

COMPORTAMENTO CORROSIVO DE AÇOS PATINÁVEIS EM DIFERENTES AMBIENTES ATMOSFÉRICOS*

Amanda de Paiva Silva¹

Tatiane Suelen Santos Silveira²

Jéssica Caetano Fortes Monteiro²

Rogério Augusto Carneiro³

Dalila Chaves Sicupira⁴

Vanessa de Freitas Cunha Lins⁵

Resumo

Os aços patináveis são aços de baixo teor de carbono para uso estrutural em geral, que, devido a adições de elementos de liga, tais como Cu, Cr, Si e P, desenvolvem uma camada de óxido altamente protetora durante o contato com o meio, conferindo ótima resistência à corrosão atmosférica. Esta se trata de um processo relativamente complexo, que envolve a presença de uma fina camada de eletrólito sobre a superfície do metal. Os ambientes industriais apresentam óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio como principais agentes corrosivos, enquanto que ambientes marinhos são caracterizados pela alta umidade relativa e presença de cloreto de sódio, sendo a corrosão provocada principalmente pela presença de íons cloretos. Dessa forma, foram desenvolvidos ensaios cíclicos de corrosão com posterior caracterização da camada de óxido através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, a fim de avaliar o comportamento frente a corrosão atmosférica de dois aços patináveis, considerando atmosfera marinha e industrial. Observou-se que o aço contendo maior teor de Si teve melhor desempenho em atmosfera marítima, enquanto que em atmosfera industrial o comportamento dos dois aços foi semelhante.

Palavras-chave: Aços patináveis; Ensaios cíclicos de corrosão; Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

CORROSION BEHAVIOR OF WEATHERING STEEL IN DIFFERENT ATMOSPHERIC ENVIRONMENTS

Abstract

Weathering steels are low carbon steels utilized in structures in general, that, due to the addition of alloying elements such as Cu, Cr, Si and P, develop an oxide protective layer during their contact with the atmosphere, resulting in excellent atmospheric corrosion resistance. This process is relatively complex and is related to the presence of a thin electrolyte film on the surface of the metal. Sulfur and nitrogen oxides are the primary responsible for the industrial corrosion, while maritime environments are characterized by high relative humidity and presence of sodium chloride, being the corrosion caused mainly by the presence of chloride ions. In this way, cyclic corrosion tests were developed with subsequent characterization of the oxide layer through electrochemical impedance spectroscopy, in order to evaluate the atmospheric corrosion behavior of two steels, considering marine and industrial atmospheres. It was observed that the steel containing higher Si content had better performance in marine atmosphere, while in the industrial atmosphere the behavior of the two steels was similar.

Keywords: Weathering steels; cyclic corrosion tests; electrochemical impedance spectroscopy.

¹ Engenheira Metalurgista, Mestre, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, Brasil.

² Engenharia Metalúrgica, Graduanda, Estudante, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil.

³ Engenheiro Químico, MSc., Pesquisador Especialista Pleno da Gerência Geral de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil

⁴ Química, Doutora, Professora, Departamento de Química, UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil

⁵ Engenharia Química, Doutora, Professora, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Entre os materiais de construção, o aço tem uma posição de destaque uma vez que combina resistência mecânica, trabalhabilidade, disponibilidade e baixo custo. Neste sentido, é fácil compreender a importância e a extensão da aplicação dos aços em todos os campos da engenharia, como nas estruturas fixas (edifícios, pontes e etc.) ou móveis (indústria ferroviária, automobilística, naval, aeronáutica etc.) [1]. Novas gerações de aços alta resistência e baixa liga (HSLA) estão sendo desenvolvidas para garantir uma melhor integridade estrutural e confiabilidade a longo prazo. Estes são de grande interesse tecnológico e econômico, principalmente para a construção civil [6], pois, além de possuir alta resistência mecânica e ductilidade, apresentam também elevada resistência à corrosão atmosférica [2, 3, 4].

