INTERCORR2008_244

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).

Correlação ao longo do tempo da velocidade de corrosão com a morfologia e composição da camada de ferrugem de aços baixa-liga expostos em atmosferas marinha de campo e de laboratório

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

Abstract

Steels with and without alloy elements were exposed as in industrial environment as in laboratory corrosion test for periods until five years and six months respectively. After each withdrawal it were made mass loss measurements, electrochemical impedance spectroscopic (EIS), optical microscopy, X-ray diffraction (XRD), Fourier Transformed Infrared (FTIR), Raman micro spectroscopy, Energy Dispersive spectroscopy and saturation magnetization measurements. Steels with the lowest thickness corrosion rate have a less cracked rust layer, biggest resistance values and lowest saturation magnetization values. The saturation magnetization values increase in a long time for all steels. By XRD and FTIR were identified: lepidocrocite, goethite, magnetite, akaganeite for all steels in all exposition time. The morphology, coloration, thickness of the rust layers, corrosion rate and the magnetization depend of the steel and time of exposition.

Resumo

Aços com e sem elementos de ligas foram expostos em uma 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 de ensaio foram realizados ensaios de perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), microscopia óptica, difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), micro espectroscopia Raman, espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e medidas de magnetização de saturação. Os aços com menores velocidades de corrosão apresentam uma camada de ferrugem menos fraturada, valores maiores de resistência e valores menores de magnetização de saturação da camada de ferrugem. Os valores das medidas de magnetização aumentam ao longo do tempo de exposição para os diferentes aços. Os produtos de corrosão identificados por DRX e FTIR foram: lepidocrocita, goethita, magnetita, akaganeita para todos os aços em todos os tempos de exposição. A morfologia, coloração, espessura das camadas de ferrugem, velocidade de corrosão e os valores das medidas de magnetização diferem segundo o tipo de aço e o tempo de exposição.

Palavras-chave: aços baixa-liga, produtos de corrosão, EIS, DRX, MEV.

[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 patináveis ou aços baixa-liga foram desenvolvidos no inicio da década de 1930 para diminuir os pesos mortos e a resistência mecânica dos vagões de uma empresa ferroviária norteamericana, os quais eram fabricados com aço ao carbono. Pesquisas realizadas posteriormente por Larrabee e Coburn [1] e Horton [2] permitiram identificar que os elementos que influenciam mais na diminuição da velocidade de corrosão são o Cu, Ni, Cr e P. A maior resistência dos aços baixa-liga em relação ao aço ao carbono deve-se à formação de uma camada de ferrugem protetora conhecida como pátina. A formação desta pátina é função vários fatores, entre eles: (a) teor e tipo dos elementos de liga, (b) tipo de atmosfera onde são expostos e (c) tempo de exposição dos aços. Todos estes fatores contribuem à formação de determinados produtos de corrosão na capa de ferrugem. 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 três aços baixa-liga Os resultados apresentados neste trabalho fazem parte da tese de doutorado [3] e do trabalho de pós-doutorado [4] de Ocampo.

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 [1] e Horton [2]. 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 Arraial do Cabo, estado de Rio de Janeiro, Brasil durante 213, 383 e 1855 dias e aços com tamanho 50x50x3mm foram expostos ensaios de imersão/emersão do tipo Cebelcor em solução de NaCl 10^{-3} M (que simula as águas chuva em atmosfera marinha) 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 NaCl 10^{-2} M, após 15 minutos de estabilização do potencial de circuito aberto, com controle potenciostático neste potencial por meio de um

potenciostato ©2 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, as metalografias dos aços caracterizam-se 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 (Cu, Cr, Ni, P).

