INTERCORR2008_243

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

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.

L. Marina Ocampo C.[1]; Isabel C.P. Margarit-Mattos[2], José D. Fabris[3]

Abstract

Nine low alloy steels were characterized by metallographic and then they exposed as in industrial environment as in laboratory corrosion test for periods until five years and six months respectively. In a long time, it were made mass loss measurements, optical microscopy, X-ray diffraction (XRD), saturation magnetization measurements (SMM) and electrochemical impedance, Fourier Transformed Infrared (FTIR), Raman, energy Dispersive and Mössbauer spectroscopies. The microstructure changes for the different steels. The mass loss measurements in laboratory were in accordance with the industrial environment. By XRD and FTIR, the corrosion products identified were the same (lepidocrocite, goethite, hematite, feroxyhyte) for all steels in all exposition times. By Raman were identified red zones in the external layer, which were constituted by lepidocrocita and gray zones by goethite and feroxyhyte. The morphology, coloration and thickness of the rust layers, corrosion rate and the SMM values depend of the steel and exposition time. The steels with the less thickness have the lower corrosion rate, rust layer more compacted, resistance bigger and lower SMM values.

Resumo

Nove aços baixa-liga foram caracterizados metalograficamente e depois expostos em atmosfera industrial e em um ensaio de corrosão acelerada em laboratório por períodos de até 5 anos e 6 meses respectivamente. Ao longo do tempo foram realizados ensaios de perda de massa, medidas de magnetização de saturação (MMS), microscopia óptica, difração de raios-X (DRX), impedância eletroquímica, espectroscopias de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Raman, energia dispersiva e Mössbauer. A microestrutura varia para os diferentes aços. Os resultados de perda de massa de laboratório estão acordes com os de campo. Por DRX e FTIR, os produtos de corrosão identificados foram os mesmos (lepidocrocita, goethita, hematita, feroxita) para todos os aços em todos os tempos de exposição. Por Raman foram identificadas zonas avermelhadas na parte mais externa, constituídas principalmente por lepidocrocita e zonas cinza por goethita e feroxita. A morfologia, coloração, espessura das camadas de ferrugem, velocidade de corrosão e os valores das MMS diferem segundo o tipo de aço e o tempo de exposição. Os aços com as menores espessuras apresentam as menores velocidades de corrosão, camada de ferrugem mais compacta, valores maiores de resistência e valores MMS.

Palavras-chave: aços baixa-liga, óxidos de ferro, Raman, DRX, MEV, FTIR.

[1]M.Sc., D.Sc., Engenheira Química – Prof. Assistente Universidade Nacional de Colômbia, Medellín - Colômbia
[2]M.Sc., D.Sc., Engenheira Química – Prof. Associada Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro
[3]Ph.D, Engenheiro Agrônomo – Prof. Titular Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

Introdução

Os aços baixa-liga são muito usados para a construção de viadutos e esculturas que estão expostas ao ambiente devido à formação de uma camada aderente, compacta e densa que diminui a velocidade de corrosão, principalmente em ambientes industriais. Estes aços apresentam na sua composição elementos como Cu, Ni, Cr e P, cuja soma é inferior a 5% w.
O objetivo deste trabalho é mostrar como varia ao longo do tempo a velocidade de corrosão, propriedades de barreira, espessura, morfologia, composição e medidas de magnetização de saturação de nove aços baixa-liga expostos em uma atmosfera industrial de campo e de corrosão acelerada em laboratório. Estes resultados fazem parte da tese de doutorado e de pós-doutorado de Ocampo [1, 2].

2. Materiais e métodos

Utilizaram-se nove aços elaborados pela USIMINAS: dois comercias [patinável (W) e A-36 (A)], um matrix (M) sem elementos de liga e seis ligas com dois teores individuais de Ni, Cu e P. Convencionou-se chamar as ligas com os menores teores de "baixo X" (bX) e as de maiores teores de "alto X" (aX), onde X é o elemento em estudo. Os elementos de liga e a composição dos aços foram selecionados com base nas composições típicas de aços patináveis e em resultados citados por Larabee e Coburn [3] e Horton [4]. Na tabela 1 é apresentada a composição dos aços. As composições em itálico correspondem às concentrações dos elementos de liga utilizadas nas ligas

Tabela 1. Composição dos aços (% em massa).

Aços	C	Mn	S	P	Si	Al sol	Cu	Cr	Ni
W	0,1	0,37	0,009	0,07	0,36	-	0,37	0,56	0,33
A	0,16	0,68	0,03	0,009	0,05	<0,004	0,009	<0,01	0,01
M	0,043	0,30	0,015	0,019	0,024	0,047	0,003	0,018	0,015
bCu	0,042	0,27	0,017	0,026	0,023	0,048	***0,48***	0,011	0,016
aCu	0,048	0,28	0,020	0,019	0,024	0,045	***1,01***	0,007	0,017
bNi	0,040	0,27	0,015	0,020	0,020	0,050	<0,02	<0,02	***0,50***
aNi	0,040	0,27	0,015	0,020	0,020	0,050	<0,02	<0,02	***1,00***
bP	0,049	0,27	0,017	***0,027***	0,020	0,045	<0,002	0,015	0,019
aP	0,040	0,28	0,015	***0,10***	0,019	0,043	<0,05	0,007	0,014

Aços com tamanho 100x150x3mm foram expostos em atmosfera industrial na cidade de Ipatinga, estado de Minas Gerais, Brasil durante 180, 472 e 1955 dias e aços com tamanho 50x50x3mm foram expostos ensaios de imersão/emersão do tipo Cebelcor em solução de Na_2SO_4 10^{-4} M (que simula as águas chuva em atmosfera industrial) durante 90 e 180 dias.
Após cada retirada foram realizadas medidas de perda de massa para avaliar a taxa de corrosão conforme a norma ASTM G1-90 e medidas de impedância eletroquímica para avaliar as propriedades de barreira das camadas de ferrugem dos aços. Estas medidas foram realizadas em uma célula a três eletrodos em solução de Na_2SO_4 10^{-2} M, após 15 minutos de estabilização do potencial de circuito aberto, com controle potenciostático neste potencial por meio de um potenciostato FAS2 Femtostat da Gamry Instruments.A faixa de freqüências foi de 40 kHz a 2,5 mHz e a amplitude do sinal de perturbação foi de 8 mV.