Os aços de baixa liga apresentam uma maior resistência à corrosão comparados ao aço carbono comum devido à formação de uma camada de ferrugem protetora, que dificulta o ataque do aço por agentes agressivos presentes no meio [5, 6, 7]. Quando expostos à atmosfera, podem desenvolver uma dupla camada de óxidos. A camada interna é mais aderente, compacta e é composta por uma fase amorfa enriquecida com alguns elementos de liga, produzindo baixas taxas de corrosão. A camada externa contém diversos oxihidróxidos cristalinos [7]. Os principais produtos de corrosão formados em aços de baixa liga corroídos sob a condição de períodos de umidificação e secagem alternados são α -FeOOH (goethita), γ -FeOOH (lepidocrocita) e Fe_3O_4 (magnetita) [8].

Uma nova versão de aços estruturais foi desenvolvida, denominados aços patináveis, para aplicação em estruturas sujeitas à corrosão pelos íons cloreto, presentes em atmosferas marinhas. Essa nova versão contém silício em teor médio de 2,00% em massa e é uma proposta de excelente desempenho contra a corrosão marinha. Esses aços desenvolvem uma camada de óxido altamente protetora durante o contato com o meio, conferindo ótima resistência à corrosão atmosférica. As principais vantagens da sua utilização são o aumento do tempo de vida útil dos componentes, melhoria da rigidez e resistência mecânica dos conjuntos montados e a ótima relação custo/benefício obtida em projetos da construção civil e da indústria em geral.

Quando em contato com a atmosfera, os aços patináveis desenvolvem em sua superfície uma camada protetora, denominada “pátina”. A proteção ocorre a partir da camada de óxidos, que atua como barreira contra corrosão e possibilita sua utilização sem qualquer tipo de revestimento [9]. Esta propriedade está intimamente relacionada com a adição de certos elementos de liga, como cobre, cromo, níquel e silício, que ajudam a produzir uma camada de óxidos menos porosa e mais aderente, impedindo o acesso adicional de oxigênio e umidade à superfície do metal. Além da presença de alguns elementos de liga, a natureza química dos poluentes ambientais e o tempo de exposição e de superfície úmida exercem forte influência na formação da camada protetora de óxidos, que leva em média de 2 a 3 anos para se formar [9, 10, 11].

Um dos desafios no âmbito da pesquisa em corrosão é a capacidade de prever o tempo de vida de metais e componentes a partir de dados de corrosão experimental de curto prazo. É bem sabido que os testes de corrosão acelerada cíclicos são

adequados para estudar a resistência à corrosão atmosférica de metais num tempo mais curto do que os testes de campo, apresentando um mecanismo semelhante. Desse modo, os testes cíclicos de corrosão, realizados em laboratório, são de extrema importância para este estudo de modo a se poder estimar, em prazo relativamente curto, o desempenho contra a corrosão atmosférica dessa nova versão de aços baixa liga, comparando-a a outras gerações de aços já estudadas.

A importância deste trabalho reside na parceria universidade/empresa para contribuir no desenvolvimento de novos aços baixa liga. Neste contexto, este trabalho pretende contribuir para o estudo do mecanismo de corrosão de aços alta resistência e baixa liga através da utilização de testes cíclicos e da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais

Chapas de dois aços patináveis com dimensões 10x15 cm foram estudadas. Na Tabela 1 é apresentada a composição química (% em massa) dos aços estudados.

Tabela 1 – Composição química dos aços empregados no estudo (% em massa).

Amostra	C	Si	Mn	P	Cu	Cr	Ni	S	Al
2,18Si-Cu-Cr	0,057	2,18	0,50	0,025	0,10	0,19	0,010	0,0013	0,033
1,13Si-Cu-Cr	0,092	1,13	0,41	0,037	0,11	0,22	0,012	0,0063	0,020

2.2 Metodologia

2.2.1 Ensaios cíclicos de corrosão simulando a atmosfera marinha

Neste ensaio cada ciclo durou 7 dias, sendo que cada um dos aços foi submetido 6, 15, 30, 45 e 60 ciclos. Os seguintes procedimentos foram adotados em todos os ciclos: **Dia 1:** 24 h aplicação de névoa salina 5% em massa de NaCl a 35°C ± 2°C; **Dias 2 e 3:** 12 h em condição seca (umidade relativa < 35%) a 45°C ± 3°C, seguido de 12 h de ambiente úmido (umidade relativa > 95%) a 35°C ± 2°C; **Dias 4 a 7:** 6 h de condição seca (umidade relativa < 35%) a 45°C ± 3°C, seguido de 6 h de névoa salina 5% NaCl a 35°C ± 2°C, 6 h de ambiente úmido (umidade relativa > 95%) a 35°C ± 2°C e 6 h de condição seca (umidade relativa < 35%) a 45°C ± 3°C.

