

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

CORROSÃO DOS AÇOS CARBONO E PATINÁVEL

EM AMBIENTE MARINHO

Aurea Beatriz C. Geraldo

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck (t.)

Co-orientador: Prof. Dr. Maurício U. Kleinke ^{Urban} (em coorient. anno)

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR
AUREA BEATRIZ C. GERALDO E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA.

14/11/1993

Fernando Galembeck

(ORIENTADOR)

Campinas

1993

*Dedico este trabalho aos
meus amados pais e irmãos
Alexandre, Cícero e Lu.*

5. DISCUSSÃO.....	098
5.1 Ambiente Natural	098
5.2 Ambiente Simulado.....	101
6. CONCLUSÕES.....	103
6.1 PERSPECTIVAS.....	104
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

RESUMO

No presente trabalho, as camadas de óxidos formadas nos aços carbono e patinável expostos ao ambiente marinho foram examinadas segundo a composição química, a morfologia e as características eletroquímicas. A corrosão atmosférica foi também simulada em laboratório segundo o método cíclico de umidificação e secagem.

Observou-se que no ambiente marinho o processo de corrosão dos aços carbono e patinável obedece equações logarítmicas. Inicialmente, o processo corrosivo é intenso, porém sua velocidade diminui com o aumento do tempo de exposição.

No início da exposição ambiental (até 30 dias), observa-se diferenças entre os tipos de óxidos e a morfologia da camada desenvolvida em ambos aços, porém estas características tornam-se semelhantes com a sua permanência no ambiente marinho.

Com o aumento do tempo de exposição, o aço patinável apresenta taxas de corrosão menores que as do aço carbono. Verificou-se também que o aço patinável oxidado mostra E_{corr} maior que esse aço limpo; o oposto ocorre com o aço carbono. Estes resultados sugerem que a camada de óxidos formada em ambos aços possua natureza íon-seletiva distinta. No aço carbono é provável que se desenvolva uma camada ânion-seletiva, o que favorece a continuidade da corrosão. No aço patinável é possível que a camada de óxidos possua característica cátion-seletiva e/ou bipolar, o que retarda a corrosão.

O ensaio acelerado de simulação da corrosão atmosférica foi realizado expondo a amostra a um ambiente quente e úmido (ciclo seco), seguido de imersão da amostra em solução de NaCl (ciclo de umidificação). Essas condições, em 10 dias de exposição dos aços carbono e patinável, favoreceram o desenvolvimento de uma camada de óxidos de composição química, de morfologia e de características eletroquímicas semelhantes àquelas desenvolvidas em cada um desses aços expostos ao ambiente marinho natural por cerca de 30 dias.

ABSTRACT

The corrosion of carbon and weathering steels exposed to a marine atmosphere was studied in this work. The chemical composition, morphology and electrochemical characteristics of the rust layer were determined. Simulated corrosion tests were also performed in the laboratory using the wet and dry test method.

The corrosion process in weathering and carbon steels follow a logarithmic law. The corrosion in the beginning of process is faster but it decreases with sample aging.

There are many differences between the oxide types and morphologies of the rust layers in 30 days exposure. However, both characteristics of the rust layers are similar in both steels after longer exposures.

The rusted weathering steels show corrosion potentials higher than the same uncorroded steel and lower corrosion rates at longer times. The opposite effect is observed in the carbon steels. This behavior is assigned to the ion-selectivity properties of the rust iron oxides. A permeable anion-selective layer is probably formed in carbon steel and it contributes to the corrosion, but the rust layer in the weathering steel probably has a cation-selective and/or bipolar characteristics, that delay corrosion process.

The accelerated corrosion tests consisted in the alternate exposure of the specimens to a hot and damp environment (dry cycle) followed by specimen immersion in aqueous solution (wet cycle). The rust layer developed in carbon and weathering steels exposed in these conditions for 10 days are similar to the layers observed in samples of the same steels exposed in marine environment for 30 days, according to chemical composition, morphology and electrochemical characteristics.

ABREVIações E SÍMBOLOS

AC :	aço carbono.
AP :	aço patinável.
AC-lim:	aço carbono limpo.
AP-lim:	aço patinável limpo.
AC-7, AC-15, AC-30, AC-60 e AC-280:	aço carbono oxidado ao ambiente natural por 7, 15, 30, 60 e 280 dias.
AP-7, AP-21, AP-30 e AP-280:	aço patinável oxidado ao ambiente natural por 7, 21, 30 e 280 dias.
AC-S-10:	aço carbono oxidado ao ambiente simulado por 10 dias.
AP-S-10:	aço patinável oxidado ao ambiente simulado por 10 dias.
ΔP_m :	perda de massa.
t:	tempo de exposição.
P_{mo} :	perda de massa por oxidação.
TC:	taxa de corrosão ($g/m^2 \cdot dia$)
ER:	eletrodo de referência.
CE:	contra-eletrodo.
ET:	eletrodo de trabalho.
E_{corr} :	potencial de corrosão.
I_{corr} :	densidade de corrente de corrosão.
R_p :	resistência de polarização.
E_{eq} :	potencial de equilíbrio.
I_o :	densidade de corrente de troca.
E_{ap} :	potencial aplicado.
I:	densidade de corrente aplicada.
η :	sobrepotencial.
α :	coeficiente de transferência.
R_i :	perda ohmica.
b_a e b_c :	módulo dos coeficientes angulares das retas de Tafel anódica e catódica.
MET :	microscopia eletrônica de transmissão.
MEV :	microscopia eletrônica de varredura.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é definida como a degradação de um metal no ambiente o qual está exposto por reações químicas e eletroquímicas⁽¹⁾. Os produtos resultantes desta reação podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, sendo que as características físico-químicas destes produtos de corrosão influenciam na cinética das reações que ocorrem no sistema⁽¹⁾.

A forma mais comum de corrosão é a que resulta da ação do ambiente sobre os materiais. Conhecida desde os primórdios da história, foi observada pelo filósofo romano Plínio, o velho (23-79 DC). Em seus escritos, ele mencionou que a quantidade de óxidos aumentava com a ação simultânea da água e do ar sobre uma barra de ferro^(2,3).

A moderna ciência da corrosão tem origem no modelo da pilha de ação local proposto por Evans⁽⁴⁾ e no modelo de potencial misto provado por Wagner e Traud⁽⁵⁾. Estas pesquisas tem sido combinadas dentro do que é chamada teoria eletroquímica da corrosão. O processo de corrosão metálica descrito por esta teoria apresenta uma reação anódica (dissolução do metal) e uma catódica (redução do íon hidrogênio ou do oxigênio)⁽³⁾.

Macroscopicamente, a corrosão pode manifestar-se sob diversas formas. O material exposto ao ambiente sofre corrosão generalizada e por pites¹. A corrosão generalizada é a forma mais comum e caracteriza-se por uma reação eletroquímica que se processa uniformemente na superfície exposta, representando a destruição do material⁽⁶⁾. A corrosão por pites caracteriza-se por ser localizada, havendo formação de cavidades de largura igual ou menor que o seu comprimento. Este tipo de corrosão é observado em

¹Palavra de uso corrente no vocabulário da língua portuguesa, ver Ferreira, A.B.H., "Novo Dicionário da Língua Portuguesa", Ed. Nova Fronteira, Rio de Janeiro, 1986.

metais que formam uma camada passiva em sua superfície e é uma das formas mais destrutivas, pois ocasiona a perda da resistência mecânica do material. Em estágios avançados, os pites são evidenciados pela presença de crostas de produtos de corrosão localizadas sobre o substrato metálico⁽²⁾.

Para que haja corrosão, é necessário que o metal fique em contato contínuo com um eletrólito e/ou outros oxidantes. No ambiente, a umidade da atmosfera (vapor d'água, orvalho, neblina e chuvas) juntamente com os seus contaminantes formam um meio eletrolítico necessário para que se processem as reações de corrosão^(7,8).

As partículas sólidas presentes no ar podem promover a corrosão por criar condições de aeração diferencial (como a sílica e outras partículas inertes), originar pilhas galvânicas (como metais de espécie química diferente do metal em questão) ou reter gases corrosivos (carvão ativo e outros adsorventes)^(6,7). Os gases como o CO_2 , o NH_3 e o SO_2 , cuja presença está intimamente relacionada com o tipo de indústria e combustíveis utilizados, também proporcionam a corrosão metálica por formar eletrólitos fortes com a umidade do ar⁽⁷⁾.

A presença de sais higroscópicos provenientes do próprio ambiente ou formados como produtos de corrosão do metal, possibilitam a permanência do filme de eletrólito na superfície do metal principalmente quando a umidade relativa atinge um valor crítico⁽¹⁷⁾. A umidade relativa crítica corresponde a uma pressão de vapor acima da qual o sal higroscópico forma uma solução saturada⁽¹⁷⁾.

A temperatura tem influência diversa no processo corrosivo. Em temperaturas elevadas a corrosão pode ser estimulada, por aumentar a velocidade das reações químicas e eletroquímicas, ou pode ser retardada, já que favorece maior evaporação dos filmes de eletrólito e diminui a solubilidade de oxigênio e outros gases corrosivos nessas condições⁽⁷⁾. Em temperaturas abaixo de 0°C o filme de eletrólito congela, permitindo o decréscimo da taxa de corrosão⁽¹⁷⁾.

Há ainda outros fatores paralelos como a insolação, intensidade e direção de ventos. A ação eólica pode proporcionar o

aumento da taxa de corrosão pelo arraste de agentes poluentes para a superfície metálica exposta⁽⁷⁾.

No ambiente marinho, os cloretos promovem a continuidade da corrosão por favorecer a formação e permanência de um filme de eletrólito, mesmo em baixa umidade relativa do ar⁽⁸⁾. Neste ambiente, os íons OH^- (passivantes) e íons Cl^- (ativos) são simultaneamente adsorvidos ao metal⁽⁸⁾; estes últimos ocasionam a ruptura da camada de óxidos que, dependendo do material, pode atuar como passivante. Se a superfície metálica apresentar heterogeneidades na camada de óxidos, como rachaduras e frestas, a ação corrosiva deste meio terá efeito sinérgico⁽³⁾. Nesse ambiente, a formação e a evolução de pites é autocatalítica. Há um aumento na concentração de cloretos dentro do pite que resulta na formação de complexos de Fe (III) induzida por cloretos e formação de complexos mistos induzida pelos íons OH^- ^(8,9).

O presente trabalho aborda a corrosão atmosférica marinha dos aços carbono (aços doces)⁽¹⁰⁾ e patinável (weathering steels) durante um ano de exposição neste ambiente. Os aços foram caracterizados avaliando-se a composição e morfologia da ferrugem formada, o seu comportamento eletroquímico em meio ácido e o seu processo corrosivo. O ambiente marinho foi simulado em laboratório e a camada de óxidos formada em ambos aços foi avaliada de maneira semelhante.

Os aços carbono (AC) do tipo "doce" apresentam um teor de carbono abaixo de 0,25%⁽¹⁰⁾, são de baixa resistência mecânica⁽¹¹⁾ e apresentam em sua composição química os seguintes elementos que estão presentes como impurezas: P - 0,04% (máx.); S - 0,05% (máx.); Si - 0,012% (máx.); Mn - 0,63 (máx.), Cu, Cr e Ni - 0,01% (máx.)⁽¹²⁾.

Os aços patináveis (AP) são classificados como de baixa liga, já que o teor total dos elementos-liga, que são metais, semi-metais e não-metais adicionados à matéria-prima no processo de fabricação do aço⁽¹¹⁾ nesse material, é inferior a 10% em peso⁽¹³⁾. A composição química típica desses aços é a seguinte: C - 0,20 (máx.); P - 0,04 (máx. no tipo 1) e 0,15% (máx. no tipo 2); S - 0,05% (máx.); Cu - 0,20% (min.); Cr e Si - 0,50% (min.),

podendo ainda conter Ni, V, Ti e Nb dependendo do fabricante⁽¹⁴⁾. Devido à presença do cobre, cromo e do fósforo, que nesse caso são os principais elementos-liga, o AP possui maior resistência à corrosão que o AC em ambientes industriais. Hudson e Staners⁽¹⁵⁾ verificaram o aumento da resistência à corrosão atmosférica (ambiente industrial) em aços que possuem teores de Cr, Cu e Ni em torno de 0,5% em peso ou mais. Por apresentar ainda alta resistência mecânica, o AP está sendo utilizados no setor da construção civil desde a década de 1930, quando foi desenvolvido pela US Steel Corp⁽¹⁵⁾.

Os aços patináveis foram assim denominados devido à tonalidade castanha dos seus produtos de corrosão desenvolvidos principalmente em ambientes industriais, a pátina^(7,8). A origem da palavra pátina é proveniente do século XVII e em sua forma italiana primitiva "patena" aplicava-se à película de tonalidade amarelo escuro que se observa sobre os quadros clássicos e também à película de coloração característica que recobre os objetos e esculturas de bronze expostas à ação ambiental⁽¹⁶⁾.

Os AC e AP diferem também pela morfologia dos seus produtos de corrosão. O AC em contato com o ambiente produz uma camada de ferrugem porosa, onde as partículas de óxido soltam-se facilmente do substrato, o que facilita o ingresso de oxigênio e água, perpetuando o processo corrosivo⁽⁷⁾. No AP a ferrugem desenvolve-se em duas camadas: uma externa semelhante à do AC e uma interna que é densa e compacta, conferindo ao metal maior resistência à ação corrosiva do meio exposto. Com o decorrer do tempo de exposição, os produtos solúveis ou não aderentes da camada de oxidação do AP são eliminados por precipitações atmosféricas posteriores. A velocidade de corrosão diminui a medida que a barreira se consolida até atingir um valor estacionário, caracterizado pela presença de uma camada de óxidos compacta, já que cada um dos consecutivos períodos de umidificação conduz a uma diminuição da quantidade dos produtos de corrosão pouco aderentes. A estabilização da taxa de corrosão é conseguida em aproximadamente 3 anos⁽¹⁶⁾.

A ação protetora da pátina baseia-se em dois efeitos⁽¹⁶⁾:

1) Barreira oferecida pelo óxido com respeito ao transporte de elétrons (barreira ôhmica), transporte de oxigênio (barreira difusiva) e à adsorção de eletrólito.

2) Efeito intrínseco da base metálica consistente com o enobrecimento do metal devido a fatores termodinâmicos (relacionados com a presença do Cu) ou cinéticos (relacionados com a presença de Cr, Cu, e P) na interface metal/óxido.

1.1. OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho foram: avaliar a composição química e a morfologia da ferrugem desenvolvida nos AC e AP expostos ao ambiente marinho, verificar o seu processo corrosivo, as características eletroquímicas da camada de óxidos formada em ambos aços e elaborar um ensaio de laboratório que simule a corrosão atmosférica.

Essa dissertação foi dividida em seis capítulos. O capítulo 1 é a introdução. O capítulo 2 descreve os fundamentos do mecanismo químico da formação da camada de óxidos de ferro nos AC e AP, a teoria de oxidação de metais a temperatura ambiente, os aspectos eletroquímicos que envolvem os fenômenos de dissolução, passivação e natureza íon-seletiva da camada de óxidos como também os dos ensaios acelerados de corrosão atmosférica. A descrição das técnicas de espectrofotometria no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), polarização eletroquímica, determinação da perda de massa e simulação da corrosão atmosférica, bem como os materiais e metodologia empregados estão no capítulo 3. No capítulo 4 serão apresentados os resultados obtidos por essas técnicas. O capítulo 5 discute os resultados de composição química, morfologia, características eletroquímicas da camada de óxidos, e o processo corrosivo dos aços expostos ao ambiente natural e ao simulado. O trabalho é finalizado no capítulo 6 com as conclusões e as suas perspectivas de continuidade.

2. FUNDAMENTOS

2.1 Composição das Camadas de Óxidos nos Aços Carbono e Patinável

No AP a camada interna dos produtos de corrosão é composta por hidróxidos amorfos de ferro e δ -FeO(OH) (ferroxihita) enquanto a externa é composta por α -FeO(OH) (goethita) e γ -FeO(OH) (lepidocrocita)⁽¹⁷⁾. No AC a camada de ferrugem é formada pelos mesmos compostos, porém esta desenvolve-se de maneira não uniforme sobre a superfície do metal^(8,17,18). A representação esquemática das camadas de óxidos formadas em ambos aços é mostrada na figura 2.1.

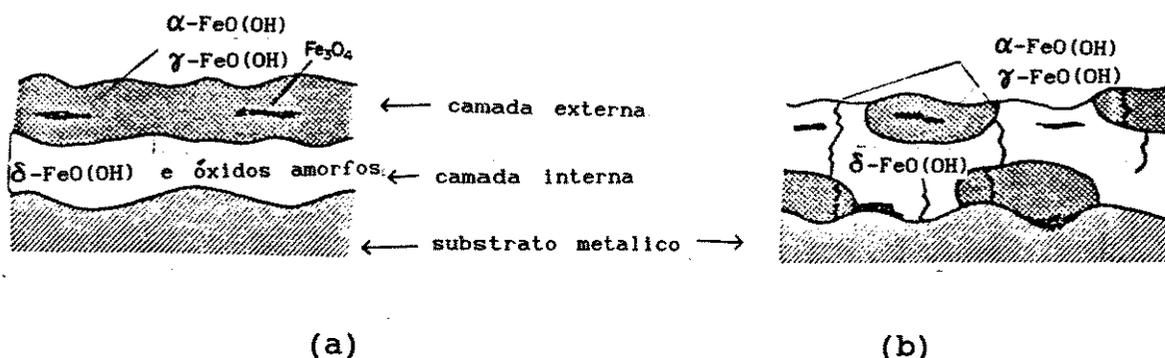


Figura 2.1. Camadas de óxidos formadas nos aços patinável (a) e carbono (b)⁽¹⁸⁾.

De acordo com Misawa e colaboradores⁽¹⁸⁾, o provável mecanismo de corrosão atmosférica seria a formação de hidroxocomplexos de Fe(II) a partir de íons ferrosos formados na reação anódica do material. Dependendo do ânion existente na fase úmida do processo, os hidroxocomplexos de Fe (II) seriam oxidados originando a lepidocrocita [γ -FeO(OH)] que assim formada poderia facilmente transformar-se em goethita pela dissolução e precipitação em soluções aquosas. A δ -FeO(OH) seria produzida pela oxidação de hidroxocomplexos de Fe(II) na ausência de umidade. Este processo está esquematicamente representado na figura 2.2.

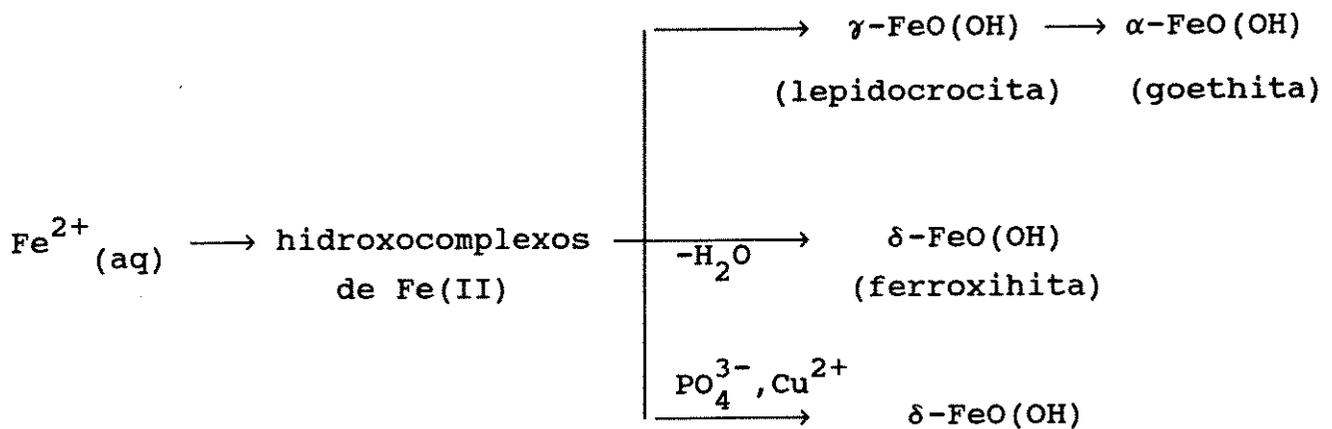


Figura 2.2. Representação esquemática do provável mecanismo de corrosão atmosférica de aços⁽¹⁸⁾.

No AP, o cobre e o fósforo presentes exercem influência catalítica na formação da camada interna de óxidos⁽¹⁸⁾. Estes elementos nas formas de íons Cu^{2+} e PO_4^{3-} concentram-se na superfície do substrato e contribuem para a oxidação de íons ferrosos dissolvidos ou hidroxocomplexos de Fe(II), oxidando-os a $\delta\text{-FeO(OH)}$ (ferroxihita). Em ambientes industriais são formados sulfatos e fosfatos básicos de cobre, que são insolúveis e contribuem para a formação da camada interna de óxidos que estabiliza o processo corrosivo do AP neste ambiente⁽¹⁹⁾.

2.2 Óxidos de Ferro

Os óxidos podem ser classificados em óxidos ácidos, básicos e anfóteros. Essas propriedades relacionam-se com o tipo de ligação metal-oxigênio do óxido⁽²⁰⁾. Os óxidos de metais de transição com número de oxidação baixo são óxidos básicos (reagem com ácidos produzindo sais) e a ligação metal-oxigênio é iônica, já os que possuem número de oxidação alto são óxidos ácidos e covalentes. Por apresentar geralmente números de oxidação +2 ou +3, os óxidos de ferro são classificados como básicos e iônicos. Esses óxidos possuem composição não estequiométrica⁽²⁰⁾.

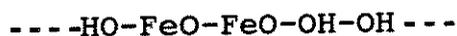
A magnetita (Fe_3O_4), tem estrutura cúbica de face centrada, onde os íons Fe(II) localizam-se nos interstícios octaédricos (A) e os íons Fe(III) distribuem-se nos interstícios octaédricos (A) e tetraédricos (B). Devido aos íons Fe (III) dos sítios B encontrarem-se com os seus spins antiparalelos aos spins dos íons Fe(III) e Fe (II) dos sítios A, essa estrutura foi denominada espinélio inverso e permite a interpretação de suas propriedades magnéticas⁽²¹⁾. Misawa e colaboradores⁽²²⁾ obtiveram a magnetita em soluções aquosas a temperatura ambiente a partir da oxidação ao ar (lenta) de "green rusts" (hidroxocomplexos intermediários no processo de oxidação do ferro) e pela neutralização de soluções de Fe(II) e Fe(III). Evans⁽²³⁾ propôs que pela redução de oxihidróxidos de ferro presentes na ferrugem desenvolvida no ambiente seria formada a magnetita. Permanecendo na presença do ar este óxido seria oxidado e transformado novamente em oxihidróxidos de ferro.

A maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um óxido pouco comum. Possui estrutura cristalográfica semelhante à magnetita, porém com íons Fe(III) nos interstícios tetraédricos e octaédricos⁽²¹⁾. Leidheiser e Music⁽²⁴⁾ observaram a formação deste óxido na camada de produtos de corrosão desenvolvida sobre o ferro exposto à atmosfera por espectroscopia Mössbauer.

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), é o último estágio de transformação dos óxidos de ferro⁽²¹⁾, por ser uma forma termodinamicamente estável ($\Delta G_f^\circ = -179,1 \text{ kcal/mol}$)⁽²⁵⁾. Este óxido apresenta uma estrutura

romboédrica, quase indistinguível da hexagonal compacta. Apresenta 2/3 dos interstícios (entre os átomos de oxigênio) empacotados no retículo hexagonal que são ocupados por íons Fe(III). Os cristais de hematita apresentam morfologia acicular ou espiralada⁽²¹⁾ porém isto depende do tipo do ânion presente na fase aquosa do processo de obtenção, segundo Matijevic⁽²⁶⁾.

A goethita (α -FeOOH) é o sesquióxido de ferro hidratado que tem uma estrutura ortorrômbica, com íons Fe(III) ocupando sítios octaédricos de um arranjo hexagonal compacto. Existem na sua estrutura duas unidades FeO envolvidas por planos de unidades de hidroxila que formam camadas alternadas nesta ordem⁽²¹⁾:



havendo a formação de pontes de hidrogênio entre as unidades de hidroxila vizinhas. As pontes de hidrogênio, por serem ligações fracas, permitem a entrada de moléculas de água entre os planos das unidades de OH, dando origem a limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)⁽²¹⁾. Misawa e colaboradores⁽²²⁾ obtiveram a goethita pela oxidação ao ar dos íons Fe(II) em meio fortemente alcalino, em meio ácido e também pela adição de bases a soluções ácidas de Fe(III). Olowe e colaboradores⁽²⁷⁾ investigaram a influência da concentração das soluções alcalinas no tamanho das partículas.

A lepidocrocita (γ -FeOOH) possui estrutura ortorrômbica com os íons de Fe(III) ocupando os sítios octaédricos. Na sua estrutura, os grupamentos FeO_2 ficam encadeados por átomos de hidrogênio⁽²¹⁾. A lepidocrocita forma-se pela oxidação ao ar de soluções de íons Fe(II) e intermediários complexos de Fe(II) e Fe(III) em soluções neutras e ácidas⁽²²⁾.

A ferroxihita (δ -FeOOH) possui estrutura desordenada, onde o Fe(III) distribui-se aleatoriamente em qualquer sítio octaédrico de uma estrutura hexagonal compacta⁽²¹⁾. Este é um óxido amorfo e é obtido pela oxidação violenta do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ^(22,27). Quanto a sua morfologia, apresenta-se em forma de esferas agrupadas⁽²⁷⁾.

A akaganeita (β -FeOOH) apresenta estrutura cristalina tetragonal⁽²¹⁾, é obtida em meio de cloretos⁽²⁶⁾ e forma-se em superfícies de ferro e aço expostas ao ambiente marinho^(22,29), porém não é encontrada na camada de ferrugem de aços expostos nesse meio em períodos de exposição inferiores a 2 anos⁽²⁸⁾.

2.3. Oxidação de Metais a Temperatura Ambiente

No processo de oxidação de metais, a formação da camada de óxidos ocorre em três etapas⁽³⁰⁾: adsorção química de oxigênio, formação de núcleos de óxidos e desenvolvimento de um filme contínuo.

A cinética dos processos de oxidação de metais a temperatura ambiente pode ser controlada pelas etapas de transporte de elétrons⁽³⁵⁾ ou migração de íons, dependendo das características físico-químicas da camada de óxidos formada no metal em estudo^(30,33). Cada uma destas etapas determinantes é descrita por modelos matemáticos que relacionam a perda de massa ou perda de espessura do substrato metálico (ΔP_m) com o tempo de exposição do material no ambiente em questão (t) de acordo com as equações:

- a) logarítmica: $\Delta P_m = a \ln (b t + 1)$,
b) recíproca da logarítmica: $1/\Delta P_m = a - b \ln (t)$,
c) assintótica: $\Delta P_m = a (1 - \exp(- b t))$.

Sistemas que seguem a lei logarítmica possuem como etapa determinante do processo de oxidação o transporte eletrônico^(31,32); a recíproca da logarítmica tem como etapa determinante o transporte iônico em um gradiente de potencial^(30,33,34). Defeitos mecânicos na morfologia da camada oxidada são explicados pela lei assintótica^(30,33,34).

Os modelos matemáticos que descrevem a cinética oxidativa de metais são fundamentados na teoria quântica de crescimento de óxidos^(33,36). Por esta teoria, o fluxo de elétrons no óxido metálico se daria pelo efeito túnel, que representa a probabilidade de um elétron atravessar uma barreira de potencial, como um filme fino, de acordo com suas características ondulatórias⁽³⁶⁾.

Quando a etapa determinante é o transporte de íons metálicos, a taxa de crescimento da camada de óxidos é relacionada ao número de cátions que superam a energia necessária para atravessá-la⁽³³⁾:

$$\frac{d y}{d t} = C \exp \left(\frac{\delta}{y} \right)$$

onde y é a espessura do filme de óxidos, δ é a sua espessura limite, t é o tempo e C é uma constante.

Se a etapa determinante for o transporte de elétrons, a taxa de crescimento do óxido é determinada pelo número de elétrons que atravessam a camada⁽³³⁾:

$$\frac{d y}{d t} = C \exp (- k y)$$

onde k é uma constante.

As equações recíproca da logarítmica e logarítmica emergem da integração das expressões acima^(33,34).

Os metais expostos ao ambiente sofrem ação não só do oxigênio, como também da umidade do ar e de seus contaminantes, originando uma camada de óxidos com maior espessura e composição distinta. Nesse caso a perda de massa pode ser expressa por:

$$\Delta P_m = b t^a$$

onde ΔP_m é a perda de massa, t é o tempo de exposição, a e b são constantes.

Segundo essa expressão, a cinética da corrosão atmosférica pode ser controlada pelo transporte de reagentes na camada de óxidos. Se o processo é controlado por difusão, a terá valor igual a 0,5. Em casos onde a camada tem baixa porosidade, o coeficiente de difusão é pequeno e desta forma a terá valores menores que 0,5. Valores de a maiores que 0,5 indicam que a camada de ferrugem sofre desagregação e possui defeitos mecânicos. Para aços expostos ao ambiente essa constante varia entre 0,4 e 0,8.

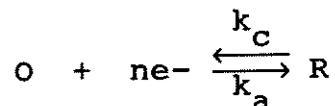
Em tempos de exposição longos, considera-se que a camada de óxidos tem espessura e porosidade constantes e desta forma a relação entre a perda de massa (ou espessura) e o tempo é linear. Assim, a equação acima pode ser escrita como:

$$\log \Delta P_m = \log b + a \log t$$

Segundo Pourbaix⁽⁹⁸⁾, é possível estimar a perda de massa em tempos de exposição em torno de 20 a 30 anos por extrapolação, a partir de resultados coletados em 4 anos.

2.4 Processos de Transferência de Elétrons

Os processos de transferência de elétrons envolvem discussões em torno da reação:



onde O é a espécie oxidada, R é a espécie reduzida, ne^- é o número de elétrons envolvidos na reação e k_c e k_a são as constantes de velocidade das reações catódica e anódica.

Seja um sistema eletroquímico constituído por um eletrodo metálico imerso numa solução contendo as espécies eletroativas oxidadas (o) e reduzidas (r), em uma dada concentração C_r e C_o , (concentração tomada aqui corrigida em relação à atividade dos íons).

A isotropia do eletrólito (distribuição homogênea de dipolos, íons positivos e negativos) é perturbada pela imersão do eletrodo. A separação de cargas e dipolos ocorre numa região muito próxima de sua superfície (6-10 Å), sendo que a distribuição de íons é diferente do restante da solução, o que faz surgir na interface metal-solução uma diferença de potencial (ddp). A perturbação na região da interface formada é gerada pelas reações de transferência de elétrons (redução e oxidação) entre o metal e a solução⁽³⁷⁾.

Nesse ponto, as taxas de reação nos sentidos direto e inverso são distintas, havendo desta forma um fluxo de corrente no sistema cuja magnitude é a soma das contribuições das correntes catódica e anódica ($I_c = nFk_c C_r$ e $I_a = nFk_a C_o$, onde k é a taxa das reações, F é a constante de Faraday e n é o número de elétrons envolvidos no processo)⁽³⁷⁾.

Quando o potencial de equilíbrio ou reversível (E_{eq}) é atingido, as reações de oxi-redução continuam ocorrendo porém em taxas iguais. O potencial de equilíbrio é dado pela equação de

Nernst, que o relaciona com o potencial padrão (E°) da reação e as concentrações⁽³⁷⁾:

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{R T}{n F} \ln \frac{C_o}{C_r}$$

onde R é a constante geral dos gases, T é a temperatura absoluta e F é a constante de Faraday. O potencial padrão é o potencial de equilíbrio termodinâmico do sistema em estudo nas condições de pressão de 1 atm, temperatura igual a 25°C e atividades das espécies o e r unitárias⁽³⁸⁾.

Nesse ponto, as correntes anódica e catódica têm a mesma magnitude embora sinais contrários, de modo que a corrente que flui no sistema é nula. O módulo da igualdade das correntes catódica e anódica é denominado corrente de troca e que juntamente com o E_{eq} define o estado de equilíbrio⁽³⁸⁾.

Um potencial externo aplicado (E_{ap}) ao sistema favorece o abandono do estado de equilíbrio. Nessas condições, haverá um fluxo de corrente que irá alterar a taxa das reações de redução e oxidação. O desvio do potencial do sistema em estudo com relação ao seu E_{eq} é chamado polarização e sua magnitude é medida pela sobretensão ou sobrepotencial (η)⁽³⁸⁾:

$$\eta = E_{ap} - E_{eq}$$

O sobrepotencial relaciona-se com a densidade de corrente (relação entre o fluxo de corrente na célula e a área geométrica do eletrodo) no sistema pela equação de Butler-Volmer⁽³⁹⁾:

$$I = I_o \left[\exp \left(- \frac{\alpha n F}{R T} \eta \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha) n F}{R T} \eta \right) \right]$$

onde α é o coeficiente de transferência e I é a densidade de corrente que flui na célula e pode ser anódica ($\eta > 0$) ou catódica ($\eta < 0$).

