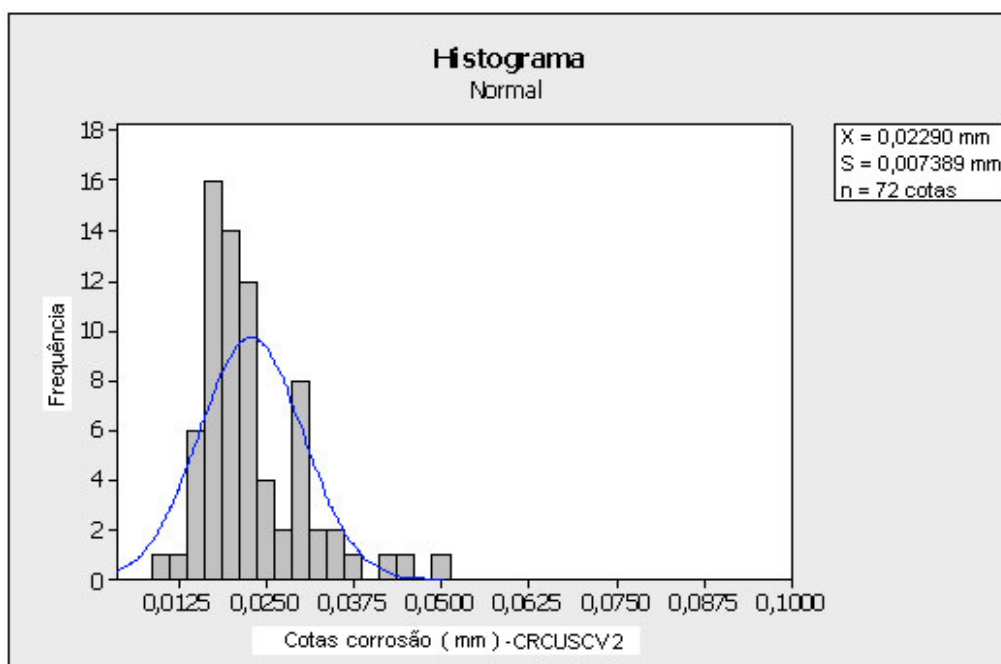
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, Ipatinga, varredura 4, após 2 anos de exposição.



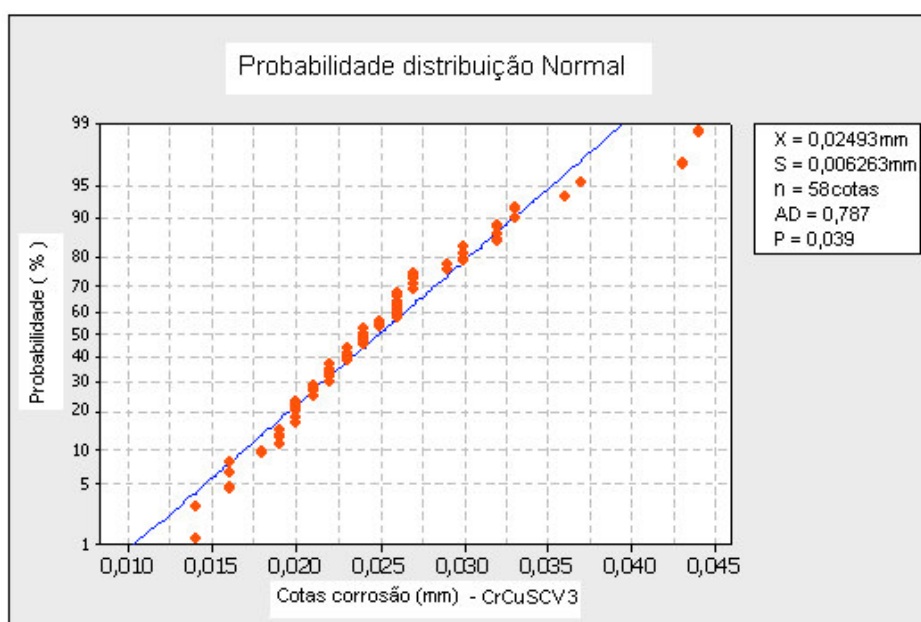
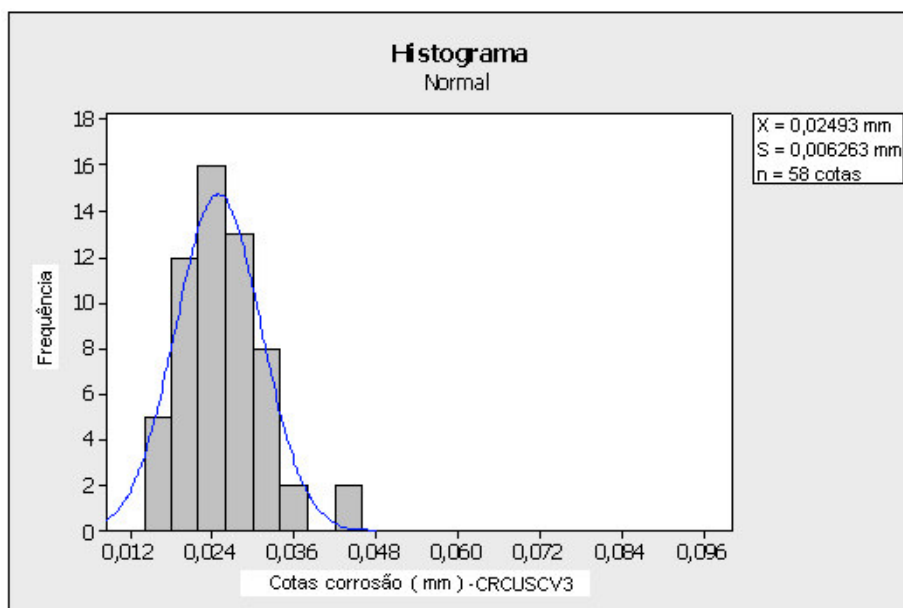
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Sem corrosão, varredura 1, após 2 anos de exposição.



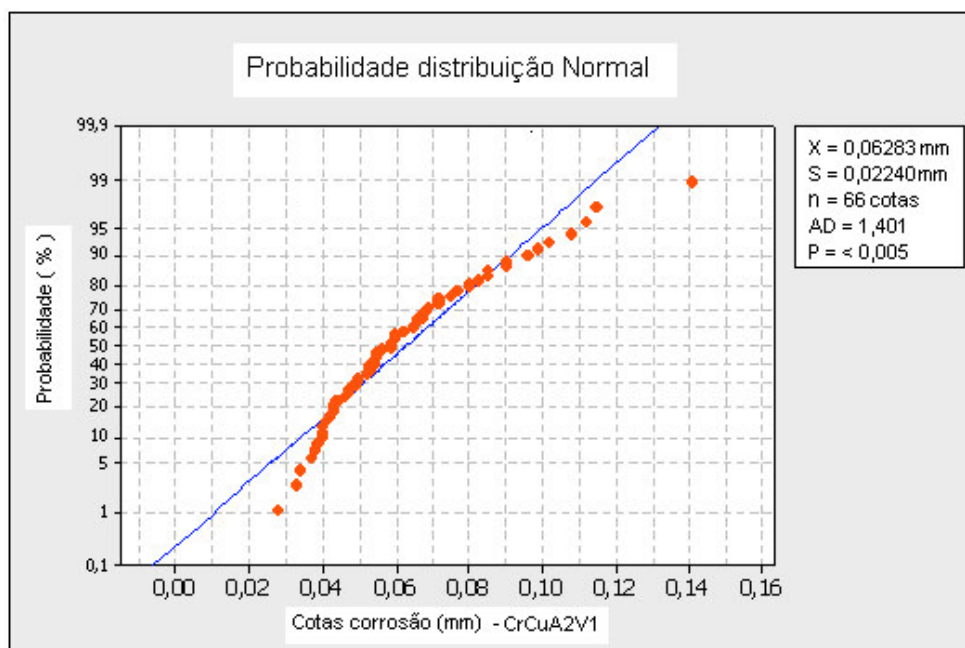
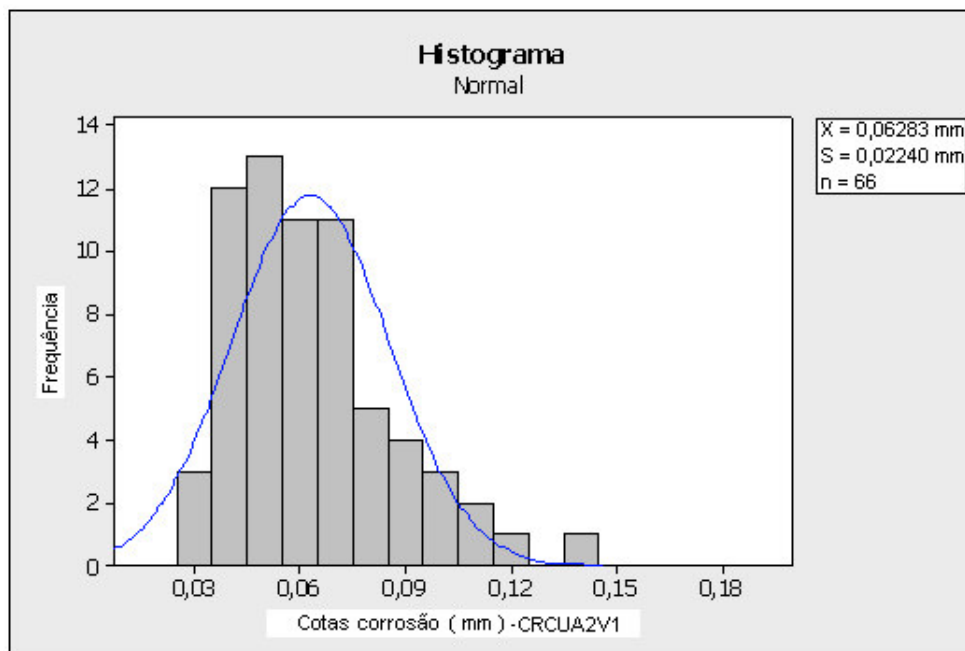
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Sem corrosão, varredura 2, após 2 anos de exposição.