2.2.1 Ensaios cíclicos de corrosão acelerados simulando a atmosfera industrial

Neste ensaio cada ciclo durou 7 dias, sendo que cada um dos aços foi submetido a 6, 15, 30, 45 e 60 ciclos. Os seguintes procedimentos foram adotados em todos os ciclos: **Dia 1:** 24 h de névoa de uma solução 0,1M Na₂SO₄ a 35°C ± 2°C. **Dias 2 e 3:** 12 h de condição seca (umidade relativa < 35%) a 45°C ± 3°C, seguido de 12 h de condição úmida (umidade relativa > 95%) a 35°C ± 2°C. **Dias 4 a 7:** 6 h de condição seca (umidade relativa < 35%) a 45°C ± 3°C, seguido de 6 h de névoa salina 5% NaCl a 35°C ± 2°C, 6 h de condição úmida (umidade relativa > 95%) a 35°C ± 2°C e 6 h de condição seca (umidade relativa < 35%) a 45°C ± 3°C.

2.2.2 Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Após os ensaios de corrosão, as amostras foram preparadas para realização das medidas de EIE removendo os produtos de corrosão não aderentes com o uso de um estilete. O contato elétrico foi estabelecido utilizando fios de cobre entrelaçados

nas amostras. Os experimentos foram feitos utilizando um potenciostato PGSTAT302N, acoplado a um analisador de resposta de frequência FRA32M da marca AUTOLAB. Para as medidas de EIE usou-se uma solução 0,1M de Na_2SO_4 e uma célula de dois eletrodos. A amplitude de perturbação no potencial foi de 10 mV e 10 pontos por década de frequência no intervalo de 20 kHz a 0,3 mHz. De acordo NISHIMURA *et al.* [12] como a técnica exige 5 h para obter todos os resultados até 0.3 mHz, a ferrugem irá mudar durante a medição em uma solução de NaCl. No entanto, esse problema não ocorre em uma solução Na_2SO_4 . Por esta razão, é tecnicamente necessário usar uma solução Na_2SO_4 para manter a condição dos óxidos nas medidas EIE. As medidas foram iniciadas após 1 h de imersão para estabilização do potencial de circuito aberto (OCP). Os ensaios foram realizados em triplicata, conforme Norma ASTM G 106.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de impedância eletroquímica fornecem informações relacionadas ao processo eletroquímico que ocorre no sistema em estudo. É possível reconhecer o componente de resistência em altas frequências ($f > 10^3$ Hz - R_{rust}) e o componente de resistência a baixas frequências ($f < 1$ mHz - R_t). Segundo Nishimura [12], como a resistência dos óxidos é extremamente alta, R_{rust} (10^3 Hz) mostra a resistência da solução nos poros da ferrugem. Por outro lado, R_t representa a resistência à reação de corrosão. O valor de Z a 0,3 mHz foi considerado como R_t .

Na Figura 1 estão representados os resultados das medidas de EIE após os ensaios cíclicos de corrosão referente ao comportamento eletroquímico do aço 2,18Si-Cu-Cr, sendo este o de maior teor de silício. Observa-se pela Figura 1 (a) que em altas frequências R_{rust} aumentou com o número de ciclos até 45 ciclos. Em baixas frequências visualiza-se um maior valor de impedância para 45 ciclos. Enquanto que na Figura 1 (b) nota-se uma diminuição do ângulo de fase, sendo que o mesmo se aproxima de 0° em frequências intermediárias, caracterizando um comportamento resistivo [13]. O ângulo de fase atingiu valor máximo em baixas frequências, o que, de acordo com Afonso [14], mostra que o sistema está em transição entre o estado passivo e ativo.