As técnicas utilizadas para a caracterização das camadas de ferrugem foram: microscopia ótica (MO) para ver a coloração, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para ver a morfologia e a espessura, difração de raios-X (DRX) para identificar a presença de compostos cristalinos,

espectroscopia de infravermelho (EIV) para identificar a presença de compostos, micro-espectroscopia Raman (MER) para localizar os produtos de corrosão, espectroscopia de energia dispersiva (EED) para ver a distribuição dos elementos de liga, Espectroscopia Mössbauer para quantificar os óxidos de ferro e medidas de magnetização de saturação (MMS) para identificar os compostos ferrimagnéticos. Os equipamentos utilizados foram: (a) microscópio digital Olympus/MIC-D para a MO; (b) microscópio Jeol/JSM 6460 LV acoplado com o sistema de EED da Thermo Noran System Six Modelo 200 para MEV; (c) difratômetro de pó Rigaku Geigerflex com cátodo de CoKα e filtro de níquel a 40kV/30mA, operando na faixa de 15 a 75° 2θ com velocidade de 0,04° a cada 7 segundos para DRX; (d) espectrômetro Bomen MB-100, operando no modo de transmissão na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} para EIV; (e) espectrômetro Raman Renishaw Sistema 3000 adaptado com um microscópio Olympus metalúrgico e um laser de radiação de 514,5 nm e uma potência de 2mW incidindo sobre a amostra, operando na faixa de 200 a 800 cm^{-1} para MER; (f) espectrômetro Mössbauer com transdutor e gerador de função CMTE e uma fonte de $^{57}Co/Rh$ de aproximadamente 10 mCi a temperatura de 4 K; (g) um magnetômetro portátil com campo fixo de 0,3 T para as MMS [5].

3. Resultados e discussão

Na figura 1 são apresentadas as metalografias dos aços, as quais se caracterizam por uma estrutura ferrítica com tamanho de grão uniforme e sem orientação preferencial. Nos aços comerciais (W e A), observa-se maior teor de perlita (zonas pretas) em função do maior teor de carbono nesses materiais e tamanho de grão menor do que nos outros aços. As análises de EED, destacando a matriz e o contorno dos grãos dos aços não detectaram segregação dos elementos de liga em estudo.

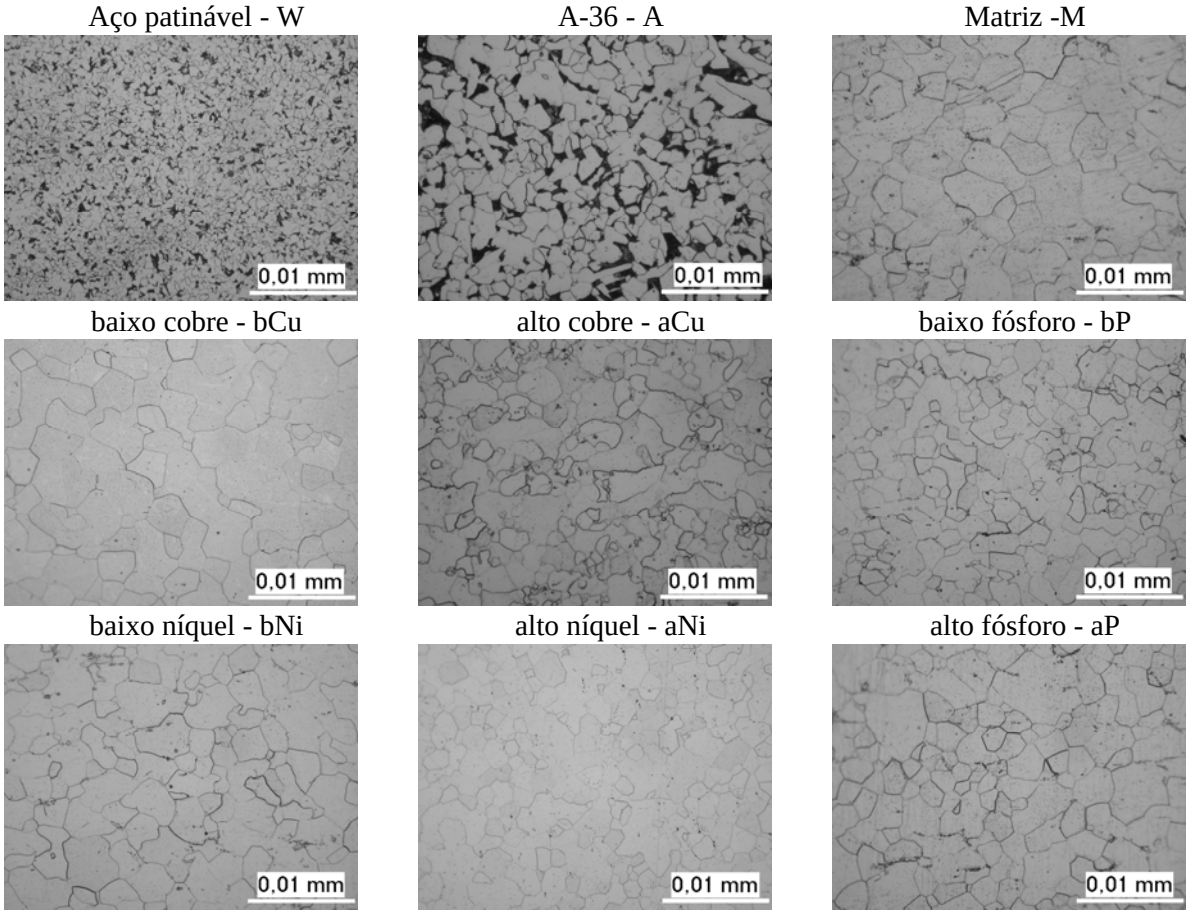

Figura 1. Metalografias dos aços

Na figura 2, pode-se observar que a taxa de corrosão dos diferentes aços diminui tanto em campo como em laboratório, sendo que as ligas de Cu e Ni apresentaram as menores taxas.