A variação do potencial no sistema gera uma mudança na altura da barreira de energia livre da reação. Nessas condições, as

espécies devem ultrapassar uma barreira de energia livre igual a ΔG_c^* no sentido direto e ΔG_a^* no sentido inverso^(38,39):

$$\Delta G_c^* = \Delta G_c + \alpha nFE$$

$$\Delta G_a^* = \Delta G_a + (1-\alpha)nFE$$

O coeficiente de transferência é a relação da variação de ΔG da reação (num determinado sentido) com a variação da energia elétrica (FE) (imposta ao sistema eletroquímico) e que depende de uma função trigonométrica que determina a simetria da barreira de energia de ativação. O α desta maneira expressa essa função de simetria e assume valores iguais, maiores ou menores a 0,5^(39,40).

Quando a reação inversa contribui com menos de 1% de corrente no sistema ($|\eta| > 0,118/n \text{ V}$), um dos termos da equação de Butler-Volmer pode ser desprezado. Considerando-se este caso limite obtém-se as equações de Tafel^(38,39).

$$\log|I| = \log|I_0| - \frac{\alpha n F}{2,3RT} \eta \quad (\eta < 0)$$

$$\log|I| = \log|I_0| + \frac{(1-\alpha)nF}{2,3 R T} \eta \quad (\eta > 0)$$

As equações de Tafel são válidas nos processos dominados por transferência de elétrons em sistemas irreversíveis⁽⁴⁰⁾. Construindo-se gráficos de $\log I$ em função de η torna-se possível a determinação de α e I_0 . O gráfico obtido apresenta um ramo catódico e outro anódico e o $\log I_0$ é obtido na intersecção da extrapolação dessas retas. Quando $\eta \rightarrow 0$, as curvas de $\log I$ vs. η divergem de um comportamento linear devido a contribuição das reações no sentido inverso⁽³⁹⁾.

Na polarização dos sistemas de corrosão metálica, a dissolução é o processo de oxidação e a eletronação do hidrogênio (em soluções ácidas) ou do oxigênio (em soluções neutras e alcalinas) é o processo de redução. Nessas condições, o metal

apresenta um valor de potencial intermediário aos potenciais de equilíbrio das reações reversíveis da espécie metálica em questão e do hidrogênio ou do oxigênio^(41,42,43), dependendo da solução utilizada (figura 2.3). Este potencial é geralmente chamado potencial de corrosão (E_{corr}) ou potencial misto porque depende da cinética e termodinâmica das reações de oxidação e redução. No potencial de corrosão tem-se a corrente (ou taxa) de corrosão (I_{corr})^(41,42,43).

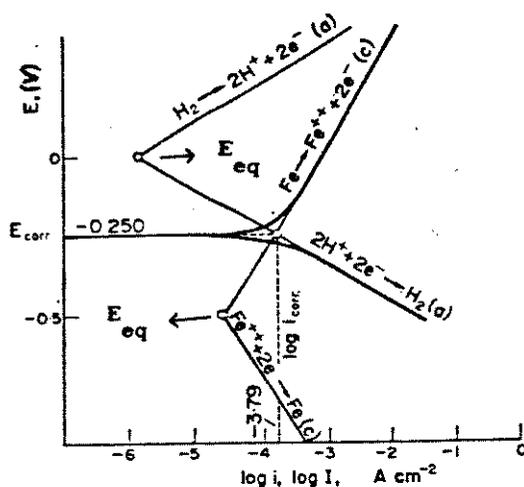


Figura 2.3 - Potencial de corrosão de um metal⁽⁴⁰⁾.

2.5. Modelo Elétrico da Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica pode ser representada pelo circuito elétrico mostrado na figura 2.4 (a). O eletrólito é considerado como uma resistência ôhmica (R_{Ω}) e os eletrodos, um circuito em paralelo constituído por um capacitor (C_d) e uma impedância geral (Z_f). A corrente total que atravessa a interface do eletrodo representa as distintas contribuições dos processos faradaicos (oxidação e redução) (i_f) e carregamento da dupla camada (i_d)⁽⁴⁷⁾.

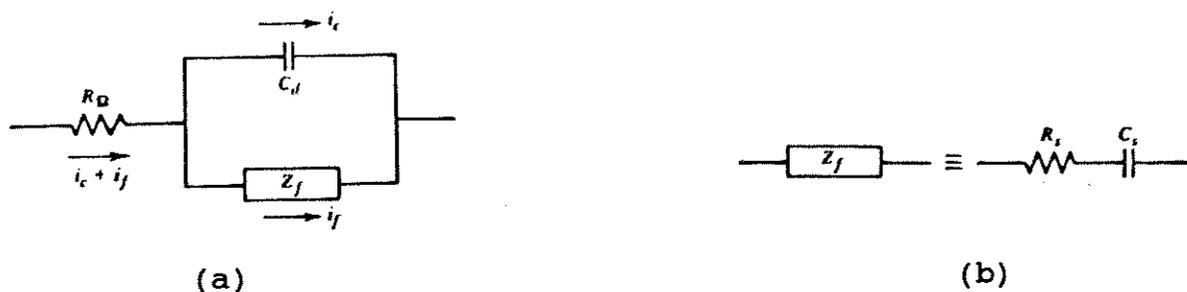


Figura 2.4 - Representação eletrônica: a) da célula eletroquímica e b) impedância do eletrodo no eletrólito⁽⁴⁷⁾.

Quando um eletrodo metálico é imerso num eletrólito, ocorre uma separação de cargas na região da interface metal-solução. Essa região, de acordo com a teoria de Stern⁽⁴⁸⁾, é formada por: a) uma primeira camada de moléculas do solvente (geralmente água) e alguns íons adsorvidos à superfície metálica, b) uma segunda, formada por íons solvatados (os íons têm carga predominantemente oposta à do metal) e c) uma região difusa (onde os íons movimentam-se aleatoriamente). Essa estrutura é denominada dupla camada e possui um comportamento semelhante ao de um capacitor⁽³⁹⁾.

A impedância faradaica (Z_f) pode ser representada simplesmente por uma combinação em série de uma resistência de polarização (R_p) e uma pseudocapacidade (C_p) (figura 2.4 (b)). A pseudocapacidade refere-se a camada de adsorção na superfície do eletrodo^(39,49). A resistência de polarização é a resistência do próprio eletrodo, a qual é definida como a variação do potencial em função da variação da corrente aplicada no sistema e é obtida através do coeficiente angular da reta fornecida pelo gráfico de E vs. I⁽³⁹⁾. A R_p é também obtida a partir dos parâmetros de Tafel (equação de Stern-Geavy)^(43,50):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{2,3 I_{\text{corr}} (b_a + b_c)}$$

onde b_a e b_c são os módulos dos coeficientes angulares das retas de Tafel anódica e catódica.

De acordo com Jones⁽⁵⁰⁾, quando o sistema apresenta flutuações na determinação do E_{corr} devido à corrosão localizada, os parâmetros de Tafel para o cálculo de R_p podem ser obtidos potenciocineticamente, objetivando precisão nas medidas.

O potencial elétrico aplicado a uma célula eletroquímica é dado pela soma das contribuições do potencial de equilíbrio, sobrepotencial e queda ohmica (R_i)⁽³⁸⁾:

$$E_{\text{ap}} = E_{\text{eq}} + \eta + R_i$$

onde i é a corrente que flui na célula .

A queda ohmica é atribuída à resistência do eletrólito e deve ser minimizada por ocasionar erros na determinação do potencial do sistema. A sua minimização é feita pela aproximação máxima do eletrodo de referência (ER) ao eletrodo de trabalho (ET), porém sempre haverá uma resistência não compensada⁽³⁹⁾.

A compensação de R_i pode ser feita pelo método da interrupção de corrente, onde procura-se eliminar o efeito de R_i para se obter o potencial de eletrodo⁽⁵¹⁾.

Essa técnica consiste na interrupção da corrente em intervalos de tempo curtos (da ordem de ms), de forma que a densidade de corrente e/ou potencial a que o eletrodo de trabalho está submetido seja constante⁽⁵¹⁾.

No momento da interrupção da corrente (tempo t), o potencial do eletrodo inicialmente decai de E a um outro potencial E_1 diferente de zero devido à contribuição da descarga da dupla camada no evento da interrupção da corrente e que se caracteriza por um decaimento exponencial em função do tempo⁽⁵¹⁾. A diferença entre o potencial E e E_1 é a componente R_i . Com este valor conhecido, é possível obter-se o potencial do eletrodo.

A polarização de eletrodos de ferro em sobrepotenciais abaixo de -600 mV gera bolhas de hidrogênio em sua superfície. O aumento de R_i também é ocasionado pela presença dessas bolhas as quais

2.6. Passivação

A passivação é a propriedade que os metais possuem de resistir à corrosão em ambientes em que não sejam termodinamicamente estáveis. Um exemplo clássico é a formação de uma camada protetora sobre uma barra de ferro imersa em ácido nítrico concentrado⁽⁴⁴⁾.

Nas condições de passivação, o metal é recoberto por um filme de óxidos insolúveis, aderente e não poroso⁽⁴⁶⁾ que funciona como uma barreira à difusão dos produtos da reação para o meio⁽⁴⁴⁾. Este filme pode ser formado por uma camada de oxigênio quimissorvido, de acordo com a teoria de oxidação de metais. Essa camada de oxigênio ligado quimicamente ao substrato metálico é mais estável que o óxido metálico e atua na diminuição da corrente de corrosão da reação geral $M = M^{Z+} + Z e^-$ ⁽⁴⁴⁾.

A formação de uma camada passiva pode também ser descrita como uma transição eletrônica a partir de um filme 2d, existente em condições de pré-passivação, a um filme 3d não poroso⁽⁹⁷⁾. A transição ocorre devido aos íons oxigênio ou outros íons ou moléculas adsorvidos na superfície metálica e aos elétrons do metal. As reações para a formação de uma camada passiva, passam por uma primeira etapa que é a dissolução metálica, em seguida há um aumento da concentração de íons Fe(III) e finalmente ocorre o crescimento do filme 3d⁽⁹⁷⁾.

As propriedades de proteção dos óxidos ao metal são influenciadas por suas características cristalinas. Uma camada de óxidos amorfos oferece maior cobertura ao substrato metálico⁽⁵⁴⁾, no entanto permitem o ingresso do eletrólito do meio em que estão expostos, não oferecendo proteção ao substrato e desta forma propagando a oxidação⁽⁴⁴⁾.

Teschke e colaboradores⁽⁴⁵⁾ verificaram a transição hidrofílica-hidrofóbica de eletrodos de ferro e alumínio quando submetidos a pulsos de potencial de redução e oxidação. Cada mudança de potencial gera uma alteração na superfície dos eletrodos que é relacionada com a sua molhabilidade e portanto com as mudanças de tensão interfacial sólido-líquido. Foi evidenciado que a molhabilidade da camada de óxidos de ferro gerada na

presença de oxigênio é maior que aquela obtida na sua ausência. Desta maneira, os óxidos obtidos sob saturação de oxigênio são mais aderentes, conferindo passividade ao metal presente no eletrólito.

2.7 Natureza Íon-seletiva da Camada de Óxidos

A camada de óxidos formada sobre a superfície metálica no processo de corrosão pode ser considerada como uma membrana permeável a íons e que dependendo do meio eletrolítico em que o sistema metal/óxido está imerso, o processo corrosivo pode ou não ter continuidade⁽⁵⁵⁾.

Óxidos hidratados de metais do grupo do ferro são ânion-seletivos em meio neutro contendo cloretos e em meio ácido, porém são cátion-seletivos em soluções alcalinas. Há um valor de pH específico chamado ponto de iso-seletividade onde a característica íon-seletiva é invertida. Na tabela 2.1 são mostrados os valores dos pontos de iso-seletividade e pontos de carga zero (valor de pH onde o óxido hidratado ou hidróxido metálico não apresenta carga superficial).

Tabela 2.1 - Pontos de iso-seletividade (PIS) e pontos de carga zero (PCZ) de hidróxidos e óxidos metálicos hidratados⁽⁵⁵⁾.

Membrana	pH _(PIS)	pH _(PCZ)
Ni(OH) ₂	> 13	9,6 - 11,3
Cr(OH) ₃	≈ 11	6,5 - 7,4
Fe(OH) ₂	> 13	
Óxido hidratado de ferro (II, III)	5,8	
Óxido hidratado de ferro (III)	10,3	8,6

A íon-seletividade de óxidos metálicos hidratados depende não somente do valor do pH como também da adsorção específica de

ânions nos microporos da membrana (cargas fixas), concentração e mobilidade das espécies iônicas que migram. Se a carga fixa na membrana for positiva e estiver presente em solução ácida ou neutra, essa membrana será ânion-seletiva⁽⁵⁵⁾.

O desenvolvimento de filmes ânion seletivos como resultado do processo corrosivo de superfícies metálicas envolve o acúmulo de íons metálicos na solução próxima à interface metal/óxido (provenientes da dissolução metálica) e de íons Cl^- (se a corrosão ocorrer em meio neutro na presença desses íons) a partir de uma corrente anódica que atravessa o filme e um fluxo eletro-osmótico de moléculas de água, que favorecem a migração de íons Cl^- do meio eletrolítico para interface metal/óxido. Nesse caso, verifica-se uma diminuição do potencial com o aumento da razão entre as atividades dos íons cloretos das duas soluções separadas pela membrana ânion-seletiva⁽⁵⁵⁾:

$$E = - \omega \left(\frac{R}{F} \right) \ln \frac{a_{\text{II}}}{a_{\text{I}}}$$

onde ω é a carga fixa da membrana, a_{I} e a_{II} são as atividades dos íons na solução I e II (figura 2.5).

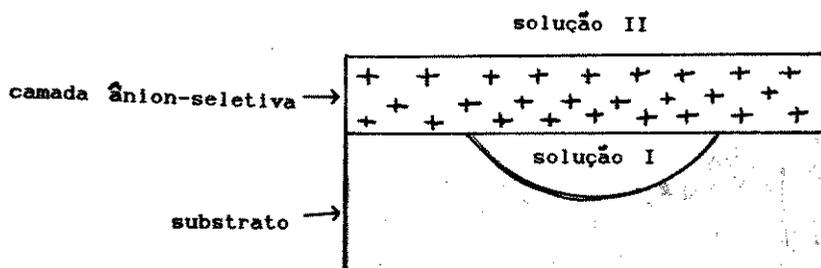


Figura 2.5 - Camada ânion-seletiva⁽⁵⁵⁾.

Com o fluxo eletro-osmótico da água, que fornece uma contínua hidratação dos íons metálicos presentes na interface e a diminuição do pH ocasionado pela hidrólise dos cloretos metálicos formados na mesma, a corrosão localizada (formação de pites) e conseqüentemente a propagação da corrosão metálica são favorecidas⁽⁵⁵⁾.

Em soluções ácidas ou neutras, filmes ânion-seletivos podem tornar-se cátion-seletivos se ânions como CrO_4^{2-} e MnO_4^- estiverem adsorvidos nos microporos do filme, alterando a carga fixa da membrana e sendo dessa forma bloqueado o ingresso de íons cloretos para a interface metal/óxido⁽⁵⁵⁾. Nesse caso há um aumento do potencial de membrana devido a permeação de cátions e o ingresso de moléculas de água por difusão, permitindo a formação de hidróxidos e óxidos metálicos hidratados. Como o ingresso de moléculas de água por difusão oferece menor hidratação aos cátions na interface metal/óxido, há então uma diminuição do processo corrosivo.

Os filmes bipolares surgem a partir da incorporação de ânions como CrO_4^{2-} , MnO_4^- , MoO_4^{2-} e PO_4^{3-} na região superficial (nas proximidades da interface óxido/eletrólito) de um filme de natureza ânion-seletiva. Esses ânions são provenientes da oxidação dos elementos presentes na liga metálica e que após difusão, distribuem-se naquela região onde há partículas de óxidos bem cristalizados⁽⁵⁶⁾. Dessa forma o filme adquire uma natureza bipolar onde a carga fixa na camada externa (região superficial) é negativa, fornecendo uma característica cátion-seletiva e uma camada interna (região próxima da interface metal/óxido) com carga fixa positiva, tendo uma característica ânion-seletiva.

No filme bipolar há então o surgimento de um campo elétrico na interface das duas camadas carregadas. Quando o potencial é tornado mais anódico que o potencial de corrosão do metal, o campo elétrico aumenta. Nesse caso, somente moléculas de água permearão a camada, porém sofrerão dissociação em OH^- e H^+ na região do campo elétrico. O ânion OH^- permeia à camada ânion-seletiva, permitindo a formação de hidróxidos e óxidos metálicos hidratados e o cátion H^+ permeia à camada cátion-seletiva, em direção ao exterior da membrana. O bloqueio do transporte de ânions nessa camada e a menor hidratação dos cátions na interface metal/óxido favorece a diminuição da corrosão nos substratos cobertos por este tipo de filme. Estas considerações teóricas sobre filmes bipolares foram extraídas de Coster⁽⁵⁷⁾.

2.8 Simulação da Corrosão

O processo corrosivo atmosférico ocorre durante grandes intervalos de tempo (anos), surgindo a necessidade do desenvolvimento de condições que possibilitem rapidez no conhecimento da influência do ambiente sobre os materiais⁽⁵⁸⁾, ou seja, é necessário estudar ensaios acelerados de corrosão.

Os resultados dos testes acelerados de corrosão, por exemplo a exposição de materiais em câmaras de névoa salina, dióxido de enxofre e umidade, fornecem pouca correlação com aqueles obtidos no ambiente, pois nas condições de agressividade desses testes há o desenvolvimento de produtos de corrosão diferentes⁽⁵⁸⁾. Os testes acelerados, no entanto, são muito utilizados principalmente na avaliação de revestimentos orgânicos e inorgânicos do substrato metálico⁽⁵⁹⁾.

Ensaio cíclicos, alternando períodos secos e úmidos, de imersão do material em soluções aquosas, tem sido desenvolvidas para simular as condições que ocorrem numa atmosfera real⁽²⁹⁾.

Pourbaix⁽⁶⁰⁾ desenvolveu um método eletroquímico que usa esta técnica em conjunto com a medida dos potenciais em circuito aberto do material durante a imersão. Os materiais estudados foram os aços patinável e carbono. A solução de ensaio em que a amostra era imersa variava conforme o ambiente a simular: água destilada (ambiente rural), solução de bisulfito de sódio 10^{-4} M (ambiente industrial) e solução de cloreto de sódio a 200 ppm (ambiente marinho). A temperatura utilizada foi de 20^o ou 60^oC e os ciclos obedeciam a tempos fixos de 43 minutos de emersão e 13 minutos de imersão. As amostras receberam diferentes tipos de pré-tratamento: abrasão, remoção do filme de óxidos com soluções de H₂SO₄, ácido cítrico ou NaHSO₃ e tratamento com oxidantes (KMnO₄, K₂Cr₂O₇ e outros). O pré-tratamento das amostras influencia a formação de pátina nos aços patináveis e conseqüentemente a medida do potencial no início de imersão. Nos aços patináveis altos potenciais são atingidos rapidamente, devido à formação de uma camada passiva.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

Nesse capítulo serão descritos os fundamentos, materiais e métodos da análise dos produtos de corrosão dos AC e AP expostos ao ambiente litorâneo e ao sistema de simulação atmosférica.

Antes da exposição ao ambiente, foi determinada a composição química dos aços utilizados por absorção atômica. Dados das características do ambiente foram obtidos das medições feitas pelo IAPAR (Instituto Agrônomo do Paraná), INEMET (Instituto Nacional de Meteorologia) e COPEL (Companhia Paranaense de Energia).

As amostras foram expostas ao ambiente marinho. Após os períodos de exposição, a composição da camada de óxidos de ambos aços foi avaliada por espectrofotometria no infravermelho (FTIR - Fourier Transform Infrared) e os metais presentes nela, por absorção atômica. A morfologia da camada de produtos de oxidação foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os parâmetros E_{corr} , I_{corr} e R_p fornecidos pelas curvas de Tafel permitiram o conhecimento das características eletroquímicas da superfície dos aços limpos e oxidados. O processo corrosivo foi determinado pelos resultados de perda de massa (ΔP_m) em função do tempo de exposição (t).

Utilizou-se o método cíclico de umidificação e secagem na simulação da corrosão atmosférica. Foram realizados 4 diferentes ensaios alterando-se os efeitos que influenciam no processo corrosivo (tempo de secagem/molhagem da amostra, temperatura e aeração), sendo que em cada ensaio a camada de óxidos desenvolvida era examinada por FTIR. No último ensaio, além disto, as amostras oxidadas foram avaliadas pelos parâmetros E_{corr} , I_{corr} e R_p fornecidos pelas curvas de Tafel e examinadas por MET.

3.2. Determinação da Composição Química dos Aços:

A análise quantitativa de silício e dos metais presentes nas ligas de aço foi feita por absorção atômica, num espectrofotômetro Varian modelo AA-175, utilizando lâmpadas espectrais de cátodo oco Varian AA e padrões IPT e Merck Titrisol.

As determinações de carbono e enxôfre foram feitas por combustão, respectivamente em um determinador de carbono Leco gasométrico modelo 7571-100 e titulador modelo 532-000, forno de indução 521 e 523. Na determinação do carbono utilizou-se ferro como fundente e uma temperatura entre 760-1200^oC; na determinação do enxôfre utilizou-se cobre como fundente e uma temperatura de 1620^oC. O oxidante utilizado em ambos casos foi o oxigênio.

A determinação do fósforo foi feita espectrofotometricamente utilizando um espectrofotômetro UV-visível Micronal modelo B382. O método utilizado foi o do azul de molibdênio, o qual baseia-se na medida de absorbância a 825 nm do complexo de coloração azul formado pelo fosfato e molibdato na presença do sulfato de hidrazina⁽⁶¹⁾.

3.3. Características do Ambiente de Exposição:

As características do ambiente de exposição segundo seus fatores meteorológicos e químicos (teor de cloretos, sulfatos e partículas sólidas na atmosfera), foram obtidas a partir das medições feitas pelo Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) e pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INEMET), no período de 07/1985 a 07/1990, permitindo o cálculo dos valores médios de temperatura, umidade relativa do ar, evaporação, insolação e precipitação. As determinações do teor de sulfatos⁽⁶²⁾ partículas⁽⁶³⁾ e cloretos⁽⁶⁴⁾ na atmosfera foram realizadas no Laboratório Central de Eletrônica e Eletrotécnica - LAC da Companhia Paranaense de Energia - COPEL, no período de 07/1987 a 07/1990.

A tabela 4.2 mostra as características do ambiente de exposição.

Tabela 4.2 - Dados Meteorológicos e Características Químicas do Ambiente de Exposição

DADOS METEOROLÓGICOS (médias anuais)				
Temperatura Média (°C)	Umidade Relativa (%)	Evaporação (mm/mês)	Precipitação (mm/mês)	Insolação (h/mês)
20,8	85,6	3,0	176,3	128,6
CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO AMBIENTE				
Sulfatos (mg/m ² .dia)	Clorretos (mg/m ² .dia)	Partículas (mg/m ² .dia)		
4,6	57,6	17,1		

3.4 Exposição dos Corpos-de-prova

As amostras de aço receberam um tratamento prévio à exposição ambiental. As placas de AC com dimensões 100 x 150 x 1,5 mm foram imersas em solução de H₂SO₄ a 7% por 20 minutos à temperatura ambiente⁽⁶⁵⁾, enxaguadas em água corrente, imersas em acetona comercial, secas ao ar quente, e jateadas com granalha de aço de granulometria igual a 40 mesh⁽⁶⁶⁾; em seguida foram desengraxadas com acetona comercial, secas, pesadas e então expostas ao ambiente⁽⁶⁷⁾. As amostras de AP provenientes da USIMINAS, de dimensões 100 x 150 x 2,5 mm foram submetidas ao mesmo procedimento, com exceção da decapagem prévia com H₂SO₄ a 7%.

O local de exposição foi em Pontal do Sul, litoral do Paraná, (figura 3.1) onde está situada a estação de corrosão atmosférica da Companhia Paranaense de Energia (COPEL). Os corpos-de-prova foram colocados em armações de madeira distantes 60 m da praia e dispostos em ângulo de 45° com a face voltada para o continente, no sentido Norte⁽⁶⁷⁾ (figura 3.2). As datas de início da exposição dos AC e AP foram respectivamente 11/02/92 e 18/05/92, e o plano de remoção das mesmas seguiu a seguinte periodicidade: 7, 15, 30, 60, 90, 150, 210, 280 e 380 dias.

Ao serem removidas dos suportes, as amostras foram envoltas em um filme de PVC e armazenadas em um dessecador com sílica-gel. Em cada período de exposição foram retirados quatro corpos-de-prova, sendo três destinados à determinação da perda de massa e um, ao exame da composição química, morfologia e características eletroquímicas.

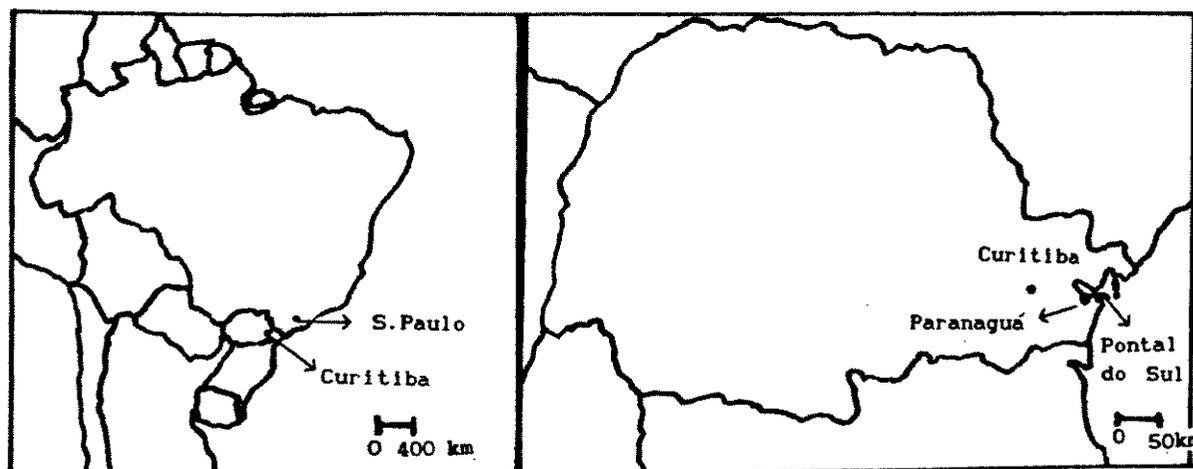


Figura 3.1 - Localização geográfica do ambiente de exposição.

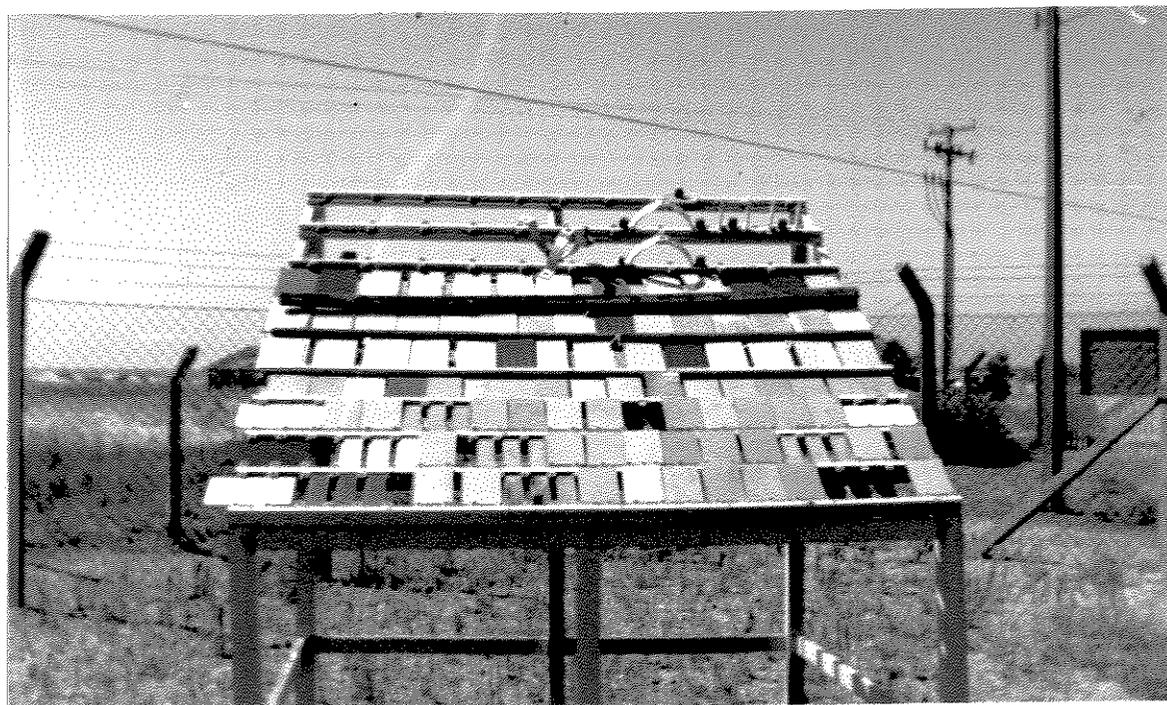


Figura 3.2 - Disposição dos corpos-de-prova.

3.5. Exame Visual das Amostras Oxidadas:

As amostras foram examinadas visualmente, com o intuito de acompanhar a deterioração do material em termos qualitativos.

Nos corpos-de-prova de aço carbono exposto até 30 dias (AC-30) os produtos de corrosão no verso dos mesmos têm uma aparência mais escura, porosa e rugosa do que na frente (face voltada para cima e para o continente), sendo observados pontos de corrosão generalizada desde os primeiros períodos de exposição. Nas amostras de aço carbono exposto até 280 dias (AC-280), esses pontos de corrosão são distribuídos por toda a sua superfície e principalmente no seu verso, onde foi observada grande quantidade de crostas localizadas de ferrugem.

A ferrugem desenvolvida nas amostras de aço patinável exposto por até 30 dias (AP-30), tem tonalidade mais escura do que a do AC-30, o que é indicativo de formação de pátina, apresentando uma camada externa de coloração alaranjada que é facilmente removida e uma interna mais compacta de coloração castanha. Em períodos de exposição acima de 30 dias essa estrutura da camada de ferrugem nos aços patináveis não foi observada. Nas amostras de aço patinável exposto até 280 dias (AP-280), a ferrugem apresenta-se em uma camada única, havendo a ocorrência de alguns pontos de corrosão porém sem a formação de crostas.

Essas observações prévias permitiram que fossem examinadas distintamente as camadas interna e externa dos produtos de oxidação desenvolvidos no AP no período de 7 a 30 dias de exposição, em termos de composição química por FTIR e morfologia.

3.6. Composição Química da Camada de Óxidos

3.6.1. Espectrofotometria no Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos da ferrugem formada nos aços expostos em 7, 15(21 para o AP), 30, 60 dias (somente para o AC) e 280 dias. O tempo decorrido entre a remoção dos corpos-de-prova e a execução das análises de infravermelho foi de 30 dias, contados a partir da primeira remoção. A ferrugem desenvolvida em ambos aços foi removida mediante raspagem das amostras com uma lâmina de aço inox. Nas amostras de AC analisou-se a ferrugem desenvolvida na frente e no verso do corpo-de-prova. No AP, a ferrugem da camada externa e da interna da frente da amostra. A camada interna foi separada pela raspagem da externa.

Cerca de 1 mg de ferrugem e 99 mg de KBr foram finamente moídos em almofariz de quartzo e em seguida prensados a vácuo sob 5 kgf/cm^2 por 5 minutos em pastilhador apropriado. As pastilhas foram usadas para obter os espectros de infravermelho no espectrofotômetro FTIR modelo 1600 - Perkin Elmer. Avaliou-se primeiramente o "background" e em seguida obteve-se o espectro de transmitância no intervalo de frequência de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. O espectro de pastilha de KBr puro foi subtraído do espectro das amostras.

3.6.1.1. Fundamentos da Técnica

Nesse método é registrada a intensidade de absorção da energia eletromagnética pelo material em estudo, nas frequências correspondentes à região da radiação infravermelha⁽⁶⁸⁾.

Para uma molécula absorver a radiação infravermelha é necessário que a frequência da radiação incidente seja a mesma da vibração da molécula. A vibração estimulada deve produzir uma mudança no momento dipolar da molécula (mudança nas posições dos centros de gravidade das cargas positivas e negativas induzidas pela vibração), para que surja um campo elétrico oscilante em torno da mesma, resultando na absorção de energia nas frequências vibracionais⁽⁶⁸⁾.

A absorção da radiação infravermelha pelas moléculas provoca transições entre os níveis vibracionais que se encontram associados a um conjunto de níveis rotacionais⁽⁶⁸⁾. Nos líquidos, devido às fortes interações intermoleculares ocorre o alargamento das linhas rotacionais de forma a se fundirem numa única banda larga de vibração-rotação⁽⁷⁰⁾. Nos sólidos a maioria das moléculas não apresentam nível rotacional e o que se observa no espectro de infravermelho são apenas as transições correspondentes aos níveis vibracionais que podem resultar em bandas estreitas ou largas, dependendo das interações dos osciladores⁽⁷⁰⁾. Em sólidos cristalinos, devido à ordenação do sistema, observa-se em geral um número discreto de bandas de absorção usualmente estreitas exceto nos casos em que há interações entre grupos e pontes de hidrogênio. Nos sólidos amorfos há o surgimento de bandas largas devido à multiplicidade de sítios dos osciladores e às diferentes interações intra ou intermoleculares facilitadas pelo não ordenamento do sistema, o que permite a existência de vários níveis vibracionais próximos que se juntam numa única banda⁽⁶⁹⁾.