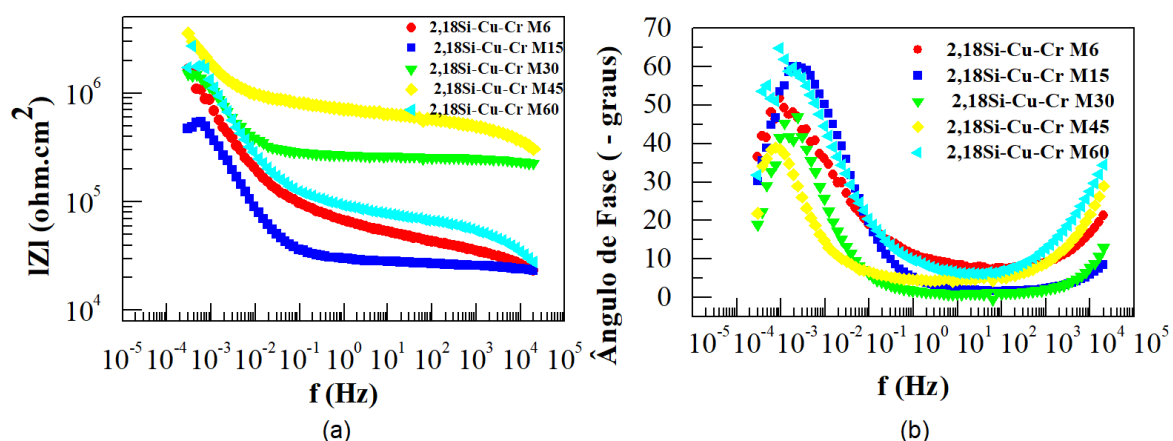


Figura 1 - Diagrama de Bode (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para o aço 2,18Si-Cu-Cr em ensaio cíclico marinho (M: Marinho).

A Figura 2 mostra os diagramas de Bode do aço 1,13Si-Cu-Cr, sendo observado um comportamento análogo ao descrito para o aço 2,18Si-Cu-Cr e dessa forma R_t e

Rust foram encontrados utilizando o mesmo raciocínio anterior. Através da Figura 2 (b) identifica-se primeiramente um comportamento resistivo em altas frequências. Com subsequente diminuição da frequência tem-se um aumento do ângulo de fase até se atingir o valor máximo, no qual se observa um comportamento mais capacitivo para um menor número de ciclos, sendo este observado em um maior intervalo de frequência. Para um maior número de ciclos, o R_t é maior, ocorrendo maior resistência à corrosão na interface com o metal. Este resultado pode ser devido ao fato de a reação anódica ser suprimida à medida que os óxidos são formados na superfície. Dessa forma percebe-se que, nestes aços, os óxidos complexos de Si formados na camada mais interna da ferrugem dificultam a reação anódica devido à proteção física, o que está de acordo com Afonso [14].