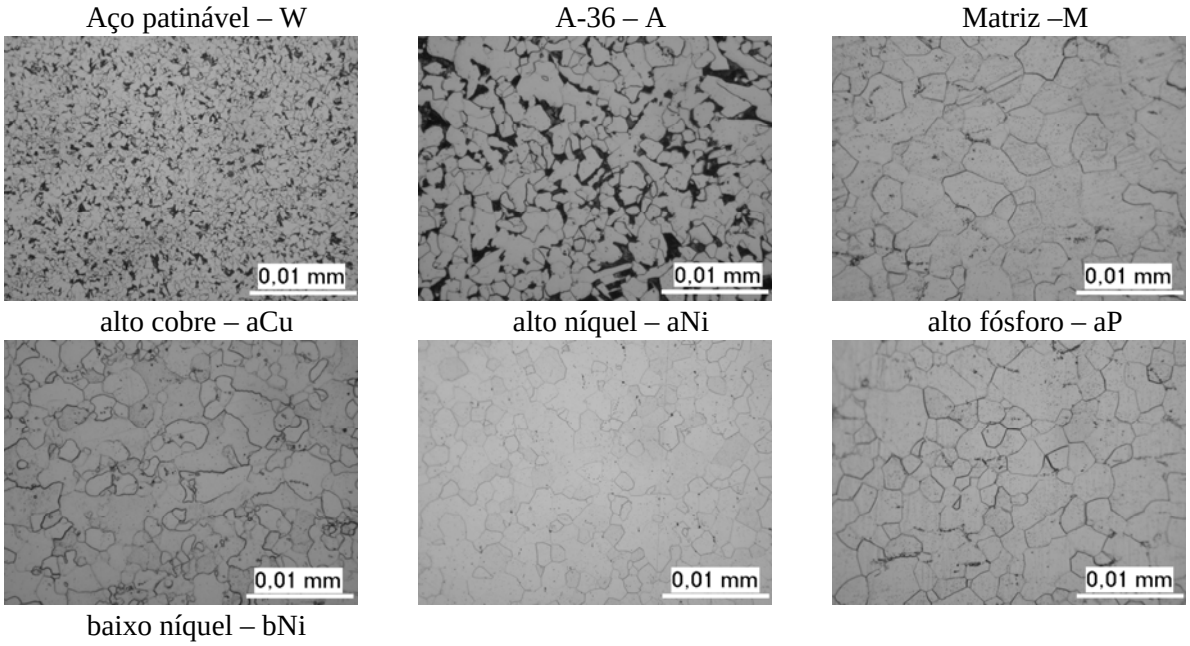

Figura 1. Metalografias dos aços W, A, M, çu, aNi e aP

Na figura 2, pode-se observar que a taxa de corrosão difere entre os aços tanto em campo quanto em laboratório e constata-se que a classificação relativa entre os materiais pode diferir um pouco. Porém, as ligas de Cu e Ni, além de W apresentam as menores taxas de corrosão para todos os períodos de exposição. Nos dos ensaios, o aumento do teor do elemento de liga no aço diminui a taxa de corrosão. As ligas de P apresentaram perda total para os 1855 dias de exposição. Todas as ligas exercem função anticorrosiva com relação a M, mas é menos notável no caso das ligas de P.

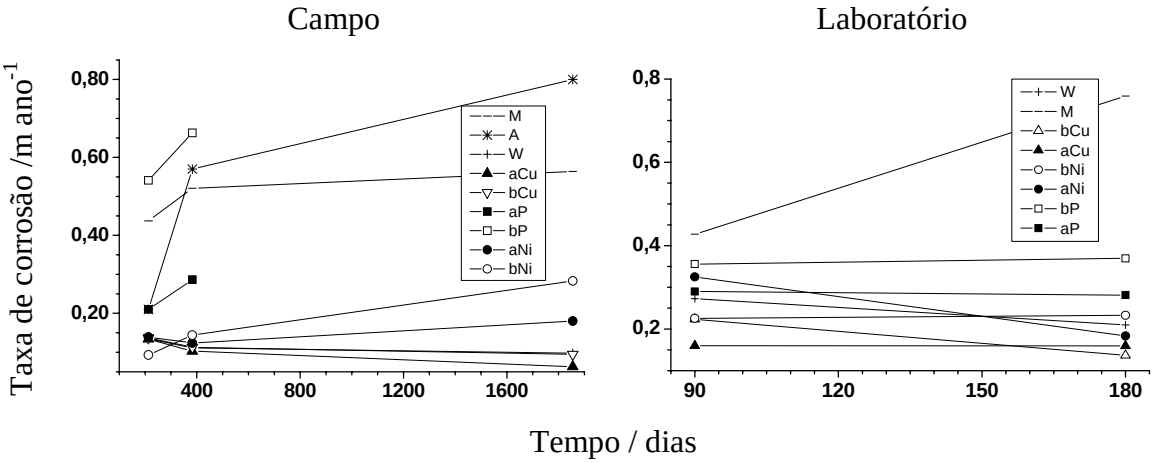

Figura 2. Taxa de corrosão ao longo do tempo dos aços expostos em campo e em laboratório.

A forma dos diagramas de impedância dos diferentes aços é muito similar para os 213 e 383 dias de exposição como poder ser observado para çu (figura 3), çu smit-se evidente a existência de dois arcos capacitivos em altas freqüências e um comportamento quase linear em baixas freqüências. Este comportamento linear desaparece para os 1855 dias para dar lugar a um arco bastante achatado, tal vez devido à alta espessura e heterogeneidade na distribuição dos produtos de corrosão formados na camada de ferrugem.