A caracterização dos hidróxidos de ferro (III) naturais e sintéticos é possível através dos seus espectros vibracionais, identificando-se bandas características como as vibrações de estiramento OH na região de 3400 cm^{-1} , além de bandas na região de 900 a 1000 cm^{-1} atribuídas a deformação fora do plano das pontes de hidrogênio OH...O. Além disso, existem as freqüências atribuídas às vibrações do retículo cristalino, que geram bandas fortes na região abaixo de 600 cm^{-1} e que podem indicar a presença de material cristalino^(69,70).

Quando a região abaixo de 600 cm^{-1} apresentar bandas largas, o material pode ser caracterizado como sendo amorfo. Isto ocorre com o hidróxido de ferro (III) amorfo onde há o aparecimento de uma banda larga na região entre 300 - 700 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações Fe-O⁽⁶⁹⁾.

As freqüências características dos óxidos de ferro estão apresentadas na tabela 3.1.

No espectrofotômetro FTIR, o interferômetro de Michelson é empregado em substituição ao monocromador geralmente utilizado nos espectrofotômetros comuns⁽⁷¹⁾. Com esse dispositivo, as

frequências de absorção são detectadas simultaneamente onde cada frequência de absorção corresponde a um padrão de interferência óptica. O interferograma é transformado em espectro pelo cálculo da transformada de Fourier⁽⁷¹⁾.

A vantagem do uso de um sistema computacional no FTIR é de possibilitar a adição sucessiva de interferogramas para aumentar a razão sinal/ruído⁽⁷¹⁾. Com essa técnica é possível também subtrair facilmente espectros, com a finalidade de fazer separações espectrais entre as respostas de frequência vibracional de um componente puro e do seu solvente⁽⁷¹⁾.

Tabela 3.1. - Frequências de vibração no infravermelho dos óxidos de ferro.

Óxido	Frequência (cm^{-1})	Atribuição	Referência Bibliográfica
Magnetita (Fe_3O_4)	375 (m)	vibração de rede	72
	580 (m)	vibração de rede	73,74
Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	350 (m)	vibração de rede (deformação Fe-O)	72
	450 (m)	vibração de rede	72
	560 (F,r)	vibração de rede	73,74,75
Goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$)	450 (F,r)	vibração de rede	72
	795 (f)	vibração de rede	72
	885 (f)	vibração de rede	72,76
	3400 (l)	estiramento -OH	72,76
Akaganeita ($\beta\text{-FeO(OH)}$)	450 (F,r)	vibração de rede	72
	690 (F,r)	vibração de rede	72
	840 (f,r)	vibração de rede	72
	3400 (l)	estiramento -OH	72
Lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO(OH)}$)	745 (f)	vibração de rede	76,77
	1020 (m)	deformação angular Fe-OH fora do plano	76,77
	1130 (f)	deformação angular Fe-OH	76
	3100 (l)		74
	3400 (l)	estiramento -OH	72
Ferroxi-hita ($\delta\text{-FeO(OH)}$)	470 (F,r)	vibração de rede	76
	1130 (f)	deformação angular Fe-OH	76
	3400 (l)	estiramento -OH	72

l= larga, m= média, F= forte, f= fraca e r= redonda

3.6.2. Determinação de Metais:

A camada de produtos de corrosão desenvolvida nas amostras de AP-30 (camada interna e externa) e AP-280 foi removida mediante raspagem da amostra com uma lâmina de aço inox. Os metais Cu, Cr e Mn foram determinados quantitativamente por absorção atômica.

3.7. Morfologia da Camada de Óxidos

3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas empregando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo T300. A imagem obtida foi através de elétrons secundários e a tensão de operação foi de 25 kV. As amostras de 20 x 20 mm foram cortadas manualmente da região central dos corpos-de-prova originais e colocadas em um porta-amostras de 32 mm de diâmetro, fixadas com fita adesiva de alumínio (3M) e em seguida foram cobertas com ouro por evaporação térmica (cerca de 300 Å de espessura).

Das amostras assim preparadas foram examinadas as seguintes áreas:

- a) AC: superfície da frente e do verso da amostra;
- b) AP: superfície das camadas de ferrugem interna e externa, ambas obtidas da frente da amostra.

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas dos materiais expostos em 7, 15 (21 para o AP), 30 e 280 dias. O tempo decorrido entre a remoção dos corpos-de-prova e a execução das análises foi de 30 dias.

O filme fotográfico utilizado foi Fuji Neopan SS120, ASA100, preto e branco. As revelações dos negativos e cópias foram feitas segundo instruções dos fabricantes de filmes e papéis.

3.7.1.1. Fundamentos da Técnica⁽⁷⁸⁾

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica *in situ* que fornece informações sobre a forma e a composição química de um material a partir das interações de um feixe de elétrons com a sua amostra.

As interações podem ser elásticas ou inelásticas. Nas interações elásticas, a trajetória do feixe é alterada sem modificação significativa da sua energia. Nas interações inelásticas há uma transferência de energia para o sólido levando à geração de elétrons secundários, Auger, raios-X característicos e contínuos e radiações eletromagnéticas de grande comprimento de onda (espectro visível, ultravioleta e infravermelho). Os elétrons elásticos e inelásticos formam as imagens observadas no aparelho.

No microscópio eletrônico de varredura (figura 3.3), o feixe de elétrons é gerado termoionicamente por um filamento de tungstênio e acelerado por uma diferença de potencial (0,5-50 kV) entre o filamento e a amostra. O feixe de elétrons é colimado por uma lente condensadora e uma objetiva. Ao atingir a amostra, os elétrons interagem com ela havendo emissão de radiação. Essa radiação eletromagnética é coletada por um cintilador e convertida em sinal eletrônico, que após processamento é projetada em um TRC (tubo de raios catódicos). A varredura é executada pelo feixe de elétrons primários sobre a amostra.

A imagem no microscópio eletrônico de varredura pode ser formada de duas maneiras:

a) elétrons retroespalhados - São elétrons elasticamente espalhados pelos núcleos dos átomos da amostra que escapam da superfície com alta energia (> 50 eV) e provém de profundidades de grande comprimento ($> 1\mu\text{m}$). O contraste topográfico é um recurso possível com esta técnica.

b) elétrons secundários - São produzidos pelo feixe primário de elétrons e por elétrons retroespalhados emitidos pela amostra.

Possuem baixa energia (< 50 eV) e provém de pequenas profundidades (alguns nm). Quando o feixe de elétrons atinge uma protuberância, há a emissão de vários elétrons secundários porque a região de interação está próxima da superfície. No entanto, se o feixe penetrar em uma cavidade, poucos elétrons atingirão o detector, produzindo uma imagem escura.

A tensão de operação está relacionada à resolução do microscópio. Quanto maior a tensão, menor será o comprimento de onda da radiação incidente e conseqüentemente haverá maior resolução da imagem obtida.

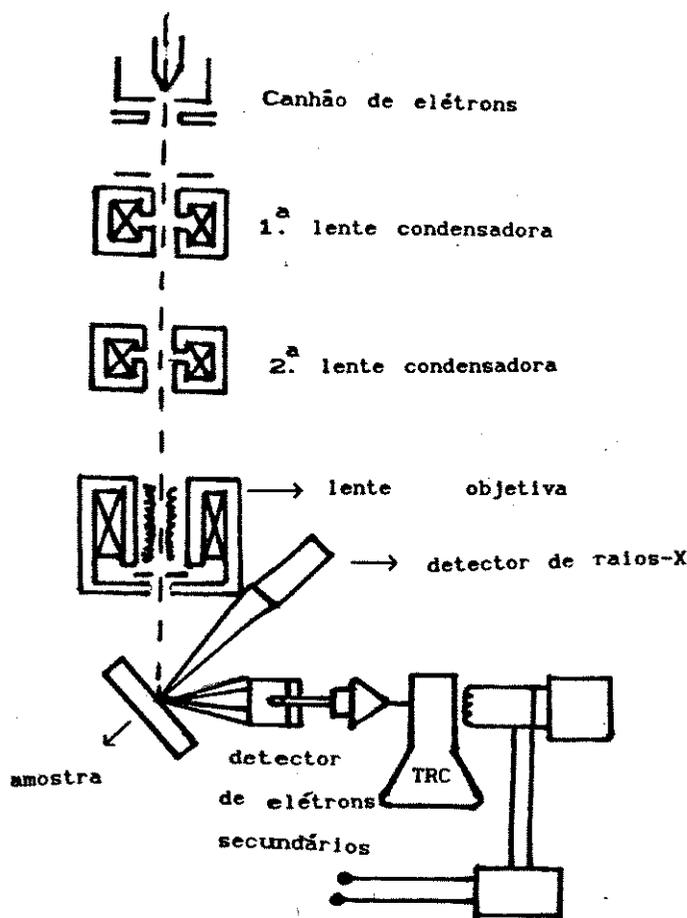


Figura 3.3 - Esquema do microscópio eletrônico de varredura⁽⁷⁹⁾.

As amostras submetidas à microscopia eletrônica de varredura sofrem um pré-tratamento cuja finalidade é aumentar a relação sinal/ruído na imagem e prevenir a sobrecarga de elétrons na superfície da amostra. O pré-tratamento pode ser obtido por "sputtering" ou por evaporação térmica. No sputtering, o metal a ser utilizado no recobrimento é bombardeado com átomos de argônio

sob alto vácuo; estes choques removem átomos do metal da fonte, os quais migram através de um plasma, recobrando a superfície da amostra em diversos ângulos⁽⁷⁸⁾. A evaporação térmica consiste no aquecimento da amostra por um filamento de tungstênio. O metal é evaporado e a amostra deve ser girada para a obtenção de camada uniforme⁽⁷⁸⁾.

3.7.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Nessa técnica empregou-se um microscópio eletrônico de transmissão Zeiss modelo 902. As amostras de óxido de ferro foram removidas do corpo-de-prova original e dispersas em álcool isopropílico por ultra-som. As amostras preparadas dessa maneira foram suportadas em telas de cobre (200 mesh) recobertas com um filme de parlódio e carbono.

As micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas dos óxidos recolhidos dos aços expostos ao ambiente por 30 e 280 dias (óxidos removidos da frente dos corpos-de-prova de AC e óxidos das camadas interna e externa dessa mesma face das amostras de AP).

3.7.2.1. Fundamentos da Técnica

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica *ex situ* que permite o conhecimento da morfologia de uma amostra, sendo possível obter padrões de difração de elétrons de um cristal isolado das suas partículas. Se o equipamento estiver acoplado a um espectrômetro de perda de energia, é possível verificar a sua composição química elementar⁽⁷⁹⁾.

No microscópio eletrônico de transmissão a imagem é formada a partir da interação de um feixe de elétrons com a amostra. O feixe de elétrons é produzido a partir da diferença de potencial entre um filamento de tungstênio e um anodo, podendo variar de 50 kV a 1000 kV. O feixe de elétrons atravessa duas lentes condensadoras que regulam a intensidade de iluminação da amostra por diafragmas. Ao atingir a amostra, o feixe de elétrons pode ser espalhado elástica e inelásticamente, e ainda, atravessar a amostra sem sofrer desvios, sendo que um maior espalhamento é esperado em

regiões mais densas. A primeira objetiva é responsável pela ampliação da imagem e através de um diafragma, seleciona os elétrons não espalhados e inelásticos; as objetivas subseqüentes funcionam como um ajuste da ampliação. A imagem é então projetada em um anteparo fluorescente e pode ser registrada por sua exposição direta a um filme fotográfico. O esquema do microscópio eletrônico de transmissão está representado na figura 3.4.

Nesse trabalho, o microscópio eletrônico de transmissão possui um sistema de filtro composto por um espelho eletrostático e um prisma magnético acoplado à coluna óptica, permitindo maior contraste e resolução. Os elétrons não espalhados e os inelásticos selecionados pela primeira objetiva são direcionados para o espelho através de uma lente projetora, de onde são refletidos para o prisma. Este dispersa os elétrons inelásticos monocromatizando-os. Uma segunda fenda deixa passar somente elétrons de energia uniforme, fornecendo uma imagem de melhor resolução que as convencionais.

A imagem no microscópio eletrônico de transmissão pode ser formada das maneiras seguintes:

- a) imagem em campo claro - é formada pela combinação de elétrons não espalhados de um feixe incidente com os elétrons espalhados e difratados pela amostra⁽⁸¹⁾. Nesse tipo de imagem é possível observar a morfologia das partículas de uma determinada área da amostra.
- b) imagem em campo escuro - é formada quando os elétrons não espalhados do feixe incidente são removidos pelo deslocamento da abertura do diafragma ou pela inclinação do feixe eletrônico incidente^(81,82). Essa imagem apresenta maior contraste que a imagem em campo claro⁽⁸¹⁾. Em amostras cristalinas a imagem em campo escuro será formada somente por elétrons difratados por um plano cristalino específico⁽⁸⁰⁾.
- c) imagem de difração de elétrons - é obtida a partir da imagem em campo escuro da amostra, sendo que o padrão de difração ocorre no plano retrofocal das lentes objetivas⁽⁸²⁾. Se o material for

amorfo, a imagem do padrão de difração consistirá em um halo em torno de uma mancha central, não oferecendo muitas informações; em amostras policristalinas, círculos concêntricos formarão a imagem e quando a amostra for um cristal simples, a imagem do padrão de difração se apresentará como um arranjo de pontos espaçados regularmente⁽⁸⁰⁾.

O surgimento de um arranjo ordenado de pontos na imagem é devido à difração de elétrons que, numa amostra cristalina, ocorre nos planos do retículo que possuem orientações particulares e estão em fase com as ondas eletrônicas, originando uma interferência construtiva⁽⁸⁰⁾. O conjunto de planos do retículo cristalino com distintos espaços interplanares (d), difratará o feixe de elétrons para formar o arranjo ordenado de pontos do padrão de difração (ou reflexões em anel em amostras policristalinas) segundo a lei de Bragg^(80,82):

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

onde λ é o comprimento de onda dos elétrons incidentes e varia com a aceleração da tensão aplicada no canhão de elétrons e θ é o ângulo entre o feixe incidente de elétrons e o plano do retículo.

Os pontos (ou anéis) de difração ocorrem somente quando os elétrons incidentes são difratados por planos do retículo cristalino que formam um ângulo θ com o feixe incidente, satisfazendo Bragg⁽⁸⁰⁾. Se θ não for um ângulo de Bragg, os elétrons difratados irão interagir destrutivamente, resultando numa imagem característica das amostras amorfas⁽⁸⁰⁾.

A imagem do padrão de difração de elétrons de um cristal simples informa basicamente sobre: a orientação dos planos do retículo do cristal com respeito ao feixe de elétrons; a sua estrutura cristalográfica e os espaços interplanares (d)⁽⁸⁰⁾. Essas informações permitem o conhecimento da espécie cristalina que forma a imagem do padrão de difração de elétrons em questão.

A perda de energia que os elétrons sofrem quando são inelasticamente espalhados é característica de cada elemento químico, o que permite que esses elétrons informem sobre a composição da amostra⁽⁸²⁾.

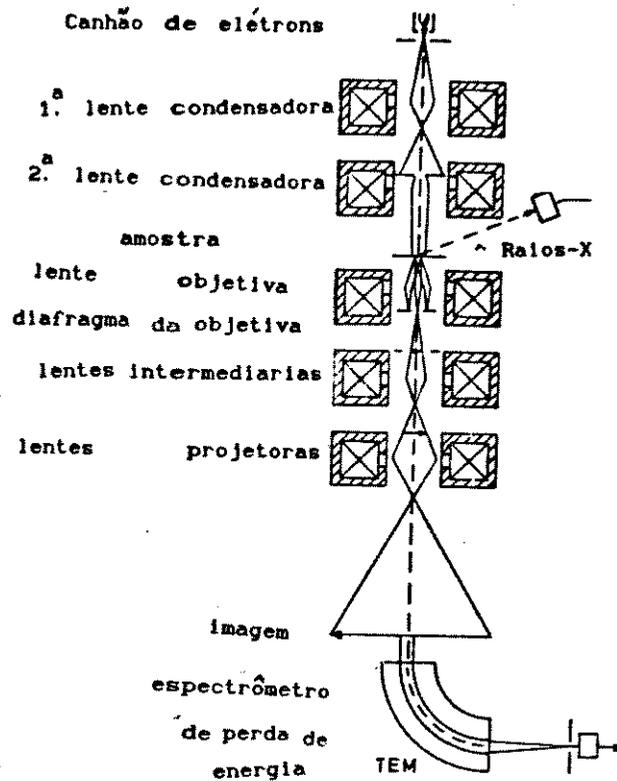


Figura 3.4 - Esquema do microscópio eletrônico de transmissão⁽⁷⁹⁾.

3.7.2.2. Cálculo dos espaços interplanares (d):

Quando um feixe de elétrons é difratado, há o surgimento de um ponto brilhante na chapa fotográfica, sendo que este ponto guarda uma distância R do centro do padrão de difração obtido (figura 3.5)⁽⁸⁰⁾. Sabendo-se que a distância entre a amostra e a chapa é L (diz-se "comprimento da câmera"), tem-se⁽⁸⁰⁾:

$$\operatorname{tg} 2\theta = R/L$$

que com um pequeno erro, pode ser aproximada a equação de Bragg (item 3.7.2.1):

$$\operatorname{tg} 2\theta = 2 \operatorname{sen} \theta, \text{ então } R/L = \lambda/d, \text{ logo}$$

$$d = \frac{\lambda L}{R}$$

onde R é medido em mm, L é 390 mm (em todos os padrões de difração de elétrons obtidos neste trabalho) e λ (comprimento de onda do feixe de elétrons incidente) é obtido em função da tensão de aceleração do feixe eletrônico por⁽⁸²⁾:

$$\lambda = \frac{h}{(2 E e m)^{1/2}}$$

onde h é a constante de Planck, E é a tensão de operação do microscópio, e e m são a carga e massa do elétron respectivamente. Neste trabalho utilizou-se $E = 80$ kV, obtendo-se $\lambda = 0,0042 \text{ \AA}$.

O instrumento utilizado para a medida de R foi uma régua com erro igual a $\pm 0,05$ mm. Os erros dos d calculados foram obtidos a partir do acúmulo dos erros dos R medidos.

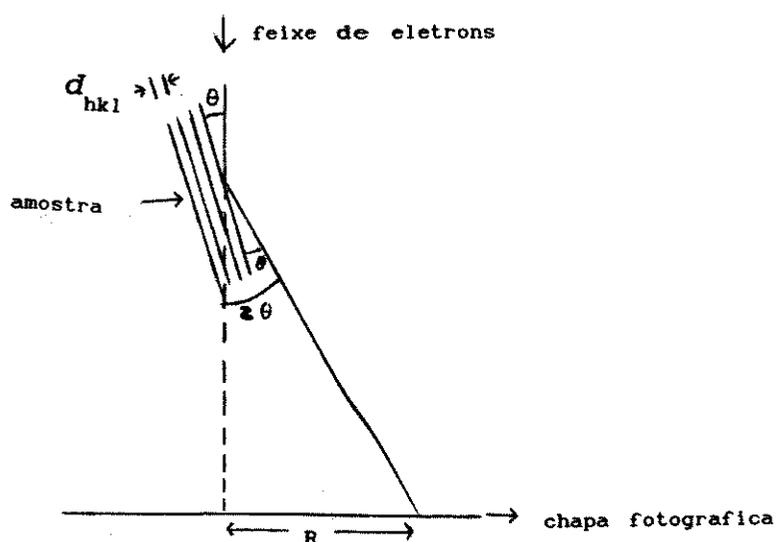


Figura 3.5 - Obtenção de um padrão de difração⁽⁸⁰⁾.

3.8. Processo Corrosivo dos Aços

3.8.1. Determinação da Perda de Massa:

Em cada amostra exposta foi necessário primeiramente determinar a quantidade de material oxidado. Os corpos-de-prova foram imersos em uma solução decapante com inibidor (solução de Clarke) que é preparada da seguinte maneira⁽⁸³⁾:

1l HCl (ácido clorídrico) concentrado
20g Sb₂O₃ (trióxido de antimônio)
50g SnCl₂ (cloreto estanoso)

Nessa solução o trióxido de antimônio atua como um inibidor catódico, impedindo o desprendimento de hidrogênio ($2H^+ + 2e^- = H_2$); o cloreto estanoso é um redutor por excelência e tem a função de reduzir os íons férricos a ferrosos. A ação conjunta desses dois compostos tem um efeito sinérgico na inibição do ataque do decapante ao substrato^(84,85).

Após 5 minutos de imersão, os corpos-de-prova foram removidos do banho decapante, lavados em água corrente, imersos em acetona comercial, secos com ar quente e pesados. Este procedimento repetiu-se de 6 a 10 vezes, até que a variação do peso da amostra fosse pouco significativa em relação ao peso total da amostra (em torno de 0,6 %).

Os pesos obtidos em cada imersão foram transformados em perda de material oxidado da seguinte maneira:

$$P_{mo} = \frac{-10^4 \cdot (P_t - P_i)}{P_i}$$

onde P_i é o peso do corpo-de-prova antes da exposição ao ambiente (em g), P_t é o peso do corpo-de-prova depois do tempo t de imersão na solução decapante (em g) e P_{mo} é a perda de massa por oxidação (adimensional).

Com esses resultados foram obtidos gráficos de perda de massa por oxidação em função do tempo de decapagem. A figura 3.6 mostra

um exemplo das curvas obtidas. As curvas apresentam inicialmente um rápido crescimento de P_{mo} , representado no gráfico pela região que atinge aproximadamente 15 minutos de imersão. Em tempos de imersão maiores, a variação de P_{mo} não é tão intensa.

No processo de decapagem das amostras há dois fenômenos concorrentes que são observados nas curvas obtidas: a dissolução da camada de óxidos que prevalece no início do tempo de imersão no decapante (até 15 minutos no exemplo) e o processo de ataque ao metal que prepondera em tempos de imersão maiores. Ajustou-se então retas que correspondem a ambos processos⁽⁸³⁾ e na intersecção das mesmas obteve-se o ponto (P_{mo}^{int}). Neste, houve a remoção substancial de óxidos do corpo-de-prova sem que o decapante tenha atacado intensamente o metal.

A transformação de P_{mo}^{int} em perda de massa por unidade de área (ΔP_m) expressa em g/m^2 procedeu-se da seguinte maneira:

$$\Delta P_m = \frac{P_{mo}^{int} \times P_i}{A}$$

A = área do corpo-de-prova (cm^2)

Em cada tempo de exposição foi executado o mesmo procedimento em triplicata. O tempo decorrido entre a remoção das amostras e a determinação da perda de massa foi de 7 dias.

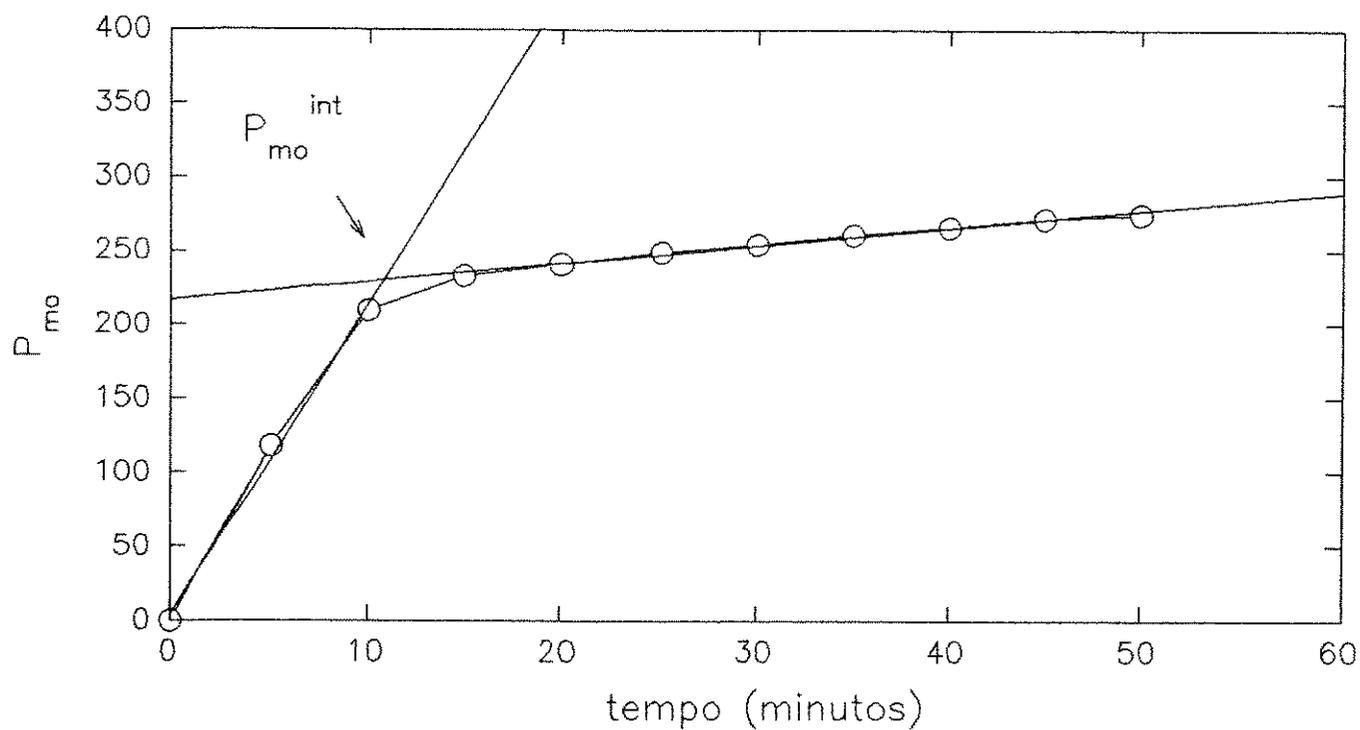


Figura 3.6 - Exemplo de uma curva de perda de massa por oxidação em função do tempo de imersão do corpo-de-prova no decapante.

3.9. Determinação dos Parâmetros Eletroquímicos a Partir das Curvas de Tafel

3.9.1. Sistema Eletroquímico

A determinação dos parâmetros eletroquímicos envolveu a elaboração do seguinte sistema eletroquímico:

3.9.1.1. Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada era de vidro Pyrex, com altura de 85 mm, diâmetro interno igual a 106 mm e com capacidade para 400 ml de eletrólito.

Os eletrodos de trabalho (ET) e contra-eletrodo (CE) foram fixados em um suporte de teflon, onde estes guardavam a distância de 30 mm. O sistema foi isolado do ambiente por uma tampa de acrílico com bordas de neoprene, contendo um orifício de 10 mm de diâmetro em sua região central por onde se introduzia o eletrodo de referência (ER). A distância entre o ER e o ET foi de 4 mm.

A célula eletroquímica é mostrada na figura 3.7.

3.9.1.2. Eletrodo de Trabalho (ET):

Utilizou-se amostras de AC e AP limpas e oxidadas ao ambiente por 30 e 280 dias. As amostras tinham dimensões 20 x 20 mm (cortadas manualmente do corpo-de-prova original) e foram fixadas em um suporte de teflon.

O suporte constituía-se de duas placas de teflon, entre as quais se fixava a amostra. Na primeira placa colocou-se uma placa de ferro de dimensões 20 x 20 x 0,6 mm soldada a um cabo de cobre, tendo a função de ser o condutor elétrico do eletrodo. As amostras foram fixadas neste pela segunda placa de teflon que possuía parafusos do mesmo material. Em torno da região de fixação das placas de teflon usou-se espuma de polietileno como vedação. A segunda placa de teflon possuía um orifício de 9 mm de diâmetro na região central. O orifício também foi vedado colocando-se um anel

de teflon de 9 mm de diâmetro, que deixava 64 mm² de área da amostra efetivamente exposta ao eletrólito. O eletrodo descrito é mostrado na figura 3.8.

As vantagens do uso do suporte de teflon são inércia e estabilidade química no meio utilizado além de apresentar fácil manuseio e usinabilidade. Como desvantagem, este material apresenta superfície pouco molhável, o que é avaliado pelo grande ângulo de contato formado pelo teflon e a água⁽⁸⁶⁾, resultando na retenção de bolhas de ar. Este efeito no entanto, foi minimizado modificando-se a superfície da região do orifício da placa e do anel de teflon, tornando-os mais molháveis. Isto foi conseguido gotejando-se na região de interesse uma solução de naftaleno e sódio metálico em tetrahidrofurano por cerca de 5 minutos, sendo que após esse tempo a solução foi removida com álcool etílico e em seguida lavada com água destilada⁽⁸⁷⁾. Esse tratamento é suficiente para oxidar a superfície do teflon⁽⁸⁷⁾.

As amostras dos aços carbono e patinável foram pré-tratadas por polimento mecânico com lixas de carborundum na seguinte ordem granulométrica: 100, 320 e 400 mesh. Esse tratamento foi suficiente para a remoção dos óxidos presentes na superfície dos aços. Em seguida, as amostras foram desengraxadas com acetona comercial e secas ao ar. As amostras dos aços carbono e patinável oxidadas foram somente desengraxadas com acetona comercial para remover os ácidos graxos aderidos na sua superfície e secas ao ar.

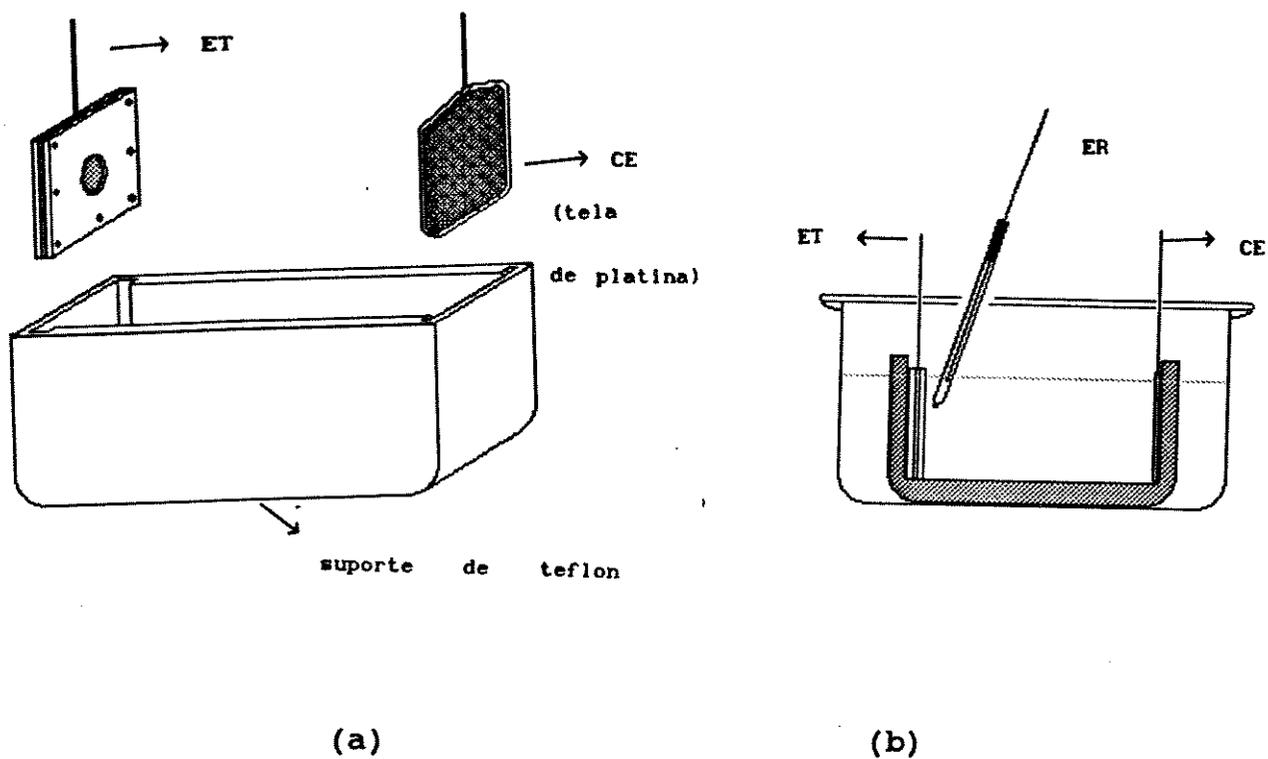


Figura 3.7 - Célula eletroquímica a) disposição dos eletrodos no suporte de teflon b) corte transversal.

