

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da influência da composição da água de poro sobre a corrosão do aço CA-50

Renan E. Vieira^a, Marina M. Mennucci^b, Valdecir A. Quarcioni^c, Hercílio G. de Melo^d

Abstract

Pore water is an important agent to passivation and protection of concrete reinforcement. This fluid, present in capillary pores of the hardened cementitious material, has a very high pH due to its composition of alkalis, and is in direct contact with the steel in reinforced and prestressed concrete. The presence of additions in Portland cement, such as pozzolans, fillers and metallurgical slags, may influence the composition of pore water and, consequently, the resistance of reinforcement to corrosion. Higher or lower alkali contents (Na^+ and K^+) may be present in the fluid, so as Ca^{2+} , resulting from the hydration process of the material. Aggressive ions such as chloride may also be present. In the present work, an electrochemical evaluation of the CA-50 steel corrosion behavior in two pore waters was made, which compositions simulate those extracted by pressure from pure and composite cement pastes, to which chloride ions were added. By means of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy, it was found that pore waters promote the passivation of the steel, preventing the development of the corrosion process, and that the presence of the aggressive agent promotes a significant acceleration of the process, as well as the breaking of the passive layer. The results also indicate that, in the presence of chloride, pore water composition is relevant to determine the corrosion mechanism.

Keywords: pore water; Portland cement; blast furnace slag; corrosion; chloride.

Resumo

A água de poro é um importante agente de passivação e proteção da armadura do concreto. Esse fluido, presente nos poros capilares do material cimentício endurecido, possui pH muito elevado devido à sua composição de álcalis, e está em contato direto com o aço no concreto armado e protendido. A presença de adições no cimento Portland, como pozolanas, fíler e escórias metalúrgicas, pode influenciar a composição da água de poro e, por consequência, a resistência à corrosão da armadura. Maiores ou menores teores de álcalis (Na^+ e K^+) podem estar presentes no fluido, bem como Ca^{2+} , resultante do processo de hidratação do material. Também pode haver a presença de íons agressivos, como os cloretos. Este trabalho apresenta uma avaliação eletroquímica do desempenho de corrosão do aço CA-50 em duas águas de poro, cujas composições simulam águas extraídas por pressão de pastas de cimentos puros e compostos, bem como a influência da presença de cloreto em suas composições. Através de curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, verificou-se que as águas de poro promovem a passivação do metal, dificultando o desenvolvimento do processo corrosivo, e que a presença do agente agressivo promove uma importante aceleração deste processo, bem como a quebra da camada passiva. Os resultados também indicam que a composição da água de poro influencia no mecanismo de corrosão na presença de íons cloreto.

Palavras-chave: água de poro; cimento Portland; escória de alto forno; corrosão; cloreto.

^a Engenheiro Químico e Ambiental / Tecnólogo em Materiais – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da USP - Laboratório de Materiais de Construção Civil, IPT/SP

^b Doutora, Engenheira Civil - Laboratório de Processos Eletroquímicos, Escola Politécnica da USP

^c Doutor, Químico – Laboratório de Materiais de Construção Civil, IPT/SP

^d Doutor, Engenheiro Químico – Laboratório de Processos Eletroquímicos, Escola Politécnica da USP

Introdução

O concreto armado é o material mais importante da construção civil. A associação entre concreto e armadura de aço, além das vantagens mecânicas (elevada resistência à compressão do concreto e resistência à tração do aço), apresenta grande durabilidade. Um dos principais motivos para isso é que o concreto oferece um ambiente fortemente alcalino ao metal (pH de aproximadamente 12,4), resultante da solubilização de espécies alcalinas presentes e do desenvolvimento da hidratação do cimento, promovendo sua passivação pela formação de uma camada de Fe_2O_3 , conforme se constata pelo diagrama de Pourbaix do sistema ferro-água (1).

Nesse ambiente alcalino, e considerando-se a estrutura porosa do material cimentício endurecido, pode-se verificar a presença da água de poro, que está presente nos poros capilares do material e está em contato com o metal. A extração da água de poro de materiais endurecidos e sua caracterização permite a obtenção de diversas informações relacionadas ao mecanismo de hidratação do cimento, à influência do uso de aditivos e adições sobre a durabilidade da estrutura, bem como a análise de passivação e corrosão de armaduras de concreto armado e protendido (2). Por simular o elevado pH do ambiente interno do concreto e por estar em contato direto com a armadura, torna-se uma ferramenta importante na análise da resistência à corrosão do metal, que pode ser avaliada através de técnicas eletroquímicas, como polarizações (potenciodinâmica, cíclica e resistência à polarização linear) e espectroscopia de impedância eletroquímica (3-5). Dessa forma, a extração de água de poro por aplicação de pressão é muito citada na literatura, e a água extraída é caracterizada quimicamente por métodos instrumentais (2, 6-8).

Este estudo apresenta uma avaliação do comportamento de corrosão do aço CA-50 em meios de águas de poro com composição representativa de dois cimentos presentes na literatura (2), sendo um cimento puro (essencialmente constituído por clínquer e gipsita) e uma escória de alto forno ativada com cimento Portland, de forma a avaliar a influência dos teores de álcalis e presença de cálcio no desenvolvimento da corrosão. A influência do cloreto foi avaliada pela adição de 1,0% desta espécie às águas de poro estudadas.