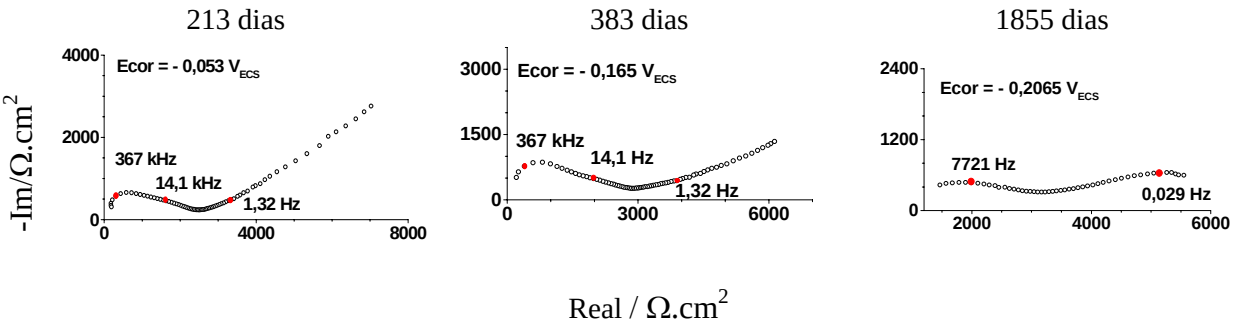

Figura 3. Diagramas de impedância para çu em todos os tempos de exposição em atmosfera marinha.

O critério utilizado para obter os valores de resistência dos gráficos de impedância foi o de ler o valor de resistência, no qual a intrapolação do segundo arco capacitivo corta o eixo X. A variação ao longo do tempo desses valores é reportada na figura 4. Observa-se que para os diferentes períodos de tempo em campo, as ligas de Cu e Ni e o aço patinável apresentam os valores maiores de impedância , o que é coerente com as menores taxa de corrosão desses aços tanto em campo quanto em laboratório. As ligas de P e os aços M e A apresentaram perda total para os 1855 dias de exposição em campo.

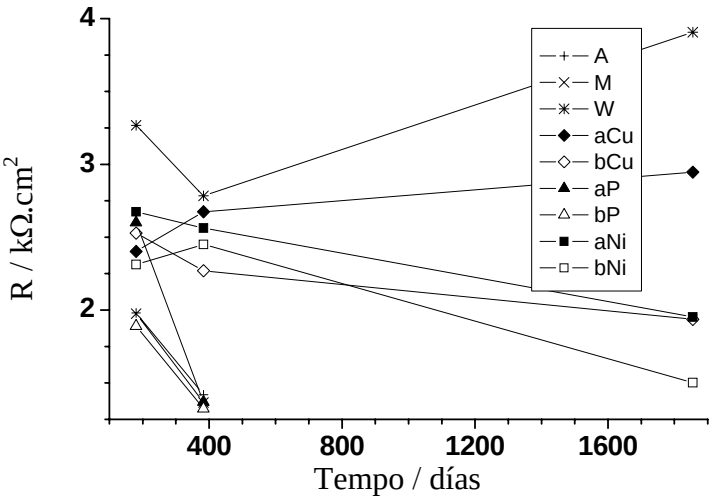

Figura 4. Variação ao longo do tempo dos valores médios da componente resistiva da impedância das amostras expostas em atmosfera marinha.

Na figura 5 são apresentadas as microscopias ópticas para aNi, çu e W. 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. As subcamadas vão aumentando em espessura com o aumento do período de exposição. Percebe-se que as estruturas são grosseiras e muito fraturadas.