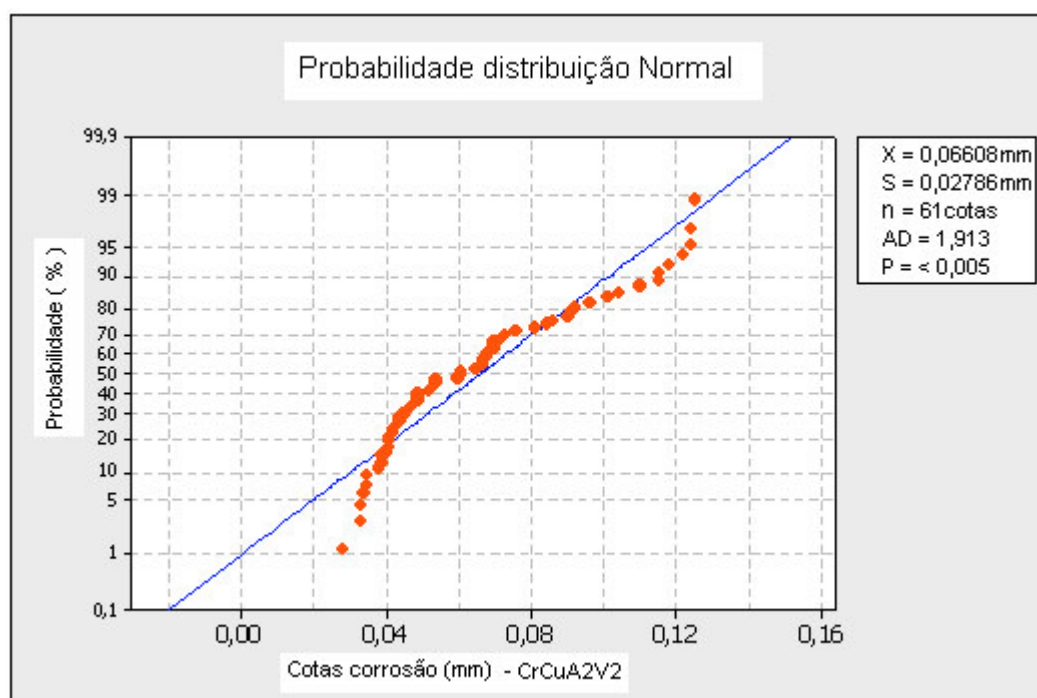
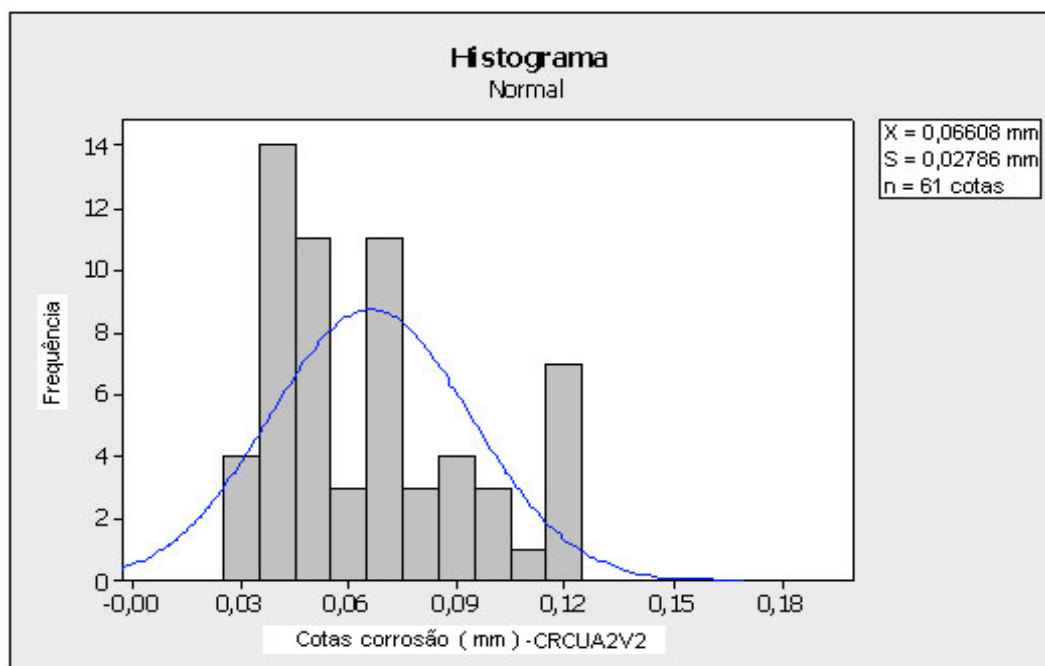
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Sem corrosão, varredura 3, após 2 anos de exposição.



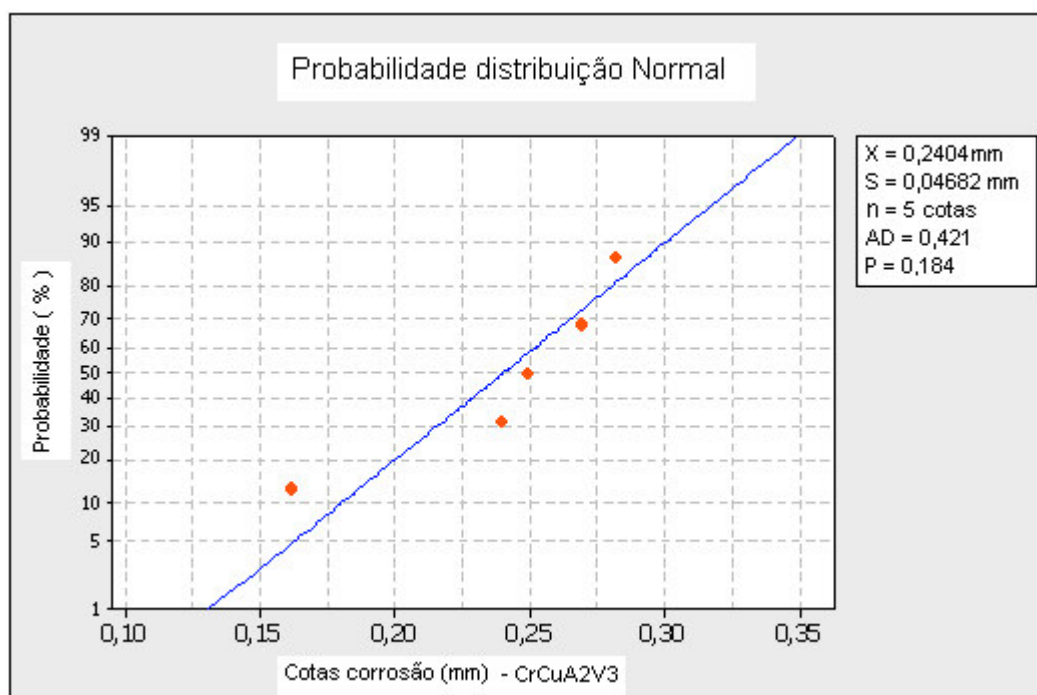
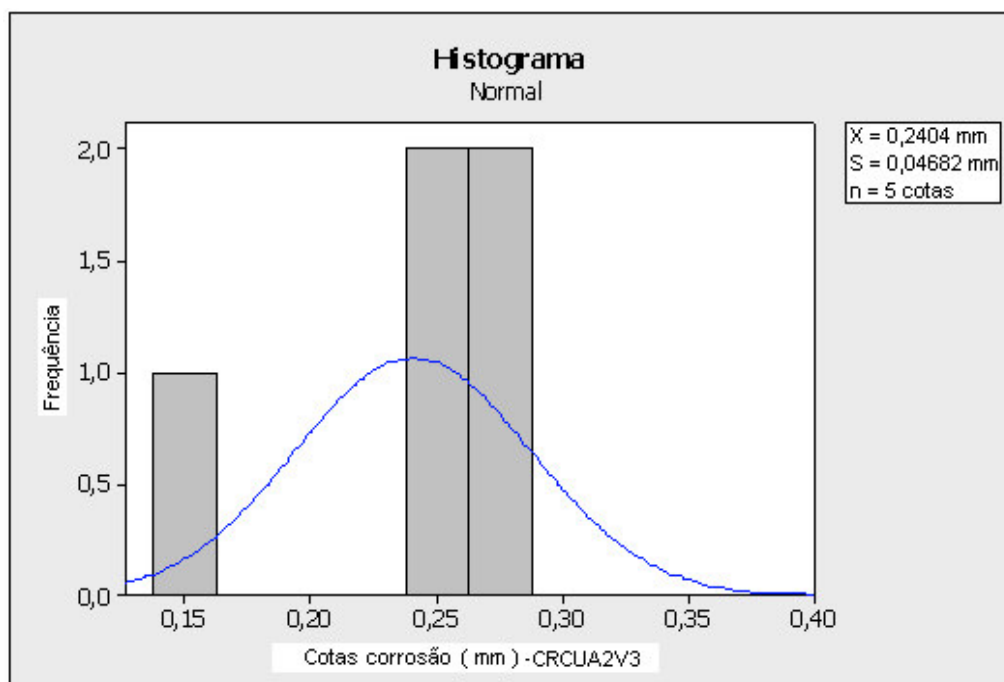
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Arraial do Cabo, varredura 1, após 2 anos de exposição.



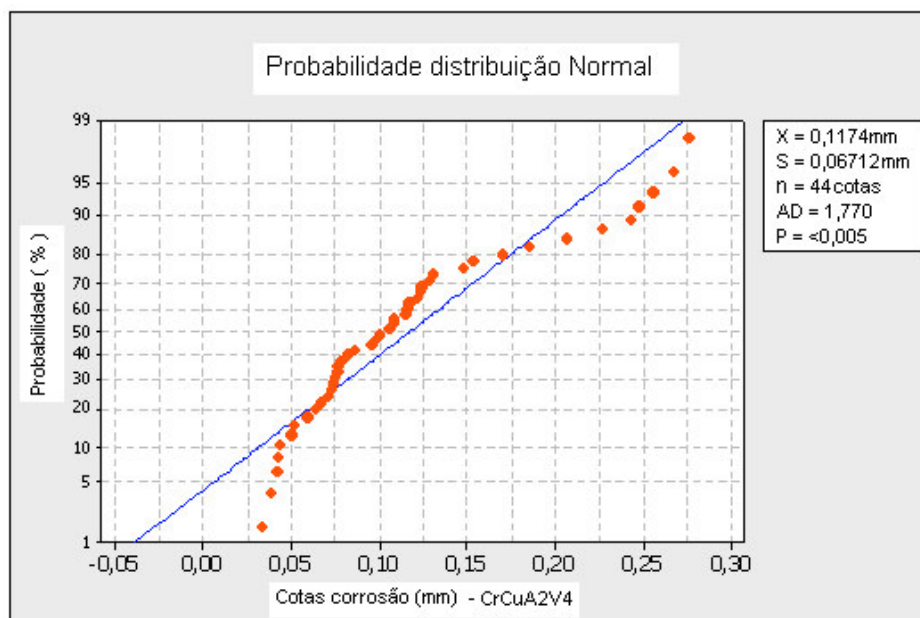
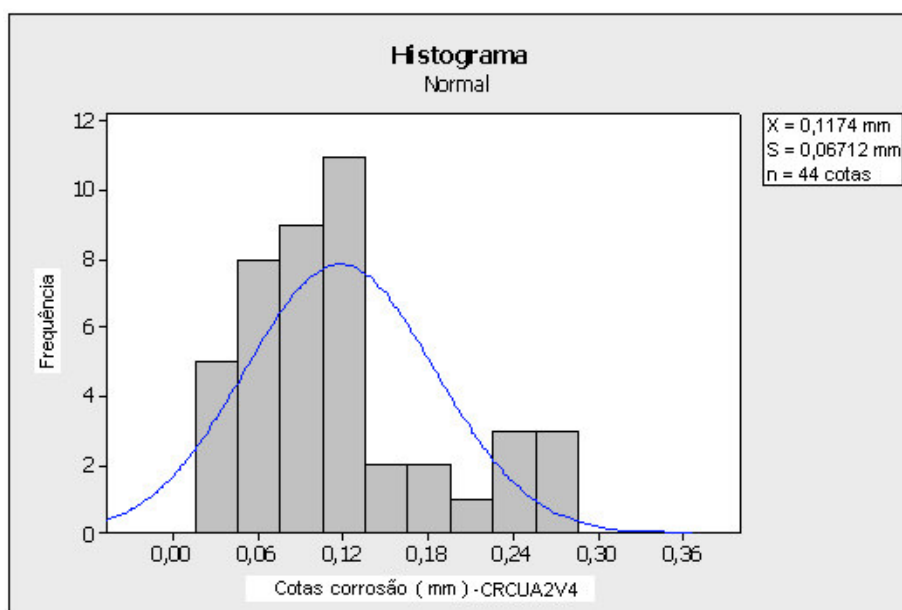
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Arraial do Cabo, varredura 2, após 2 anos de exposição.