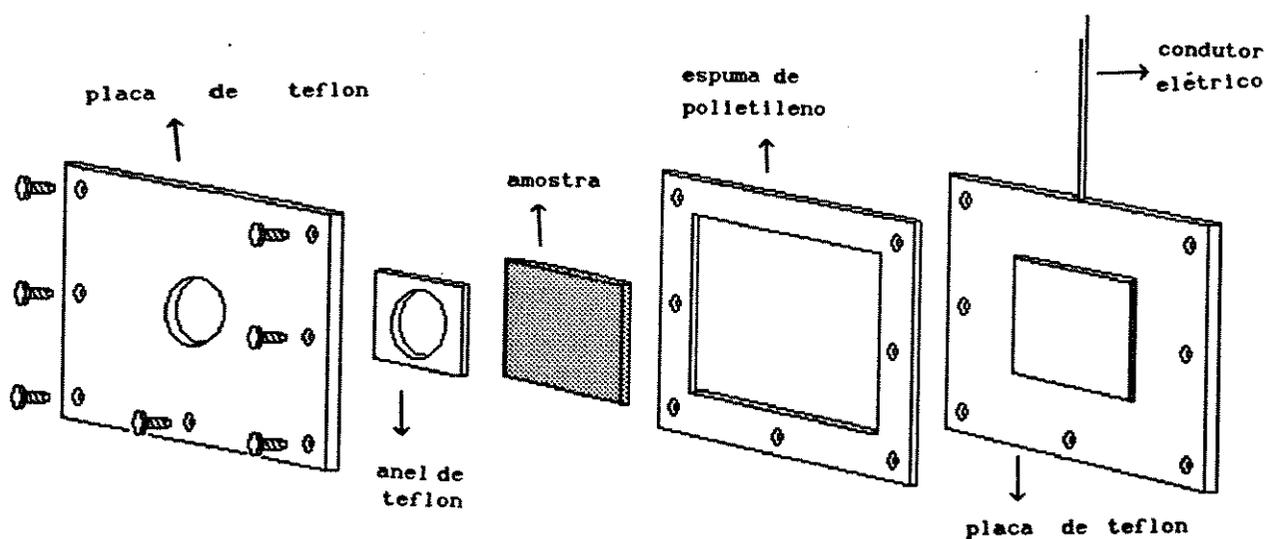


Figura 3.8 - Eletrodo de trabalho.

3.9.1.3. Contra-eletrodo (CE):

Por ser um material inerte no eletrólito escolhido, o CE utilizado foi uma malha de platina com aproximadamente 20 cm² de área.

3.9.1.4 Eletrodo de Referência (ER):

O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi o ER utilizado⁽⁵¹⁾.

3.9.1.5. Eletrólito

As medidas eletroquímicas foram realizadas em solução aquosa de H₂SO₄ 0,1 M. A concentração da solução ácida usada não foi maior que 0,1 M para evitar-se que a camada de óxidos das amostras deterioradas pelo ambiente fosse removida totalmente.

3.9.2. Curvas de Polarização

As curvas de polarização (curvas de Tafel) foram obtidas potenciostaticamente em estado quasi-estacionário (velocidade de varredura igual a 0,2 mV/s). A queda ohmica foi compensada utilizando-se o método da interrupção de corrente efetuado pelo potenciostato PAR 273-A. A aquisição dos dados foi realizada por um microcomputador HP QS/20, tipo PC 386 interfaceado ao potenciostato com protocolo de transmissão HPIB, utilizando um software desenvolvido especialmente para as condições de operação descritas.

Os parâmetros utilizados no método de interrupção de corrente foram⁽⁸⁸⁾:

- Intervalo de Interrupção: 30 segundos
- Percentagem de Correção: 100%
- Pontos Utilizados no Cálculo da Reta: 1^o ponto: 10 µs
2^o ponto: 1900 µs

O potencial em estado estacionário da amostra no sistema em estudo era estabelecido quando o potencial registrado pelo

potenciostato não se alterava na ordem de 1 mV no tempo de 1 minuto.

As curvas foram obtidas polarizando-se catodicamente o eletrodo a partir do potencial em estado estacionário e em seguida fez-se uma polarização anódica.

A I_{corr} foi obtida a partir da intersecção da extrapolação das retas de Tafel. A R_p foi fornecida pela equação de Stern-Geavy (ver ítem 2.5).

3.9.2.1. Cálculo dos erros de I_{corr} e R_p

Os erros dos parâmetros I_{corr} e R_p foram calculados a partir da acumulação dos erros dos coeficientes angulares das retas de Tafel anódica e catódica. Neste caso, considerou-se os erros médios destes coeficientes angulares aplicando-os na equação geral (90):

$$\overline{\delta X^2} = \left(\frac{\partial X}{\partial A}\right)_{B,C,\dots}^2 \overline{\delta A^2} + \left(\frac{\partial X}{\partial B}\right)_{A,C,\dots}^2 \overline{\delta B^2} + \dots$$

onde $\overline{\delta X^2}$, $\overline{\delta A^2}$, $\overline{\delta B^2}$..., são os quadrados dos erros médios das variáveis. Essa equação é aplicada nos casos em que $\overline{\delta A^2}/A < 0,15$.

- Determinação do erro de I_{corr}

Pela equação de Tafel tem-se:

$$\eta = - \frac{RT}{\alpha n F} \log I_{\text{corr}} + \frac{RT}{\alpha n F} \log I$$

$$y = a x + b$$

A intersecção das retas anódica (a) e catódica (c) origina:

$$a_c x + b_c = a_a x + b_a$$

$$x = \frac{b_a - b_c}{a_c - a_a}$$

O erro de x (δx onde $x = \log I_{\text{corr}}$) é obtido por:

$$\overline{\delta x^2} = \left(\frac{\partial x}{\partial b_c}\right)^2 \overline{\delta b_c^2} + \left(\frac{\partial x}{\partial b_a}\right)^2 \overline{\delta b_a^2} + \left(\frac{\partial x}{\partial a_a}\right)^2 \overline{\delta a_a^2} + \left(\frac{\partial x}{\partial a_c}\right)^2 \overline{\delta a_c^2}$$

Pelo cálculo das derivadas parciais e após simplificação:

$$\overline{\delta x^2} = x^2 \left[\frac{\delta b_c^2 + \delta b_a^2}{(b_a - b_c)^2} + \frac{\delta a_c^2 + \delta a_a^2}{(a_c - a_a)^2} \right]$$

O erro de I_{corr} é obtido por:

$x + \delta x < x < x - \delta x$, calculando-se os logaritmos:

$$I'_{\text{corr}} < I_{\text{corr}} < I''_{\text{corr}}, \text{ onde } \delta I_{\text{corr}} \text{ é:}$$

$$\delta I_{\text{corr}} \cong \frac{I''_{\text{corr}} - I'_{\text{corr}}}{2}$$

- Cálculo do erro de R_p

Com a equação de Stern-Geavy, tem-se:

$$R_p = \frac{a_a \cdot a_c}{2,3 I_{\text{corr}} (a_c + a_a)}$$

O erro de R_p (δR_p) é obtido por:

$$(\delta R_p)^2 = \left(\frac{\partial R_p}{\partial a_c}\right)^2 \delta a_c^2 + \left(\frac{\partial R_p}{\partial a_a}\right)^2 \delta a_a^2 + \left(\frac{\partial R_p}{\partial I_{\text{corr}}}\right)^2 \delta I_{\text{corr}}^2$$

Calculando-se as derivadas parciais e após simplificação:

$$\frac{\delta R_p}{R_p} = \left\{ \frac{1}{(a_a + a_c)^2} \left[\left(\frac{a_a}{a_c}\right)^2 \delta a_c^2 + \left(\frac{a_c}{a_a}\right)^2 \delta a_a^2 \right] + \left(\frac{1}{I_{\text{corr}}}\right)^2 \delta I_{\text{corr}}^2 \right\}^{1/2}$$

3.9.3. Sistema Eletroquímico e Potenciostato - Fundamentos

3.9.3.1. Sistema Eletroquímico

Na célula eletroquímica há possibilidade de medir e/ou modificar as características de uma interface elétrica. As células eletroquímicas são formadas basicamente pelo eletrólito, por um ET, um CE e um ER.

O eletrólito é o meio em que será formada a interface em estudo e caracteriza-se por possibilitar a condução da corrente elétrica entre os eletrodos, uniformizar a distribuição de corrente. O ET é o objeto de estudo. O CE é responsável pelo fornecimento de corrente requerido pelo ET sem no entanto limitar a sua resposta, desta forma deve ser construído em material inerte e possuir grande área superficial em comparação ao ET⁽⁵¹⁾.

O ER utilizado nas células eletroquímicas tem a finalidade de comparar o potencial na interface com o potencial padrão dado por uma reação eletroquímica reversível (obedece a equação de Nernst). O ER possui um potencial fixo e que não varia durante o experimento⁽⁵¹⁾. Para minimizar o efeito da componente R_i , o ER é colocado muito próximo ao ET, evitando contudo o efeito sombra, ou seja, o bloqueio do fluxo de corrente entre o ET e CE ocasionado pela demasiada aproximação do ER ao ET⁽⁵³⁾.

3.9.3.2. Princípios de Funcionamento do Potenciostato

O potenciostato é basicamente um circuito de controle do potencial entre o ET e o ER em um potencial fixo selecionado⁽⁵¹⁾. O esquema de funcionamento do potenciostato está representado na figura 3.9.

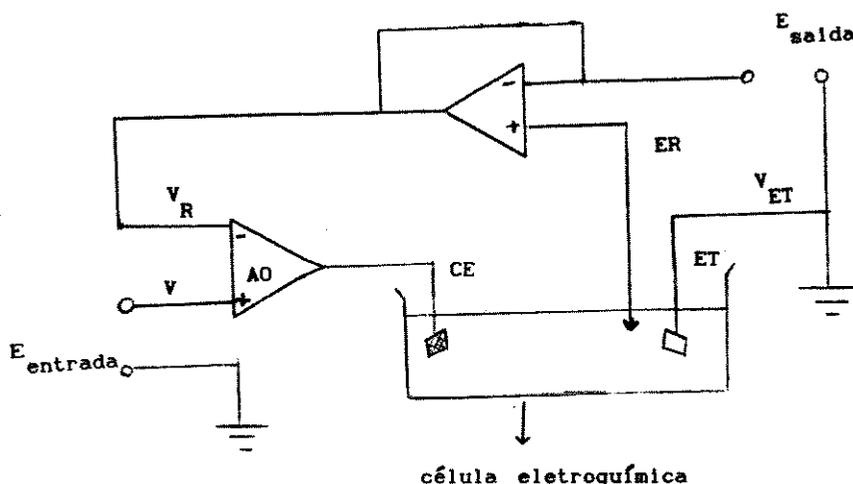


Figura 3.9 - Esquema de um potenciostato.

O circuito possui um gerador de tensão programável (V). A tensão de saída é aquela que se deseja aplicar ao ET. Essa tensão passa por um amplificador operacional (AO) de alto ganho e alta impedância de entrada. O AO tem a finalidade de igualar a tensão nas duas entradas (+ e -). À segunda entrada é conectado um seguidor de tensão que por sua vez está ligado ao ER. A alta impedância de entrada ($>10^{10} \Omega$) tem a função de proteger o ER, barrando o fluxo de corrente que possa atravessá-lo. A diferença entre o potencial programado (V) e o potencial do ER (V_R) é invertida, amplificada e aplicada ao CE que minimiza qualquer variação de potencial que possa ocorrer e faz com que a tensão na interface em estudo seja igual à programada. O ET está aterrado de modo que seu potencial é sempre igual a zero ($V_{ET} = 0$). Desta forma tem-se que:

$$V = V_{ET} + V_{ER}$$

sendo $V = V_{ER}$ e $V_{ET} = 0$

O potenciostato utilizado possui uma opção de compensação da componente R_i pelo método da interrupção da corrente (ítem 2.5). O potenciostato é programado de forma que a interrupção da corrente ocorra periodicamente em intervalos fixos e ao mesmo tempo um

fator de correção é desenvolvido⁽⁸⁸⁾. O fator de correção é baseado na mudança do potencial em função do tempo em que ocorre a interrupção e tem como objetivo estabelecer com exatidão o término da queda ohmica e o início da descarga da dupla camada. Quando a corrente na célula é interrompida, a queda de potencial no eletrômetro é igualada ao decaimento de Ri . A função de correção é fornecida pela extrapolação de uma reta entre dois pontos (um no começo e outro no final) extraídos da curva do decaimento do potencial em função do tempo (descarga da dupla camada) que é mostrada na figura 3.10. Com esse procedimento procura-se obter o valor real do potencial na célula.

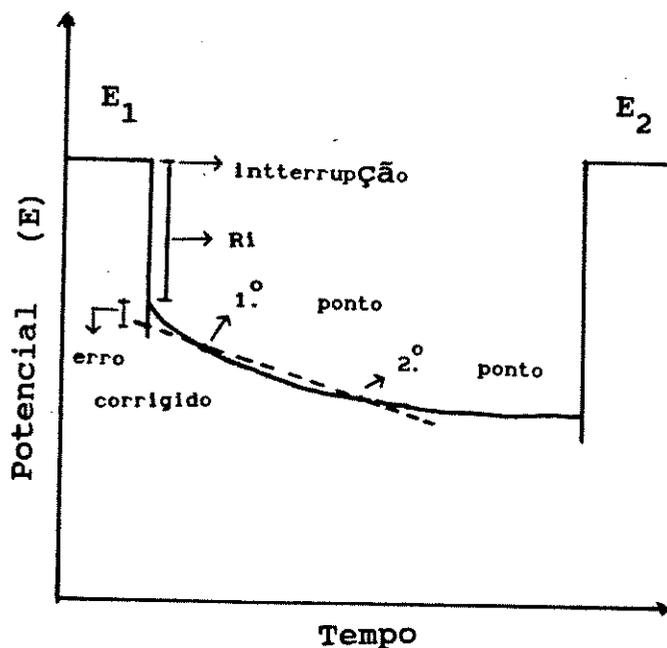


Figura 3.10 - Método da interrupção da corrente⁽⁸⁸⁾.

3.10. Simulação da Corrosão Atmosférica

3.10.1. Construção do Sistema de Simulação

O sistema de simulação da corrosão atmosférica utilizado envolve períodos cíclicos de umidificação e secagem.

Desenvolveu-se um dispositivo eletro-mecânico que movimenta um conjunto de porta-amostras num sentido longitudinal. Nos ciclos úmidos o porta-amostras é imerso em um reservatório contendo a solução aquosa do íon de ataque presente no ambiente que seria simulado e nos ciclos secos as amostras ficam dispostas ao aquecimento e iluminação de uma lâmpada incandescente, como também a um fluxo de ar. Um esquema do dispositivo construído é mostrado na figura 3.11.

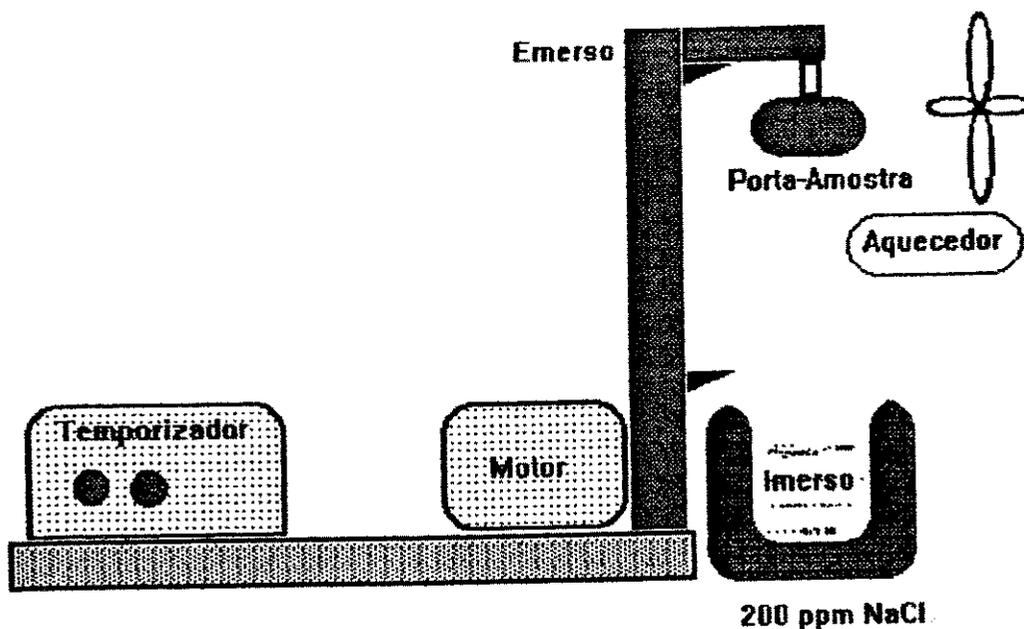


Figura 3.11 - Dispositivo utilizado na simulação da corrosão atmosférica.

3.10.1.1. Descrição do Funcionamento do Aparelho:

O esquema eletrônico de funcionamento do aparelho é mostrado na figura 3.12.

O controle dos intervalos de tempo seco ou úmido é realizado por um temporizador baseado em um circuito integrado tipo 555.

O comando de subida ou descida do porta-amostras é realizado por uma decodificação lógica de sua posição (emerso ou imerso na

solução) pelos operadores E, juntamente com o intervalo $\overline{\text{imerso}}$ e $\overline{\text{emerso}}$. O sentido do movimento do porta-amostras é obtido através de uma soma algébrica dos resultados lógicos das operações (A e B). O porta-amostras pode subir (1), descer (-1) ou ficar estacionado (0). Na tabela 3.1 está estabelecida a lógica de ocorrência dessas possibilidades.

A resposta do somador é amplificada numa fonte de potência (P) e enviada ao motor que executará o comando fazendo com que o braço-suporte suba (emerso) ou desça (imerso). As chaves de comando emerso-imerso (1 e 2) são acionadas no término de cada operação, dando o final de percurso do braço-suporte.

Tabela 3.1. Lógica de comando eletrônico do aparelho.

Úmido	Seco	$\overline{\text{Emerso}}$	$\overline{\text{Imerso}}$	A	B	A-B
1	0	0	1	0	0	0
1	0	0	0	0	1	-1
1	0	1	0	0	1	-1
0	1	1	0	0	0	0
0	1	0	0	1	0	1
0	1	0	1	1	0	1

As propostas verdadeiras ou falsas são representadas por 1 e 0 respectivamente exceto na última coluna. No estágio não emerso as possíveis condições de operação que o braço-suporte pode efetuar são de descida e estacionamento no percurso. O estágio não imerso segue raciocínio semelhante. A e B são os resultados obtidos da operação lógica AND (ou E) executada pelos operadores:

$$A = \text{Seco} \quad E \quad \overline{\text{emerso}}$$

$$B = \text{Úmido} \quad E \quad \overline{\text{imerso}}$$

A resposta de operação lógica que será executada pelo braço-suporte do porta-amostras está na coluna A-B. O resultado -1 comanda a imersão da amostra. De forma semelhante, a resposta 1 comanda a secagem da amostra. A resposta 0 corresponde ao estacionamento do braço-suporte.

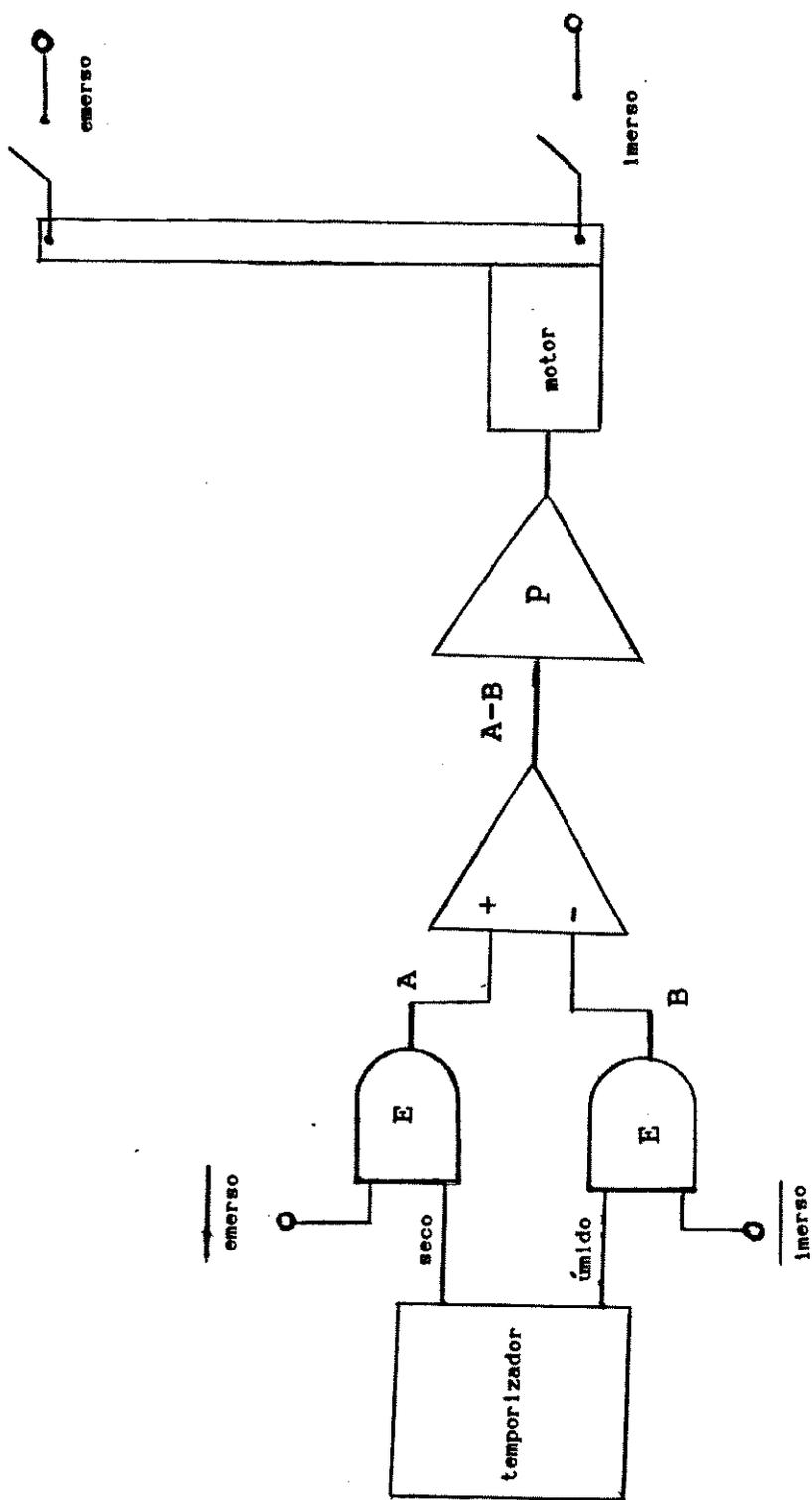


Figura 3.12 - Esquema eletrônico do aparelho utilizado na simulação da corrosão atmosférica.

3.10.2. Determinação dos tempos de umidificação e secagem:

Os intervalos de tempo de umidificação e secagem da amostra foram determinados através dos comandos manuais ligados ao temporizador. O sinal de saída era lido num registrador HP modelo 7100BM.

3.10.3. Disposição das Amostras:

As amostras utilizadas possuíam dimensões 20 x 20 mm. Em uma das extremidades eram fixadas fitas adesivas que tinham a finalidade de isolar a amostra do filme aquoso formado entre ela e o seu suporte. Esse filme aquoso não era evaporado no mesmo período de tempo que a maior porção da área do metal exposta. Com esse procedimento, procurou-se evitar a formação de ferrugem de composição diferente do restante da amostra.

O porta-amostras foi construído em nylon apresentando a vantagem de ser um material com boa resistência e inércia química nas condições utilizadas e além de possuir baixa densidade; esta é uma condição importante já que a minimização dos pesos envolvidos evita a sobrecarga do motor. O porta-amostras consiste de dois discos entre os quais é colocada a amostra. O primeiro possui um suporte emergente na sua região central, por onde se fixa ao braço-suporte movimentado pelo motor do aparelho. O segundo disco é fixado ao primeiro por intermédio de um parafuso feito de nylon.

3.10.4. Reservatório de Solução:

O reservatório que continha a solução era de polietileno com capacidade para 300 ml de solução. A solução era continuamente renovada através da ligação deste reservatório com um outro com capacidade para 2 l de solução, utilizando o princípio de vasos comunicantes. A solução foi usada na concentração de 200 ppm de NaCl.

3.10.5. Ciclos secos:

Nos ciclos secos as amostras eram expostas a um fluxo de ar constante obtido por um ventilador de potência igual a 10,6 W e

expostas à luz e calor de uma lâmpada incandescente que distanciava 5 cm do porta-amostras.

3.10.6. Otimização do sistema:

A otimização do sistema ocorreu em 4 ensaios. O monitoramento da formação da camada de óxidos foi realizado através de exame visual e espectrofotometria no infravermelho (metodologia e fundamentos no item 3.5.1). Em cada etapa foram variados os seguintes efeitos: tempos úmidos e secos, temperatura nos ciclos secos, pré-tratamento dos eletrodos e aeração da solução. O AP foi o material utilizado durante os ensaios e as análises foram efetuadas nas amostras expostas em 5 e 10 dias de exposição. As condições de operação otimizadas foram atingidas no ensaio em que se obteve uma camada de óxidos semelhante em composição química àquela desenvolvida no ambiente.

3.10.6.1. Descrição dos ensaios:

a) Ensaio 1

- Duração do ciclo úmido: 10 minutos
- Duração do ciclo seco: 40 minutos
- Temperatura no ciclo seco: 25^oC (lâmpada incandescente de 90 W)
- Pré-tratamento da amostra: limpeza mecânica com lixas de carbetto de silício na seguinte ordem granulométrica: 100, 320 e 400 mesh e desengraxe com acetona comercial.

As amostras de AP oxidadas nesse ensaio apresentaram uma camada de óxidos com coloração negra e não compacta (era removida facilmente pelo tato). Os espectros de infravermelho da ferrugem das amostras de aço patinável exposto por 5 e 10 dias nessas condições revelaram a presença de magnetita, indicando que este óxido é importante nesses produtos de corrosão. Nesse ensaio a secagem da amostra não foi efetiva de modo que um filme aquoso permanecia sobre a superfície da amostra durante a maior parte do ciclo seco.

b) Ensaio 2

Neste ensaio alterou-se somente a duração do ciclo seco que passou a ter 200 minutos.

Os espectros de infravermelho da ferrugem removida dessas amostras indicaram a presença de γ -FeO(OH), δ -FeO(OH) e óxidos amorfos, no entanto a camada de óxidos nesse ensaio não apresentou semelhança visual alguma com aquela formada no AP exposto no ambiente natural nos períodos iniciais, já que esta distribuía-se de maneira não uniforme (havia regiões em que o substrato estava à mostra) e compacta nas amostras expostas por 5 dias nesse ensaio. Observou-se a presença de alguns pontos de corrosão localizada que diferenciavam do restante da camada por apresentarem coloração mais acentuada. Em 10 dias de exposição a camada de produtos de oxidação recobria o substrato de forma homogênea e a presença de pites era intensa.

c) Ensaio 3

Neste ensaio alterou-se o pré-tratamento das amostras que consistiu em: limpeza mecânica com lixas de granulometria 100, 320 e 400 mesh; imersão em H_2SO_4 1,5 M por 5 minutos a temperatura ambiente; imersão em $K_2Cr_2O_7$ a 1% por 5 minutos (temperatura ambiente); lavagem em água destilada e imersão em acetona comercial. A duração do ciclo seco foi o mesmo do ensaio 2 (200 minutos).

Embora a camada de óxidos obtida por 5 dias de exposição nesse ensaio fosse constituída por γ -FeO(OH), δ -FeO(OH), α -Fe₂O₃ e óxidos amorfos, esta distribuía-se de maneira não uniforme na superfície do aço, tendo pontos de corrosão localizada e era removida do substrato com facilidade. Em 10 dias de exposição essas observações não foram alteradas. A formação dessa camada de óxidos descontínua se deve ao pré-tratamento sofrido pelas amostras. De acordo com Evans⁽⁹⁵⁾, este tratamento conduz à passivação do aço, sendo que nesse caso o ácido remove a camada de óxidos remanescente da limpeza mecânica, porém o $K_2Cr_2O_7$ forma uma fina camada de óxidos que tem efeito passivante.

d) Ensaio 4

- Duração do ciclo seco: idem aos ensaios 1 e 2.
- Duração do ciclo úmido: idem ao ensaio 2.
- Temperatura no ciclo seco: 42°C (utilizou-se uma lâmpada incandescente de 200 W).
- Pré-tratamento das amostras: idem aos ensaios 1 e 2.
- O ensaio foi realizado sob aeração contínua da solução. O sistema ficou envolto com folhas de alumínio.
- Umidade relativa do ambiente no sistema: 80%.

O exame visual da camada de óxidos do AP submetido às condições impostas nesse ensaio apresentou descrição semelhante ao do AP-30 (ver ítem 3.5). Além da análise espectrofotométrica no infravermelho, determinou-se o teor dos metais Cu, Cr e Mn da camada total de ferrugem do AP (ver ítem 3.6.2.). A ferrugem dos aços patinável e carbono oxidados no ambiente de simulação desse ensaio por 10 dias (AC-S-10 e AP-S-10) foi examinada por MET (ver ítem 3.7.2.) e suas características eletroquímicas foram avaliadas pelos parâmetros E_{corr} , I_{corr} e R_p obtidos das curvas de Tafel (ver ítem 3.9).

4. RESULTADOS

Nesse capítulo serão apresentados os resultados, obtidos dentro dos seguintes itens:

- a) Composição química dos aços carbono e patinável utilizados.
- b) Composição química e morfologia das camadas de óxidos, características eletroquímicas e o processo corrosivo dos aços oxidados.
- c) Composição química, morfologia e parâmetros eletroquímicos (obtidos das curvas de Tafel) das camadas de óxidos dos aços carbono e patinável expostos ao ambiente simulado.

4.1. Composição Química dos Aços

A tabela 4.1 mostra os resultados da composição química dos AC e AP.

Tabela 4.1 - Composição Química dos Aços Utilizados

TIPO DE AÇO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)							
	C	S	P	Si	Mn	Cr	Cu	Ni
carbono	0.062	0.017	0.018	<0.050	0.270	0.010	<0.010	<0.010
patinável	0.010	0.014	0.011	0.300	0.670	0.540	0.200	-

De acordo com esta composição química, os AC e AP utilizados são classificados respectivamente como AISI 1005 e ASTM A-242⁽¹⁴⁾.

4.2. Composição Química da Camada de Óxidos

4.2.1. Espectrofotometria no Infravermelho

As figuras 4.1 e 4.3 mostram os espectros de infravermelho da ferrugem dos AC e AP, onde estão indicadas as frequências das bandas de absorção e os possíveis tipos de óxidos de ferro que nelas absorvem.

Os espectros da ferrugem do AC exposto nos períodos de 7, 15, 30, 60 e 280 dias, removida da frente (face voltada para cima e na direção do continente) dos copos-de-prova estão apresentados na figura 4.2.

Nas figuras 4.4 e 4.5 são mostrados os espectros da ferrugem removida da camada externa e interna da ferrugem desenvolvida no AP expostos durante 7, 21, 30 e 280 dias.

Produtos de Oxidação Atmosférica do Aço Carbono

Freqüências Características dos Óxidos de Ferro

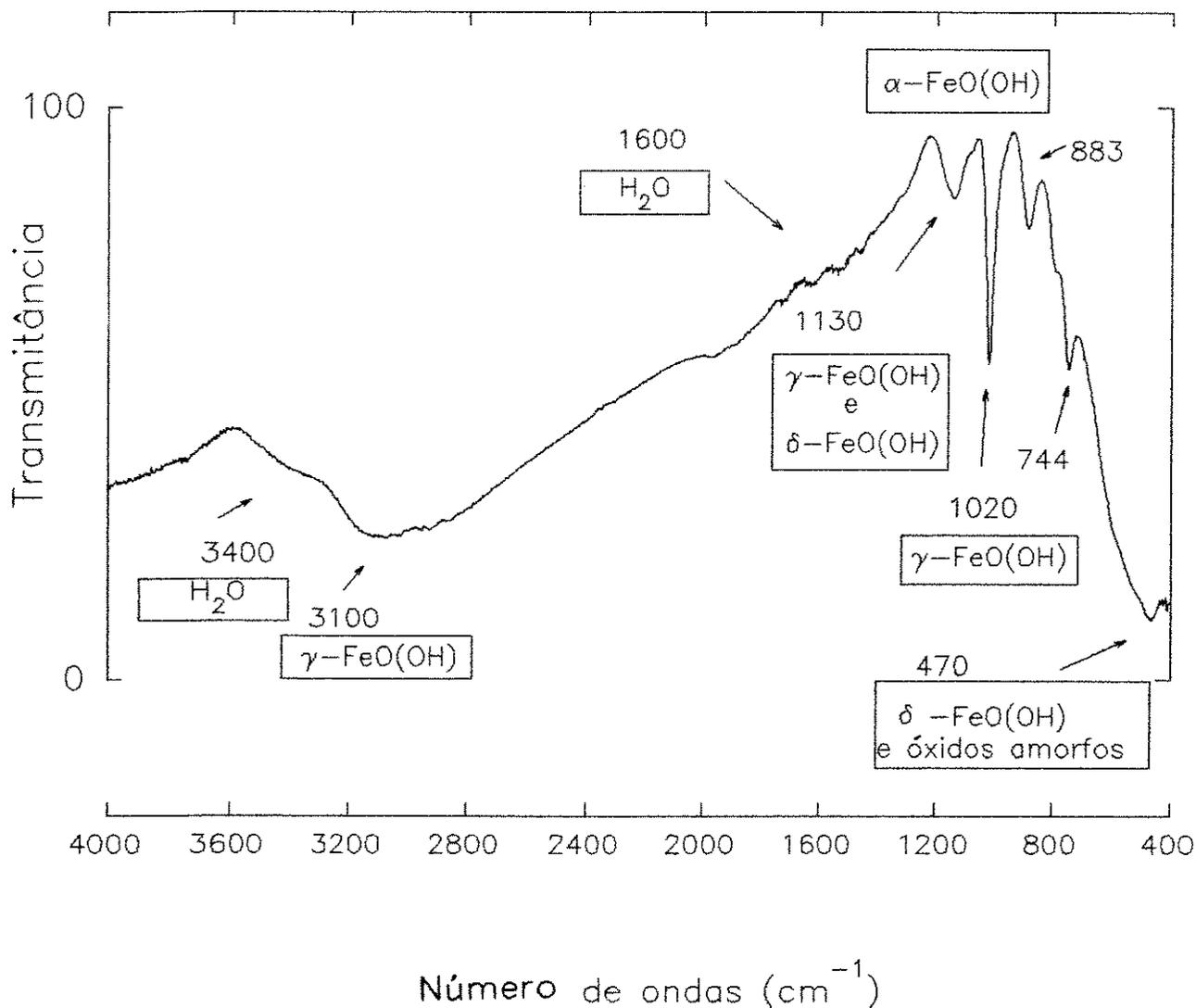


Figura 4.1 - Espectro de infravermelho da ferrugem removida do AC com a indicação dos possíveis óxidos de ferro em cada banda de absorção.