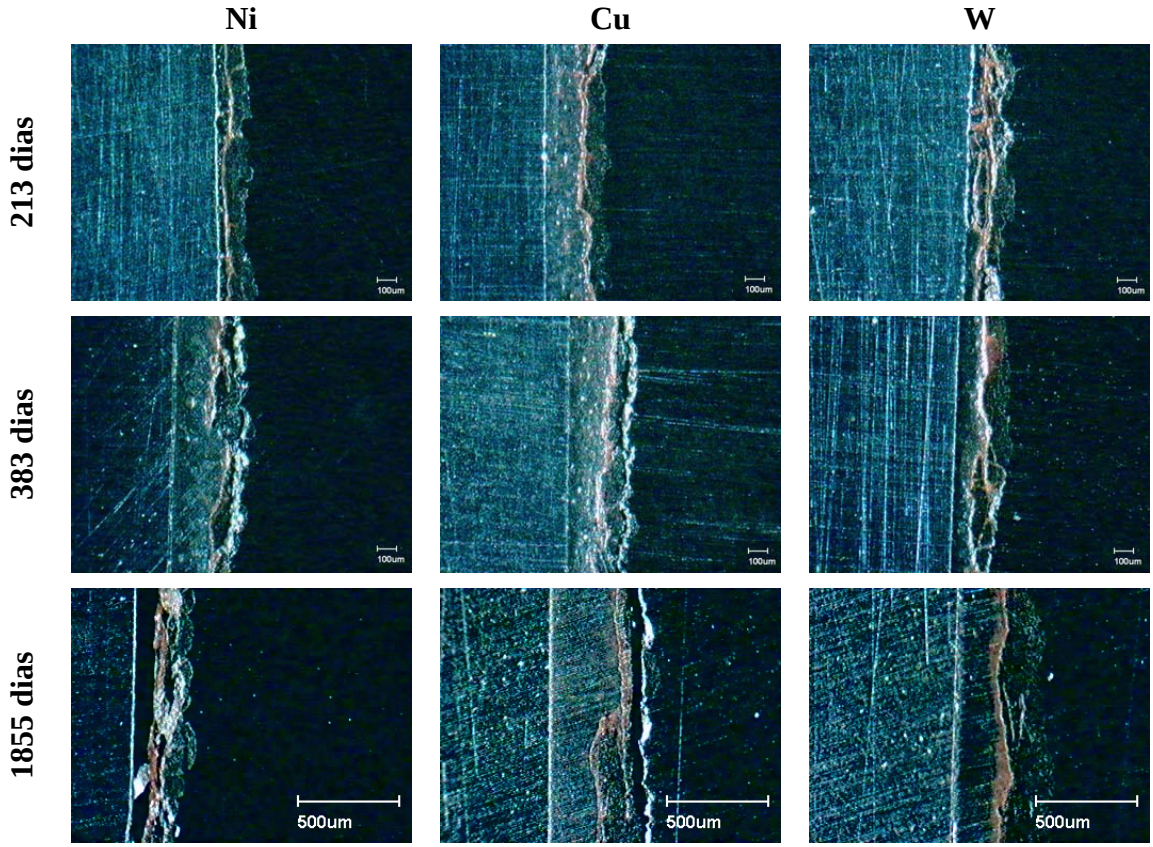

Figura 5. Microscopia óptica para os diferentes períodos de exposição de aNi , çu e W expostas em atmosfera marinha.

Na figura 6 são apresentadas as microscopias eletrônicas de aNi, çu e W. Nelas, as regiões pretas correspondem à resina, as cinzas escura à camada de ferrugem e as cinzas mais claras ao aço. Todos os aços apresentaram regiões refinadas com pequenas rachaduras ao longo da camada de ferrugem e regiões bastante grosseiras com grandes fissuras e este comportamento mantém-se ao longo do tempo. Estimar a espessura da camada de ferrugem dos aços é difícil devido à grande quantidade de fissuras e heterogeneidade da mesma.