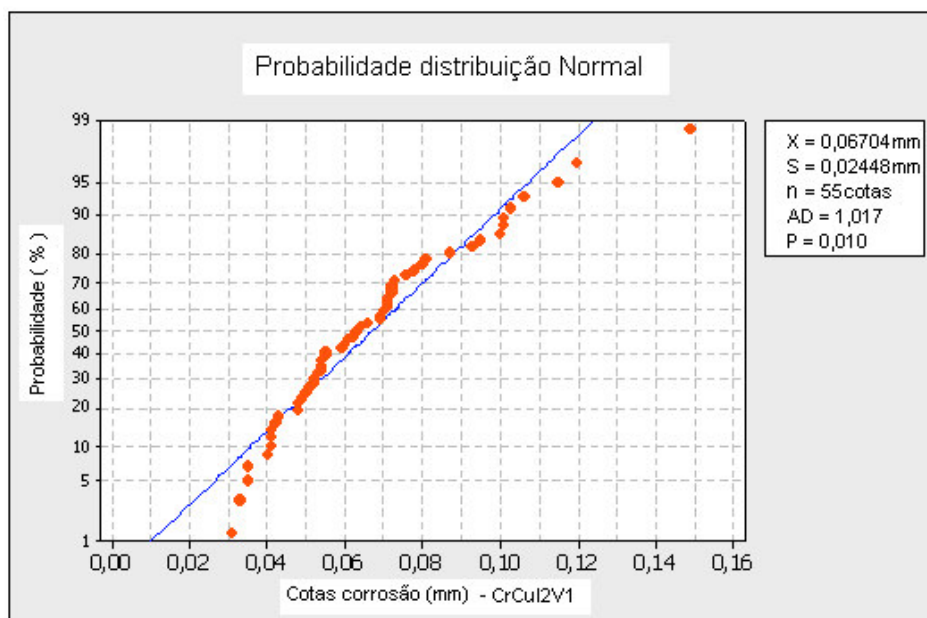
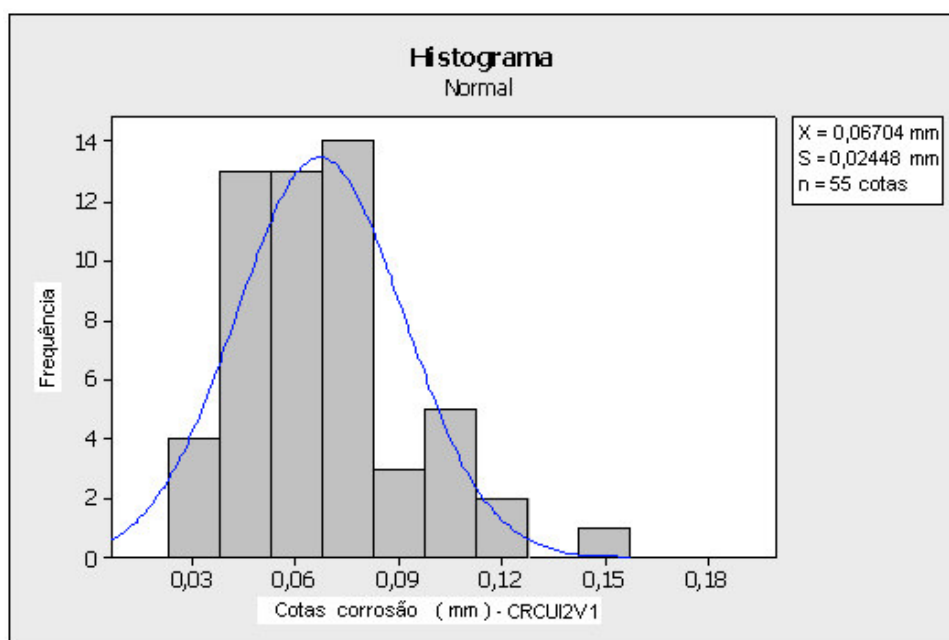
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Arraial do Cabo, varredura 3, após 2 anos de exposição.



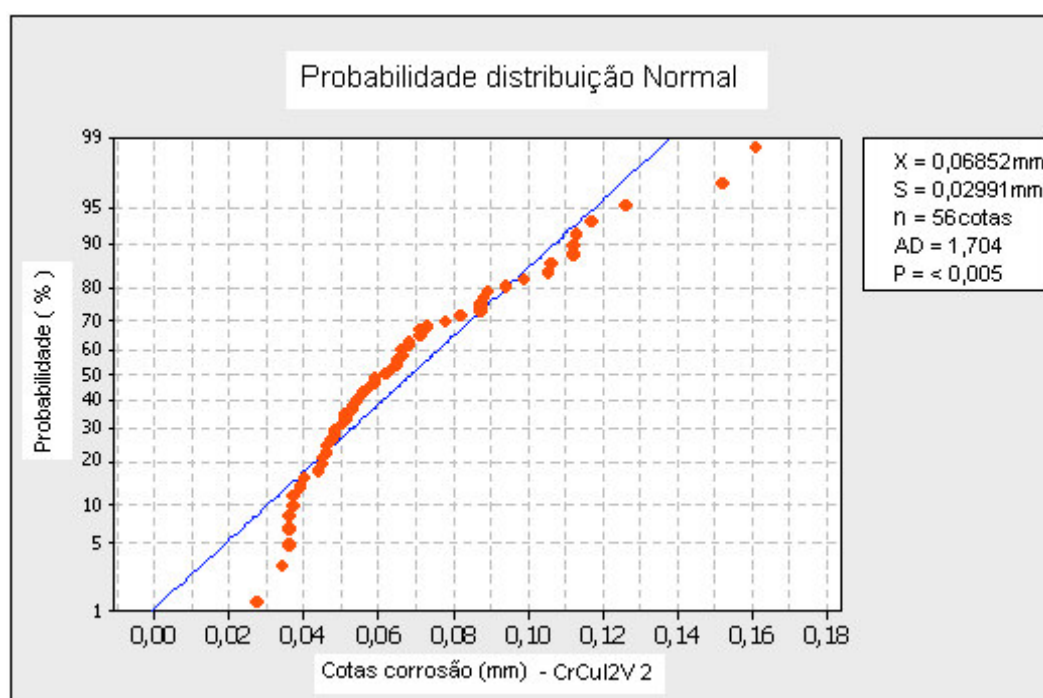
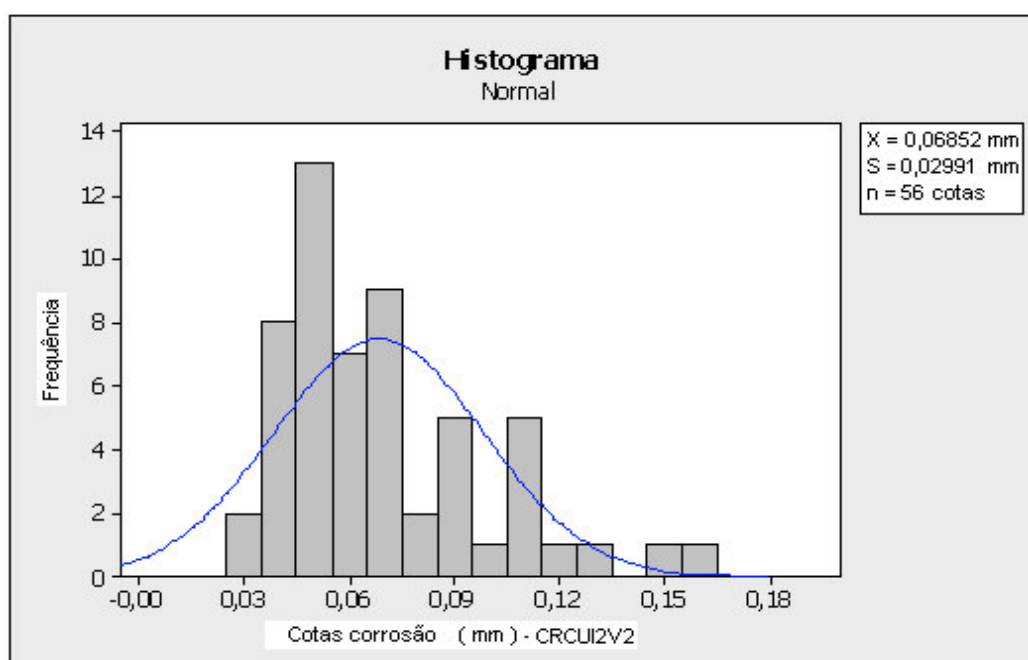
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Arraial do Cabo, varredura 4, após 2 anos de exposição.



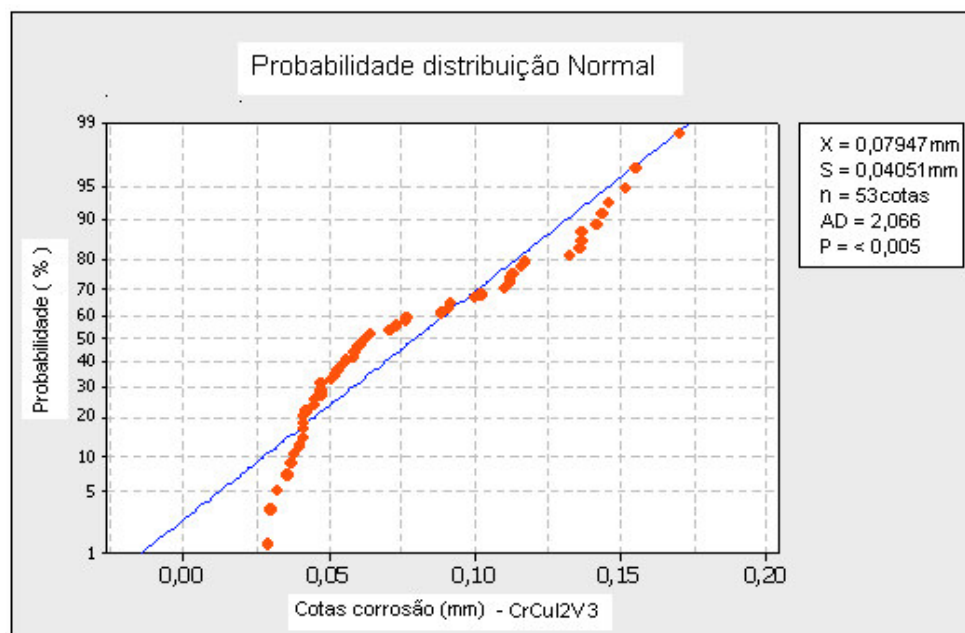
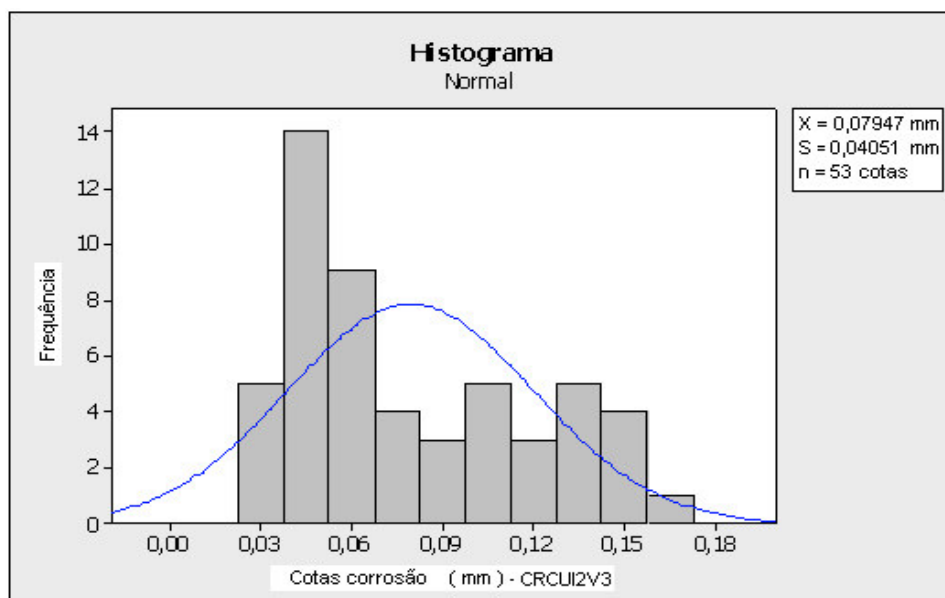
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Ipinga, varredura 1, após 2 anos de exposição.