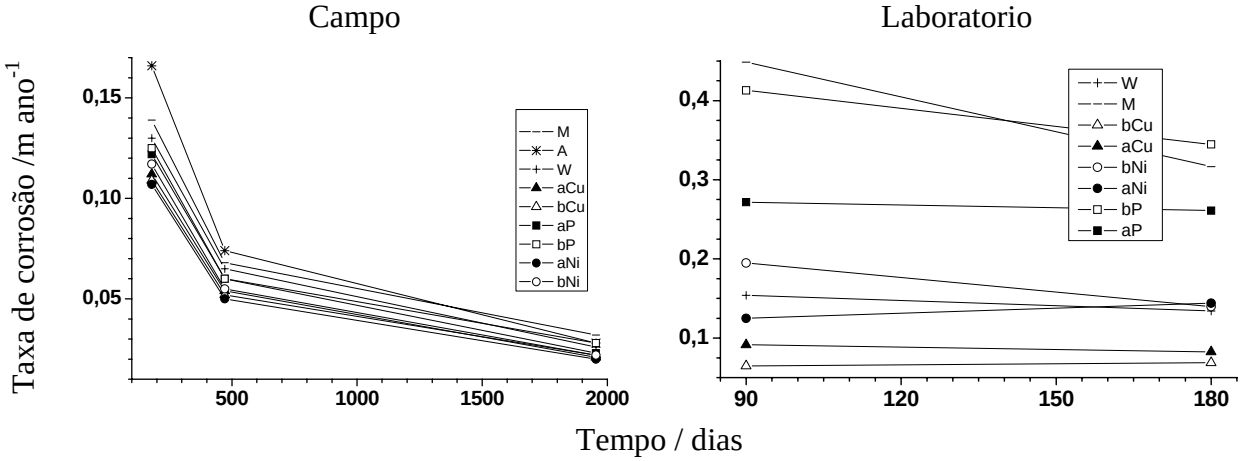

Figura 2. Taxa de corrosão ao longo do tempo da dos aços expostos em campo e em laboratório.

Na figura 3, observa-se que os valores de resistência tendem a aumentar ao longo do tempo, o que pode estar associado com um efeito de barreira da camada de ferrugem. As ligas de Cu e Ni são as que apresentam os valores maiores de resistência o que é coerente com os ensaios de perda de massa, pois essas ligas são as que apresentaram as menores taxas de corrosão.

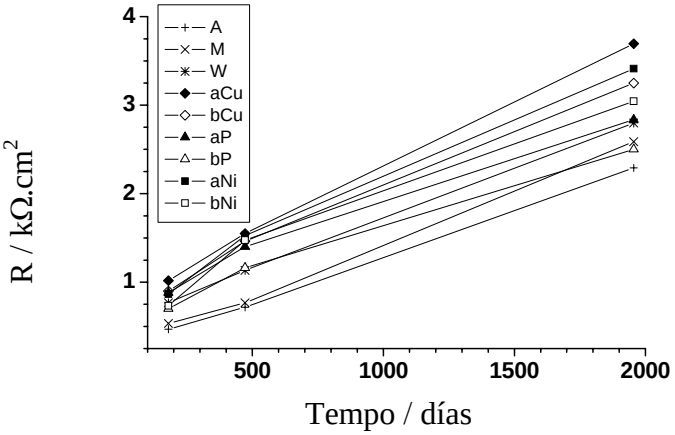

Figura 3. Variação ao longo do tempo dos valores médios da componente resistiva da impedância das amostras expostas em campo.

Na figura 4 são apresentadas as microscopias ópticas para aNi e aCu. De esquerda a direita em cada foto, tem-se: alumínio, cola, ferrugem, aço. Evidencia-se que estes aços apresentam uma camada de ferrugem com duas subcamadas: uma avermelhada na subcamada externa e outra cinza escura na região mais interna. Essa distribuição independe da ferrugem ser protetora ou não. A camada cinza vai aumentando com o período de exposição.

MEV revelou que todos os aços apresentam zonas finas e grossas, além de rachaduras na camada de ferrugem para todos os tempos de exposição. Porém, as rachaduras são em menor número e mais próximas da superfície nas ligas de Cu e Ni que apresentam as menores taxas de corrosão e os maiores valores de resistência como pode ser visto na figura 5. Nesta figura, as regiões cinza claro correspondem ao aço, as cinzas mais escuras à camada de ferrugem e as pretas à cola. Quantificar a espessura da camada de ferrugem faz-se difícil devido à heterogeneidade da mesma.