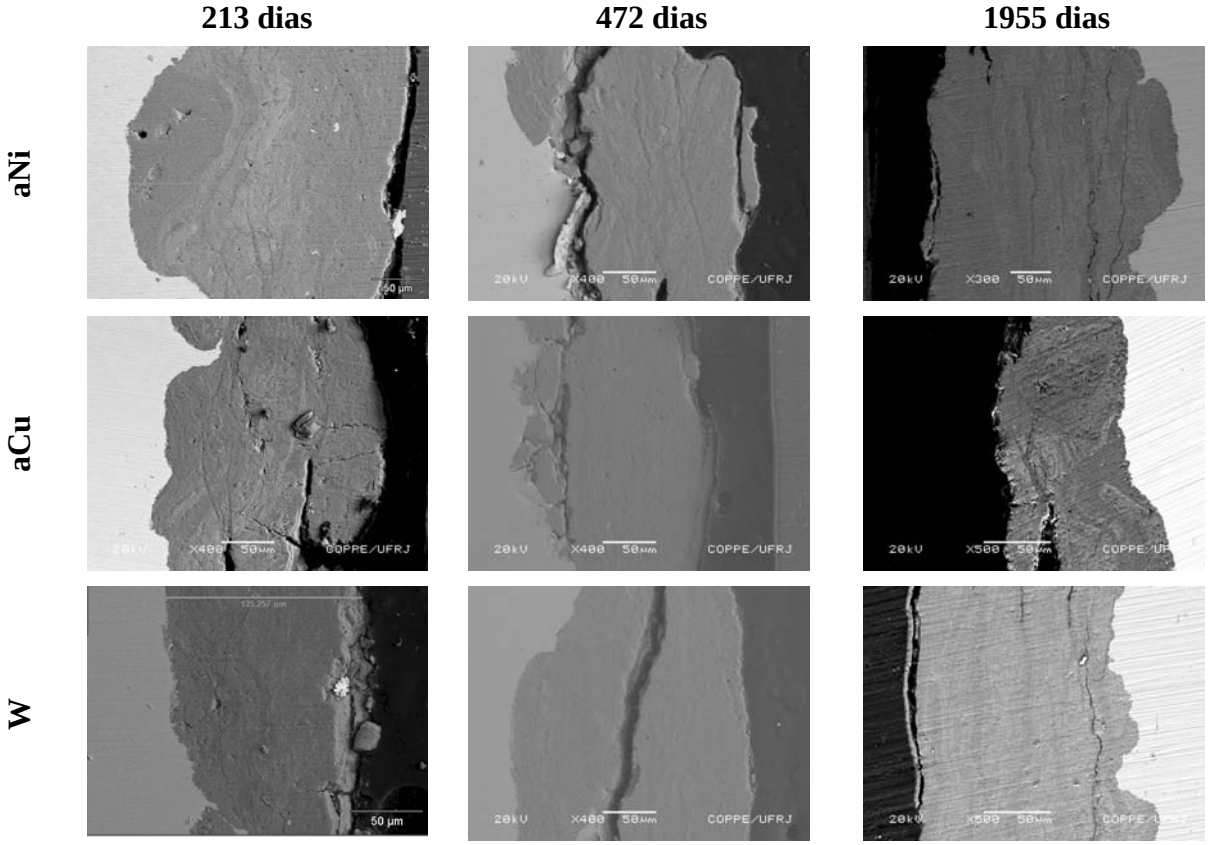

Figura 6. MEV de aNi, çu e W expostas em atmosfera marinha por 180, 472 e 1955 dias.

Na figura 7, observa-se que os difratogramas são muito similares para as amostras expostas tanto em atmosfera marinha quanto em NaCl 10^{-3}M para todos os tempos de exposição, mudando só a intensidade relativa de alguns picos. Os picos nos difratogramas em NaCl 10^{-3}M são mais intensos do que em atmosfera marinha. Os difratogramas para todos os aços revelam a presença de lepidocrocita (16,4; 31,6; 42,5; 55,0; 62,2; 71,9), goethita (24,7; 30,7; 38,8; 42,8), akaganeita (41,2; 46,1; 54,8; 61,6; 66,3; 72,4), magnetita/maghemita (35,3; 41,7; 50,8; 67,8; 74,7). A diferenciação por DRX entre magnetita e maghemita é difícil devido a que ambas apresentam estrutura cristalina igual (cúbica) e por isso é necessário valer-se de outras técnicas para a sua identificação.

Na figura 7, os espectros de infravermelho são muito similares para todos os aços. Eles revelam a presença de lepidocrocita (750, 1020, 1150, 1640), goethita (650, 797, 890), magnetita (400, 580) e akaganeita (490, 840). Sendo este último óxido, típico de atmosfera marinha. FTIR permitiu identificar a magnetita (difícil de identificar por DRX).