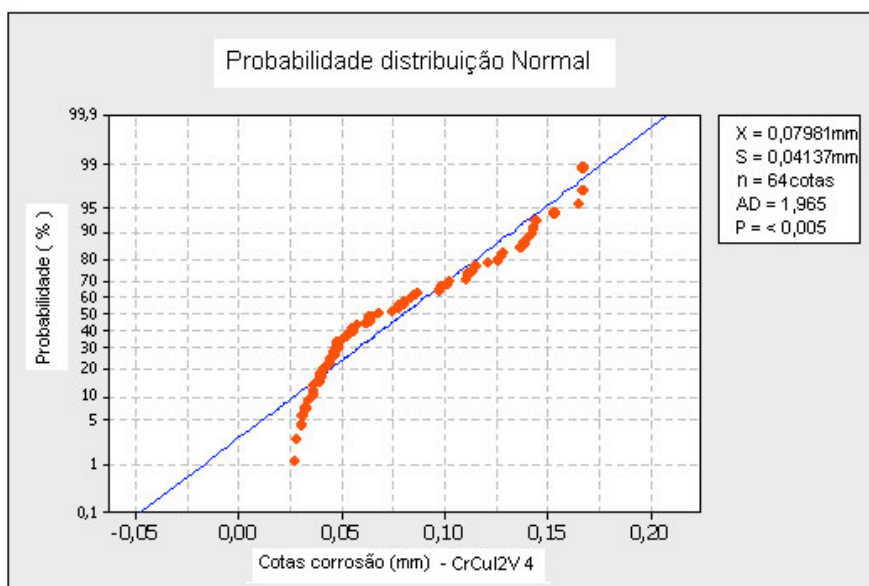
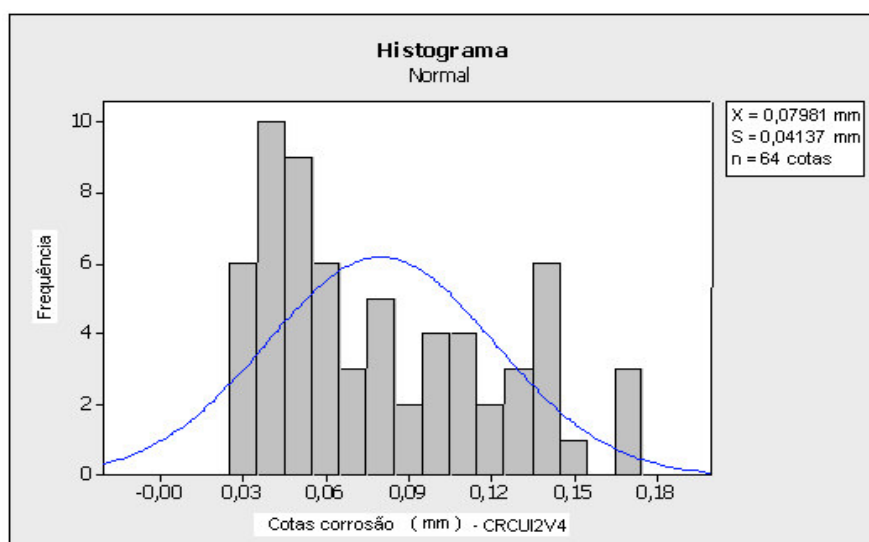
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Ipinga, varredura 2, após 2 anos de exposição.



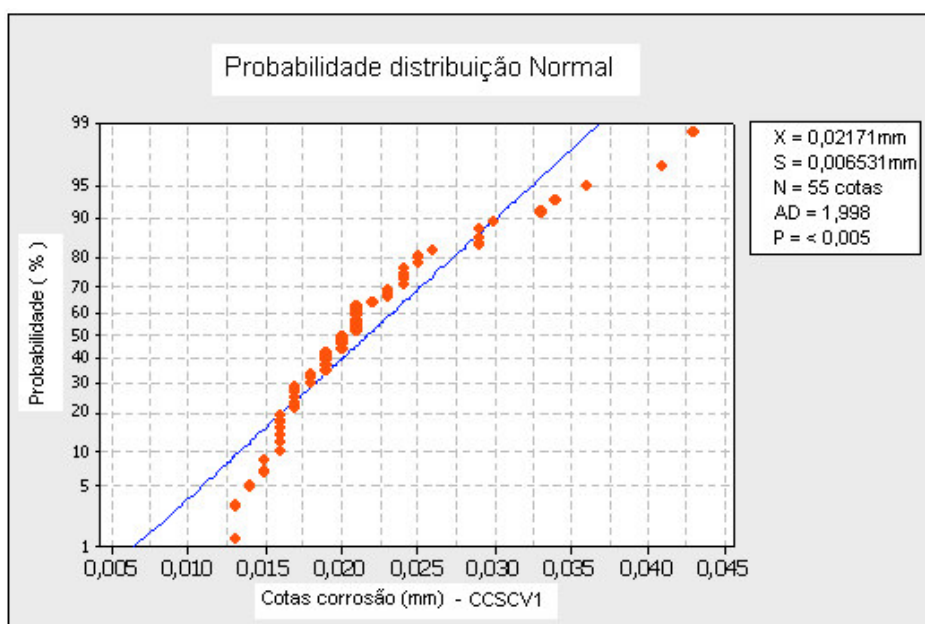
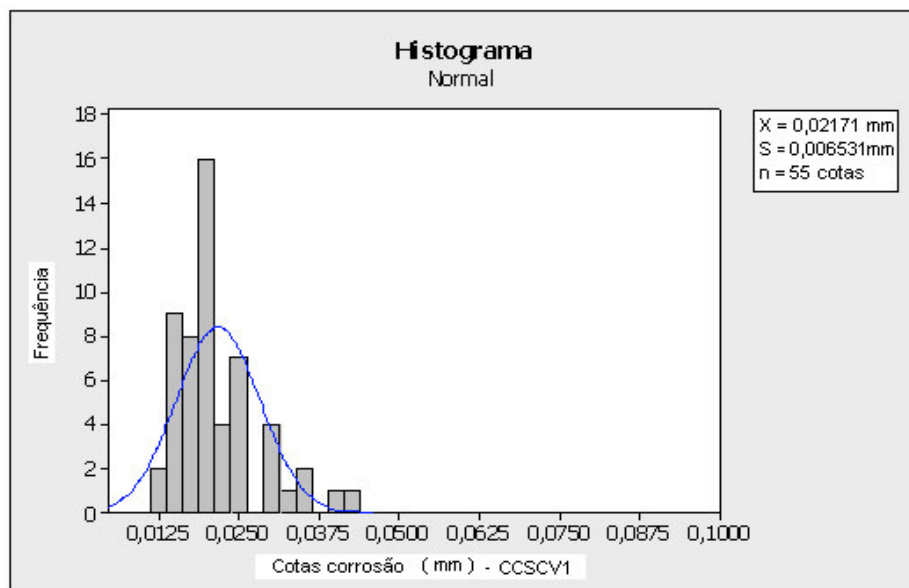
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Ipatinga, varredura 3, após 2 anos de exposição.



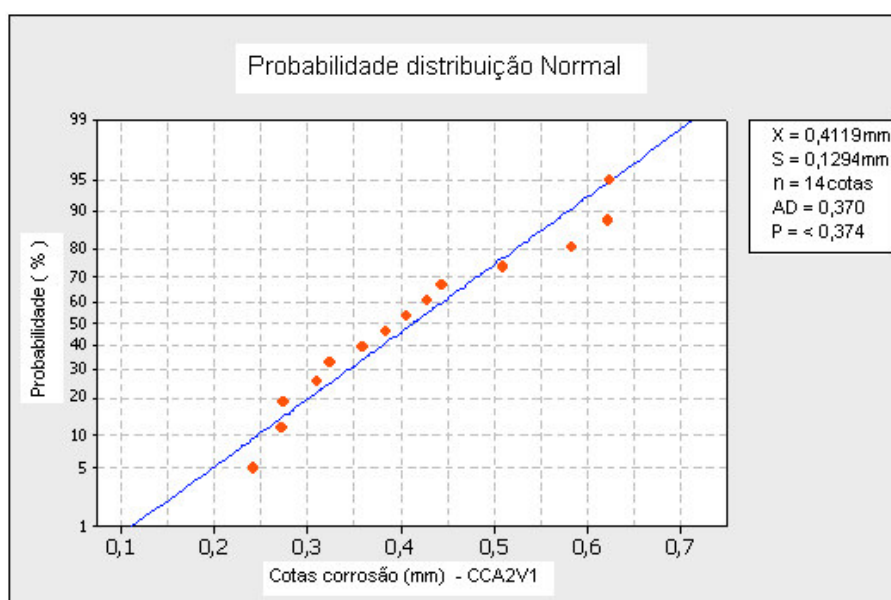
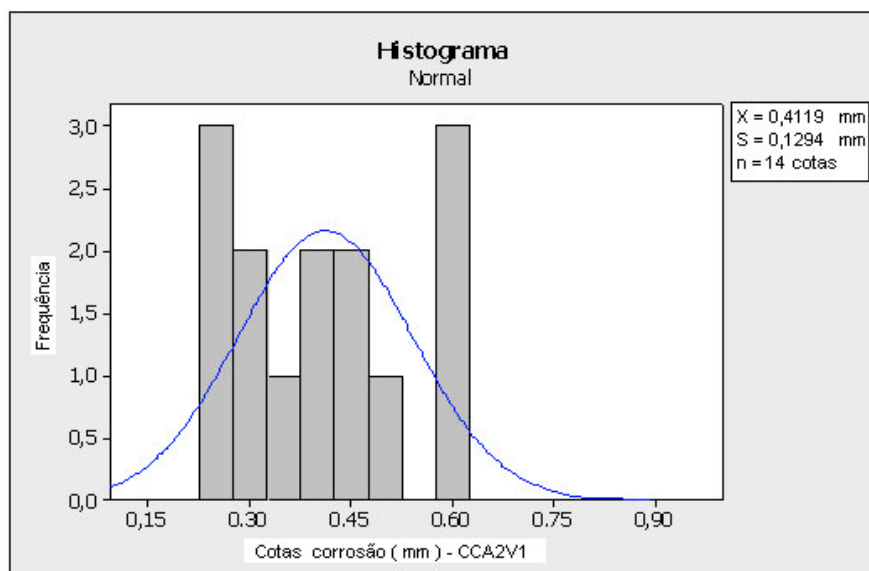
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Ipatinga, varredura 4, após 2 anos de exposição.