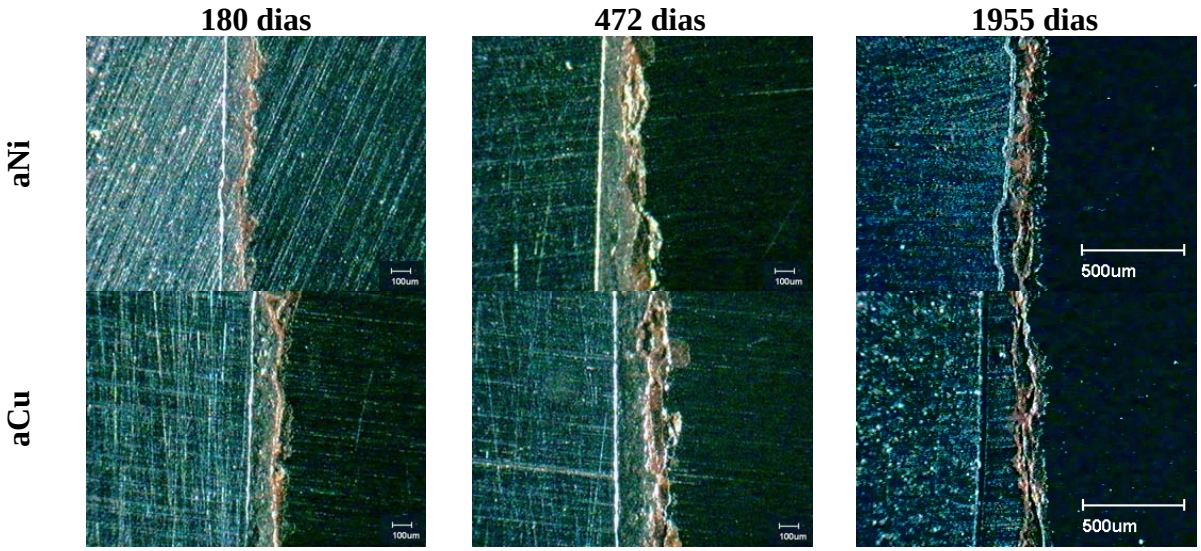

Figura 4. Microscopia óptica para os diferentes períodos de exposição de aNi e aCu expostas em atmosfera industrial.

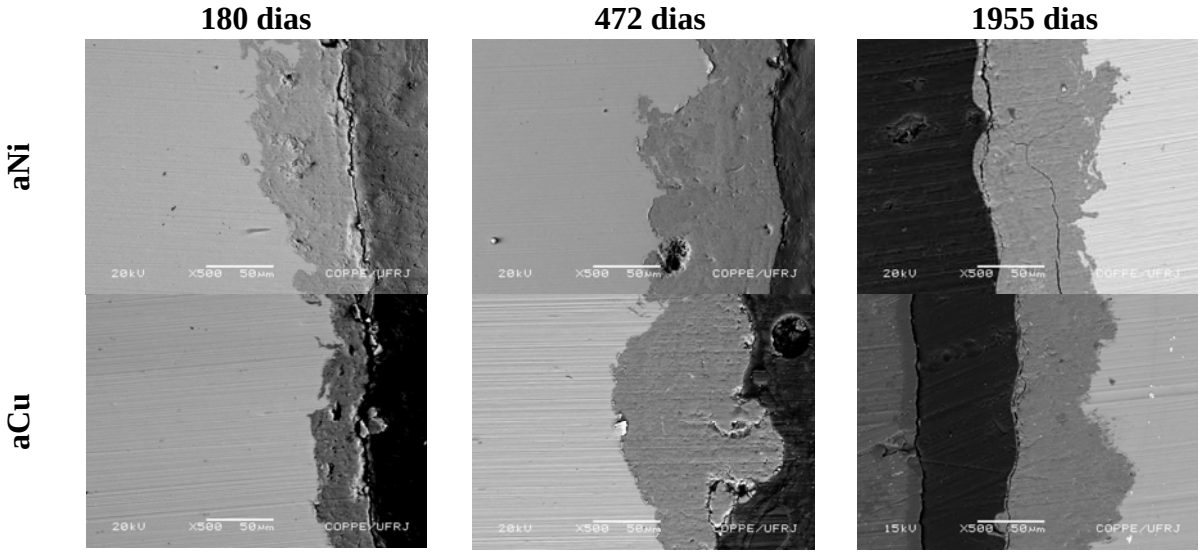

Figura 5. MEV das ligas de Cu e Ni expostas em atmosfera industrial por 180, 472 e 1955 dias.

Tanto os difratogramas (figura 6) quanto os espectros de infravermelho (figuras 7 e 8) são muito similares para todos os aços expostos tanto em campo quanto em laboratório em todos os períodos de exposição, sendo os difratogramas mais cristalinos nas amostras expostas no ensaio do tipo Cebelcor. Os principais picos (2θ) de DRX observados são: lepidocrocita (16,4; 31,5; 42,5; 55; 62,2; 71,8), goethita (24,7; 30,6; 38,8; 42,6), feroxita (41,2; 46,7; 64,1; 74,9), hematita (26,1; 38,8; 41,8; 48,0; 58,3; 63,9; 75,6). Alguns picos apresentam orientação preferencial possivelmente ocasionada durante a preparação das amostras.

As principais bandas de infravermelho são: lepidocrocita (750; 1020; 1640;), goethita (795; 890), feroxita (475; 795; 890; 1110), hematita (470; 620). Observam-se bandas largas na faixa de 3000 a 3500 cm^{-1} que podem ser atribuídas à água superficial absorvida pelas diferentes fases e/ou vibrações dos grupos OH presentes nos óxidos.