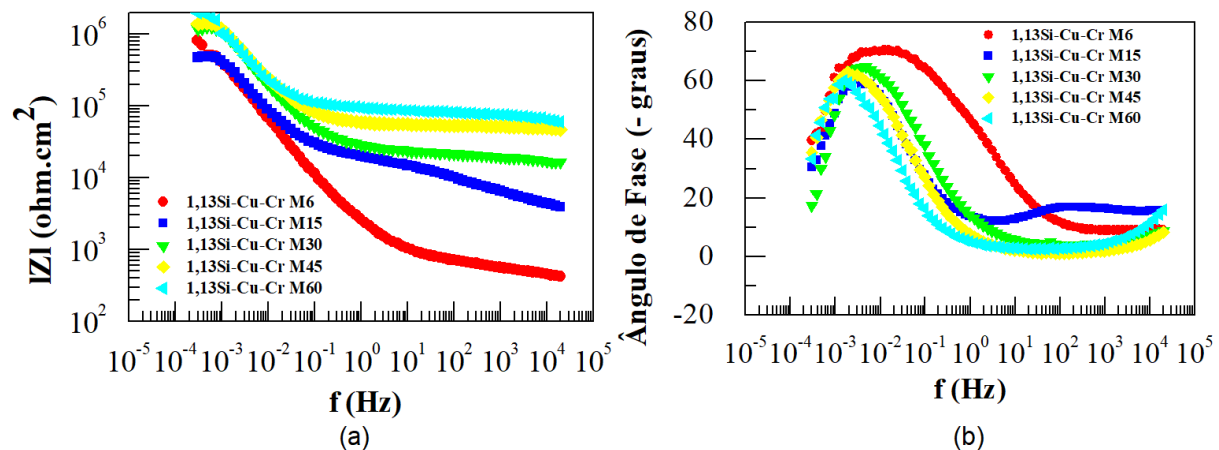


Figura 2 - Diagrama de Bode (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para o aço 1,13Si-Cu-Cr em ensaio cíclico marinho (M: Marinho).

A técnica de impedância eletroquímica também foi utilizada para caracterizar o comportamento dos aços discutidos acima após ensaios cíclicos de corrosão simulando atmosfera industrial. É possível observar pelas Figuras 3 e 4 que o número de ciclos não afetou significativamente o comportamento dos aços em altas frequências, ou seja, R_{rust} , Figuras 3 (a) e 4 (a), manteve-se praticamente constante (variando de 128 a 160 ohm.cm^2) como pode ser visto na Tabela 2. O valor de R_t , Figuras 3 (b) e 4 (b), também não variou muito, indicando que a atmosfera industrial não favoreceu a formação da ferrugem como no caso da atmosfera marinha, o que está de acordo com Afonso [14].

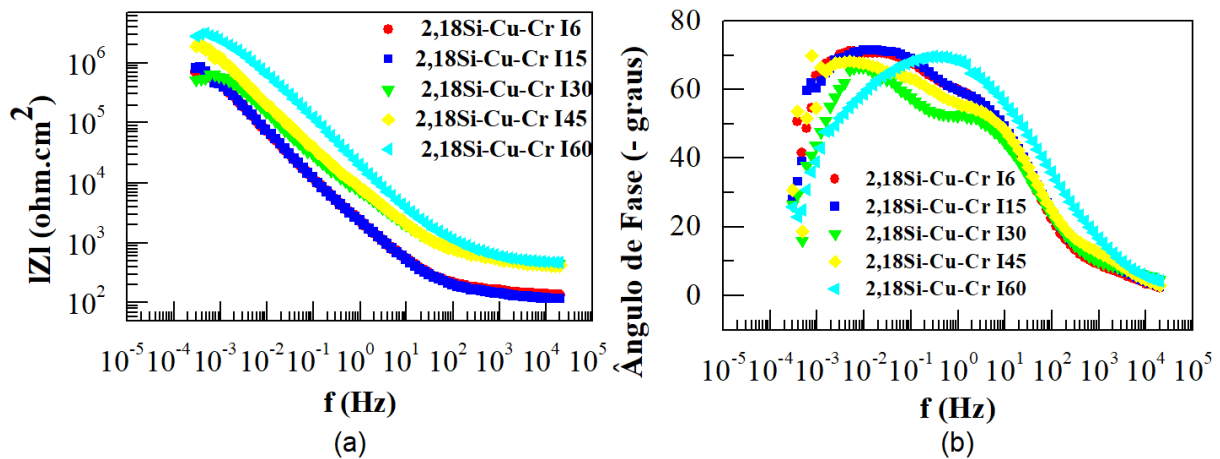


Figura 3 - Diagrama de Bode (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para o aço 2,18Si-Cu-Cr em ensaio cíclico industrial (I: Industrial).