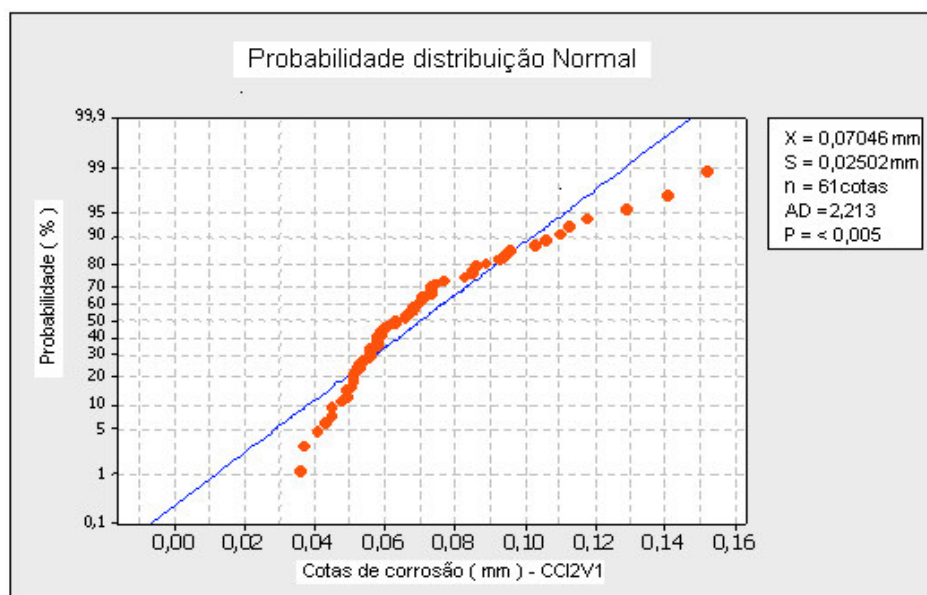
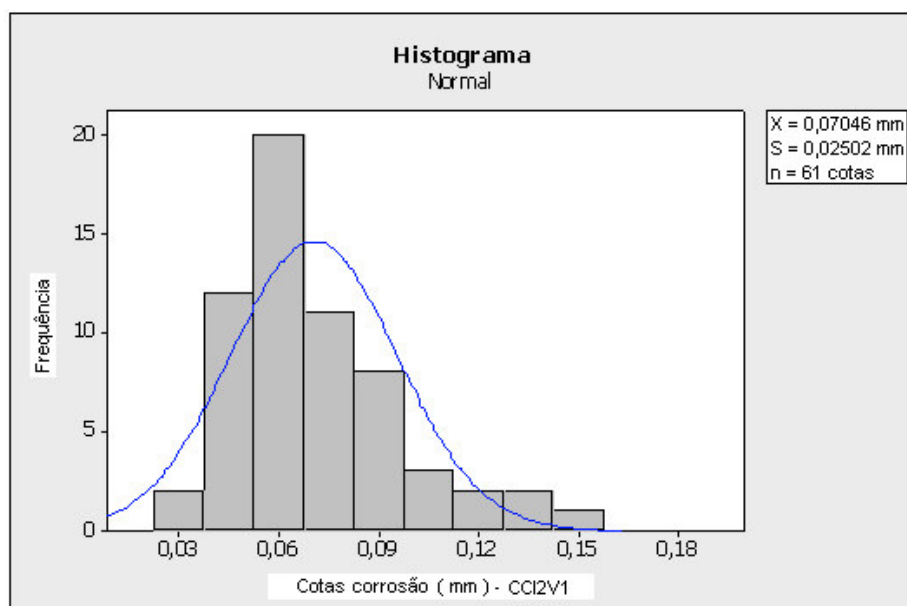
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CC, sem corrosão, varredura 1, após 2 anos de exposição.



- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CC, Arraial do Cabo, varredura 1, após 2 anos de exposição.



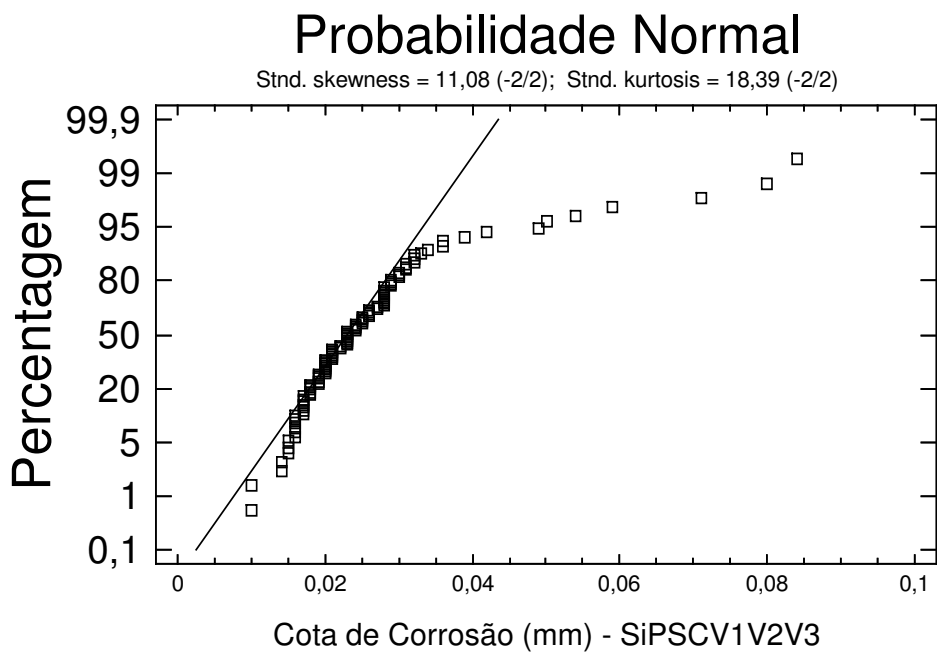
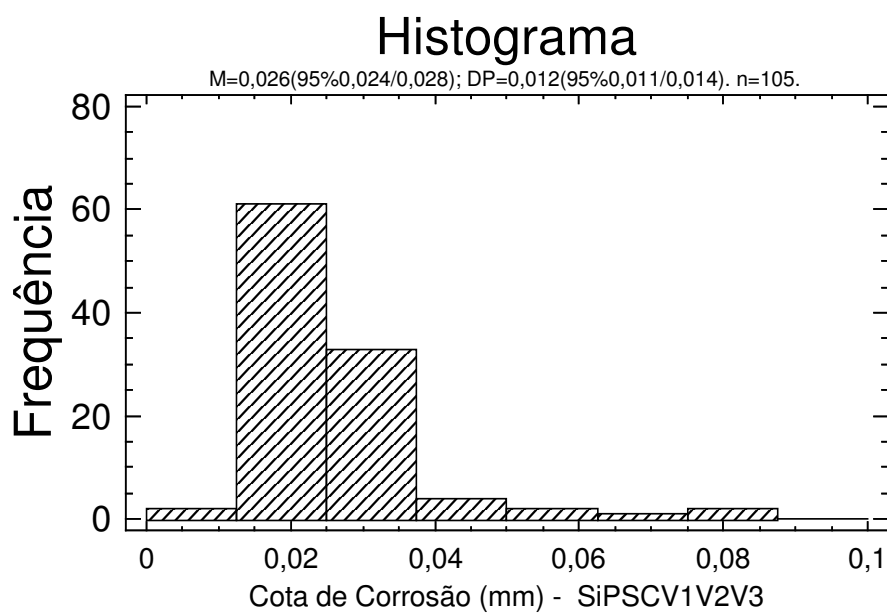
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CC, Ipatinga, varredura 1, após 2 anos de exposição.



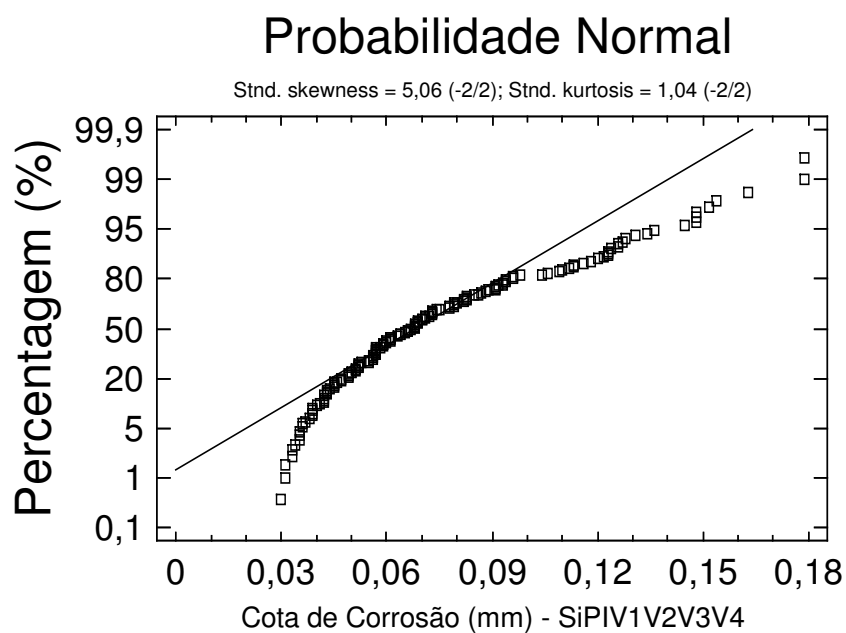
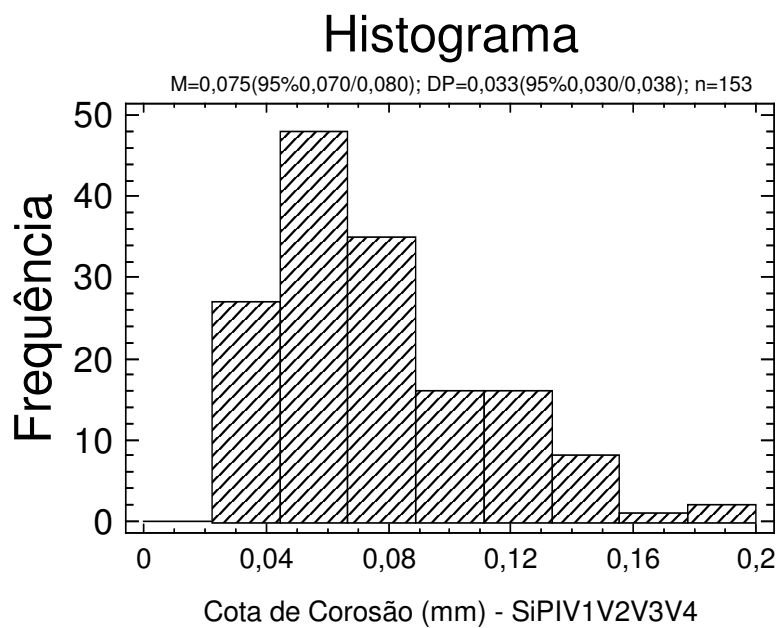
ANEXO VII

Resultados de perfilometria – Histogramas e probabilidade de distribuição normal de todas as cotas de corrosão de todas as varreduras, de cada um dos corpos-de-prova dos aços, SiP, CuCr, CC, atmosfera marinha industrial e sem corrosão, após 2 anos de exposição..