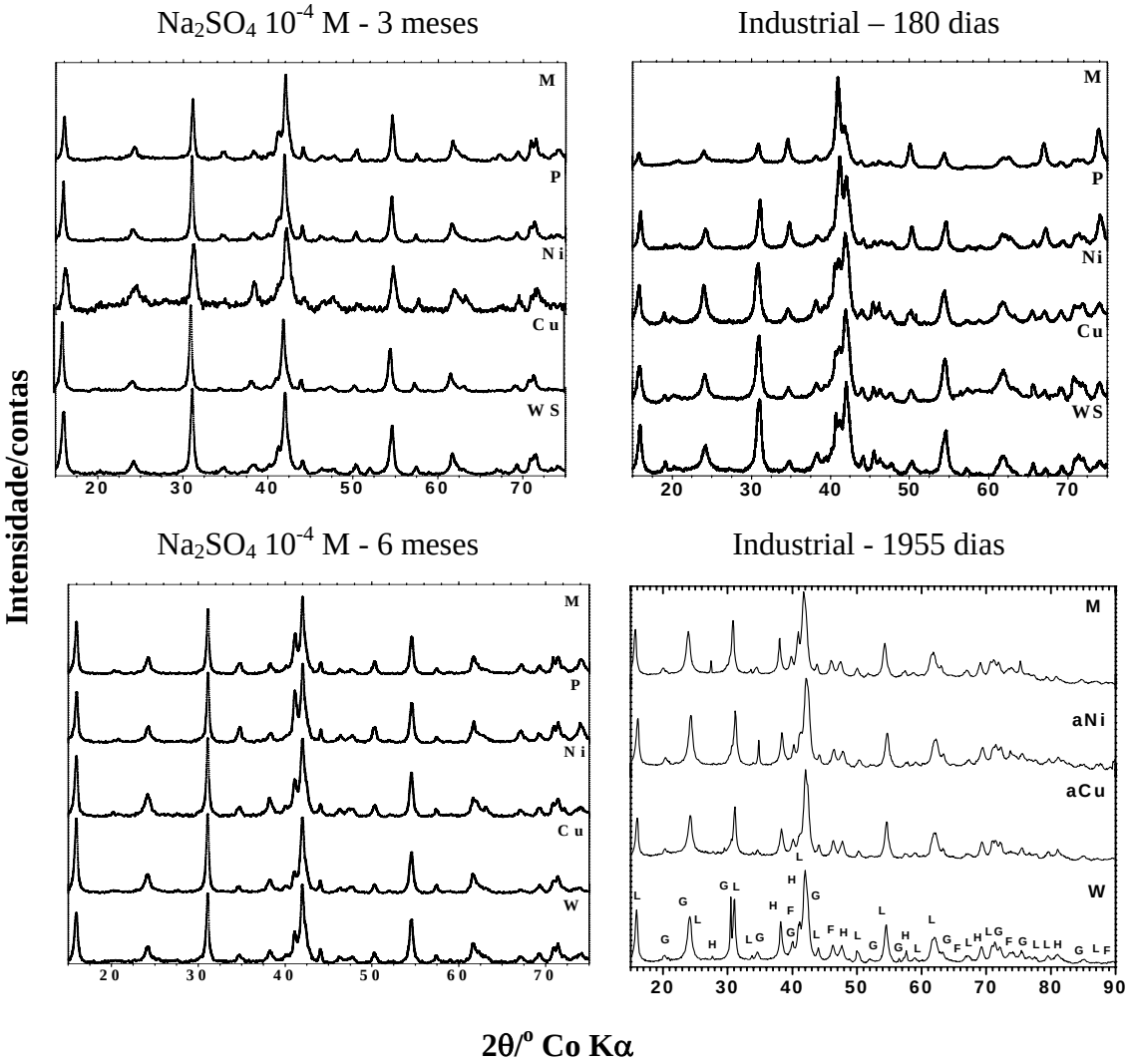

Figura 6. DRX ao longo do tempo das amostras expostas em atmosfera industrial e em ensaios de inmersão-emersão em Na_2SO_4 10^{-4} M para aNi, aCu, aP, M e W (WS).

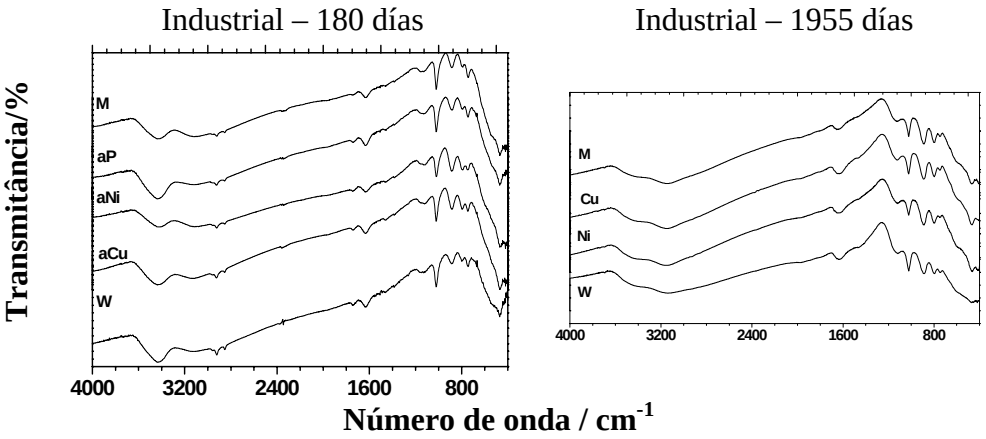

Figura 7. FTIR das amostras expostas em atmosfera industrial para aNi, aCu, aP, M e W (WS).