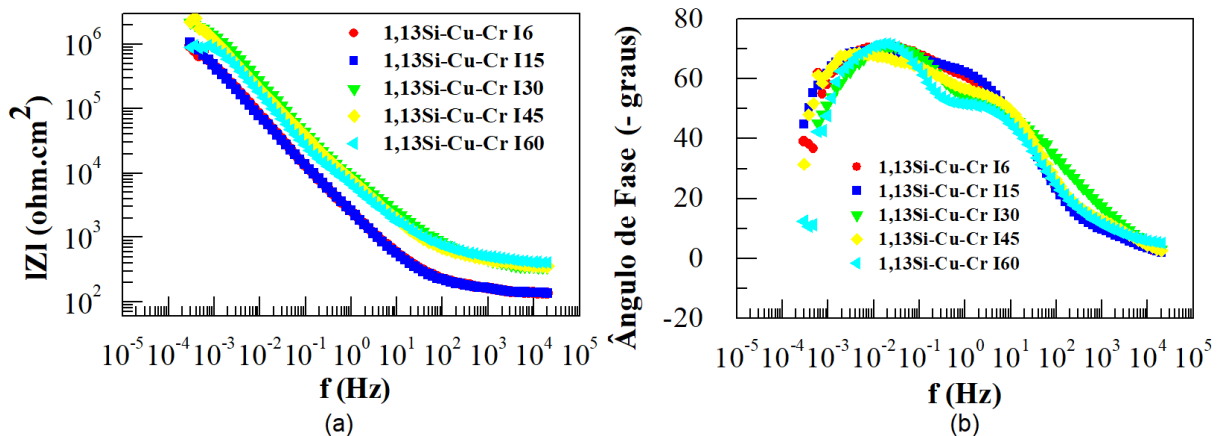


Figura 4 - Diagrama de Bode (a) módulo de impedância e (b) ângulo de fase para o aço 1,13Si-Cu-Cr em ensaio cíclico industrial (I: Industrial).

Além disso, a partir dos diagramas de Bode nota-se para os aços estudados, Figuras 9 (b), 10 (b), 11 (b) e 12 (b), um comportamento resistivo em altas frequências. Com a diminuição da frequência é observado o aumento do ângulo de fase e a presença de duas constantes de tempo sendo o ângulo máximo em torno de 70°. O ângulo de fase tende a 0° quando $f < 1$ mHz validando a escolha da frequência sugerida por Nishimura [12] para determinar o valor de R_t .

Tabela 2 - Valores de R_{rust} e R_t para os aços ensaiados.

Aço	Atmosfera	Tempo (ciclos)	R_{rust} (ohm.cm ²)	R_t (ohm.cm ²)
2,18Si-Cu-Cr	Marinha	6	3,54E+04	1,66E+06
		15	2,58E+04	4,70E+05
		30	2,51E+05	1,52E+06
		45	4,93E+05	3,55E+06
		60	5,43E+04	1,72E+06
	Industrial	6	1,58E+02	6,98E+05
		15	1,43E+02	8,00E+05

		30	5,74E+02	5,29E+05
		45	5,32E+02	1,90E+06
		60	6,03E+02	2,79E+06
1,13Si-Cu-Cr	Marinha	6	5,62E+02	8,12E+05
		15	6,46E+03	4,67E+05
		30	1,95E+04	1,17E+06
		45	5,16E+04	1,39E+06
		60	7,41E+04	1,97E+06
		6	1,60E+02	9,22E+05
	Industrial	15	1,60E+02	1,07E+06
		30	4,49E+02	2,18E+06
		45	4,60E+02	2,22E+06
		60	5,06E+02	1,01E+06

Os parâmetros de impedância R_{rust} e R_t em função dos ciclos de corrosão em atmosfera marinha são mostrados na Figura 5. Pode-se observar que os valores de R_{rust} foram maiores para o aço com maior teor de Si. Para ambos os aços, foi observado um aumento de R_t em atmosfera marinha de 15 para 30 ciclos que, em seguida, se manteve praticamente constante. Isso se deve possivelmente à supressão da reação anódica à medida que a ferrugem se forma. De acordo com Nishimura [12] o aumento de R_t pode ser atribuído a duas razões: (1) proteção física pela formação de óxidos de Si em nano-escala nos poros e (2) prevenção da passagem de íons Cl^- pela possível permeabilidade seletiva de cátions dos óxidos complexos contendo Si. O aumento de ciclos até 45 levou a um aumento da resistência da solução nos finos poros da camada de óxido [12].