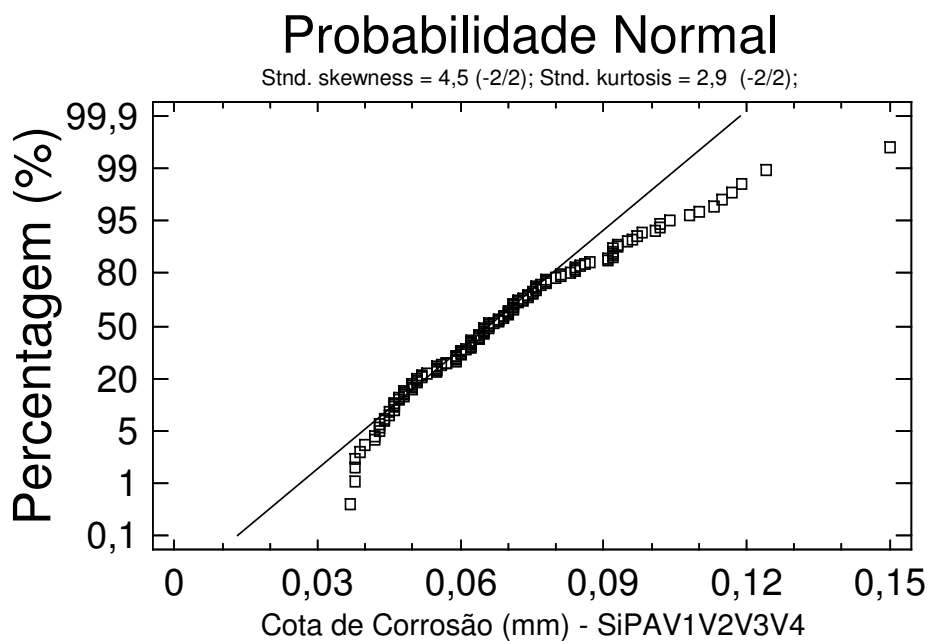
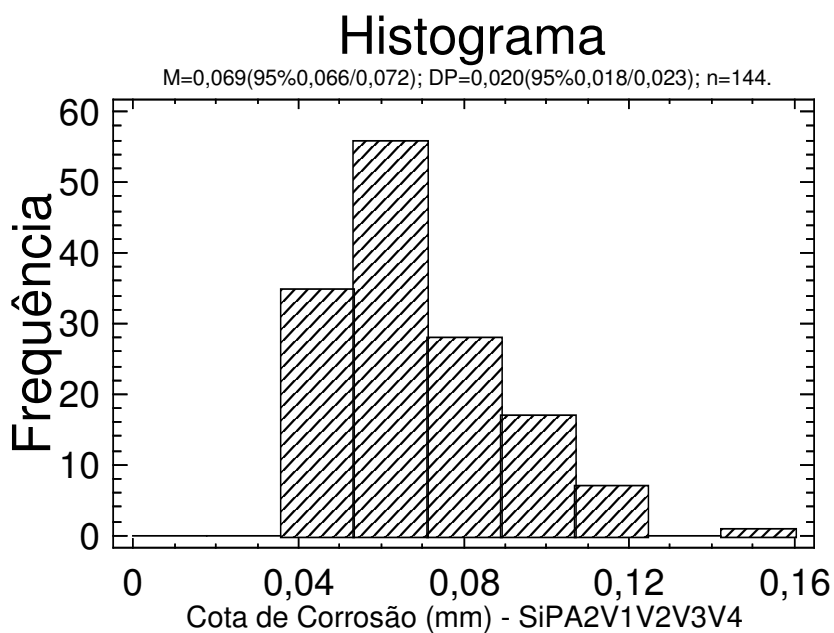
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, sem corrosão, varreduras 1, 2 e 3, após 2 anos de exposição.



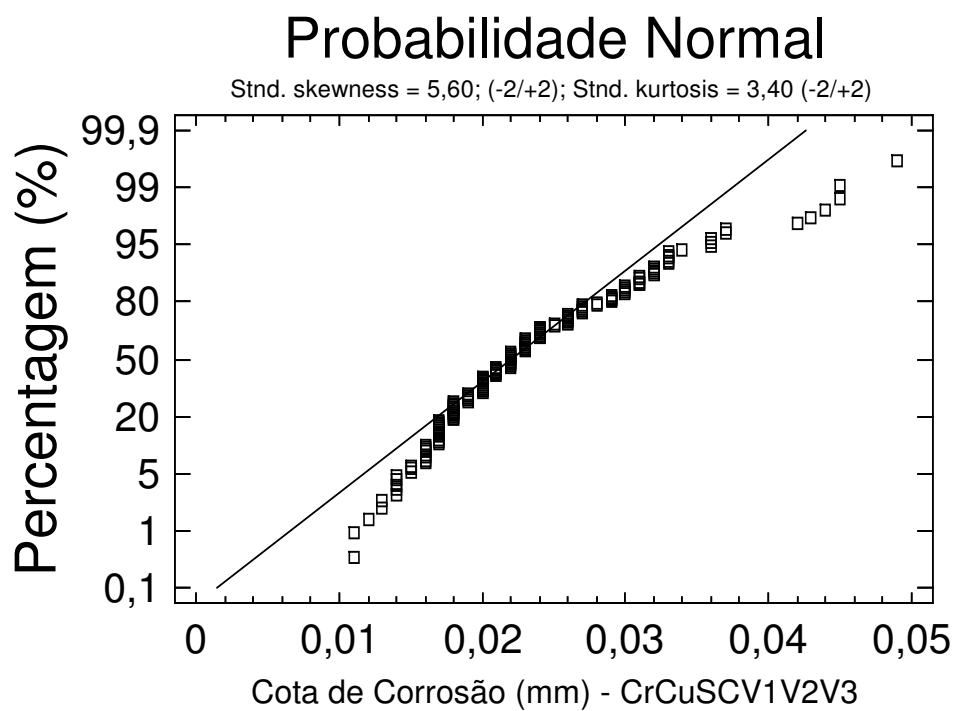
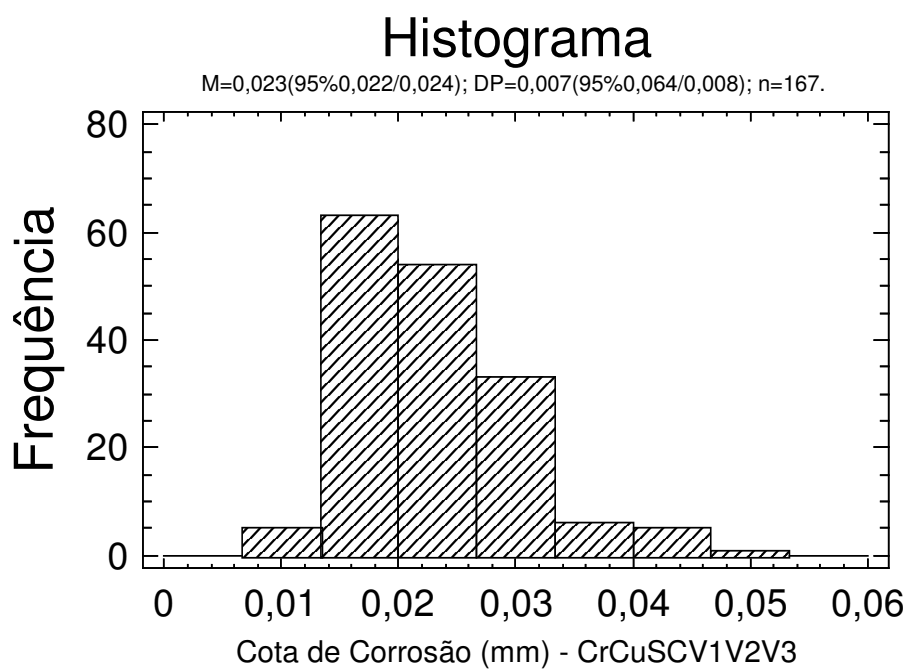
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, Ipatinga, varreduras 1, 2, 3 e 4, após 2 anos de exposição.



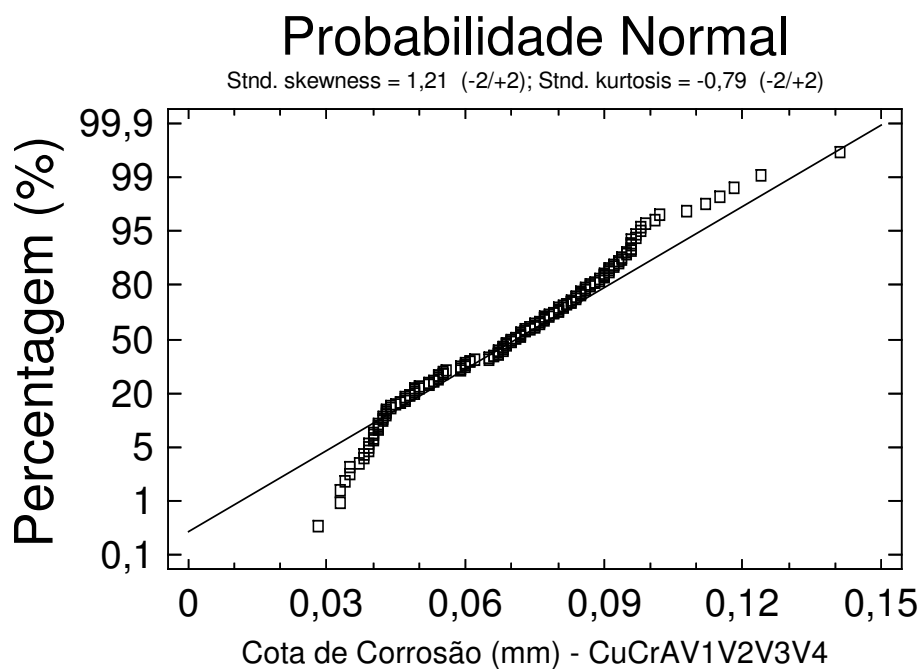
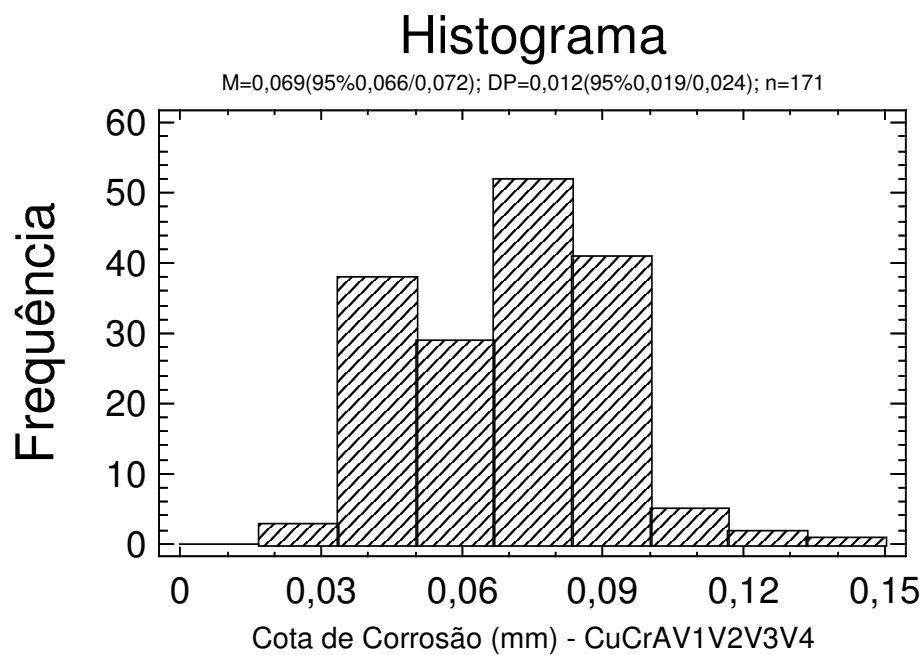
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço SiP, Arraial do Cabo, varreduras 1, 2, 3 e 4, após 2 anos de exposição.