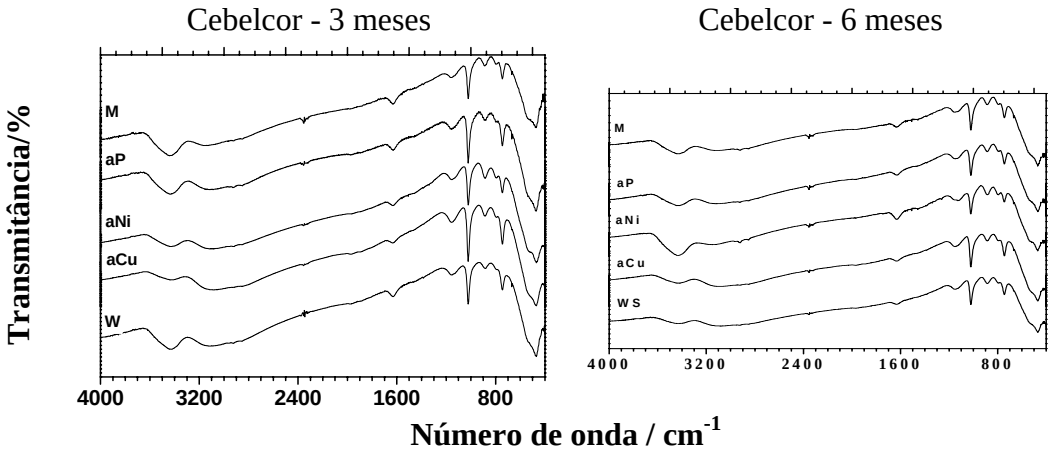

Figura 8. FTIR das amostras expostas em laboratório para aNi, aCu, aP, M e W (WS).

Por MER foram identificados os mesmos compostos que por DRX e FTIR. Espectros capturados a diferentes profundidades da camada de ferrugem revelam que as áreas avermelhadas (identificadas por MO), tanto nas amostras de campo quanto de laboratório, correspondem principalmente a lepidocrocita (L) e as zonas cinza claro e escuro a goethita (G) como pode ser visto nas figuras 9 e 10.

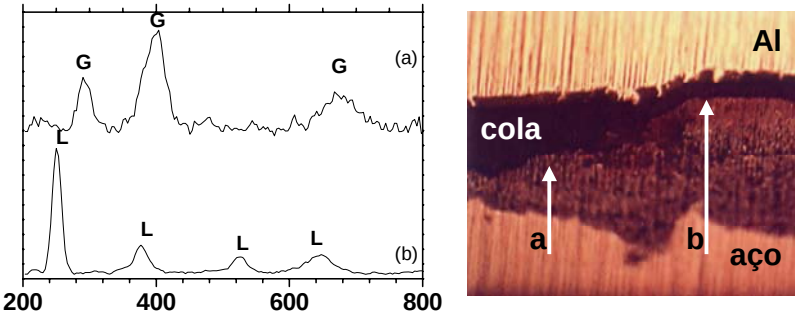

Figura 9. Espectros Raman do aço matriz exposto em laboratório durante 180 dias. (a) camada cinza; (b) camada vermelha.

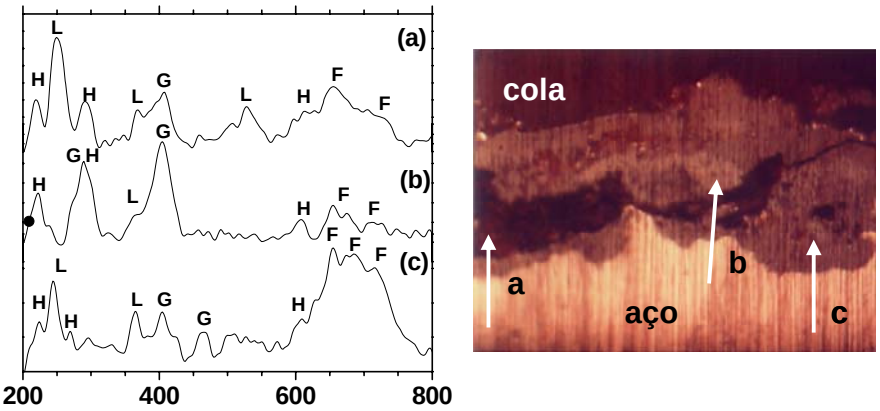

Figura 10. Espectros Raman da liga de cobre exposto em atmosfera industrial durante 1955 dias. (a) camada vermelha; (b) camada cinza escura; (c) camada cinza clara.

Para identificar a presença de magnetita (M) foram realizados espectros Raman no topo do substrato, após a raspagem dos produtos de corrosão não aderentes (figura 11). Es de notar,

que as bandas de magnetita são pequenas quando na camada de ferrugem está presente a goethita e por isso não foi possível identifica-la nos espectros das figuras 9 e 10.

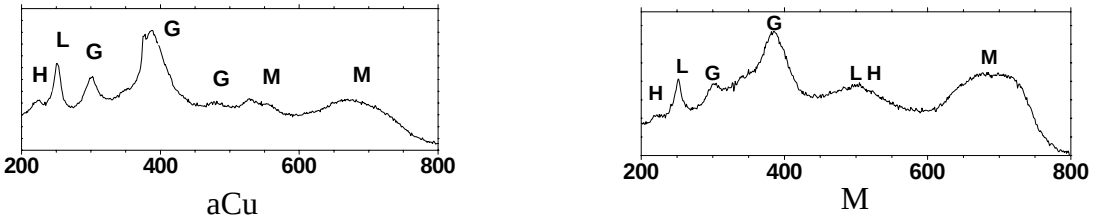

Figura 9. Análise de topo por Espectroscopia Raman na liga de alto de cobre e no aço matriz expostos em atmosfera industrial durante 1955 dias.

Na figura 12 é apresentada a distribuição dos elementos de liga na camada de ferrugem por análise de linha por EED para aNi, aCu eW expostos durante 180 e 1955 dias em atmosfera industrial. Nas micrografias têm-se: resina (região mais escura), camada de ferrugem (região cinza escura) e aço (região cinza clara) e, a linha horizontal corresponde à linha onde foi obtido o espectro. A linha vertical nos espectros corresponde ao limite entre a camada de ferrugem e o aço.