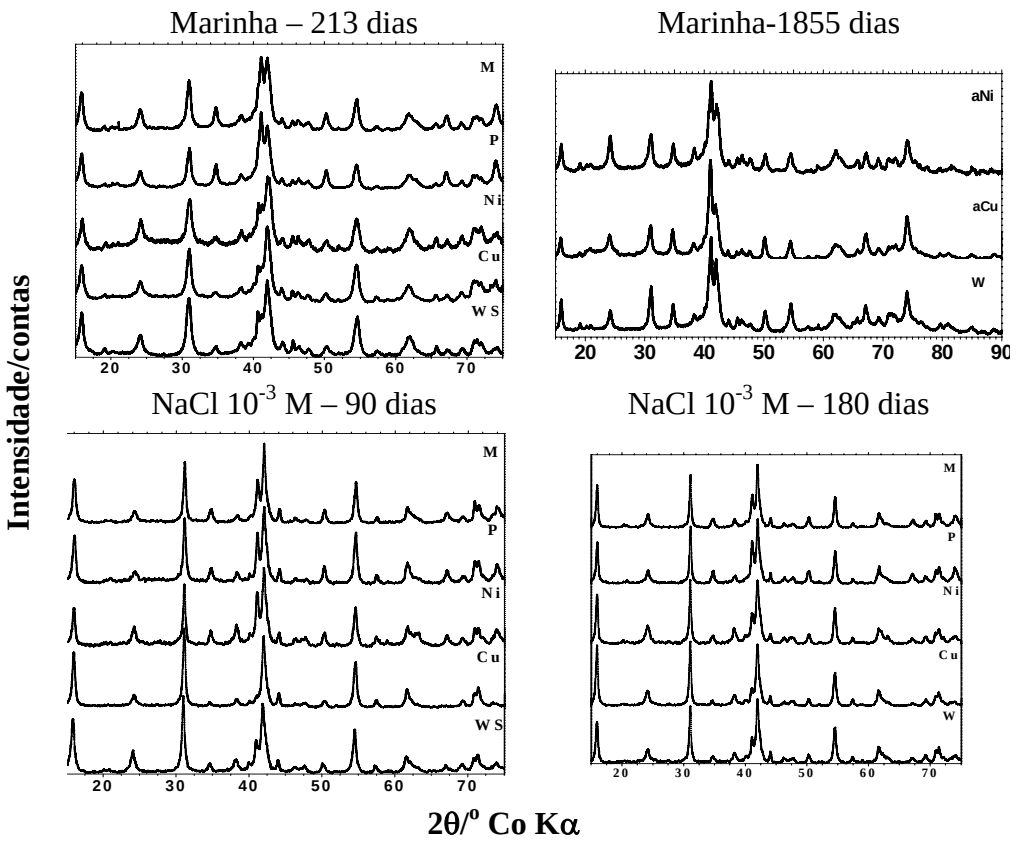

Figura 7. DRX ao longo do tempo das amostras expostas em atmosfera marinha e em ensaio de inmersão-emersão em NaCl 10^{-3} M para as ligas de aP, aNi, çu, M e W (WS).

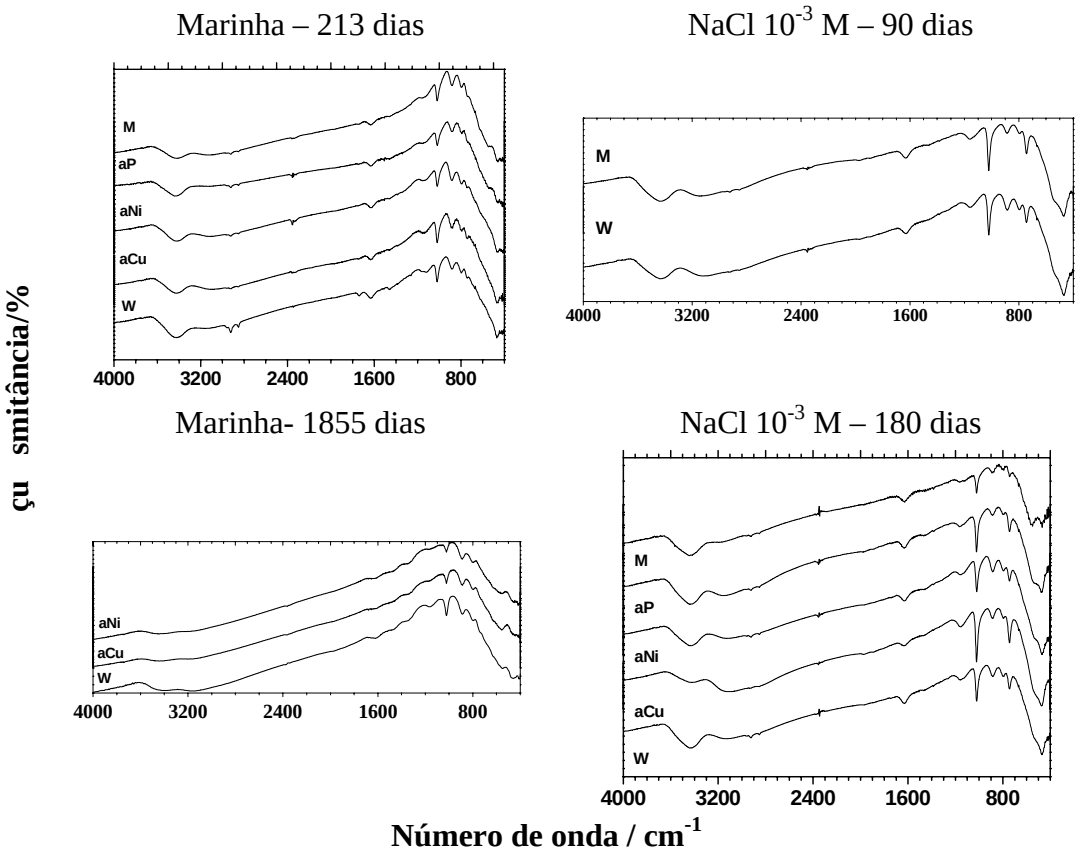

Figura 8. DRX ao longo do tempo das amostras expostas em atmosfera marinha e em ensaio de inmersão-emersão em NaCl 10^{-3} M para as ligas de aP, aNi, çu, M e W (WS).

Por MER (figura 9), espectros tomados a diferentes profundidades da camada de ferrugem revelaram que as áreas avermelhadas identificadas por microscopia óptica estavam compostas principalmente por lepidocrocita e as zonas cinza por goethita. Este mesmo comportamento foi observado nos outros aços em todos os tempos de exposição em campo e em laboratório.