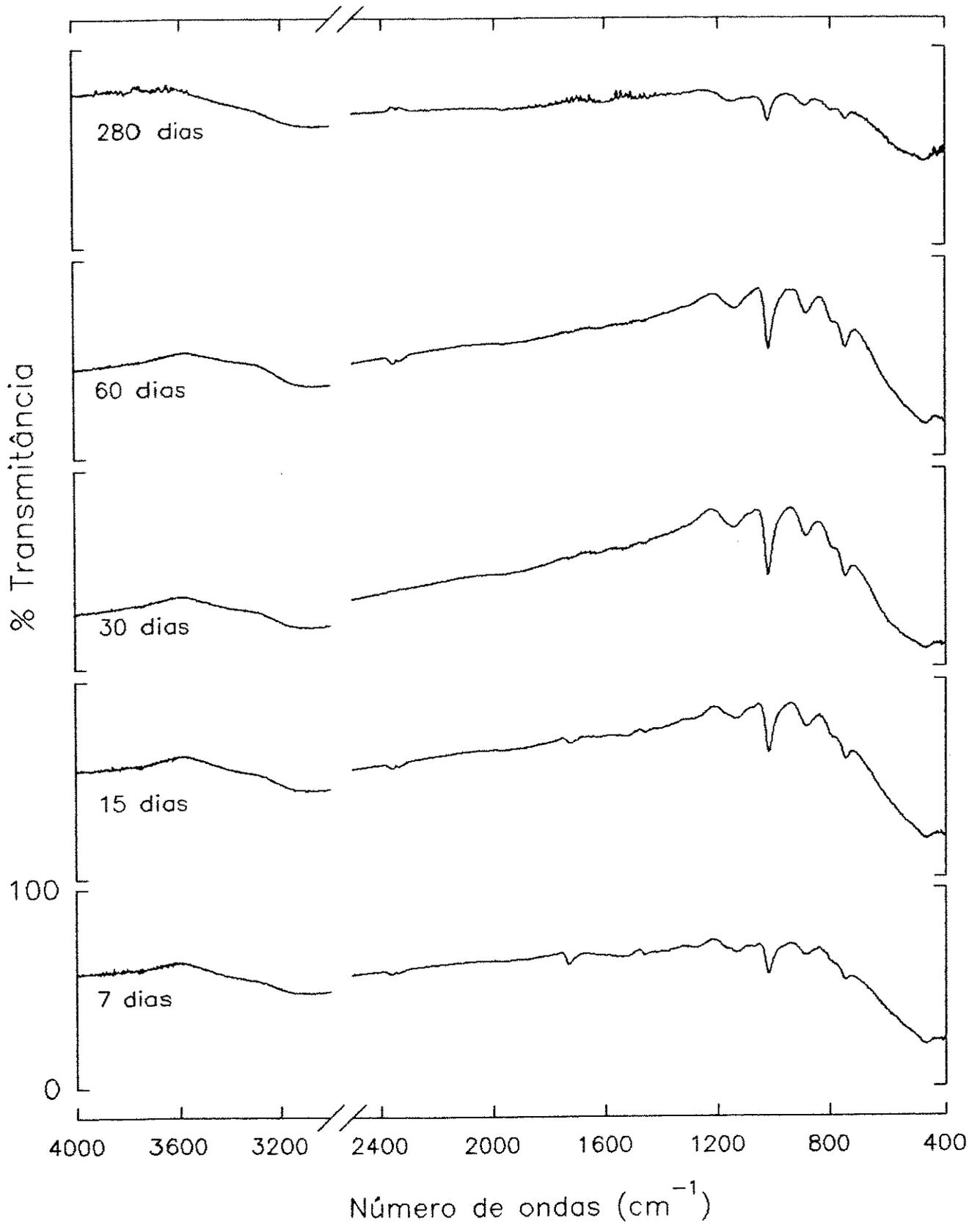


Figura 4.2 - Espectros da ferrugem removida da frente dos corpos-de-prova de AC.

Produtos de Oxidação Atmosférica do Aço Patinável
Frequências Características dos Óxidos de Ferro

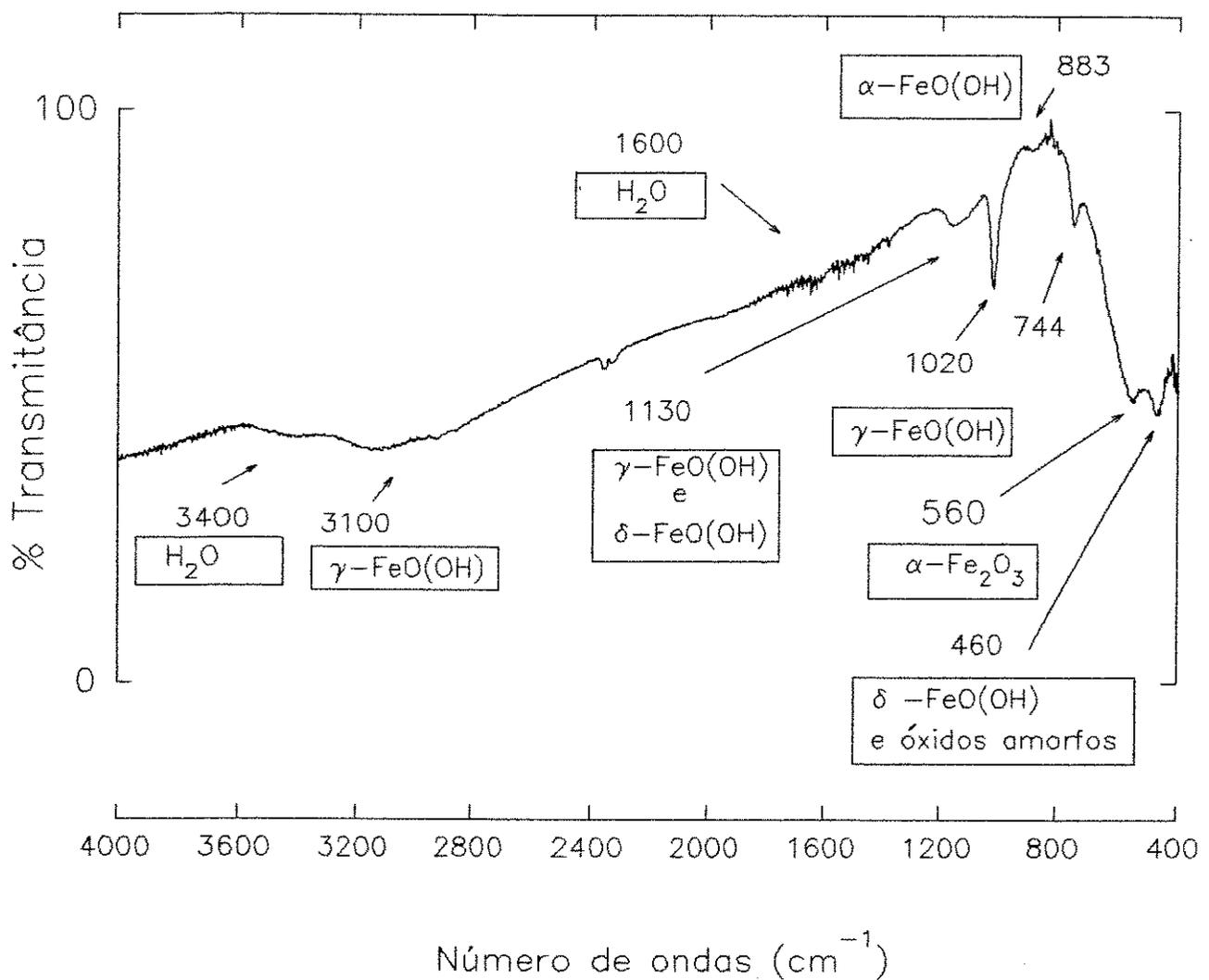


Figura 4.3 - Espectro de infravermelho da ferrugem removida do AP com a indicação dos possíveis óxidos de ferro em cada banda de absorção.

Aço Patinável – óxidos da camada externa

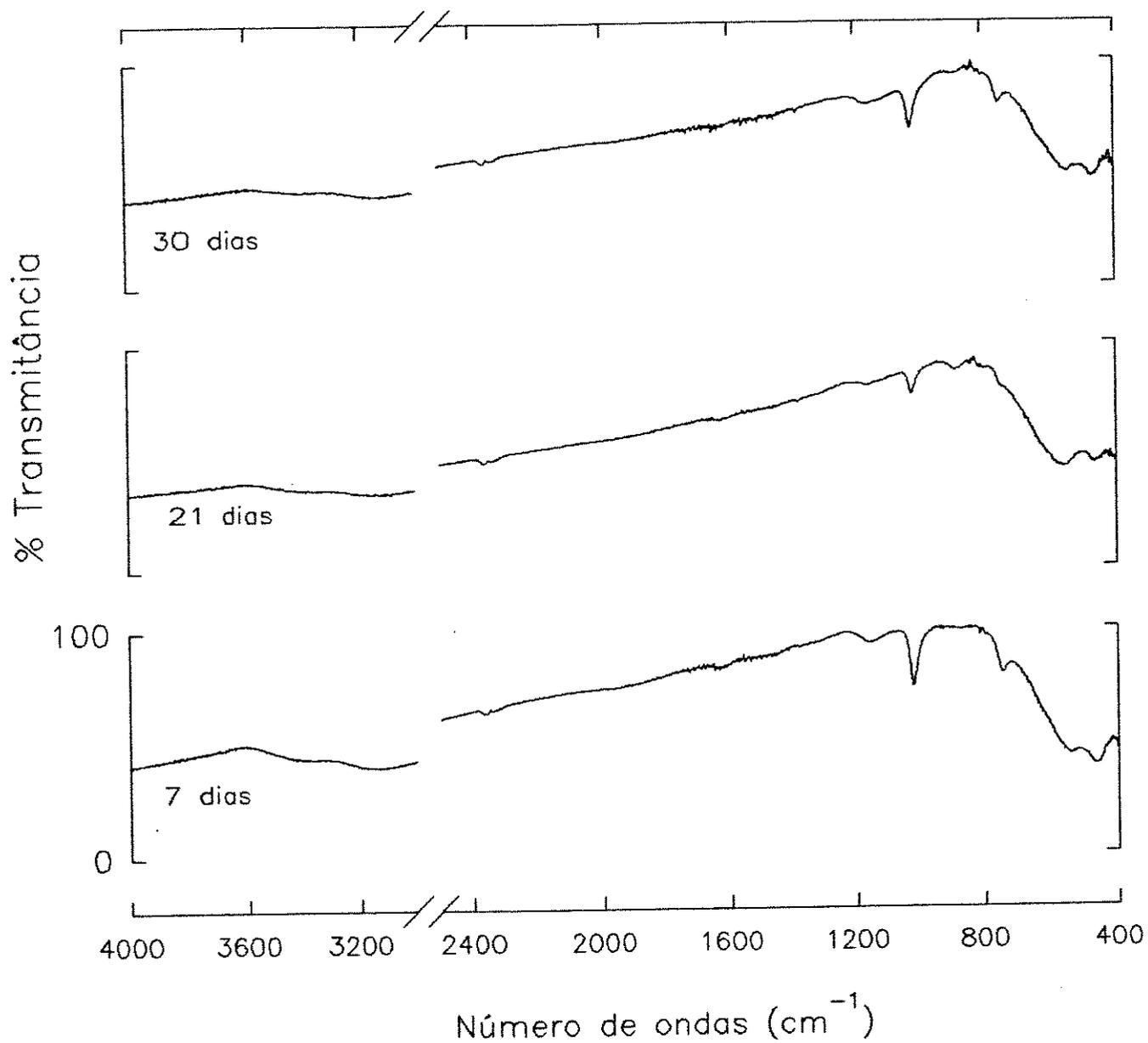


Figura 4.4 - Espectros da ferrugem removida da camada externa do AP.

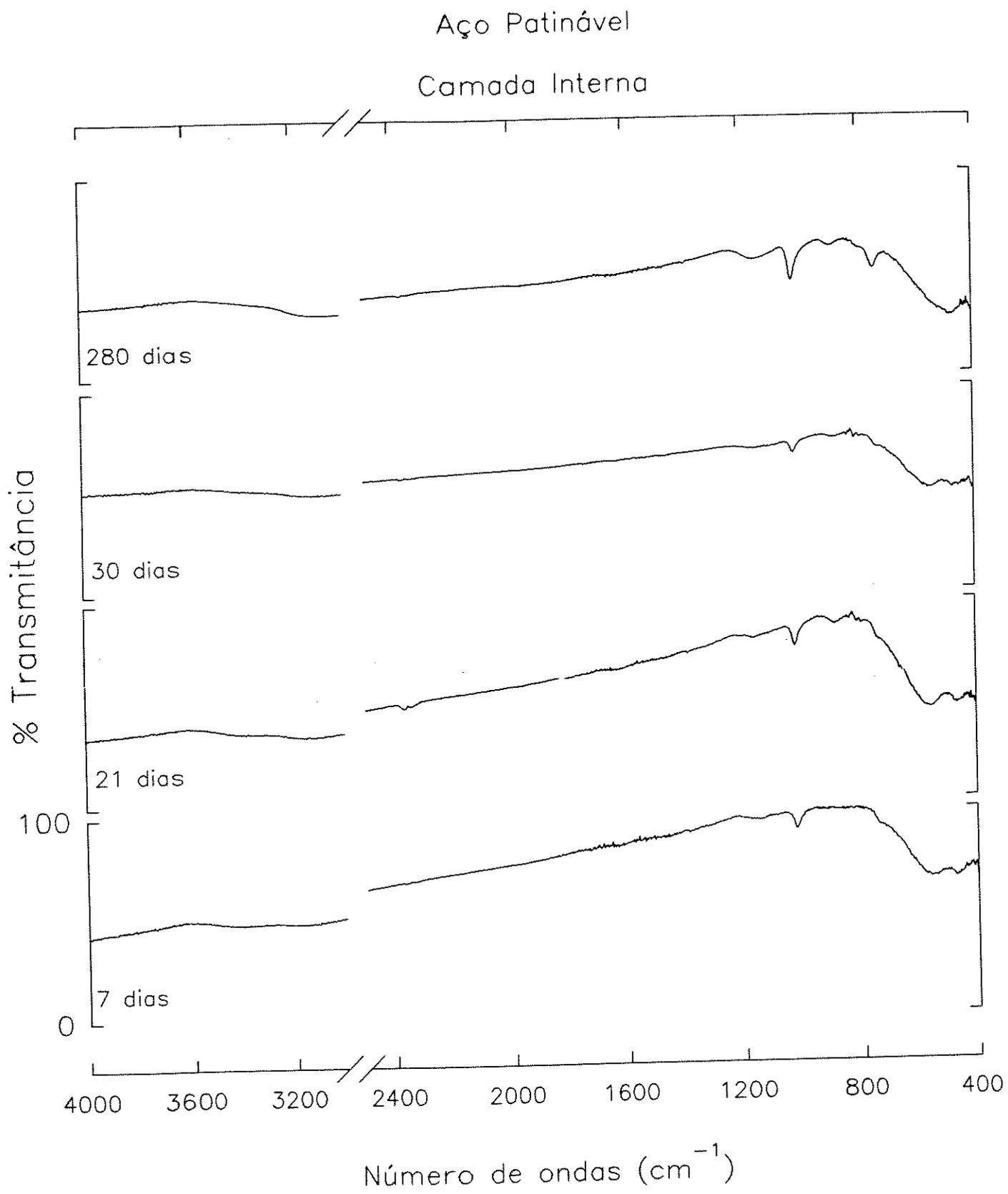


Figura 4.5 - Espectros da ferrugem removida da camada interna do AP.

Os espectros de infravermelho da ferrugem removida da frente (mostrado na figura 4.2) e do verso dos corpos-de-prova de AC exposto no período de 7 a 60 dias diferem apenas pelas intensidades das bandas de absorção e que são maiores nos espectros da ferrugem removida da frente. Isto está relacionado com a ação do intemperismo nessa face, o que possibilita a formação de óxidos de ferro em maior concentração⁽¹⁸⁾.

A lepidocrocita (γ -FeO(OH)), a goethita (α -FeO(OH)), ferroxihita (δ -FeO(OH)) e óxidos de ferro amorfos são constituintes importantes na ferrugem do AC exposto por 7 a 60 dias, o que é indicado pelas bandas de absorção características nas regiões de 1020 cm^{-1} , 883 cm^{-1} e 470 cm^{-1} , que apresentam intensidade crescente com o aumento desse período de exposição. No espectro da ferrugem do AC-280, a intensidade das bandas nas regiões de 1020 cm^{-1} e 883 cm^{-1} (características da lepidocrocita e goethita respectivamente) é menor do que nos espectros da ferrugem removida nos períodos anteriores (7 a 60 dias), embora a banda na região de 1020 cm^{-1} destaque-se nesse espectro. A banda na região de 470 cm^{-1} , característica da ferroxihita e óxidos de ferro amorfos, torna-se larga e mais intensa. Isto sugere que em 280 dias de exposição, além da lepidocrocita, a ferroxihita e óxidos de ferro amorfos tornam-se importantes na constituição da camada de óxidos desse aço nesse período.

No AP exposto por 7 a 30 dias, a lepidocrocita, ferroxihita e óxidos de ferro amorfos são óxidos importantes na constituição da camada externa (as bandas nas regiões de 1020 cm^{-1} , 744 cm^{-1} e 470 cm^{-1} são mais intensas nos espectros da ferrugem removida dessa camada - figura 4.4), porém a hematita, ferroxihita e óxidos de ferro amorfos são óxidos de ferro importantes na camada interna (as bandas nas regiões de 560 cm^{-1} e 470 cm^{-1} são mais intensas nesses espectros - figura 4.5). De acordo com Misawa e colaboradores⁽¹⁸⁾ a presença dos elementos-liga nesse aço catalisa a reação de oxidação, favorecendo a formação de duas camadas de óxidos nesse aço.

As bandas que são mostradas no espectro da ferrugem removida do AP-280 absorvem na mesma região que as do espectro da ferrugem

removida do AC-280 indicando que os tipos de óxidos de ferro formados nos dois aços nesse período de exposição são semelhantes.

4.2.2. Determinação de Metais Presentes na Ferrugem

A análise por absorção atômica dos metais Cu, Cr e Mn presentes na ferrugem do AP-30 e AP-280 forneceu os resultados apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Metais presentes na camada total dos produtos de oxidação do aço patinável.

Período de Remoção	Concentração - % em peso		
	Cu	Cr	Mn
30 dias	0,100	0,220	0,440
280 dias	0,030	0,060	0,110

O teor dos metais Cu, Cr e Mn na ferrugem do AP é menor do que no próprio aço, indicando que não houve o enriquecimento da camada de óxidos no período de tempo observado (30 e 280 dias), porém a concentração desses metais é maior na ferrugem removida nos 30 dias de exposição do que naquela em 280 dias.

Essas observações sugerem que fatores ambientais podem ter contribuído para o não enriquecimento da camada de ferrugem nesses períodos de exposição. Sabe-se que a presença de cloretos do ambiente marinho atua na formação de cloretos metálicos solúveis⁽⁵⁸⁾.

4.3. Morfologia da Camada de Óxidos

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 4.6, 4.7, 4.8, mostram as micrografias eletrônicas de varredura da ferrugem do AC-7 (verso), AC-15 dias (frente), e AC-280 dias (frente).

As micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos desenvolvidos no AP-21, AP-30 (ambos da camada externa) e AP-280 dias estão mostradas nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

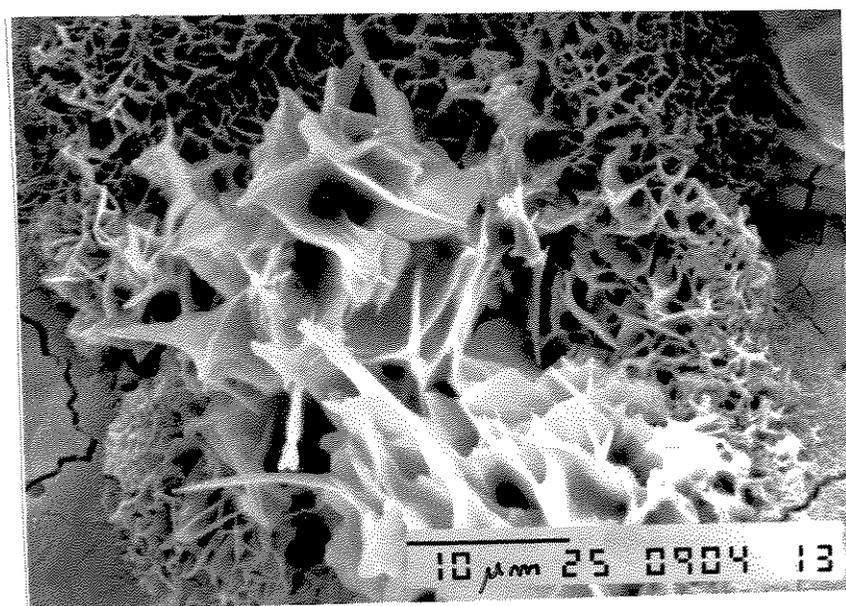


Figura 4.6 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície do AC-7.

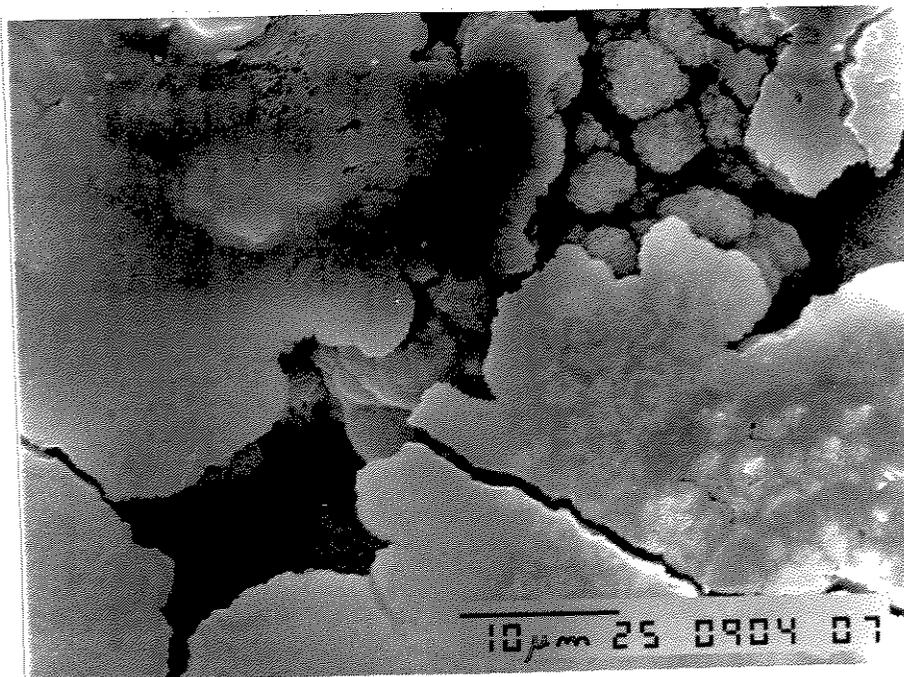


Figura 4.7 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície do AC-15.

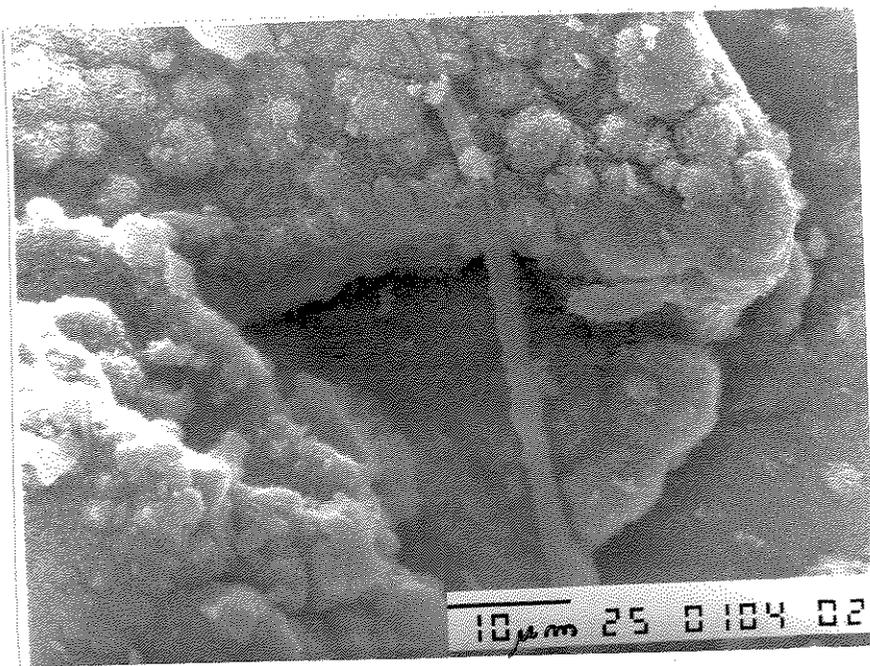


Figura 4.8 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície do AC-280.

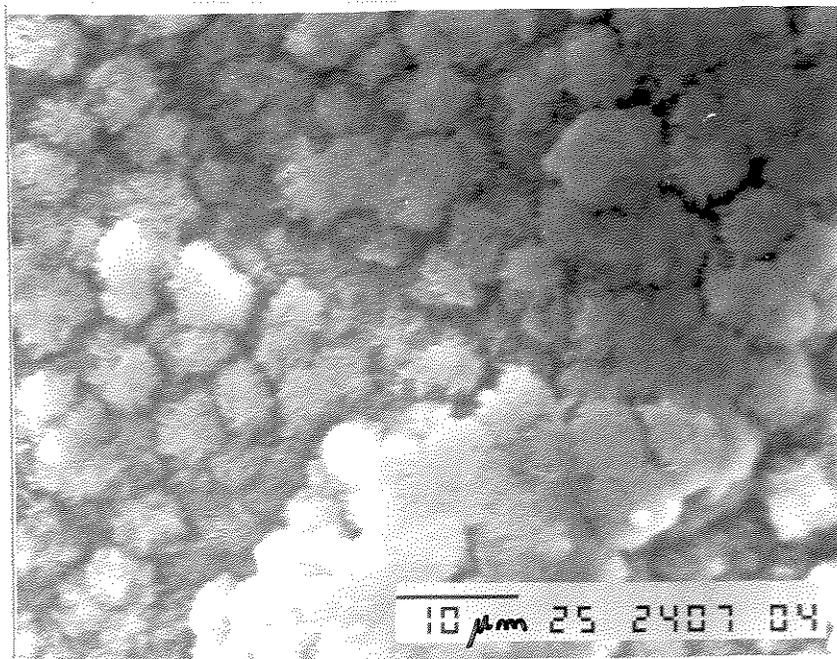


Figura 4.9 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície do AP-21.

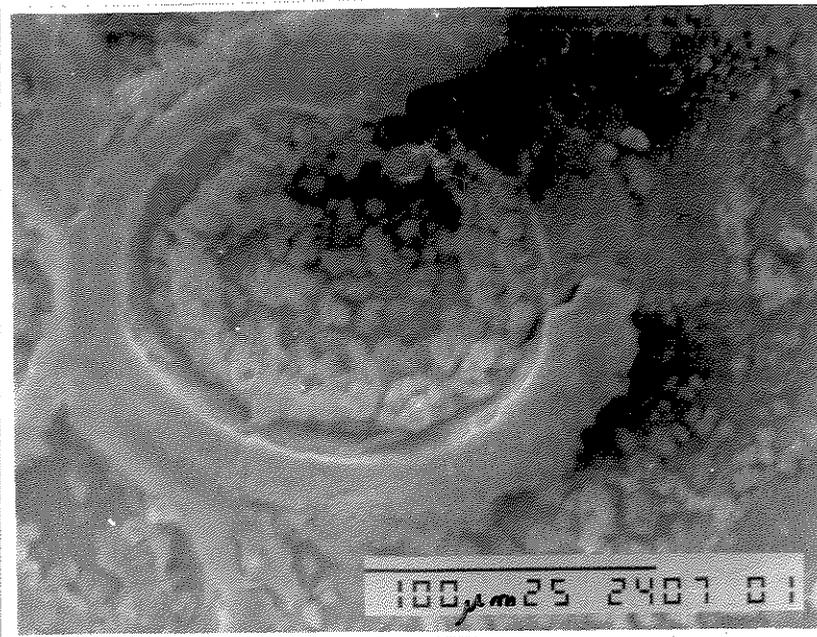


Figura 4.10 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície do AP-30.

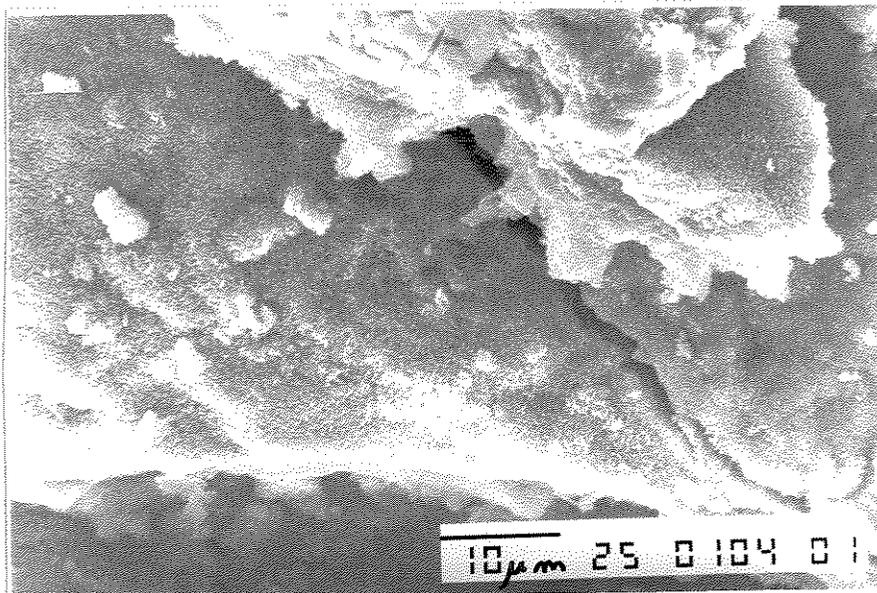


Figura 4.11 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície do AP-280.

Nas micrografias obtidas do AC exposto no período de 7 a 30 dias, são observadas formações celulares, pequenas placas ou formas esponjosas (figura 4.7). Essa morfologia pode evidenciar a presença de goethita incompletamente cristalizada⁽⁹³⁾. Curvaturas que lembram arranjos florais (figura 4.6) podem ser evidências de ferroxihita ou de lepidocrocita⁽⁹³⁾.

Formas aciculares são observadas principalmente sobre placas de óxidos e formações esponjosas (figuras 4.6 e 4.7). De acordo com a literatura, isto pode indicar a presença de lepidocrocita⁽⁹³⁾, goethita bem cristalizada⁽⁹⁴⁾ ou akaganeita (β -FeO(OH)), que segundo os modelos de Matijevic⁽²⁶⁾, apresentam-se sob esta forma e são obtidas em meios de cloretos. No entanto, a akaganeita forma-se sobre superfícies de ferro e aço em tempos longos de exposição ao ambiente marinho^(28,94).

Além dessas observações, a presença de rachaduras distribuídas em toda a superfície da camada de óxidos do AC confere a mesma um aspecto poroso e não compacto.

No AC-280 a camada de óxidos permanece com aspecto semelhante ao do observado nos períodos iniciais (figura 4.8), tendo partículas de óxido de ferro de forma acicular distribuídas em toda a superfície da camada de óxidos e formas celulares.