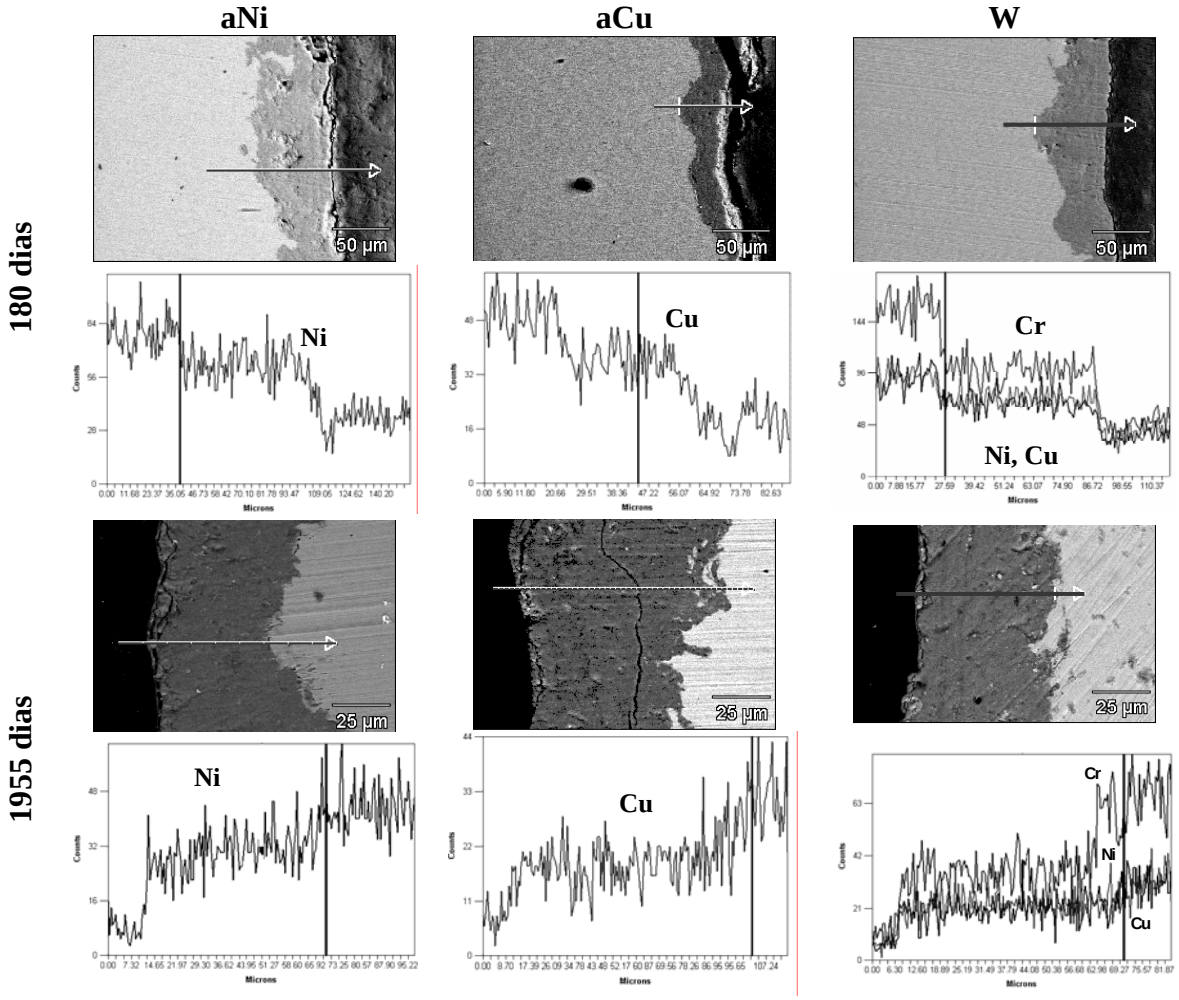

Figura 12. Análise de linha por EED de aNi, aCu e W expostas em atmosfera industrial durante 180 e 1955 dias.

Nos espectros de EED, observa-se que o teor dos elementos de liga diminui progressivamente desde o aço até a superfície externa da camada de ferrugem. Para os 180 dias, não existe

evidência de algum acúmulo de elemento de liga na interface metal-camada de ferrugem, já para os 1955 dias observa-se evidência de algum acúmulo de elemento de liga na interface sendo que na liga de níquel a distribuição parece mais uniforme e para W observa-se um maior acúmulo de Cr na interfase com relação aos outros elementos de liga. Em todas as amostras foram observadas umas regiões cinza mais claras do que o resto da camada da ferrugem que por MER, correspondiam a regiões constituídas principalmente por goethita e em menor quantidade por L, F e H. Para W, pode ser que essas regiões estejam associadas à goethita substituída com cromo como é reportado na literatura [4-6].

As medidas de magnetização de saturação (Tabela 2) detectam a presença de óxidos ferrimagnéticos (magnetita, maghemita e feroxita) [8]. Em atmosfera industrial, o único composto ferrimagnético presente é a feroxita e por tanto é o responsável pelos valores de magnetização de saturação; é de se esperar que a valores maiores de medidas de magnetização de saturação maior é a quantidade de feroxita presente na camada de ferrugem, o que poderia se comprovar fazendo a quantificação dos óxidos de ferro presentes na camada de ferrugem. Na tabela 2, observa-se que para W e M os valores de magnetização de saturação diminuem ao longo do tempo, enquanto que para aCu e aNi esses valores variam ao longo do tempo.

Tabela 2. Variação ao longo do tempo dos valores de medidas de magnetização de saturação para aCu, aNi, W e M.

Tempo / dias	**W**	**M**	**aCu**	**aNi**
180	4,94	6,21	1,23	1,29
472	2,86	4,40	0,98	0,18
1955	3,26	4,01	1,50	2,51

Fazendo a quantificação dos óxidos ferro (%) presentes na camada de ferrugem para espectros Mössbauer realizados a 4K, encontraram-se os valores reportados na Tabela 3.