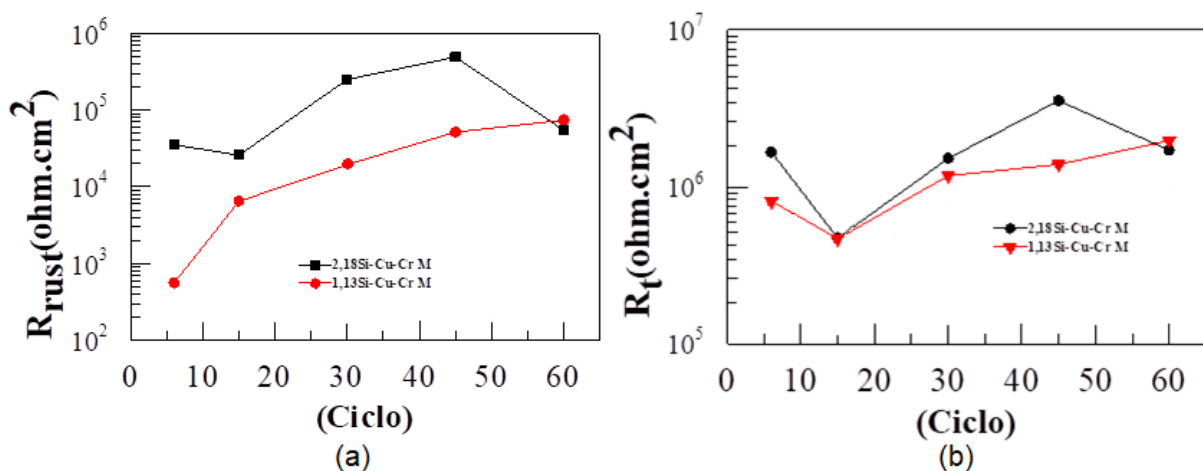


Figura 5 - Parâmetros de impedância (R_{rust} e R_t) em função dos ciclos de corrosão (M: Marinho).

Os parâmetros de impedância R_{rust} e R_t em função dos ciclos de corrosão em atmosfera industrial são mostrados na Figura 6. Para os aços observa-se que o aumento de ciclos até 30 levou a um aumento da resistência da solução nos finos poros da camada de óxido e esses valores se mantiveram praticamente constantes até 60 ciclos. Além disso, houve aumento de R_t para 45 ciclos seguido de uma ligeira diminuição para o aço de menor teor de Si.

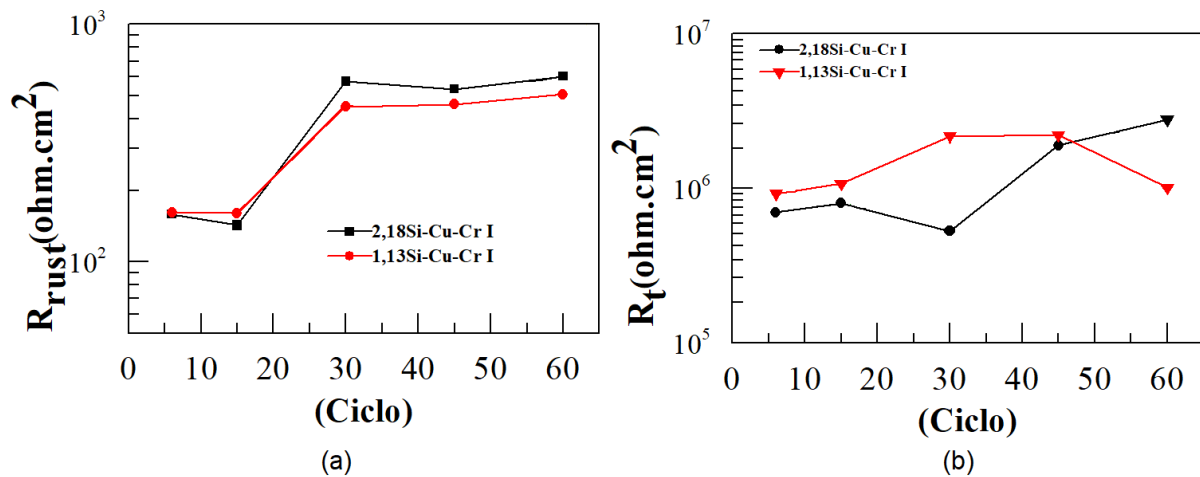


Figura 6 - Parâmetros de impedância (R_{rust} e R_t) em função dos ciclos de corrosão (I: Industrial).