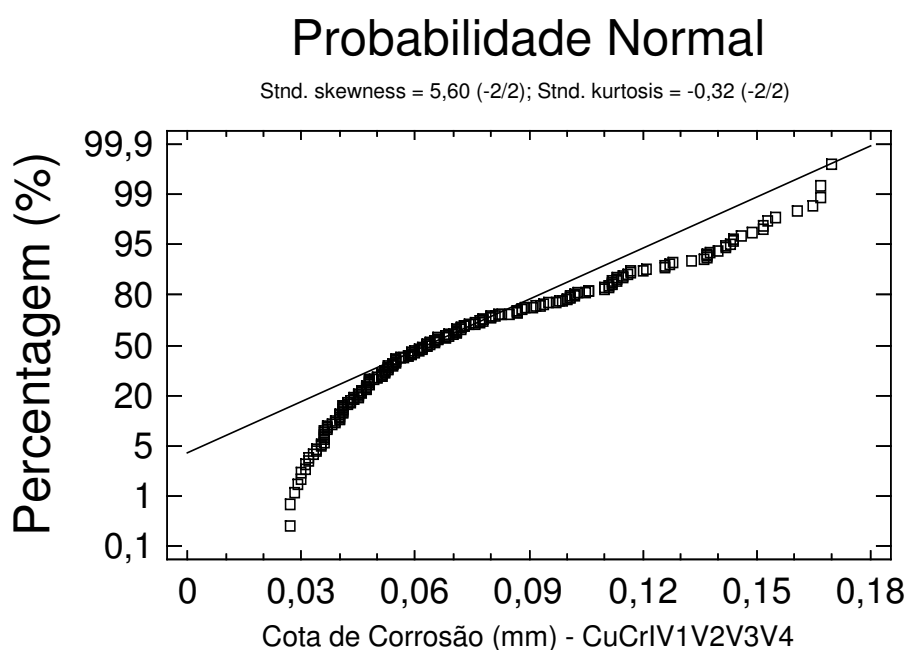
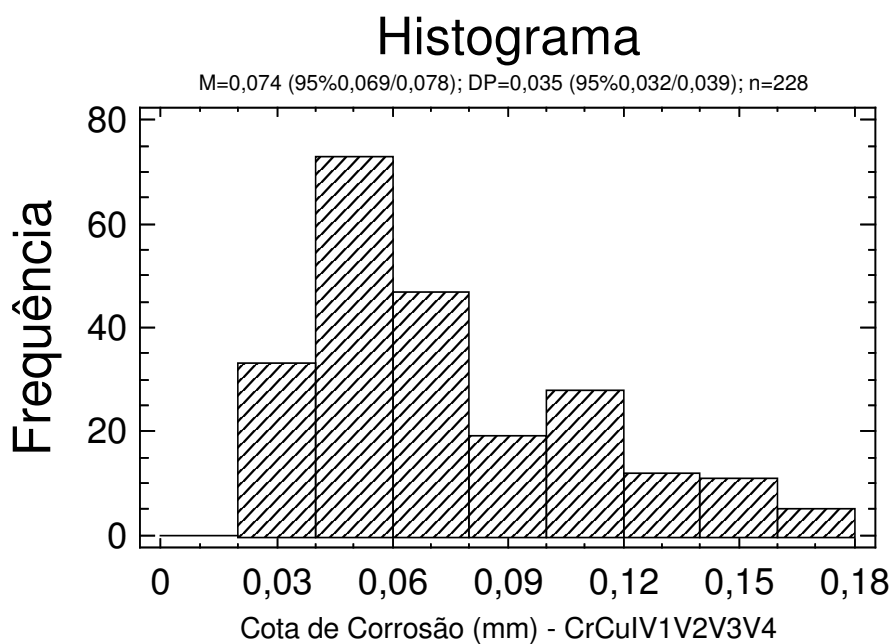
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Sem Corrosão, varreduras 1, 2 e 3, após 2 anos de exposição.



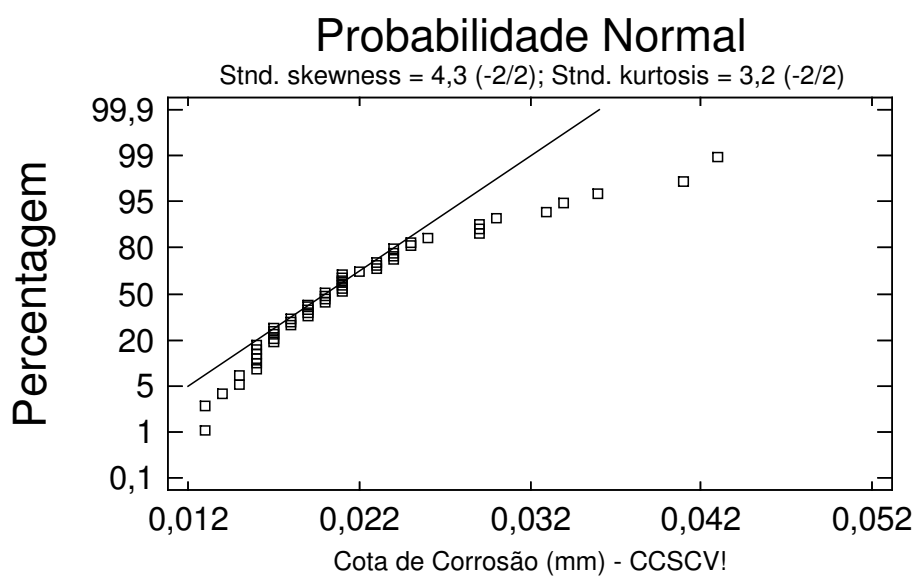
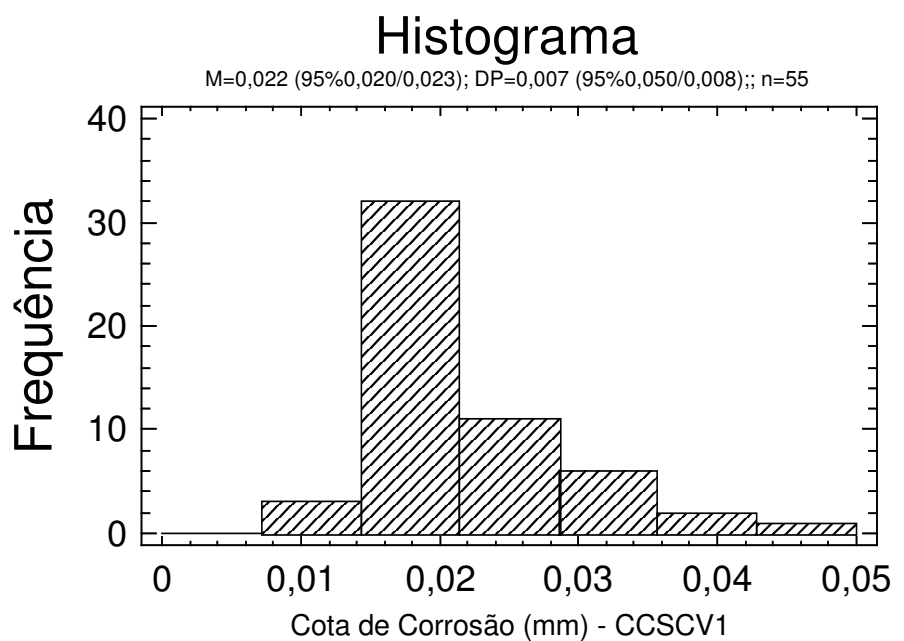
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Arraial do Cabo, varreduras 1, 2, 3 e 4, após 2 anos de exposição.



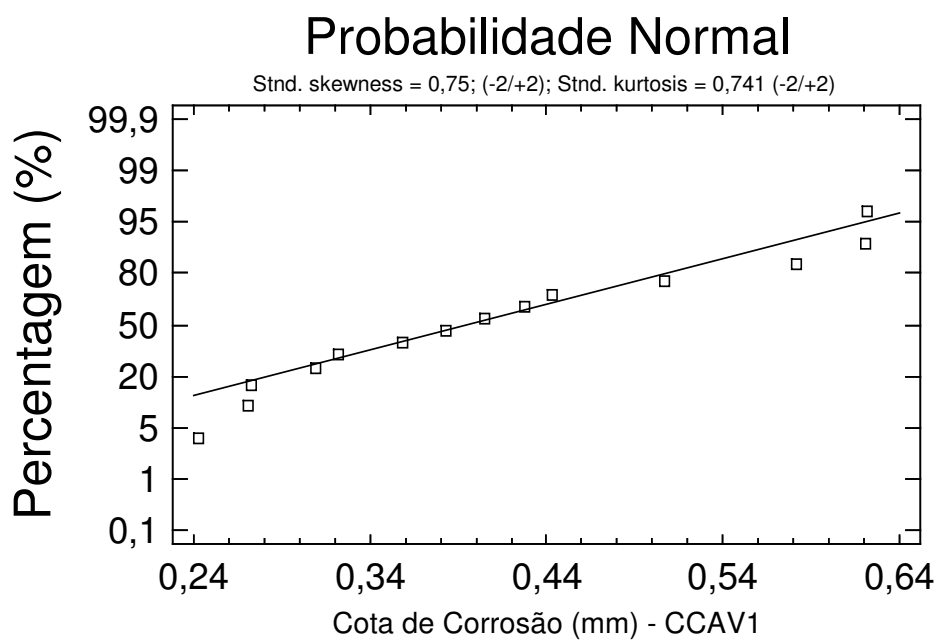
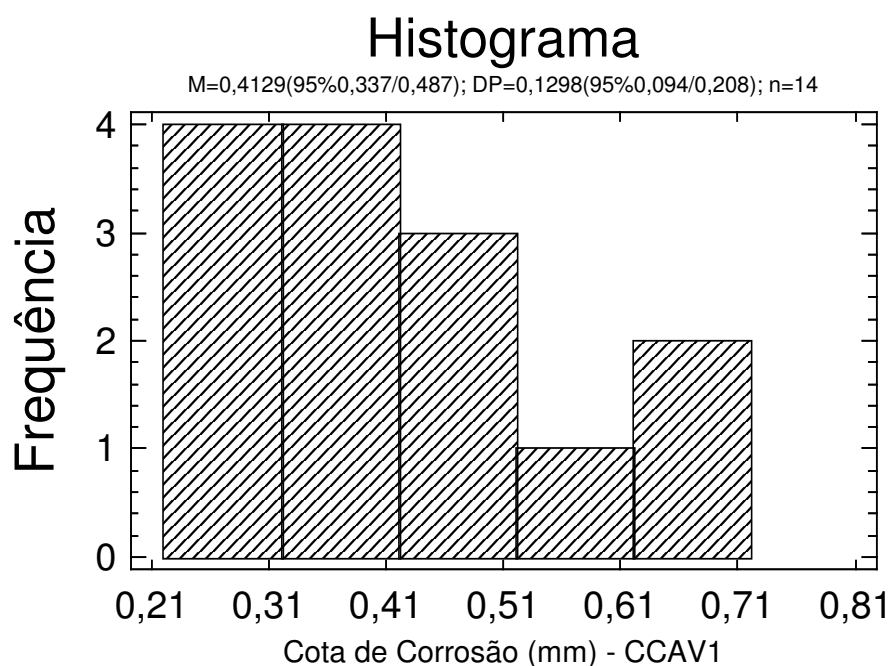
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CuCr, Ipatinga, varreduras 1, 2, 3 e 4, após 2 anos de exposição.