Tabela 3. Proporções de óxidos de ferro presentes na camada de ferrugem para W, M, aCu e aNi expostos em atmosfera industrial durante 1955 dias (calculada para espectros Mössbauer realizados a 4K).

Óxido	W	aCu	aNi	M
Lepidocrocita	36,6	39,7	40,2	37,3
Goethita	42,5	44,9	42,6	39,6
Feroxita	19,1	13,3	15,7	21,7
Hematita	1,8	2,0	1,5	1,4

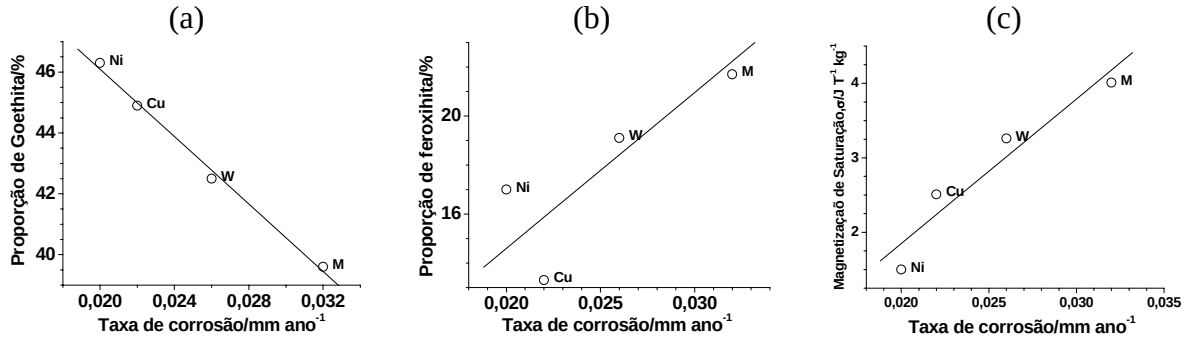

Figura 13. Correlação entre os valores de taxa de corrosão e proporção de goethita (a), proporção de feroxihita (b) e magnetização de saturação (c) da camada de ferrugem de W, M, aNi e aCu expostos em atmosfera industrial durante 1955 dias.

Um fato a ser destacado na tabela 3 é que a goethita foi maior nos aços com menores taxas de corrosão, o que é coerente com os resultados da literatura, de que aços mais protetores apresentam maior teor de goethita [5-7], isso pode ser mais bem evidenciado na figura 13.a. Da tabela 3, observou-se também que os aços com maior taxa de corrosão apresentam maior teor de feroxihita (fig. 13.b) e, portanto,apresentam também valores maiores de MMS (fig. 13.c).

4. Conclusões

Os produtos de corrosão identificados (goethita, lepidocrocita, feroxita, hematita e magnetita) pelas diferentes técnicas de caracterização foram os mesmos para todos os aços tanto nas amostras expostas em Na_2SO_4 10^{-4}M quanto em atmosfera industrial, mostrando que os elementos de liga não exercem nenhuma influência na composição dos produtos de corrosão, pero sim têm influencia nas quantidades relativas dos produtos de corrosão como foi mostrado pelas medidas de magnetização de saturação e espectrocopia Mössbauer. Por MER, as zonas avermelhadas localizadas na subcamada externa da camada ferrugem estão constituídas principalmente por lepidocrocita e em menor quantidade pelos outros óxidos e as zonas cinzas localizadas na subcamada interna por goethita e feroxita. A distribuição dos elementos de liga mostrada por EED muda ao longo do tempo. Ao aumentar o tempo de exposição existe um acúmulo de elementos de liga na interfase metal-substrato. Os aços com menores taxas de corrosão (ligas de aCu e aNi) apresentaram os valores maiores de resistência da camada de ferrugem, proporções maiores de goethita e menores de feroxita na camada de ferrugem.

5. Referências bibliográficas

1. OCAMPO C., L. M. Tese de Doutorado “Influência dos elementos de liga na corrosão de aços patináveis”. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Bolsa CNPq 2001-2005.
2. OCAMPO C., L. M. Projeto de pós-doutorado “Caracterização dos produtos de corrosão de vários aços baixa-liga expostos em ensaios de campo e de corrosão acelerada em laboratório”. Universidade Federal de Minas Gerais. Bolsa FAPEMIG. 2005.
3. LARRABEE, C.P., and COBURN, S.K. The atmospheric corrosion of steels as influenced by changes in chemical composition, 1^0 ICMC, Londres, pp. 276-288, 1961.
4. HORTON, J.B. The rusting of low alloy steels in the atmosphere. Presentation at Pittsburgh regional Technical Meeting of American iron and Steel Institute, pp.1-24. Nov. 11, 1965.
5. COOK, D.C., OH, S.J., BALASUBRAMANIAN, R., and YAMASHITA, M. “The role of goethite in the formations of the protective corrosion layer on steels”, Hyperfine interactions 122, pp. 59-70, 1999.
6. YAMASHITA, M., MIYUKI, H., MATSUDA, Y., et al. “The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century”. Corrosion Science 36, n. 2, pp. 283-300, February, 1994.
7. YAMASHITA, M. and UCHIDA, H., e COOK, D.C. “Effect of Cr^{3+} and $SO_4^{=}$ on the structure of rust layer formed on steels by atmospheric corrosion”. Outdoor atmospheric corrosion. ASTM International 1421, pp.149-156 2002.
8. COEY, J. M. D., CUGAT, O., McCAULEY, J. and FABRIS, J. D. “A portable soil magnetometer”. Revista de Física Aplicada e Instrumentação 7 (1), pp.25-30, 1992.

6. Agradecimentos

À USIMINAS pelo preparo dos aços e exposição dos mesmos em campo. À FUJB, CNPq, CAPES, FAPERJ e FAPEMIG pelo suporte financeiro.