No AP a camada de óxidos apresenta um aspecto compacto e não poroso no período de 7 a 30 dias de exposição. Nas micrografias obtidas da ferrugem desenvolvida sobre esse aço pode-se observar com freqüência formas globulares (figuras 4.9 e 4.10), sendo que estas podem ser evidências da presença de hematita e/ou ferroxihita. Segundo os modelos de Matijevic⁽²⁶⁾, partículas esféricas de hematita são obtidas em presença de cloretos.

No entanto, no AP-280 a morfologia da camada de óxidos torna-se semelhante a do aço carbono no mesmo período de exposição (figura 4.11).

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias eletrônicas de transmissão em campo claro e em campo escuro da ferrugem do AC-30, AC-280 e dos óxidos removidos da camada externa e interna do AP-30 são mostradas nas figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15.

Os padrões de difração de elétrons da ferrugem do AP-30 (camada interna) e do AC-280 são mostrados nas figuras 4.16 e 4.17-a.

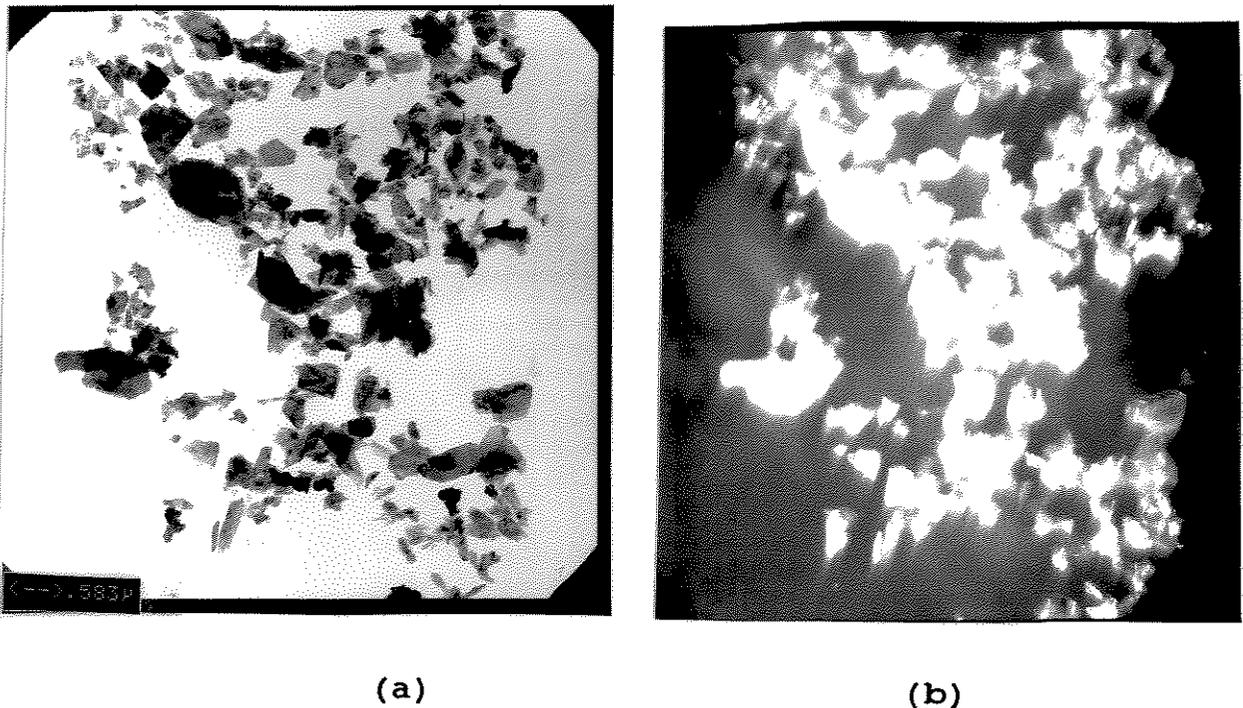
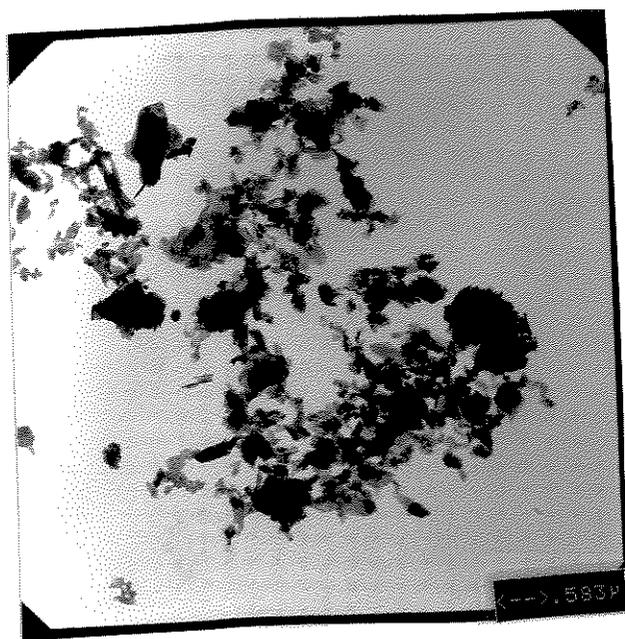
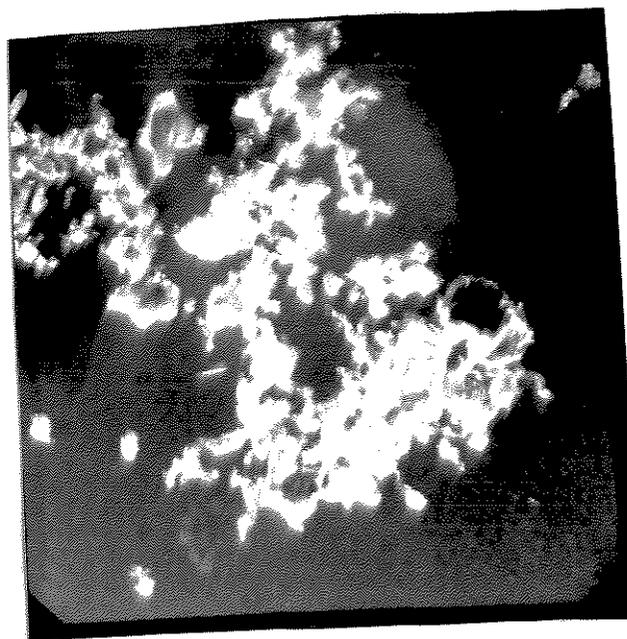


Figura 4.12 - Micrografias obtidas por MET a) em campo claro e b) em campo escuro da ferrugem removida do AC-30.



(a)



(b)

Figura 4.13 - Micrografias obtidas por MET a) em campo claro e b) em campo escuro da ferrugem removida do AC-280.

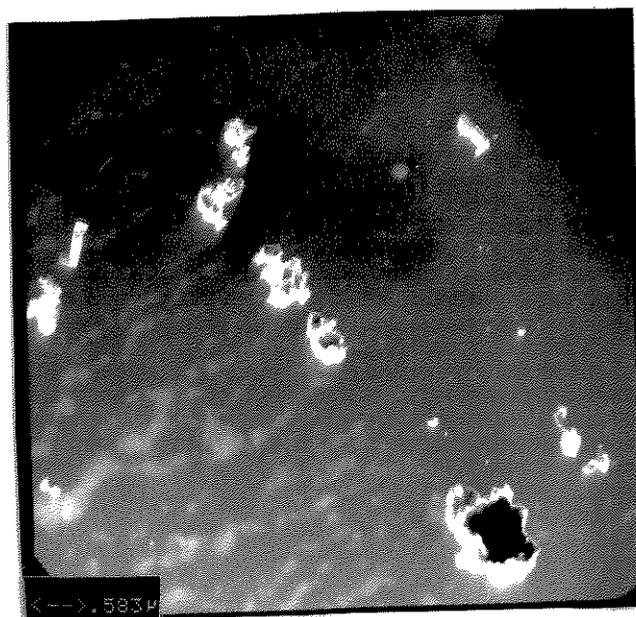
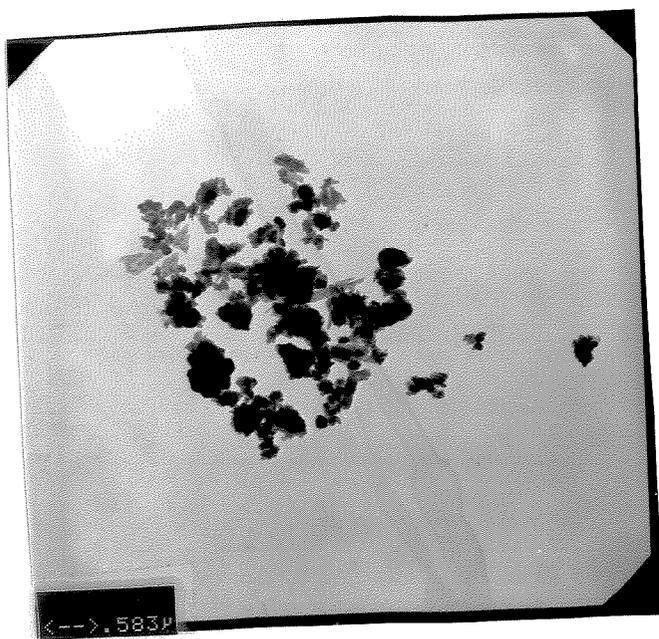
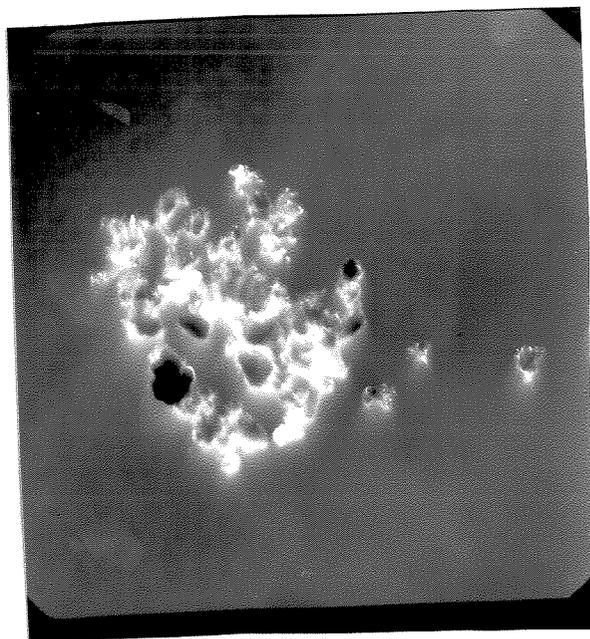


Figura 4.14 - Micrografia obtida por MET em campo escuro da ferrugem removida da camada externa do AP-30.



(a)



(b)

Figura 4.15 - Micrografias obtidas por MET a) em campo claro b) em campo escuro da ferrugem da camada interna do AP-30.

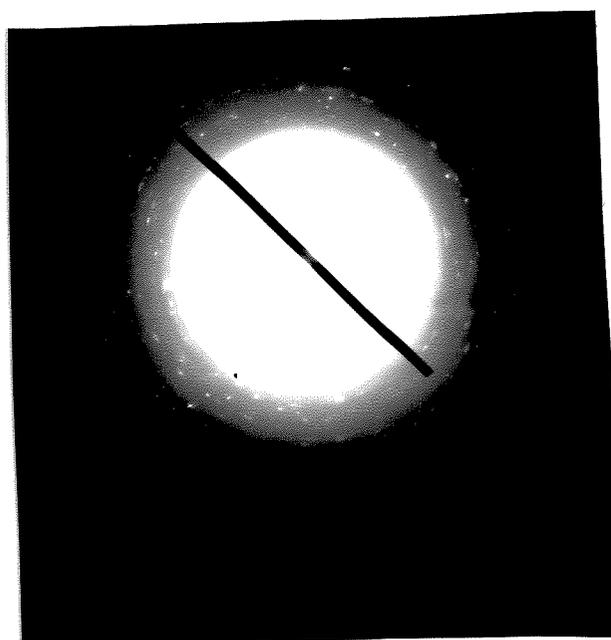
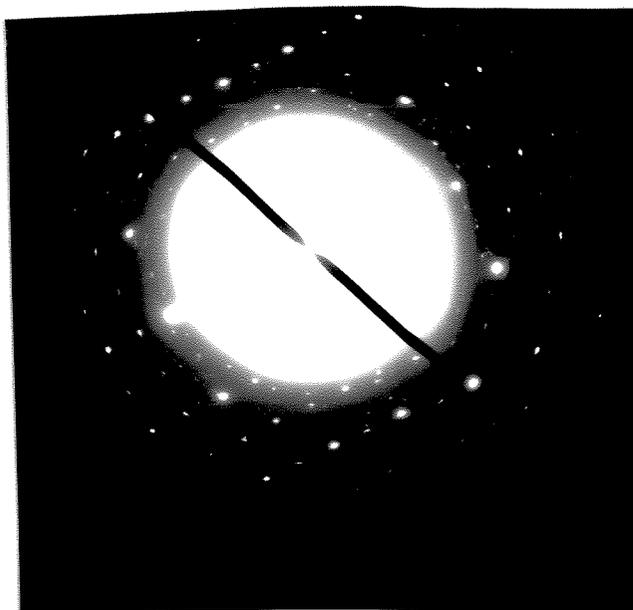
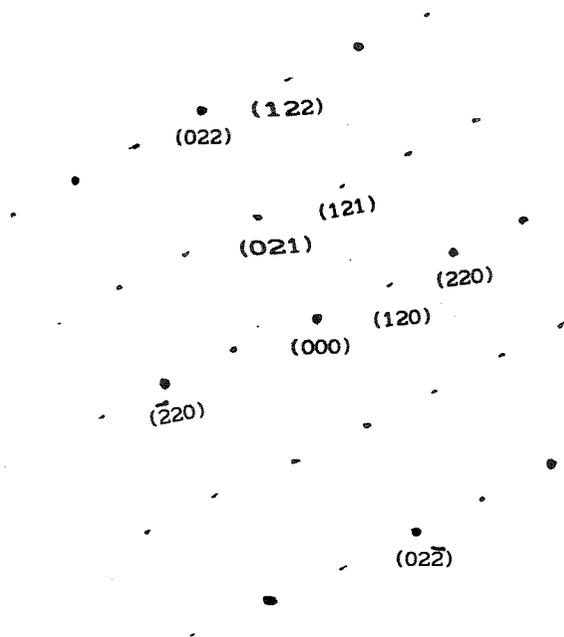


Figura 4.16 - Padrão de difração de elétrons da ferrugem removida da camada interna do AP-30.



(a)



(b)

Figura 4.17 - a) Padrão de difração de elétrons da ferrugem removida do AC-280; b) Identificação dos planos do retículo cristalino.

As micrografias obtidas em campo claro (figuras 4.12-a, 4.13-a e 4.14-a) revelam que a morfologia das partículas de óxidos de ferro removidas dos AC e AP pouco difere. As partículas de óxido de ferro desses aços apresentam-se em forma de placas, bastões e glóbulos.

Observa-se que a maioria das partículas de óxido de ferro do AC-30 e AC-280 dias (figuras 4.12-b e 4.13-b) possuem alto contraste na imagem formada em campo escuro, sugerindo que essas partículas são cristalinas.

A micrografia das partículas de óxido de ferro removidas da camada externa formada no AP-30 (figura 4.14) apresenta uma imagem em campo escuro com as mesmas características daquela do AC-30 e AC-280, porém a micrografia das partículas removidas da camada interna do AP-30 (figura 4.15-b) apresenta pouco contraste na imagem em campo escuro, indicando que estas partículas apresentam-se mal cristalizadas.

Em resumo, as partículas de óxido de ferro do AC-30 e AC-280 e as da camada externa da ferrugem removida do AP-30 apresentam material cristalino, o que não ocorre com as partículas de óxidos da camada interna do AP-30.

Pontos espaçados regularmente são observados nas imagens dos padrões de difração de elétrons das partículas de óxido de ferro AC-30 e AC-280 (figura 4.17-a), mostrando a presença de cristais bem formados.

No AP-30 os cristais de óxidos de ferro apresentam-se bem formados na camada externa, porém na camada interna, apresentam-se na forma de cristais mal formados ou partículas não cristalinas, como mostra a imagem do padrão de difração, a qual apresenta somente uma mancha luminosa no centro da micrografia (figura 4.16). No AP-280 os cristais de óxido de ferro apresentam-se bem formados.

Os parâmetros d calculados das imagens dos padrões de difração da ferrugem removida dos AC e AP oxidados por 30 (camada externa no AP) e 280 dias são semelhantes aos d de um cristal de lepidocrocita e estão tabelados juntamente com os respectivos índices de Miller⁽⁸⁹⁾ (tabela 4.3), sendo possível então obter-se a identificação das reflexões (mostrado na figura 4.17-b). Dessa forma a lepidocrocita é um dos constituintes das partículas de óxido de ferro que apresentam-se bem cristalizadas na ferrugem dos AC e AP oxidados por 30 e 280 dias.

Tabela 4.3 - Espaços interplanares do cristal de lepidocrocita tabelados em literatura⁽⁸⁹⁾ e parâmetros R e *d* calculados dos padrões de difração de elétrons obtidos.

$d_{\text{lepidocrocita}}$ (Å)	Plano reticular característico (hkl)	$d_{\text{calculado}}$ (Å)	R (mm)
6,26	020		
3,29	120	3,27 (±0,03)	5,00 (±0,05)
2,97	011	2,98 (±0,03)	5,50 (±0,05)
2,47	031		
2,36	111	2,27 (±0,03)	7,20 (±0,05)
2,09	131,060		
1,937	051,200		
1,848	220	1,82 (±0,01)	9,00 (±0,05)
1,535	002		
1,524	231		
1,496	022	1,49 (±0,01)	11,0 (±0,05)
1,449	180		
1,433	171		
1,418	260		
1,389	122	1,39 (±0,01)	11,8 (±0,05)
1,367	251		
1,261	091,320		
1,213	280		
1,196	191,022		

4.4. Processo Corrosivo dos Aços

Com a média e os respectivos desvios padrões das medidas de perda de massa em cada tempo de exposição foram obtidos gráficos de perda de massa (ΔPm) versus tempo de exposição (t), mostrados nas figuras 4.18 e 4.19.

O desvio padrão (s) das medidas experimentais foram calculados da forma seguinte⁽⁹¹⁾:

$$s^2 = \frac{\sum v_i s_i^2}{\sum v_i}$$

onde v_i são os graus de liberdade ($v = N - 1$, sendo N o número de medidas no tempo i) e s_i^2 é a variância da medida de ΔPm no tempo i ($s^2 = \sum (y_i - y'_i)^2 / N - 1$, sendo y_i o valor da medida experimental no tempo i e y'_i o valor da média aritmética dessas medidas).

Calculados desta maneira, o desvio padrão em cada medida de ΔPm em função do tempo de exposição no AC foi de $\pm 8,290 \text{ g/m}^2$ e no AP foi de $\pm 7,140 \text{ g/m}^2$.

As curvas foram ajustadas segundo as equações assintótica e logarítmica que descrevem a oxidação de metais a temperatura ambiente e estão apresentadas na tabela 4.4. O programa computacional utilizado não possibilitou o ajuste de pontos com a equação recíproca da logarítmica.

Tabela 4.4 - Coeficientes das Equações Logarítmica e Assintótica Ajustadas aos Pontos Experimentais

AÇOS	Logarítmica	Assintótica
Carbono	$\Delta Pm = 157,1 \ln(0,014t + 1)$	$\Delta Pm = 342,5 (1 - \exp(-0,005t))$
Patinável	$\Delta Pm = 85,9 \ln(0,055t + 1)$	$\Delta Pm = 260,5 (1 - \exp(-0,010t))$

Aço Carbono

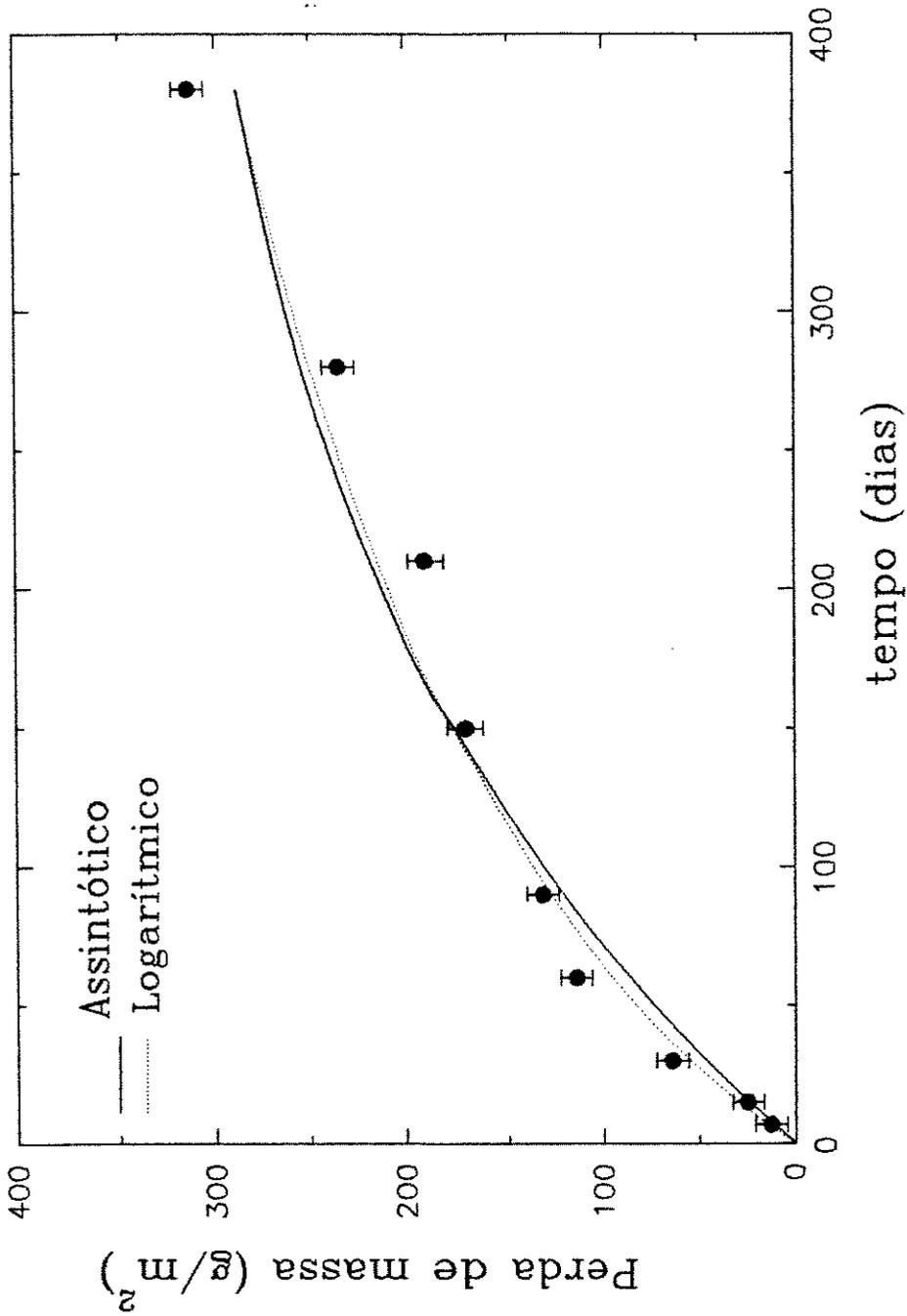


Figura 4.18 - Perda de massa do aço carbono em função do tempo de exposição.

Aço Patinável

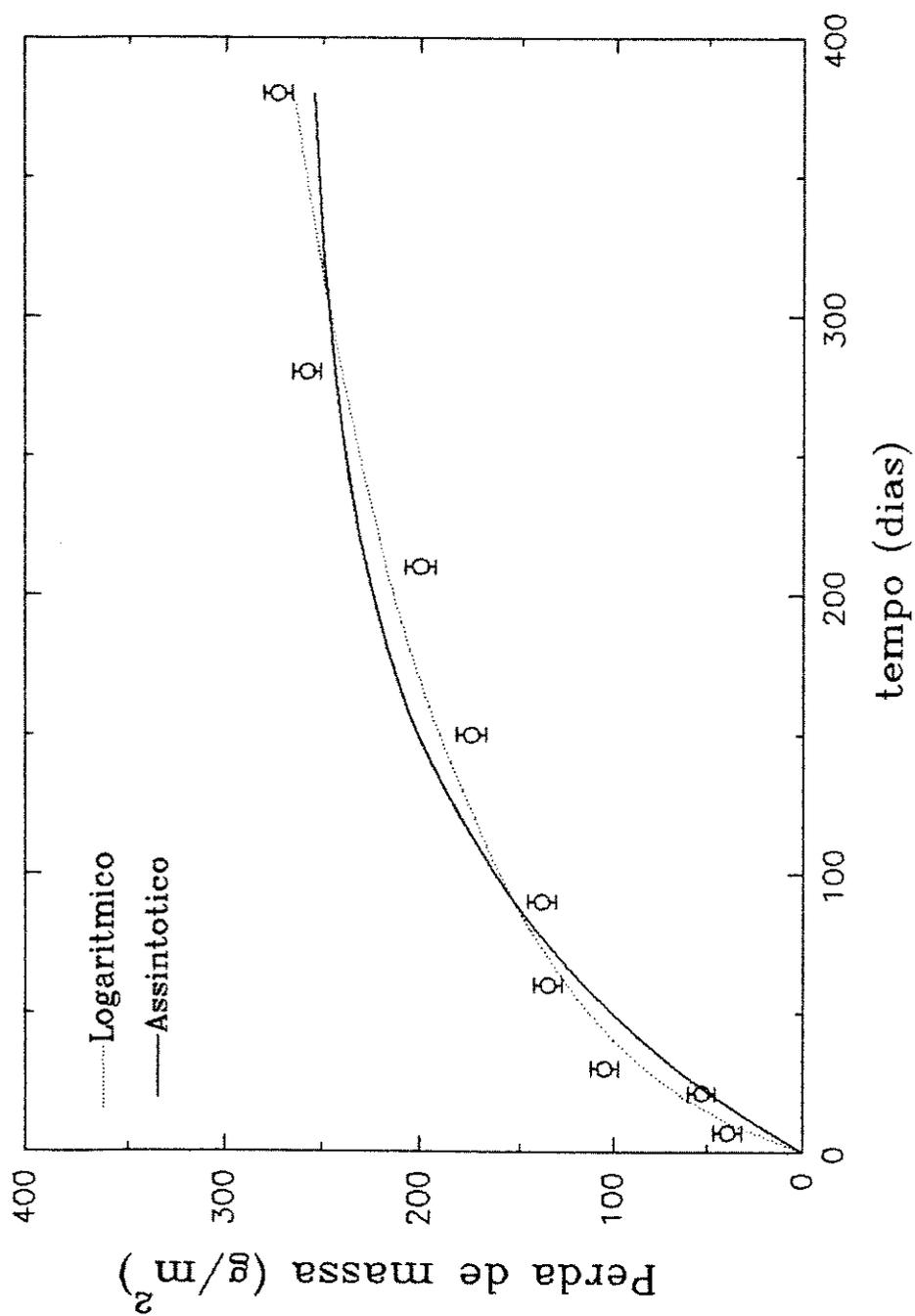


Figura 4.19 - Perda de massa do aço patinável em função do tempo de exposição.

Na equação logarítmica ajustada aos pontos experimentais de ΔP_m em função do tempo de exposição ($\Delta P_m = a \ln(b t + 1)$), o parâmetro b é considerado como a reatividade inicial do material⁽⁹²⁾. Os resultados apresentados na tabela 4.4, mostram que no AP essa constante ($b= 0,055$) é maior que no AC ($b= 0,014$), indicando que a reatividade inicial no AP é maior. Isso é confirmado observando-se os gráficos de ΔP_m em função do tempo de exposição apresentados nas figuras 4.18 e 4.19, onde a variação da perda de massa no intervalo de 0 a 30 dias é de cerca de 84 g/m^2 no AP e de cerca de 30 g/m^2 no AC. O aumento da perda de massa nesse período de exposição no AP se deve a presença dos elementos-liga, que de acordo com Misawa e colaboradores⁽¹⁸⁾, catalisa a oxidação do AP.

O parâmetro a da equação logarítmica em questão, fornece a variação de ΔP_m com a evolução do tempo de exposição⁽⁹²⁾. Essa constante apresenta um valor menor na equação do AP ($a= 85,85$), indicando que com a evolução do tempo de exposição (30 a 280 dias) a variação da perda de massa nesse aço é menor do que no AC. Nesse intervalo de tempo, a variação da perda de massa no AP é de cerca de 157 g/m^2 e no AC é de cerca de 195 g/m^2 .

O uso da equação assintótica [$\Delta P_m = a (1 - \exp(-b t))$], fornece conclusão semelhante: o parâmetro b da equação assintótica do AC ($b= 0,005$) é menor que o do AP ($b= 0,010$), indicando que a reatividade inicial do aço carbono é menor, porém o parâmetro a , que fornece a variação da perda de massa com a evolução do tempo de exposição é maior no AC ($a= 342,5$) do que no AP ($a= 260,5$), confirmando que o AC apresenta maior perda de massa com a evolução do tempo de exposição do que o AP.

4.4.1. Análise Estatística

a) Teste de χ^2

O teste de χ^2 foi usado como teste de aderência dos modelos cinéticos (dados pelas equações da tabela 4.4) aos dados experimentais. O χ^2 proporciona a medida da discrepância existente entre os valores experimentais (e) e os ajustados pelos modelos cinéticos (a)⁽⁹¹⁾:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^k \frac{(e_j - a_j)^2}{a_j}$$

A discrepância entre esses valores será maior quando os valores de χ^2 calculados forem maiores que os valores tabelados.

O número de graus de liberdade é dado por $\nu = N - 1$, onde N é o número total de observações.

Os valores de χ^2 calculados para as equações logarítmica e assintótica de ambos aços estão apresentados na tabela 4.5. O valor de χ^2 tabelado em 99 % de significância é 20,1, quando $\nu = 7$ (91).

Tabela 4.5 - Teste de χ^2

AÇOS	$\chi^2_{\text{logarítmico}}$	$\chi^2_{\text{assintótico}}$
Carbono	11,42	19,27
Patinável	19,24	64,75

Os resultados do teste de χ^2 mostrados na tabela 4.5, revelam que num nível de 99% de significância, a equação assintótica ajustada aos valores experimentais de perda de massa do AP apresenta maior discrepância entre as frequências observadas e esperadas ($\chi^2_{\text{assintótico}} > \chi^2_{\text{tabelado}}$), porém o ajuste dos pontos experimentais à equação logarítmica é bom, já que o $\chi^2_{\text{logarítmico}}$ é menor que o χ^2_{tabelado} . No AC, os pontos experimentais ajustaram-se a ambas equações ($\chi^2_{\text{assintótico}}$ e $\chi^2_{\text{logarítmico}}$ são menores que χ^2_{tabelado}).

Portanto, os resultados experimentais do AC ajustam-se a ambos modelos cinéticos. No AP os dados experimentais ajustam-se somente ao modelo logarítmico.

b) Teste F

O teste F foi utilizado na confirmação da equação que melhor se ajusta aos dados experimentais.

A distribuição F é a razão entre as variâncias de duas populações (σ_1 e σ_2), tendo ν_1 e ν_2 graus de liberdade. Na comparação entre as equações dos dois modelos, F é a somatória dos quadrados dos desvios (SQD) entre as medidas experimentais e as previstas pelas equações dos modelos⁽⁹¹⁾:

$$F = \frac{(SQD_1 - SQD_2) (N - P)}{SQD_2 (P - 1)}$$

onde N é o número de medidas, P é o número de termos da equação do modelo 1, $(P-1) = \nu_1$, $(N-P) = \nu_2$ e $SQD = \sum (y - y')^2$, sendo y o valor das medidas experimentais e y' o valor das medidas ajustadas às equações dos modelos.

Na equação acima, quando $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, a variância do modelo 1 é maior que a do modelo 2; desta forma, o ajuste dos pontos experimentais à equação do modelo 2 será significativa⁽⁹¹⁾.

Os valores de SQD_{assintótico} (SQD_1), SQD_{logarítmico} (SQD_2) e $F_{\text{calculado}}$ de ambos aços estão na tabela 4.6. O valor de F tabelado em 95% de significância é 4,26, quando $\nu_1=1$ e $\nu_2=26$ ⁽⁹¹⁾.

Tabela 4.6. - Teste F

AÇOS	SQD _{logarítmico}	SQD _{assintótico}	F _{calculado}
Carbono	7 557	10 514	9,39
Patinável	6 939	14 518	12,53

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ apresentados na tabela 4.6 de ambos aços são maiores que o valor de F_{tabelado} , indicando que a

variância do ajuste dos pontos da equação assintótica é maior. Desta forma, o teste F confirma que os pontos experimentais de perda de massa em função do tempo de exposição ajustam-se ao modelo logarítmico.