4. CONCLUSÕES

- ✓ Considerando os ensaios em atmosfera marinha, os aços apresentaram um aumento de R_t em atmosfera marinha até 30 ciclos e depois se manteve praticamente constante.
- ✓ Ainda em atmosfera marinha, os valores de R_t foram similares para 60 ciclos de corrosão.
- ✓ Para os ensaios em atmosfera industrial, os valores de R_{rust} foram similares para ambos os aços. O aumento de ciclos até 30 levou a um aumento da resistência da solução nos finos poros da camada de óxido e esses valores se mantiveram praticamente constantes até 60 ciclos.
- ✓ Por fim, destaca-se que o aço com maior adição de silício teve um desempenho superior em atmosfera marinha até 45 ciclos. Em atmosfera industrial, aos aços apresentaram comportamento similar.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFOP e a empresa Usiminas para a realização desse trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos, 7ª ed., ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.
- 2 OCAMPO C., L. M.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; FABRIS, J. D. Variação da velocidade de corrosão, resistência, morfologia e composição da camada de ferrugem ao longo do tempo de aços baixa liga expostos em atmosfera industrial. In: INTERCORR, 2008.
- 3 DAMGAARD, N.; WALBRIDGE, S.; HANSSON, C.; YEUNG, J. Corrosion protection and assessment of weathering steel highway structures. Journal of Constructional Steel Research, 66, 1174-1185, 2010.

- 4 GUO, J.; SHANG, C.; YANG, S.; WANG, Y.; WANG, L.; HE, X. Effect of Carbon Content on Mechanical Properties and Weather Resistance of High Performance Bridge Steels. *Journal of Iron and Steel Research*, 16, 63-69, 2009.
- 5 GENTIL, V., *Corrosão*, 5ª ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 2007.
- 6 OCAMPO C., L. M.; MATTOS, O. R.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; RECHENBERG, H. R.; FARIA, D. L. A. Influence of Cu and Ni on the morphology and composition of the rust layer of steels exposed to industrial environment. *Hyperfine Interactions*, 167, 739-746, 2006.
- 7 RAMAN, A.; NASRAZADANI, S.; SHARMA, L. Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion tests. *Metallography*, 22, 79-96, 1989.
- 8 MISAWA, T.; KYUNO, T.; SUËTAKA, W.; SHIMODAIRA S. The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steel. *Corrosion Science*, 11, 35-48, 1971.
- 9 MORCILLO, M.; DIAZ, I.; CHICO, B.; et al. "*Weathering steels: From empirical development to scientific design*". *Corros Sci.*, 83, 6-31, 2014.
- 10 MEJÍA GÓMEZ, J. A.; ANTONISSEN, J.; PALACIO, C. A.; DE GRAVE, E. Effects of Si as alloying element on corrosion resistance of weathering steel. *Corrosion Science*, 59, 198-203, 2012.
- 11 CHIAVARI, C.; BERNARDI, E.; MARTINI, C.; PASSARINI, F.; MOTORI, A.; BIGNOZZI, M. C. Atmospheric corrosion of Cor-Ten steel with different surface finish: Accelerated ageing and metal release. *Materials Chemistry and Physics*, 136, 477-486, 2012.
- 12 NISHIMURA, T. Rust formation and corrosion performance of Si- and Al-bearing ultrafine grained weathering steel. *Corrosion Science*, 50, 1306-1312, 2008.
- 13 FAJARDO, S.; BASTIDAS, D. M.; CRIADO, M.; BASTIDAS, J. M. Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides. *Electrochimica Acta*, 129, 160-170, 2014.
- 14 AFONSO, M. L. C. A. Caracterização do aço inoxidável austenítico UNS S31254 em meio de NaCl 0,11 mol L⁻¹ visando seu emprego em implantes ortopédicos. 2006. 142 p. Tese – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.