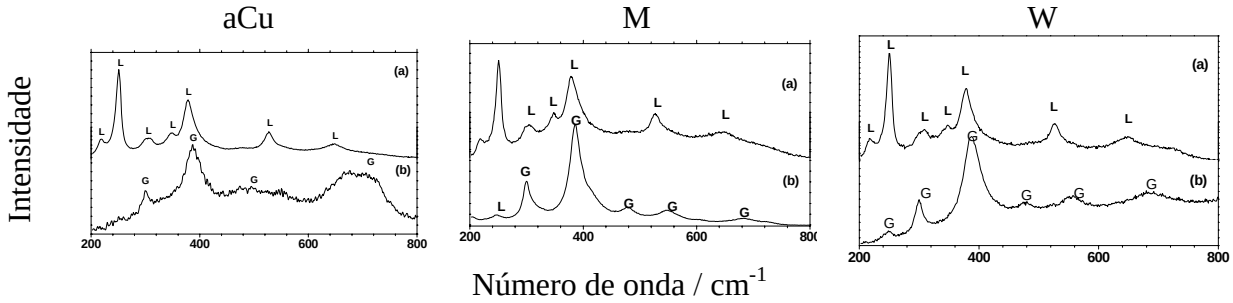

Figura 9. Espectros Raman de aCu, M e W expostos em atmosfera marinha durante 383 días. (a) camada vermelha, (b) camada cinza.

Na figura 10 é mostrada a distribuição dos elementos de liga na camada de ferrugem por análise de linha por EED para aNi, aCu e W expostos durante 213 e 1855 dias em atmosfera marinha.