4.4.2. Taxas de Corrosão

Com os dados de perda de massa dos AC e AP em cada período de exposição, obteve-se gráficos de taxa de corrosão (TC - g/m².dia) em função do período de exposição (dias) de ambos aços e que são mostrados na figura 4.20-a. A TC é calculada da seguinte maneira:

$$TC = \frac{\partial \Delta Pm}{\partial t} = \frac{\partial a \ln (bt + 1)}{\partial t} = \frac{a b}{(bt + 1)}$$

onde a e b são as constantes das equações logarítmicas da tabela 4.4 e t é o tempo de exposição.

As curvas de TC em função do tempo de exposição (figura 4.20-a) mostram que no AP a taxa de corrosão no início (até cerca de 60 dias) é maior do que a do AC, porém este parâmetro diminui com o aumento do tempo de exposição na faixa experimental observada. Isto indica que a presença dos elementos-liga no AP conduz a formação de uma camada de produtos de oxidação que retarda o processo corrosivo.

Os resultados de perda de massa foram também ajustados para as equações bilogarítmicas. As curvas estão na figura 4.20-b e as equações ajustadas estão apresentados abaixo:

$$\begin{aligned} \log y &= \log b + a \log x \\ \text{Aço Carbono:} \quad \log \Delta Pm &= \log 3,55 + 0,77 \log t \\ \text{Aço Patinável:} \quad \log \Delta Pm &= \log 15,41 + 0,49 \log t \end{aligned}$$

A interpretação das constantes a e b segue descrição análoga a das constantes das equações logarítmica e assintótica (ver ítem 4.4).

A extrapolação da perda de massa para tempos de exposição longos é possível com as curvas bilogarítmicas. Essas curvas confirmam que com a evolução do tempo de exposição a perda de massa é menor no aço patinável.

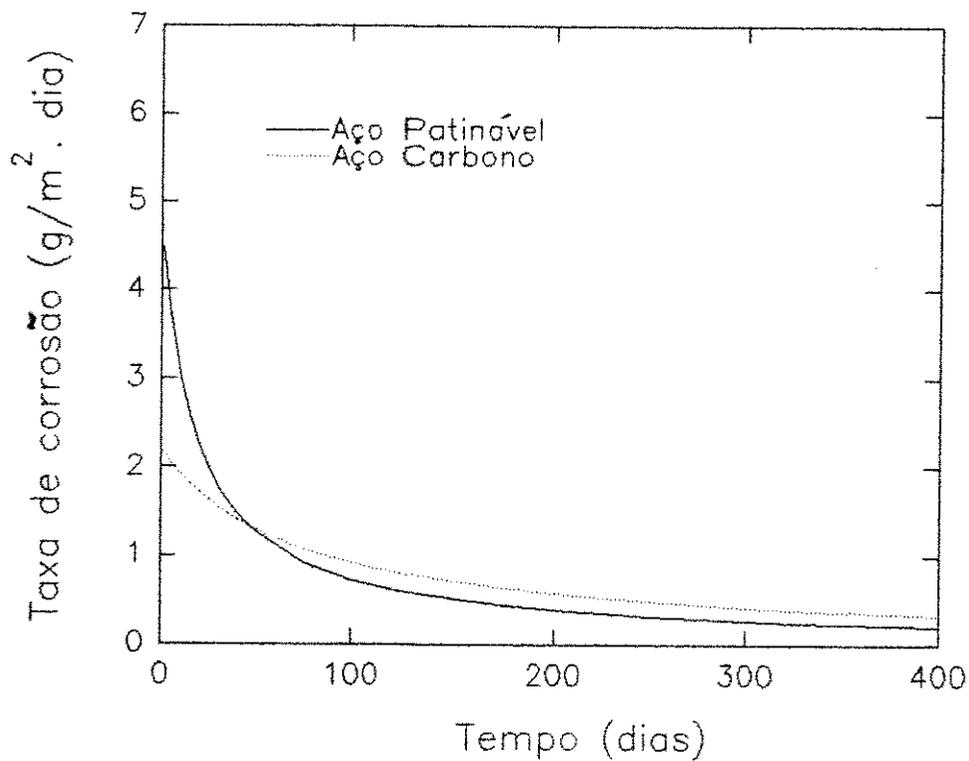


Figura 4.20-a - Taxa de corrosão dos AC e AP em função do tempo de exposição.

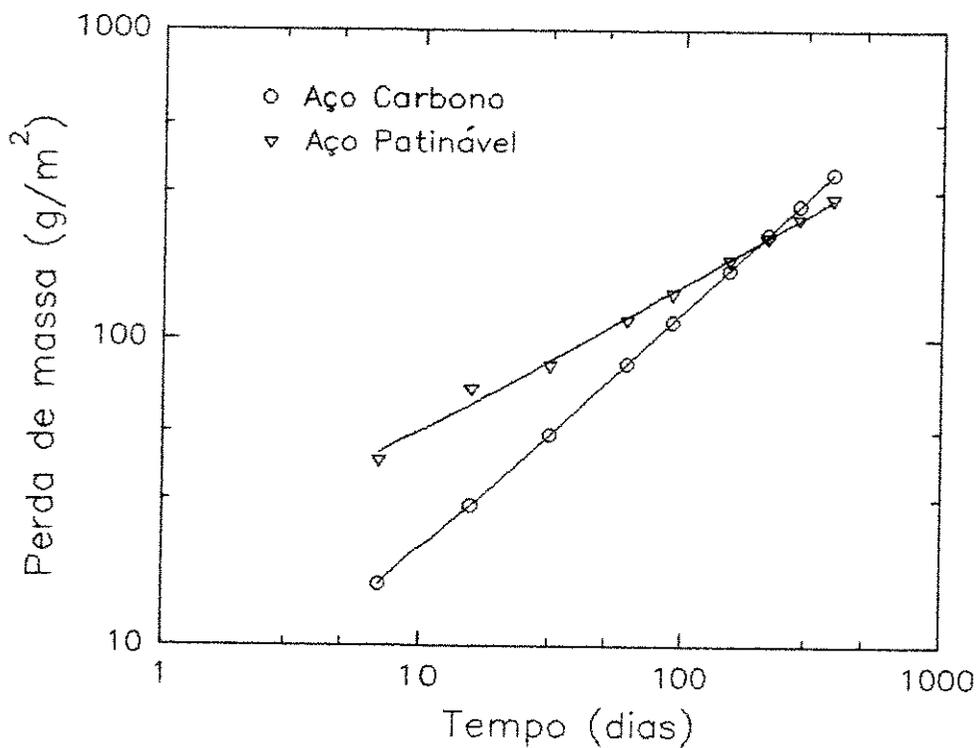


Figura 4.20-b - Curvas bilogarátmicas de perda de massa x t dos AC e AP.

4.5 Parâmetros Eletroquímicos Obtidos a Partir das Curvas de Tafel

As curvas de Tafel dos AC e AP limpos e oxidados em 30 e 280 dias estão mostradas na figura 4.21 e 4.22. O potencial de corrosão (E_{corr}), a corrente de corrosão (I_{corr}) e a resistência de polarização (R_p) e seus respectivos erros assim como os b_a e b_c estão apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Parâmetros Eletroquímicos Obtidos das Curvas de Tafel

Aço Carbono			
Parâmetros	limpo	30 dias	280 dias
E_{corr} (V)	- 0,466	- 0,443	- 0,557
I_{corr} (mA/cm ²)	0,249 (±0,015)	1,210 (±0,080)	0,018 (±0,03)
R_p (kΩ)	0,105 (±0,006)	0,056 (±0,004)	1,070 (±0,177)
b_c (V/dec)	0,096	0,100	0,090
b_a (V/dec)	0,045	0,070	0,080
Aço Patinável			
Parâmetros	limpo	30 dias	280 dias
E_{corr} (V)	- 0,450	- 0,361	- 0,389
I_{corr} (mA/cm ²)	0,158 (±0,014)	1,010 (±0,027)	0,054 (±0,007)
R_p (kΩ)	0,120 (±0,011)	0,060 (±0,015)	1,200 (±0,164)
b_c (V/dec)	0,108	0,090	0,096
b_a (V/dec)	0,044	0,070	0,102

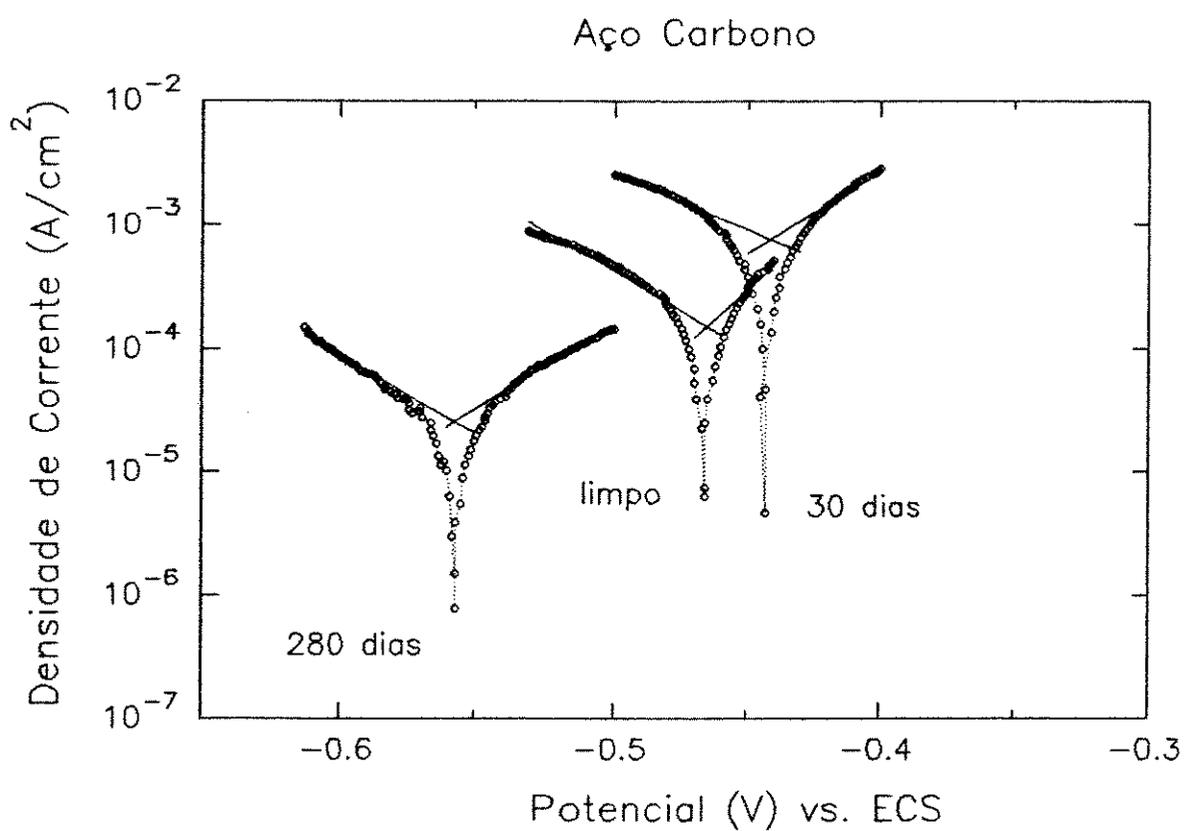


Figura 4.21 - Curvas de Tafel do aço carbono em H₂SO₄ 0,1 M.

Curvas de Tafel – H_2SO_4 0,1 M

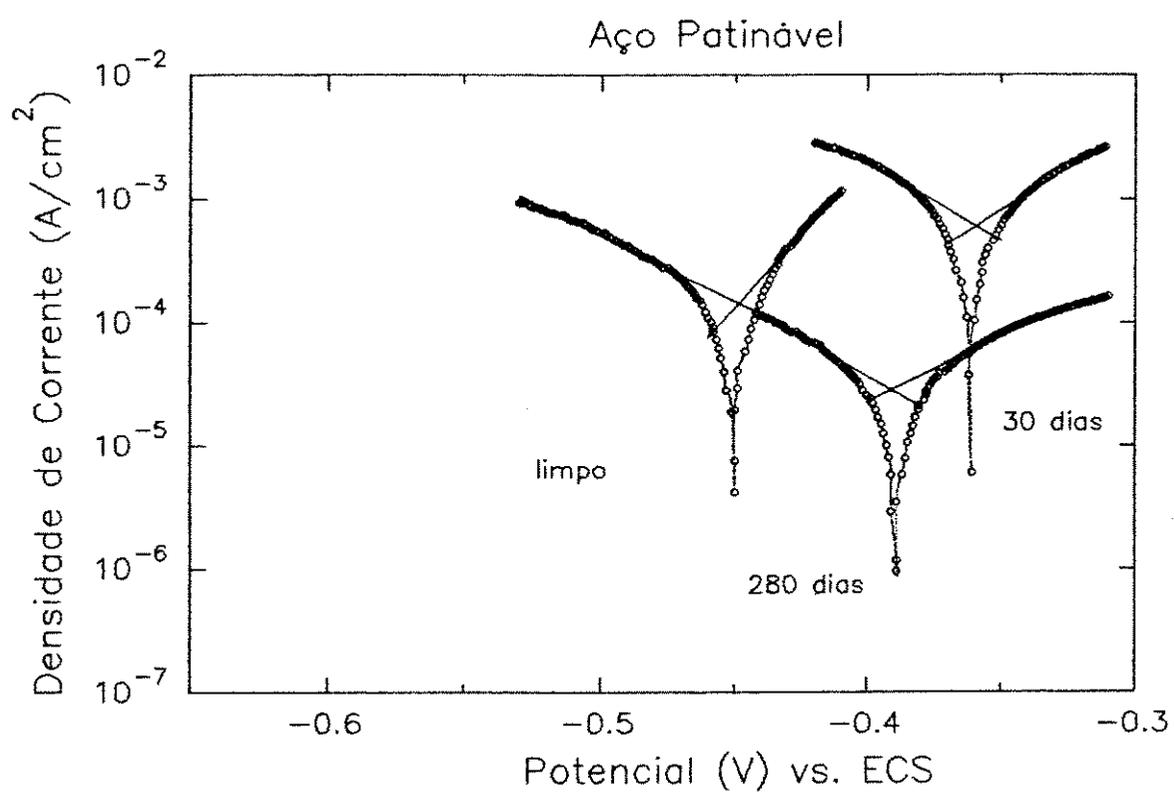


Figura 4.22 - Curvas de Tafel do aço patinável em H_2SO_4 0,1 M.

Nas curvas de Tafel mostradas nas figuras 4.21 e 4.22 , observa-se que o E_{corr} do aço patinável limpo (AP-lim) é maior que o do aço carbono limpo (AC-lim). A I_{corr} em ambos aços está na mesma ordem de magnitude (décimos de mA/cm^2) sugerindo que a reatividade frente à dissolução em H_2SO_4 0,1 M neles é semelhante. A resistência de polarização (R_p) na mesma ordem de magnitude (cerca de 100 Ω) confirma essa tendência.

A caracterização eletroquímica dos aços oxidados é também um indicativo do estado superficial da camada de óxidos ⁽⁹⁶⁾. Verifica-se que os AC-30 e AP-30 apresentam E_{corr} e I_{corr} maiores que os dos respectivos aços limpos. O E_{corr} do AC-30 apresenta somente um aumento de cerca de 20 mV frente ao E_{corr} desse aço limpo. O E_{corr} do AP-30 é cerca de 90 mV maior que o E_{corr} desse aço limpo. A I_{corr} nos AC-30 e AP-30 é maior que nos respectivos aços limpos e está na mesma ordem de grandeza (cerca de 1 mA/cm^2), sugerindo que a reatividade à dissolução da camada de óxidos formada nesses aços expostos por 30 dias é semelhante.

Observa-se que os AC-280 e AP-280 apresentam I_{corr} na mesma ordem de magnitude (cerca de 0,04 mA/cm^2). Este parâmetro apresenta valores menores do que a I_{corr} dos AC e AP limpos e oxidados por 30 dias. Estes resultados indicam semelhança na reatividade à dissolução de ambos aços oxidados por 280 dias na solução ácida utilizada e que a dissolução da camada de óxidos dos aços expostos nesse período é menos intensa. A maior R_p (cerca de 1 $\text{k}\Omega$) nos AC-280 e AP-280 confirma essas observações.

O E_{corr} no AP-280 é cerca de 60 mV maior que o E_{corr} do AP-lim (tabela 4.7). No AC-280 o E_{corr} diminui, sendo cerca de 100 mV menor que o E_{corr} do AC-lim.

Os módulos dos coeficientes angulares das retas de Tafel catódica (b_c) de ambos aços limpos e oxidados por 30 e 280 dias aproximam-se do valor típico para a reação de evolução de hidrogênio ($b_c = 120$ mV/dec) ⁽⁹⁷⁾. Os módulos dos coeficientes angulares das retas de Tafel anódica (b_a) de ambos aços limpos estão próximos ao valor típico para a reação de dissolução do ferro ($b_a = 40$ mV/dec) ⁽⁹⁷⁾, indicando que a cinética de dissolução

dos aços carbono e patinável não oxidados apresenta mecanismo semelhante ao do ferro. No caso dos aços oxidados por 30 e 280 dias observa-se que os b_a não são próximos a este valor, o que se deve aos mecanismos de dissolução da camada de óxidos no eletrólito em estudo.

4.6. Simulação da Corrosão Atmosférica

O aumento da temperatura e da umidade no ciclo seco e a aeração da solução no ciclo úmido do ensaio 4 contribuíram para que a camada de ferrugem desenvolvida nas amostras de AP expostas nessas condições fosse semelhante em composição química, morfologia e características eletroquímicas à camada de óxidos desse aço exposto ao ambiente marinho. Desta forma, realizou-se o mesmo procedimento com o AC, sendo que este também apresentou comportamento semelhante nesses termos frente ao do AC exposto ao ambiente natural.

As figuras 4.23 e 4.24 mostram os espectros de infravermelho obtidos a partir da ferrugem removida dos AP-S-10 e AC-S-10.

Os metais Cu, Cr e Mn presentes na ferrugem desenvolvida na camada total de óxidos do AP-S-10 foram determinados quantitativamente por absorção atômica e suas concentrações estão apresentadas na tabela 4.8.

Tabela 4.8. Metais presentes nos produtos de oxidação do aço patinável exposto às condições do ensaio 4.

Período de Exposição	Concentração - % em peso		
	Cu	Cr	Mn
10 dias	0,080	0,080	0,200

Verifica-se com os resultados fornecidos pela tabela 4.8 que não houve enriquecimento da camada de óxidos desenvolvida nessas condições e que as concentrações desses elementos-liga apresentam um valor intermediário aos da ferrugem desse aço exposto no ambiente natural por 30 e 280 dias.

Ensaio 4

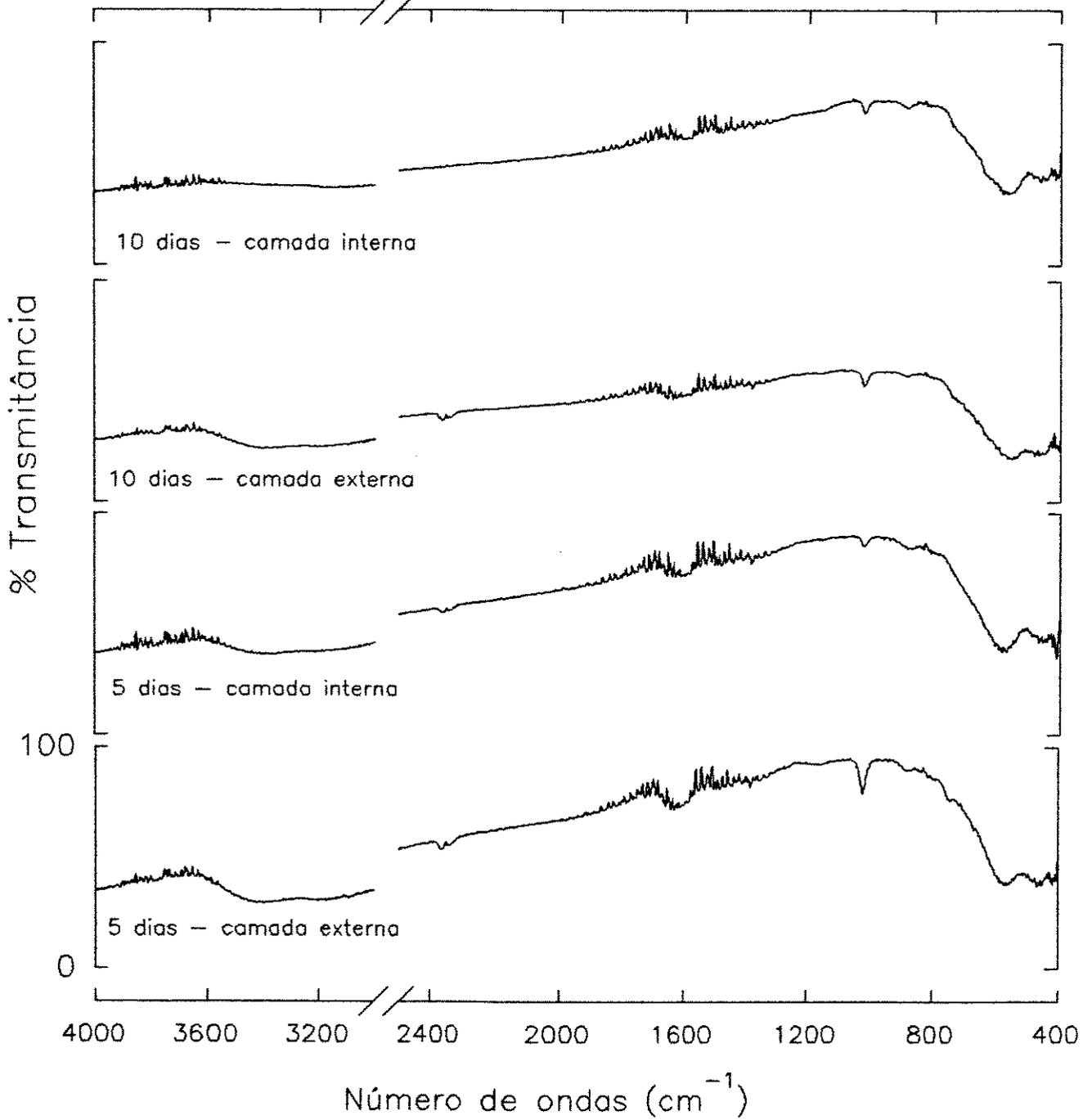


Figura 4.23 - Espectros da ferrugem removida do AP-S-10.

Simulação da Corrosão Atmosférica

Aço Carbono

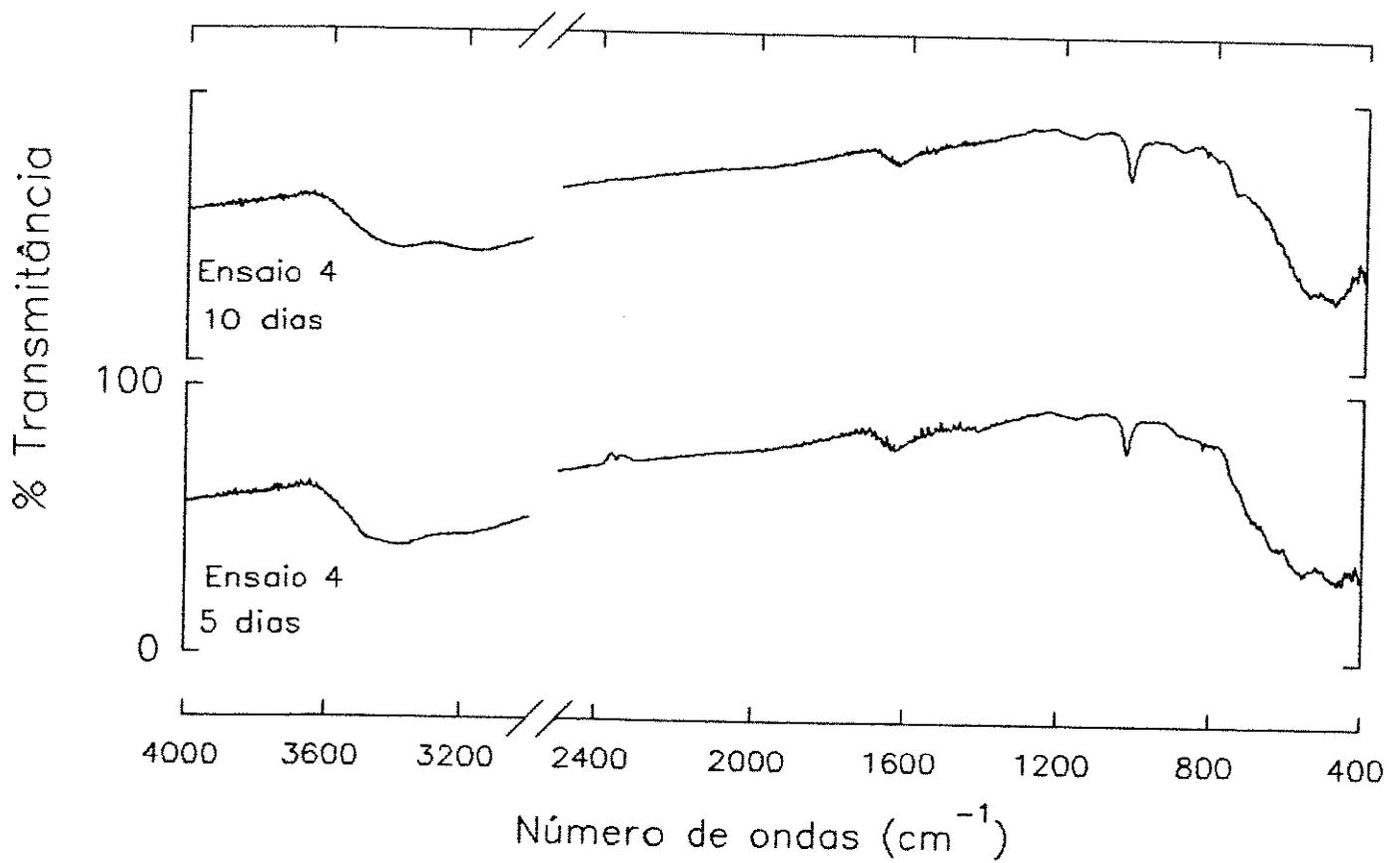
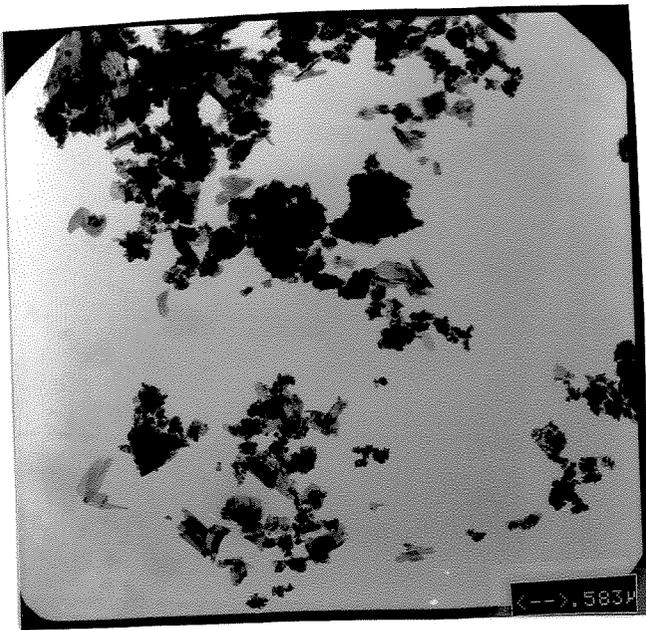


Figura 4.24 - Espectros da ferrugem removida do AC-S-10.

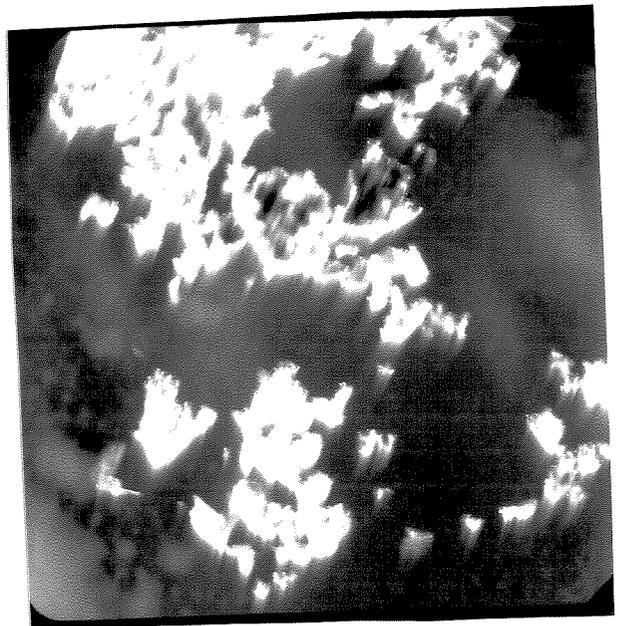
- Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens das micrografias eletrônicas de transmissão em campo claro, em campo escuro e os padrões de difração de elétrons da ferrugem removida dos AC-S-10 e AP-S-10 apresentam as mesmas características que aquelas da ferrugem removida do AC-30 e AP-30. As micrografias em campo claro, em campo escuro e o padrão de difração de elétrons da ferrugem removida do AC-S-10 e do AP-S-10 estão apresentadas nas figuras 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28.

Observou-se que os d calculados das imagens do padrão de difração do AC-S-10 e AP-S-10 (camada externa) são semelhantes aqueles obtidos para esses aços expostos ao ambiente (tabela 4.3). Dessa forma, a lepidocrocita é um dos constituintes das partículas de óxido de ferro que apresentam-se bem cristalizadas na ferrugem dos AC-S-10 e AP-S-10 (camada externa).

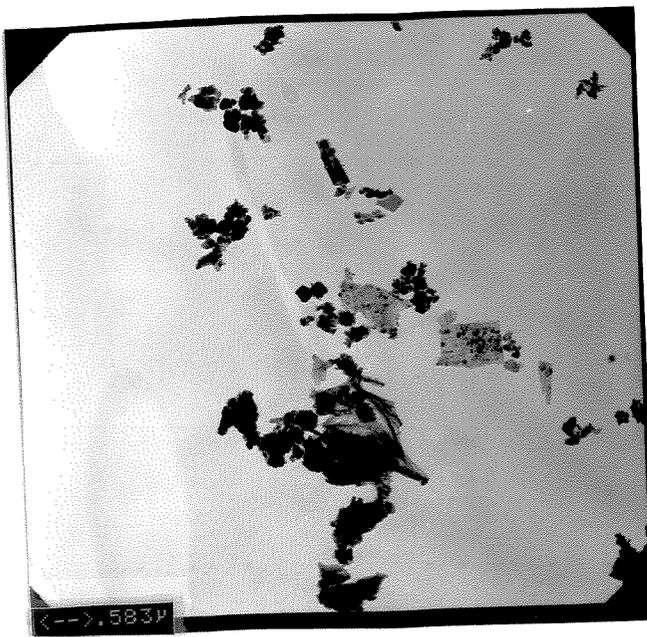


(a)

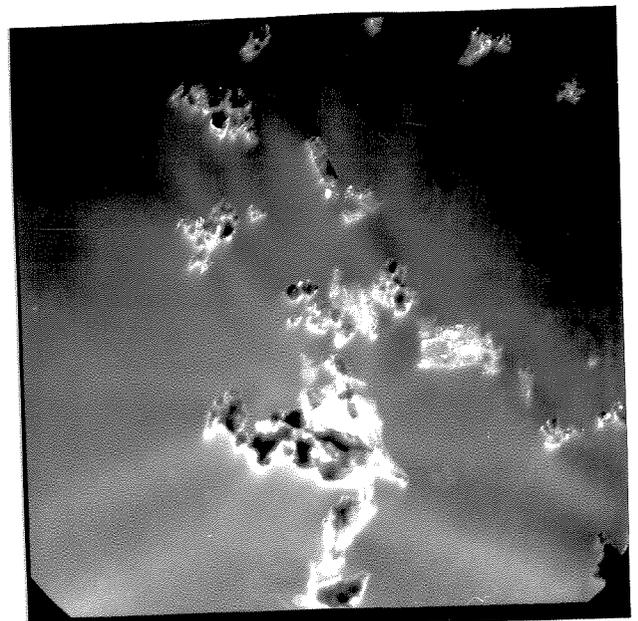


(b)

Figura 4.25 - Micrografias obtidas por MET a) em campo claro e b) em campo escuro da ferrugem do AC-S-10.



(a)



(b)

Figura 4.26 - Micrografias obtidas por MET a) em campo claro e b) em campo escuro da ferrugem do AP-S-10 (camada interna).