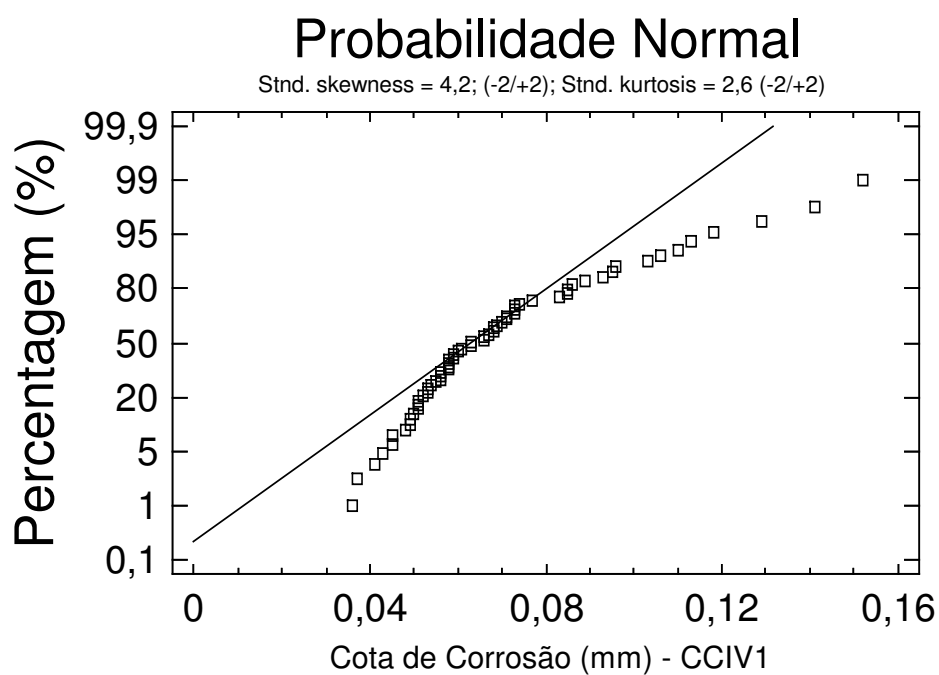
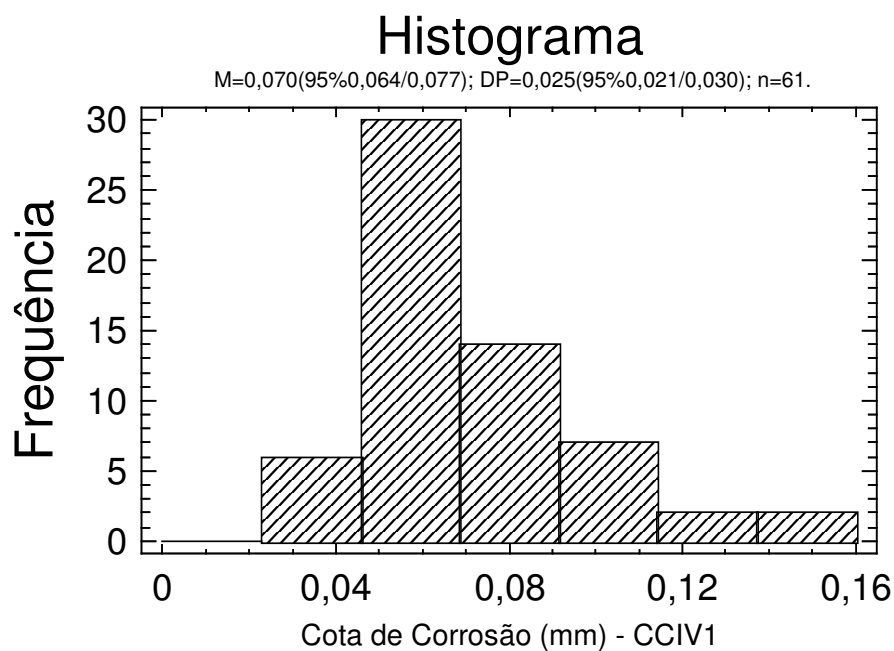
- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CC, Sem Corrosão, varredura 1, após 2 anos de exposição.



- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CC, Arraial do Cabo, varredura 1, após 2 anos de exposição.



- Histograma de Distribuição normal e teste de probabilidade de distribuição normal para as cotas de corrosão do aço CC, Ipatinga, varredura 1, após 2 anos de exposição.



ANEXO VIII

Resultados de perfilometria – Cotas de corrosão média de cada varredura e da cota de corrosão média estimada para cada tipo de aço em cada condição e corrosão, atmosfera marinha, industrial e sem corrosão, após 2 anos de exposição.

Tipo de Aço	Condição De corrosão	Varredura N°	Probabilidade Normal, $\alpha = 95\%$ P- value = >5	Cota Média⁽¹⁾ (mm)	Cota Média Estimada, (mm) $\alpha = 95\%$⁽²⁾
SiP	Sem corrosão	1	AD = 1,388 P < 0,005	X=0,023 S=0,007 n=36	M=0,026 (0,024/0,028) N=105
		2	AD = 1,062 P = 0,007	X=0,025 S=0,009 n=33	
		3	AD = 3,398 P < 0,005	X=0,030 S=0,017 n =36	
	Arraial do Cabo 2 anos	1	AD = 0,784 P = 0,221	X=0,077 S=0,025 n=34	M=0,069 (0,066/0,072) N=144
		2	AD = 0,510 P = 0,182	X=0,067 S=0,013 n =31	
		3	AD = 0,346 P = 0,464	X =0,074 S=0,021 n =37	
		4	AD = 0,962 P = 0,014	X =0,060 S=0,017 n =42	
	Ipatinga 2 anos	1	AD = 1,405 P < 0,005	X =0,062 S=0,025 n =38	M=0,075 (0,070/0,080) N=153
		2	AD = 1,139 P < 0,005	X=0,059 S=0,022 n =37	
		3	AD = 0,910 P = 0,019	X=0,098 S=0,040 n=41	
		4	AD = 0,938 P = 0,016	X=0,079 S=0,028 n =37	
	CuCr	Sem corrosão	1	AD = 1,177 P < 0,005	X=0,022 σ =0,008 n =37
2			AD = 2,644 P < 0,005	X =0,023 S=0,007 n=72	
3			AD = 0,787 P = 0,039	X=0,025 S=0,006 n=58	
Arraial do Cabo 2 anos		1	AD = 1,401 P < 0,005	X =0,063 S=0,022 n=66	M=0,083 (0,075/0,091) N=177
		2	AD = 1,913 P < 0,005	X=0,066 S=0,028 n=61	
		3	AD = 0,421 P = 0,184	X=0,240 S=0,047 n =5	
		4	AD = 1,770 P < 0,005	X=0,117 σ =0,067 n =44	
Ipatinga 2 anos		1	AD = 1,017 P = 0,010	X =0,067 S=0,024 n=55	M=0,074 (0,069/0,079) N=228
		2	AD = 1,704 P < 0,005	X=0,069 S=0,030 n=56	
		3	AD = 2,066 P < 0,005	X=0,079 S=0,041 n=53	
		4	AD = 1,965 P < 0,005	X=0,080 S=0,041 n=64	
CC		Sem corrosão	1	AD = 1,998 P < 0,005	X=0,022 S=0,007 n=55
	Arraial 2 anos	2	AD = 0,370 P < 0,374	X=0,412 S=0,129 n =14	M=0,412 (0,337/0,487) N=14
	Ipatinga 2 anos	3	AD = 2,213 P < 0,005	X=0,070 S=0,025 n =61	M=0,070 (0,064/0,077) N=61

(1) X= Média da amostra com n cotas de corrosão de cada varredura com desvio padrão S; (2) t-Student para estimar intervalo de 95% de confiança da média M da população com distribuição considerada normal, das cotas de corrosão de cada C.P (FS e FI) com base em uma amostra de tamanho N.

ANEXO IX

Resultados de perfilometria – Teste de hipótese t-student para comparação das médias de cota de corrosão dos aços SiP e CuCr nas três condições de corrosão, marinha, industrial e sem corrosão e também para comparação das médias das cotas de corrosão nas mesmas três condições de corrosão para os aços SiP e CuCr.

- Teste hipótese t-Student para comparação entre duas médias estimadas das cotas de corrosão de corpos-de-prova do aços SiP e CuCr, em cada condição de corrosão, significância de 5%, distribuição considerada normal.

Condição de corrosão	SiP Cota Média Estimada Por C.P $\alpha = 95\%$ (mm)	CuCR Cota Média Estimada Por C.P $\alpha = 95\%$ (mm)	TESTE t $\alpha = 95\%$ SiP/CuCr
sem corrosão	M=0,026 (0,024/0,028) N=105	M=0,023 (0,022/0,024) N=167	tcal = 0,981⁽¹⁾ tcri = 1,976 ⁽¹⁾ tcal > tcri (≠) ⁽²⁾
Arraial 2 anos	M=0,069 (0,066/0,072) N=144	M=0,083 (0,075/0,091) N=177	tcal = 3,114 tcri = 1,970 tcal > tcri (≠)
Ipatinga 2 anos	M=0,075 (0,070/0,080) N=153	M=0,074 (0,069/0,079) N=228	tcal = 0,366 tcri = 1,967 tcal < tcri (=)

(1) tcal = t-Student calculado; tcri=t-Student crítico; (2) (≠), (=) diferença e igualdade entre as médias do teste

- Teste hipótese t-Student para comparação entre duas médias estimadas das cotas de corrosão de corpos-de-prova com diferentes condições de corrosão para cada um dos aços SiP e CuCr, significância de 5%, distribuição considerada normal.

Tipo de aço	SC Cota Média Estimada Por C.P $\alpha = 95\%$ (mm)	Arraial do Cabo Cota Média Estimada Por C.P $\alpha = 95\%$ (mm)	Ipatinga Cota Média Estimada Por C.P $\alpha = 95\%$ (mm)	TESTE t $\alpha = 95\%$ SC/ Arraial do Cabo	TESTE t $\alpha = 95\%$ Arraial do Cabo/ Ipatinga	TESTE t $\alpha = 95\%$ SC/ Ipatinga
SiP	M=0,026 (0,024/0,028) N=105	M=0,069 (0,066/0,072) N=144	M=0,075 (0,070/0,080) N=153	tcal = 20,600⁽¹⁾ tcri = 1,960 ⁽¹⁾ tcal > tcri (≠) ⁽²⁾	tcal = 1,917 tcri = 1,976 tcal < tcri (=)	tcal = 16,000 tcri = 1,971 tcal > tcri (≠)
CuCr	M=0,023 (0,022/0,024) N=167	M=0,083 (0,075/0,091) N=177	M=0,074 (0,069/0,079) N=228	tcal = 14,557 tcri = 1,973 tcal > tcri (≠)	tcal = 1,881 tcri = 1,963 tcal < tcri (=)	tcal = 21,043 tcri = 1,969 tcal < tcri (≠)

(1) tcal = t-Student calculado; tcri=t-Student crítico; (2) (≠), (=) diferença e igualdade entre as médias do teste