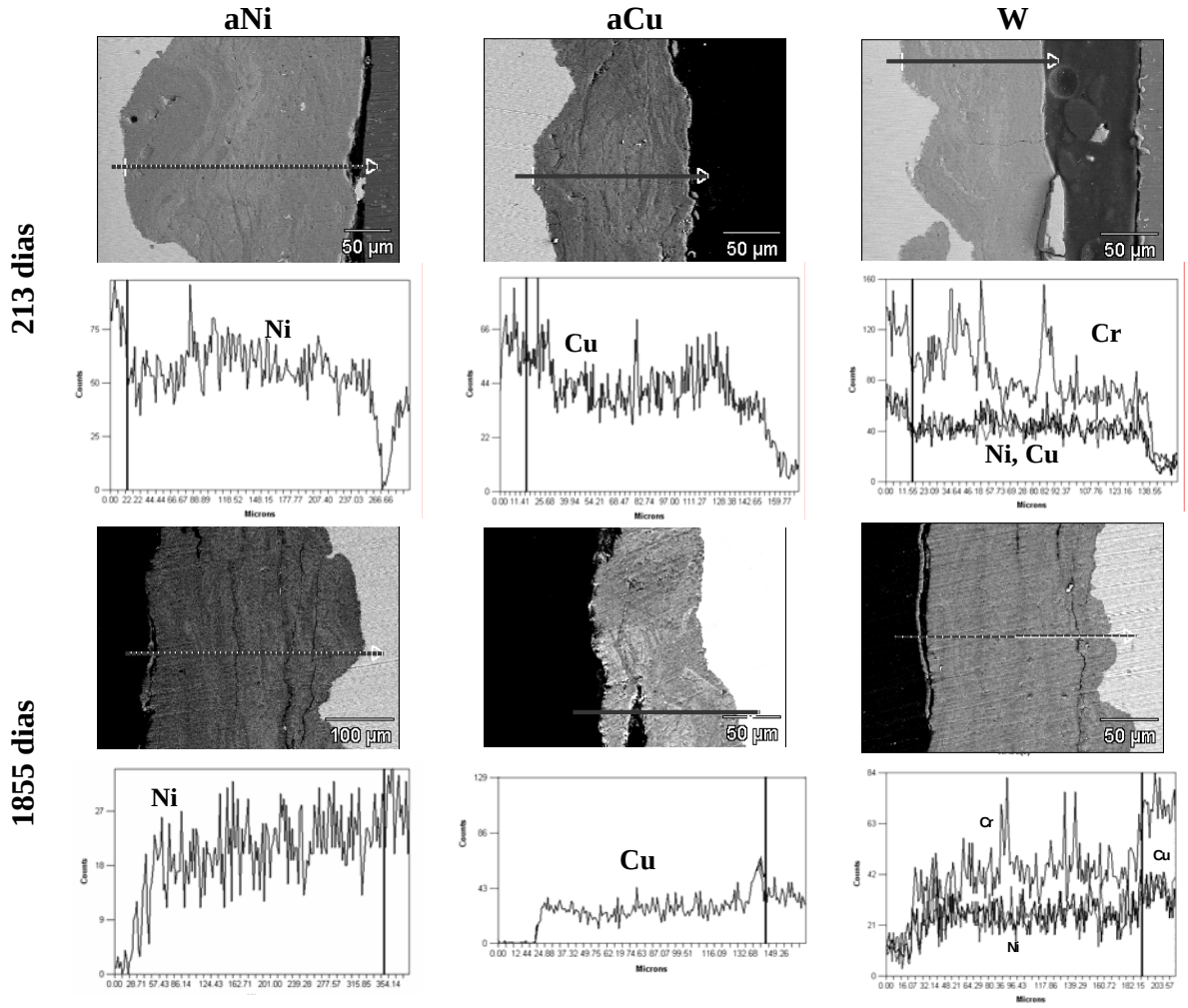

Figura 10. Análise de linha por EED para aNi, aCu e W expostos em atmosfera marinha durante 213 e 1855 dias.

Nas micrografias, a região preta é a resina, a cinza escura a camada de ferrugem e a cinza clara o aço. A linha horizontal corresponde à linha onde foi obtido o espectro. A línea vertical nos espectros corresponde ao limite entre a camada de ferrugem e o aço. Nos espectros de aCu, aNi e W existem zonas nas quais o teor dos elementos de liga é maior. Em W, o Cr é o elemento com maior teor na camada de ferrugem, e esse comportamento mantém-se ao longo do período de exposição. Isto pode ser atribuído ao maior teor de Cr no aço. Para os 213 dias destaca-se uma ligeira diminuição do teor de Cu e Ni, nas ligas de aCu e aNi, respectivamente, desde o aço até a superfície da camada de ferrugem. Para 1855 dias, observa-se uma ligeira diminuição do teor de elemento de liga desde o aço até a parte externa da camada de ferrugem para os três aços.

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

Tempo / dias	**W**	**aCu**	**aNi**
213	3,09	2,55	2,95
383	3,73	3,06	6,66
1855	16,62	22,3	15,99

Da tabela 2, observa-se que as medidas de magnetização de saturação aumentam ao aumentar o período de exposição, indicando isto um aumento no teor de magnetita ao longo do tempo, já que as medidas de magnetização de saturação indicam a presença de compostos ferrimagnéticos (magnetita, maghemita y feroxita). Destes três óxidos, a magnetita é o único presente. Portanto, um maior valor das medidas de magnetização de saturação está associado com um maior teor de magnetita no aço.

Tabela 3. Proporções de óxidos de ferro relativas ao ferro presentes na camada de ferrugem para W, aCu e aNi expostos em atmosfera marinha durante 1855 dias (calculada para espectros Mössbauer realizados a 4K).

Óxido	W	aCu	aNi
Lepidocrocita	23	17	14
Goethita	27	35	39
Akaganeita	30	20	29
Magnetita	20	28	18

Da tabela 3, observa-se que a goethita é o óxido de ferro em maior quantidade, sendo ainda maior nas ligas aCu e aNi, que apresentam as menores taxas de corrosão. Na literatura, a goethita é considerada como um óxido protetor e por isso existe uma relação direta entre quantidade relativa de goethita na camada de ferrugem e taxa de corrosão do aço. Comparando as tabelas 2 e 3, observa-se que a maior valor de medida de magnetização de saturação maior proporção de magnetita na camada de ferrugem para 1855 dias de exposição.

4. Conclusões

Os produtos de corrosão identificados (goethita, lepidocrocita, magnetita e akaganeita) pelas diferentes técnicas de caracterização foram os mesmos para todos os aços tanto nas amostras expostas em NaCl 10^{-3}M quanto em atmosfera marinha, 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 a 4K. Os aços com menores taxas de corrosão apresentam maior proporção de goethita. Aços com valores maiores de magnetização de saturação apresentam maior proporção de magnetita. A camada de ferrugem dos diferentes aços é bastante fraturada, apresentando regiões finas e grosseiras, mantendo-se este comportamento ao longo do tempo. Os valores de resistência da camada de ferrugem obtidos das medidas de impedância eletroquímica acompanham os valores de taxa de corrosão, isto é, os aços com menores taxas de corrosão apresentam valores maiores de resistência. Por MER, as zonas avermelhadas localizadas na subcamada externa da camada ferrugem estão constituídas principalmente por lepidocrocita e as zonas cinza localizadas na subcamada interna por goethita. A distribuição dos elementos de liga mostrada por EED muda ao longo do tempo. Para 213 dias de exposição, existem zonas onde o teor de elementos de liga é maior, já para 1855 dias observa-se um acúmulo de elementos de liga na interfase metal-substrato e o teor de elementos de liga diminui desde o aço até a região externa da camada de ferrugem.

5. Referências bibliográficas

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.