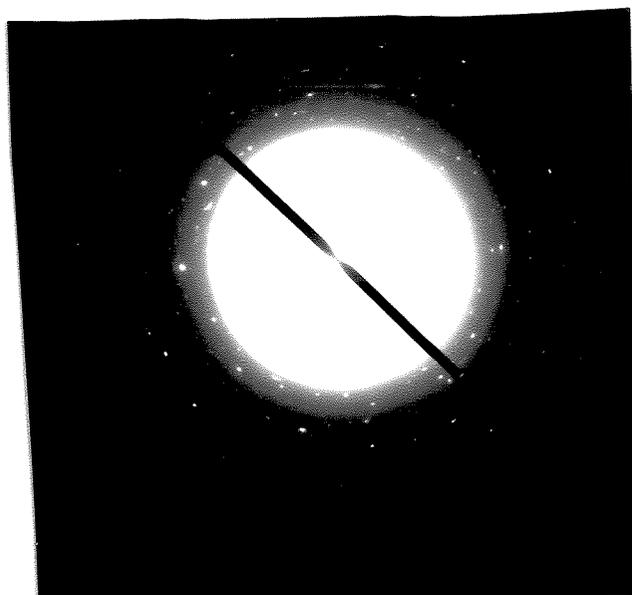
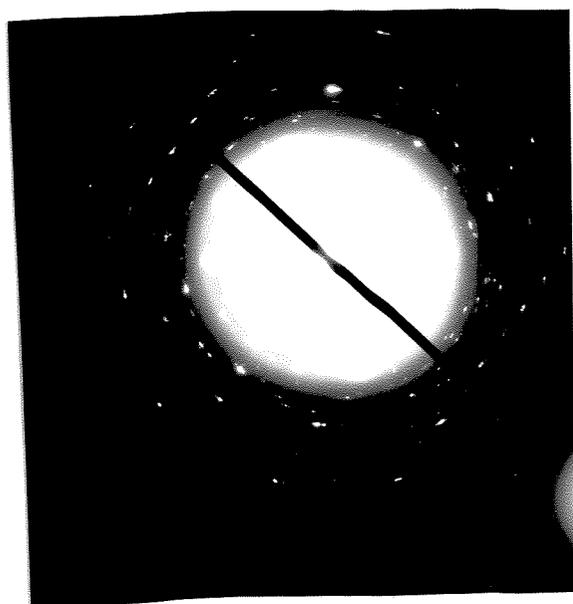
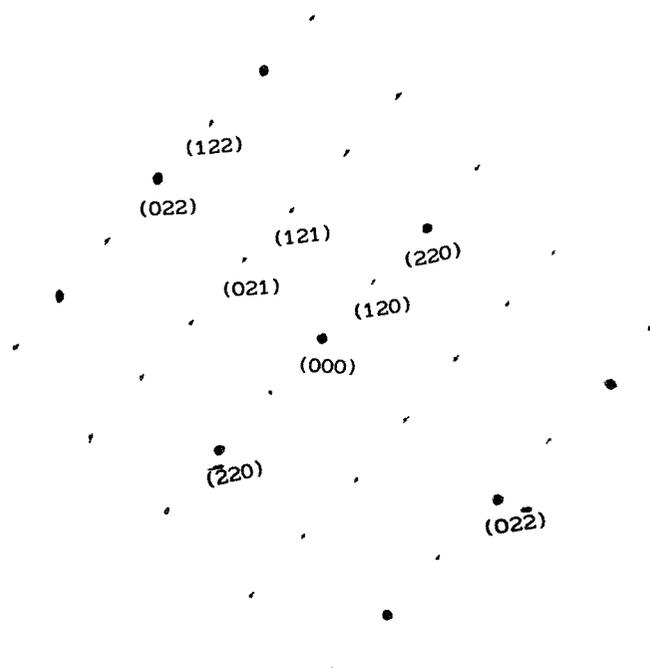


Figura 4.27 - Padrão de difração de elétrons da ferrugem removida da camada interna do AP-S-10.



(a)



(b)

Figura 4.28 - a) Padrão de difração de elétrons da ferrugem removida do AC-S-10; b) Identificação dos planos do retículo cristalino.

- Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de Tafel

As curvas de Tafel dos AC-S-10 e AP-S-10 estão apresentadas na figura 4.29. O E_{corr} , a I_{corr} e a R_p e seus respectivos erros estão assim como os b_c e b_a apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9. - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de Tafel.

Parâmetros	Ensaio 4	
	Aço Carbono	Aço Patinável
E_{corr} (V)	- 0,452	- 0,378
I_{corr} (mA/cm ²)	0,350 (±0,001)	0,210 (±0,001)
R_p (kΩ)	0,112 (±0,008)	0,238 (±0,035)
b_c (V/dec)	0,100	0,100
b_a (V/dec)	0,040	0,097

Os resultados apresentados pela tabela 4.9 mostram que o parâmetro I_{corr} nos dois aços oxidados ao ambiente está na mesma ordem de magnitude (décimos de mA/cm²) da I_{corr} nos respectivos aços limpos, indicando que a reatividade e a intensidade da dissolução é semelhante ao dos respectivos aços limpos. A R_p confirma essas observações.

Verifica-se também que o parâmetro E_{corr} dos AC-S-10 e AP-S-10 apresenta valor próximo ao E_{corr} dos respectivos aços oxidados no ambiente natural por 30 dias (tabela 4.7).

Os valores de b_c estão próximos aos b_c da reação de evolução de hidrogênio. O valor de b_a do AC-S-10 está próximo ao valor de b_a da reação de dissolução do ferro, indicando que a cinética de dissolução metálica prepondera nessas condições. O valor de b_a do AP-S-10 sugere que a cinética de dissolução da camada de óxidos tem importância nessas condições.

Curvas de Tafel - H_2SO_4 0,1 M

Simulação da Corrosão Atmosférica

Ensaio - 4

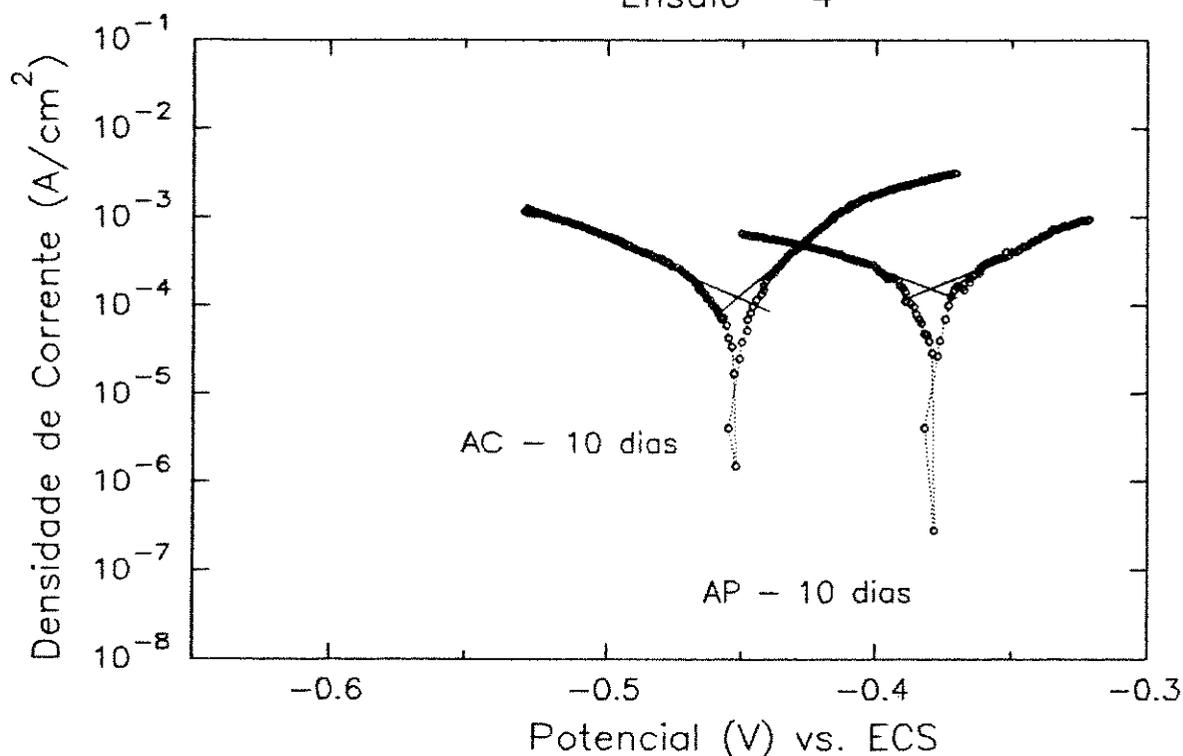


Figura 4.29 - Curvas de Tafel dos AC-S-10 e AP-S-10.

Os resultados de composição química da camada de oxidação, morfologia das partículas de óxidos de ferro e parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de Tafel dos AC-S-10 e AP-S-10 mostram que a corrosão atmosférica foi simulada de maneira satisfatória na faixa experimental observada, já que os resultados apresentam grande semelhança com aqueles obtidos desses mesmos aços oxidados no ambiente natural.

5. DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão discutidos os resultados relativos ao processo corrosivo, às características eletroquímicas, à composição química e à morfologia das camadas de óxidos formadas nos aços carbono e patinável expostos aos:

5.1 Ambiente Marinho Natural

5.2 Ambiente Simulado

5.1 Ambiente Marinho Natural

Verificou-se que a cinética do processo corrosivo em ambos aços obedece ao modelo descrito por equações logarítmicas. A etapa determinante do processo de corrosão, no entanto, não pode ser determinada de maneira simples pois a oxidação da superfície metálica é ocasionada não somente pela ação do oxigênio, mas também pela presença de um filme de eletrólito formado pela umidade do ar, suas partículas e gases. A definição de uma cinética do processo corrosivo exige um estudo mais detalhado, já que verificou-se que a camada de óxidos formada nos aços expostos a esse ambiente apresenta morfologia, composição química e características eletroquímicas distintas.

Os AC e AP oxidados em 30 e 280 dias mostram I_{corr} distintas nesses períodos, sendo que a dissolução da camada de óxidos é mais intensa nos aços expostos em 30 dias (ver tabela 4.7).

Nesse caso deve-se considerar que numa superfície metálica rugosa, contendo cavidades e protuberâncias^(30,32), a cobertura fornecida pela camada de óxidos é pouco uniforme nos períodos iniciais (expressa por um fator de cobertura)⁽⁴⁸⁾ sendo que as áreas da superfície do metal expostas à ação do meio corrosivo contribuem para um alto valor de I_{corr} em 30 dias. Em 280 dias de exposição, provavelmente o fator de cobertura seja maior⁽³²⁾, o que diminui o ataque ao substrato metálico pelo meio corrosivo, diminuindo a I_{corr} . Em 280 dias de exposição de ambos aços o valor

de R_p em torno de 1 k Ω (tabela 4.7) indica que a camada de óxidos atua como uma barreira à passagem de elétrons⁽¹⁶⁾.

A diminuição da taxa de corrosão também está relacionada com as características superficiais (tensão interfacial, molhabilidade, aderência) da camada de óxidos e do substrato metálico⁽⁴⁵⁾.

A presença dos elementos-liga no AP acelera o processo corrosivo nos seus estágios iniciais através da diminuição da barreira de energia da etapa determinante da oxidação⁽¹⁸⁾. A alta taxa de corrosão observada nesse período proporciona o surgimento de partículas de óxido de ferro mal cristalizadas ou amorfas de α -Fe₂O₃ e δ -FeO(OH) (segundo o mecanismo proposto por Misawa⁽¹⁸⁾), formando uma camada de aspecto compacto e pouco poroso (figuras 4.9 e 4.10).

Os óxidos dessa camada em contato com o ar e a umidade sofrem um processo de oxidação mais lento⁽¹⁸⁾ havendo a formação principalmente de lepidocrocita (γ -FeO(OH)), que apresenta-se bem cristalizada, originando a camada externa de produtos de oxidação. Essas duas camadas são características do aço patinável e são observadas nos primeiros 30 dias de exposição ambiental.

As curvas de taxa de corrosão em função do tempo de exposição (figura 4.20-a) mostram que a velocidade do processo corrosivo do AC nos períodos iniciais (0 a 60 dias) é menor que a do AP. Isto permite a formação não só de óxidos amorfos como também α -FeO(OH) e γ -FeO(OH) como mostram os espectros de infravermelho (figura 4.2) e que de acordo com Misawa⁽¹⁸⁾, esses óxidos são formados por toda a superfície do metal, resultando numa camada que possui muitos poros e rachaduras com partículas de óxido melhor cristalizadas, como mostram as micrografias eletrônicas de varredura (figuras 4.6, 4.7 e 4.8).

O aumento do tempo de exposição conduz a semelhanças morfológicas e de composição química das camadas de corrosão dos aços. Ambas camadas têm aspecto poroso (figuras 4.8 e 4.11), partículas de óxido bem cristalizadas e são constituídas

principalmente por óxidos amorfos e lepidocrocita (figuras 4.2 e 4.5). A presença de partículas de óxido melhor cristalizadas na ferrugem da camada externa do AP-30 favorece o ingresso de moléculas de água para a camada interna, contribuindo para a formação de $\alpha\text{-FeO(OH)}$ e $\gamma\text{-FeO(OH)}$ ⁽¹⁸⁾ nessa camada, sendo a razão pela qual não se observa a camada interna de produtos de oxidação em períodos de exposição superiores a 30 dias.

A semelhança morfológica da camada de óxidos desenvolvida em ambos aços e a presença dos mesmos tipos de óxido de ferro observados em 280 dias de exposição poderia contribuir para que os aços oxidados apresentassem similaridade no processo corrosivo, porém pela análise dos resultados fornecidos pelo parâmetro a da equação logarítmica isso não ocorre (tabela 4.4). Esse parâmetro na equação do AP é cerca de 2 vezes menor que o do AC, o que indica um processo corrosivo mais lento. Pelas curvas bilogarítmicas de perda de massa x tempo de exposição confirma-se que a perda de massa do AP em tempos de exposição longos é menor que do AC (figura 4.20-b).

Diferenças são também observadas nos potenciais de corrosão dos aços oxidados. Nos AP-30 e AP-280 o E_{corr} é cerca de 90 e 60 mV maior que o E_{corr} desse aço limpo. No AC-30 observa-se um aumento de cerca de 20 mV frente ao E_{corr} desse aço limpo, no entanto no AC-280 o E_{corr} é cerca de 100 mV menor do que o do AC-lim.

A presença ou a ausência dos elementos-liga justifica essas observações. No aço patinável, os elementos-liga Cr e Mn são oxidados formando os íons CrO_4^{2-} e MnO_4^- que se incorporam à camada de ferrugem e contribuem para a carga fixa da mesma ^(55,56).

No caso desses ânions estarem distribuídos por toda a camada de óxidos do AP, esta terá uma carga fixa negativa e será cátion-seletiva ⁽⁵⁵⁾. Se os ânions estiverem distribuídos na região próxima a superfície da camada de óxidos (interface óxido/ambiente), esta apresentará uma característica bipolar. A oxidação do aço patinável nesse caso favoreceria o surgimento do campo elétrico na interface das duas camadas inversamente

carregadas⁽⁵⁵⁾. Pode-se ainda considerar que haja regiões que apresentem características cátion-seletivas, outras que sejam bipolares e também regiões onde os ânions CrO_4^{2-} e MnO_4^- não sejam encontrados, o que lhes daria uma característica ânion-seletiva, o que mantém possibilidade de propagação da corrosão no aço patinável, embora em menor taxa que no aço carbono.

A pequena diminuição no E_{corr} do AP-280 frente ao E_{corr} do AP-30 (tabela 4.7) provavelmente está relacionada à diminuição do teor de elementos-liga na camada de óxido em 280 dias.

Ao contrário do aço patinável, é possível que o filme de óxidos formado sobre o aço carbono apresente características ânion-seletivas⁽⁵⁵⁾. A diminuição do E_{corr} do AC-280 frente ao do AC-lim sugere que com o aumento do tempo de exposição haja maior permeação de íons Cl^- , favorecendo a continuidade do processo de corrosão.

O pequeno aumento do E_{corr} observado no AC-30 frente ao do AC-lim talvez possa ser atribuído ao curto tempo de exposição (30 dias). Nesse período, possivelmente não houve permeação de íons Cl^- o suficiente para promover a diminuição do E_{corr} nessa camada de prováveis características ânion-seletivas.

5.2 Ambiente Simulado

No ambiente simulado do ensaio 4 obteve-se uma camada de óxidos semelhante em composição química, morfologia e características eletroquímicas, aquela desenvolvida no ambiente em ambos aços.

O E_{corr} do AC-S-10 é cerca de 10 mV menor do que o E_{corr} do AC-30 (tabelas 4.7 e 4.9). Nesse caso o teor de íons Cl^- tem importante influência. No ambiente natural o teor desses íons é de cerca de 56 ppm, sendo que a amostra ficava continuamente exposta a esse ambiente; no ensaio de simulação, após 200 minutos de secagem a amostra ficava 10 minutos imersa numa solução cuja concentração de sal é cerca de 4 vezes maior, o que deve contribuir para maior permeação desses íons.

No AP-S-10, o E_{corr} apresenta um valor intermediário ao E_{corr} dos AP-30 e AP-280 (tabelas 4.7 e 4.9). Esse resultado está relacionado com o teor dos elementos-liga presentes na ferrugem desse aço exposto ao ambiente simulado, onde o Cu, Cr e Mn apresentam concentrações intermediárias às das encontradas na ferrugem do aço exposto ao ambiente natural por 30 e 280 dias (tabela 4.9), o que influencia nas características cátion-seletivas e/ou bipolares que a camada de ferrugem desse aço venha a apresentar.

6. CONCLUSÕES

A corrosão atmosférica dos aços carbono e patinável obedece equações logarítmicas.

O processo corrosivo do aço patinável no início da exposição (até cerca de 60 dias) é acelerado frente ao do aço carbono. Nos primeiros 30 dias de exposição as camadas de óxido formadas nos dois aços apresentam características morfológicas e de composição química distintas.

Em tempos de exposição longos (após 280 dias), as taxas de corrosão no aço patinável são menores que as do aço carbono. Nesse período a camada de óxidos torna-se semelhante nos dois aços, apresentando-se porosa, com partículas de lepidocrocita bem cristalizadas e constituída principalmente por γ -FeO(OH), δ -FeO(OH) e óxidos amorfos.

O potencial de corrosão do aço patinável oxidado ao ambiente é maior que o do aço patinável limpo. No aço carbono oxidado ao ambiente, o E_{corr} diminui com o tempo de exposição. Esses resultados juntamente com os dados de taxa de corrosão sugerem que a camada de óxidos nos aços carbono e patinável tenham características íon-seletivas distintas.

No AP é possível que a camada de óxidos formada atue como uma membrana cátion-seletiva e/ou bipolar, dependendo da distribuição dos produtos de oxidação dos elementos-liga na camada de óxidos. No AC, é provável que essa camada de óxidos atue como uma membrana ânion-seletiva.

A corrosão no ambiente simulado permitiu a formação de uma camada de óxidos nos aços carbono e patinável em 10 dias semelhante à dos mesmos aços expostos ao ambiente natural por cerca de 30 dias, quanto à composição química, morfologia e características eletroquímicas.

6.1 PERSPECTIVAS

Visando a elucidação das questões abertas por este trabalho, as perspectivas para pesquisas futuras são:

- a) Determinar a distribuição superficial dos elementos-liga na camada de óxidos desenvolvida no aço patinável;
- b) Verificar a efetividade do sistema de simulação da corrosão atmosférica marinha em tempos de exposição maiores que 10 dias.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Scully, J.C. "The Fundamentals of Corrosion", 2^a ed., Pergamon International Library, p.3, Londres, 1975.
- 2 - Trethway, K.R. & Chamberlain, J., "Corrosion", Longmann Ed., p. 1-15, N.Y., 1988.
- 3 - Barton, K., "Protection Against Corrosion", John Wiley & Sons, p. 1-4, Londres, 1973.
- 4 - Evans, U.R., "Metallic Corrosion, Passivation and Protection", Edward Arnold, Londres, 1937.
- 5 - Wagner, C. & Traud, W., *Z. Elektrochem*, 44, 52, 1938.
- 6 - Fontana, M.G. & Greene, N.D., "Corrosion Engineering", 2^a ed., McGraw-Hill, p.28-29, Auckland, 1982.
- 7 - Gentil, V., "Corrosão", 2^a ed., Guanabara Dois, p.1-7, Rio de Janeiro, 1987.
- 8 - Graedel, T.E. & Frankenthal, R.P., "Corrosion Mechanisms for Iron and Low Alloy Steels Exposed to the Atmosphere", *J. Electrochem. Soc.*, 137(8), 2385, 1990.
- 9 - Burstein, G.T., "Revealling Corrosion Pits", *Nature*, 354, 188, 1991.
- 10 - Rothury, H., "Estrutura das Ligas de Ferro", Ed. Edgard Blücher, p.109, São Paulo, 1968.
- 11 - Silva, A.L.C. & Mei, P.R., "Tecnologia dos Aços", Ed. Hauburg, p.477, São Paulo, 1981.
- 12 - Standard Specification of Steel Bars, Carbon and Alloy, Hot Wrought and Cold-finished, A-29, ASTM, Philadelphia, 1987.

-
- 13 - Uhlig, H.H., "The Corrosion Handbook", John Wiley & Sons, p.125, NY, 1948.
- 14 - Standard Specification for High-strength Low Alloy Structural Steel, A-242, ASTM, Philadelphia, 1987.
- 15 - Hudson, J.C. & Stanners, J.F., "The Corrosion Resistance of Low-Alloy Steels", *J. Iron and Steel Inst.*, 157, 271, 1955.
- 16 - Meybaum, B.M.R. & Ayllon, E.S., "Aceros Patinables II. Formación y Caracterización de Pátinas", *Rev. Iberoamericana de Corr. y Protec.*, 10(2), 35, 1979.
- 17 - Mattsson, E., "The Atmospheric Corrosion Properties of some Common Structural Metals - A Comparative Study", *Mat. Performance*, 21, 9, 1982.
- 18 - Misawa, T.; Kyuno, T.; Suetaka, W.; Shimodaira, S., "The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Effect of Cu and P on the Rust Formation of Low Alloy Steels", *Corros. Sci.*, 11, 35, 1971.
- 19 - Scharnweber, D., Forker, W., Rahner, D., "An Electrochemical and Surface Analytical Investigation of Weathering Steels", *Corros. Sci.*, 24, 67, 1984.
- 20 - Phillips, C.S.G. & Williams, R.J.P., "Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1965.
- 21 - Pascal, P., "Nouveau Traité de Chimie Minerale", V.17, Masson et Cie Ed., Paris, 1967.
- 22 - Misawa, T., Hashimoto, K., Shimodaira, S., "The Mechanim of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solution at Room Temperature", *Corros. Sci.*, 14, 131, 1974.
- 23 - Evans, U.R., *Corros. Sci.*, 12, 227, 1972.
- 24 - Leidheiser, H. & Music, S., "The Atmospheric Corrosion of Iron, an Study by Mössbauer Spectroscopy", *Corros. Sci.*, 22, 1089, 1982.
-

-
- 25 - Perry, R.H. & Chilton, C.H., "Manual de Engenharia Química", 5^a ed., p. 3.145-3.161, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.
- 26 - Matijevic, E., "Production of Monodispersed Colloidal Particles", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15, 483, 1985.
- 27 - Olowe, A.A.; Refait, Ph.; Génin, J.M.R., "The Influence of Concentration on the Oxidation of Ferrous Hydroxide in Basic Sulphated Medium: Particle Size Analysis of Goethite and δ -FeO(OH)", *Corros. Sci.*, 39(9), 1003, 1991.
- 28 - Pacheco, A.M.G.; Teixeira, M.G.I.B.; Ferreira, M.G.S., "Initial Stages of Chloride Induced Atmospheric Corrosion of Iron: an Infrared Spectroscopy Study", *Br. Corros. J.*, 25(1), 57, 1990.
- 29 - Mattsson, E. & Kucera, V., "Atmospheric Corrosion", in Mansfeld, F., "Corrosion Mechanisms", p. 211-284, Marcel Dekker, N.Y., 1987.
- 30 - Uhlig, H.H. & Revie, R.W., "Corrosion and Corrosion Control", 3^a ed., John Wiley & Sons, p.187-209, Toronto, 1985.
- 31 - Landsberg, P.T., "On the Logarithmic Rate Law in Chemisorption and Oxidation", *J. Chem. Phys.*, 23, 1079, 1955.
- 32 - Richie, I.M., "Chemisorption and Reactions on Metallic Films", In: Anderson, J.R., Academic Press, NY, 1971.
- 33 - Barton, K., "Protection Against Corrosion", John Wiley & Sons, p. 15-74, Londres, 1973.
- 34 - Scully, J.C. "The Fundamentals of Corrosion", 2^a ed., Pergamon International Library, p. 11-15, Londres, 1975.
- 35 - Cabrera, N. & Mott, N.F., "Theory of the Oxidation of Metals", *Rept. Progr. Phys.*, 12, 163, 1949.
- 36 - Eisberg, R. & Resnick, R., "Física Quântica", p.261-280, Ed. Campus, Rio de Janeiro, 1979.
-

-
- 37 - Bockris, J.O'M. & Reddy, A.K., "Modern Electrochemistry", Plenum Press, p.623-844, N.Y., 1970.
- 38 - Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental Methods in Electrochemistry", p. 15-41, N.Y., 1985.
- 39 - Bard, A.J. & Faulkner, L.R., "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, p.86-118, N.Y., 1980.
- 40 - Crow, D.R., "Principles and Applications of Electrochemistry", Chapman and Hall, p. 181-219, N.Y., 1979.
- 41 - Pourbaix, M., "Theoretical and Experimental Considerations in Corrosion Testing", *Corros. Sci.*, 12, 161, 1972.
- 42 - Trethway, K.R. & Chamberlain, J., "Corrosion", Longmann Ed., p. 61-106, N.Y., 1988.
- 43 - Stern, M. & Geavy, A.L., "Electrochemical Polarization (I). Shape of Polarization Curves", *J. Electrochem. Soc.*, 104(1), 56, 1957.
- 44 - Uhlig, H.H. & Revie, R.W., "Corrosion and Corrosion Control", 3^a ed., John Wiley & Sons, p.60-89, Toronto, 1985.
- 45 - Teschke, O., Kleinke, M.U., Galembeck, F., "Wettability Effect on Stability and Breakdown of Anodic Films on Iron and Aluminum Electrodes", *Langmuir*, 5, 844, 1989.
- 46 - Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", Pergamon, Oxford, 1966.
- 47 - Bard, A.J. & Faulkner, L.R., "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, p.322-323, N.Y., 1980.
- 48 - Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 5^a ed., John Wiley & Sons, p.203-252, N.Y., 1990.
- 49 - Srinivasam, A. & Gileadi, F., *Electrochem. Acta*, 11, 321, 1966.
-

-
- 50 - Jones, D.A., "The Advantages of Galvanostatic Polarization Resistance Measurements", *Corrosion*, 39(11), 444, 1983.
- 51 - Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental Methods in Electrochemistry", p. 56-87, N.Y., 1985.
- 52 - Lanzi, O. & Savinell, R.F., "A Modified Constriction Model for the Resistivity of a Bubble Curtin on a Gas Evolving Electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 130, 799, 1980.
- 53 - Botter Jr., W. & Teschke, O., "A Method for Measuring Ohmic Resistance of Solution Layers at Gas-Evolving Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 138(4), 1028, 1991.
- 54 - Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 5^a ed., John Wiley & Sons, p.293-294, N.Y., 1990.
- 55 - Sato, N. "Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Process", *Corrosion*, 45(5), 354, 1989.
- 56 - Brooks, A.R., Clayton, C.R., Doss, K., Lu, Y.C., "On the Role of Cr in the Passivity of Stainless Steel", *J. Electrochem. Soc.*, 133(12), 2459, 1986.
- 57 - Coster, H.G.L., "The Double Fixed Charge Membrane", *Biophysical J.*, 13, 133, 1973.
- 58 - Barton, K., "Protection Against Corrosion", John Wiley & Sons, p. 121-153, Londres, 1973.
- 59 - Wolyneć, S., "Ensaio de Corrosão Atmosférica", I Colóquio Nacional de Corrosão Atmosférica, São Paulo, 1992.
- 60 - Pourbaix, M., Muydler, J., Pourbaix, A., Kissel, J., "Applications of an Electrochemical Wet and Dry Method for Atmospheric Corrosion Testing", *Rapports Techniques, CEBELCOR*, 167, R.T. 259, 1980.
-

-
- 61 - Snell, F.D. & Etre, L.S., " Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", V.17, p. 78, Interscience Publishers, N.Y., 1973.
- 62 - Sulfatação Total na Atmosfera - ABNT NBR 6022.
- 63 - Critério de Padrão de Qualidade do Ar - SEMA - Classe 600.
- 64 - Determinação da Taxa de Cloretos pelo Método da Vela Úmida - ABNT - NBR 6211.
- 65 - Gentil, V., "Corrosão", 2^aed., Guanabara Dois, p. 318-330, Rio de Janeiro, 1987.
- 66 - Pictorial Surface Preparation Standards of Painting Steel Surface - Svensk Standard - SIS 055900 C Sa 2 1/2.
- 67 - Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals, G-50, ASTM, Philadelphia, 1987.
- 68 - Willard, H.H., Merrit Jr, L.L., Dean, J.A., "Metodos Instrumentales de Analisis", 4^a ed., p. 57-208, Santiago, 1972.
- 69 - Hauffin, K. & Hazel, I. "Infrared and Mössbauer Spectroscopy, Electron Microscopy and Chemical Reactivities of Ferric Chloride Hydrolysis Products", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1139, 1975.
- 70 - Nakamoto, K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2^a ed., John Wiley & Sons, N.Y., 1970.
- 71 - Koenig, J.L., "Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Chemical Systems", *Applied Spectroscopy*, 29(4), 293, 1975.
- 72 - Nyquist, R.A. & Kagel, R.O., "IV Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press Inc., Orlando, 1971.
- 73 - Poling, G.W., "Infrared Reflection Studies of the Oxidation of Copper and Iron", *J. Electrochem. Soc.*, 116(7), 958, 1969.
-

-
- 74 - Rao, C.N.R. & Ferraro, J.R., "Spectroscopy in Inorganic Chemistry", Vol. 1, Academic Press, Londres, 1970.
- 75 - Fish, S.A. & Fredericks, P.M., "Fourier Transform Infrared Studies of Aluminous Goethites and Hematites", *Clay and Clay Minerals*, 31(5), 377, 1983.
- 76 - Keiser, J.T.; Brown, C.W.; Heidersbach, R.H., "Characterization of the Passive Film Formed on Weathering Steels", *Corros. Sci.*, 23(3), 251, 1983.
- 77 - Schwertmann, U. & Fisher, W.R., "Natural Amorphous Ferric Hydroxide", *Geoderma*, 10, 237, 1973.
- 78 - Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Fiori, C., Lifshin, E., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Plenum Press, N.Y., 1988.
- 79 - Reiner, L., "Transmission Electron Microscopy", Springer-Verlag, p.1-15, 86-134, 266-318, Berlin, 1989.
- 80 - Glauert, A.M., "Practical Methods in Electron Microscopy", v. 1, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1974.
- 81 - Glauert, A.M., "Practical Methods in Electron Microscopy", v. 2, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1974.
- 82 - Buseck, P., Cowley, J., Eyring, L., "High-Resolution Transmission Electron Microscopy", Oxford University Press, p. 3-34, NY, 1988.
- 83 - Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, G-1, ASTM, Philadelphia, 1987.
- 84 - Gentil, V., "Corrosão", 2^a ed., Guanabara Dois, p. 435, Rio de Janeiro, 1987,
- 85 - Champion, F.A., "Ensayos de Corrosión", Urno Sia, p. 261, Bilbao, 1976.
-

-
- 86 - Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 5^a ed., John Wiley & Sons, p.203-252, N.Y., 1990.
- 87 - Galembeck, F., "Surface Modification of Teflon Contact Angle Measurements", *J. Polymer Sci.*, 15, 107, 1979.
- 88 - Potenciostato/Galvanostato EG & G - PARC (Princeton Applied Research) - modelo 273A - Manual de Instruções.
- 89 - Powder Diffraction File, Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, Pensylvania, 1973.
- 90 - Matthews, G.P., "Experimental Physical Chemistry", Clarendron Press, Oxford, 1985.
- 91 - Box,G., Hunter,W., Hunter,J., "Statistics For Experiments", John Wiley & Sons, NY, 1978.
- 92- Wei,F. "Atmospheric Corrosion of Carbon Steels and Weathering Steel in Taiwan", *Br. Corros. J.*,26(3), 209, 1991.
- 93 - Raman, A., Razvan, A., Kuban, B., Clement, K.A., Graeves, W.E., "Characteristics of the Rust from Weathering Steels in Louisiana Bridges Spans", *Corrosion*, 42(8), 447, 1986.
- 94 - Kassim J.; Baird, T.; Fryer, J.R., "Electron Microscope Studies of Iron Corrosion Products in Water at Room Temperature", *Corros. Sci.*, 22(2),147, 1982.
- 95 - Evans, U.R., "The Passivity of Metals Part IV. The Influence of Acids in Passivity and Corrosion", *J. Chem. Soc.*, 46, 1020, 1927.
- 96 - Suzuki, I., Hisamatsu, Y., Masuko, N., "Nature of Atmospheric Rust on Iron", *J. Electrochem. Soc.*, 127(10), 2210, 1980.
- 97 - Lorenz, W.J. & Heusler, K.E., "Anodic Dissolution of Iron Group Metals". In: Mansfeld, F., "Corrosion Mechanisms", p. 211-284, Marcel Dekker, N.Y., 1987.
- 98 - Pourbaix, M., in Proceedings of the 7th International Congress on Metallic Corrosion, Associação Brasileira de Corrosão, Rio de Janeiro, 1978.
-