Metodologia

O eletrodo de trabalho foi um aço carbono CA-50 cuja composição química é apresentada na Tabela 1 (o percentual de ferro é obtido da diferença desses elementos em relação a 100%).

Tabela 1 - Caracterização química do aço CA-50

Elemento	Teor (%)
Carbono	0,175
Manganês	0,59
Fósforo	0,018
Silício	0,2
Enxofre	0,019

Fonte: resultados do Laboratório de Processos Metalúrgicos / IPT, obtidos por espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado por indução.

Foram selecionadas duas águas de poro da literatura (2), às quais, quando necessário, foi adicionado 1,0% em massa de NaCl. A Tabela 2 apresenta a composição das soluções, bem como o pH de cada água de poro.

Tabela 2 – Soluções utilizadas no estudo (*)

Solução	Composição	pH
NaCl 1,0%	1,0% NaCl	-
Água de Poro 1	Ca(OH) ₂ sat. + 0,004% NaOH + 0,1% KOH	12,6
Água de Poro 2	Ca(OH) ₂ sat. + 0,004% NaOH + 0,1% KOH + 1,0% NaCl	12,5
Água de Poro 3	0,20% NaOH + 0,20% KOH	12,9
Água de Poro 4	0,004% NaOH + 0,1% KOH + 1,0% NaCl	12,8

(*) Percentuais em massa.

A “Água de Poro 1” foi obtida pelo autor (2) a partir da extração por pressão de pasta de cimento Portland comum (essencialmente constituído por clínquer e gipsita), enquanto a “Água de Poro 3” foi obtida da extração por pressão de pasta de 90% de escória de alto forno ativada com 10% de cimento Portland comum. A escória de alto forno é uma adição comumente aplicada em cimentos comerciais para composição de cimentos CP II-E e CP III, e sua água de poro é mais rica em íons alcalinos (Na⁺ e K⁺). Em contrapartida, a presença de cálcio na água de poro foi constatada no caso do cimento puro, uma vez que esse composto é resultante da hidratação desses cimentos, que envolve a formação majoritária de portlandita [Ca(OH)₂] e silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Assim, as águas de poro escolhidas apresentam diferentes concentrações de álcalis (Na⁺ e K⁺) e presença/ausência de Ca²⁺ em sua composição. Adicionou-se ainda 1,0% (em massa) de cloreto de sódio às águas de poro para avaliação de potencial agressividade do meio ao material em questão.

A avaliação da resistência à corrosão do aço foi realizada por meio de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) nas amostras após 3600 segundos de imersão do corpo de prova nos diferentes eletrólitos testes, e que correspondeu ao tempo necessário para estabilização do potencial em circuito aberto (PCA). Em todos os ensaios, empregou-se um sistema clássico de três eletrodos, com contraeletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado. A temperatura utilizada para todos os ensaios foi mantida entre 20°C e 24°C.

Os ensaios de polarização foram realizados em um potenciostato *Princeton Applied Research* 273A. As curvas catódicas e anódicas foram obtidas separadamente, sendo feitas triplicatas de cada curva. As curvas anódicas foram obtidas no intervalo de -0,01 V a + 1,0 V (*vs* PCA), enquanto as curvas catódicas foram obtidas no intervalo de +0,01 V a -0,25 V (*vs* PCA). As curvas catódicas foram obtidas com o exclusivo propósito de auxiliar nas extrapolações de Tafel. Para um melhor conhecimento de todos os fenômenos envolvidos na polarização catódica nesses meios, seria necessária a realização do ensaio em maior faixa de potenciais, o que será realizado em estudo complementar. A velocidade de varredura aplicada foi de 1,0 mV/s.

Os ensaios de EIS foram realizados no PCA, em um potenciostato *Metrohm Autolab* AUT70896, na faixa de frequências de 10 kHz a 10 mHz, sendo a amplitude de perturbação de 10 mV e obtendo oito medidas por década de frequência.

Resultados e discussão

Águas de poro sem cloreto (Águas de Poro “1” e “3”, conforme Tabela 2)

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os resultados obtidos para as soluções de água de poro sem adição de cloreto (Águas de Poro “1” e “3”, conforme Tabela 2). A Figura 1 representa as curvas de polarização potenciodinâmica, ao passo que as Figuras 2 e 3 apresentam, respectivamente, os diagramas de Nyquist e de Bode. A Tabela 3 apresenta alguns dados relevantes obtidos a partir dos ensaios de polarização.

As curvas de polarização obtidas nas duas águas de poro (Figura 1) foram bastante similares. O aço CA-50 apresentou comportamento passivo, com densidades de corrente passivas semelhantes nas duas soluções, e aumento de corrente devido à reação de evolução do oxigênio.

Os diagramas de Nyquist (Figura 2) são constituídos de apenas um arco capacitivo, que apresentam respostas capacitivas em altas frequências [ver Figura 3(b)], tendendo para comportamento resistivo em baixas frequências. Porém, a resposta capacitiva na Água de Poro “3” [Figuras 2 e 3] é ligeiramente maior, o que pode indicar uma maior resistência à corrosão.

O módulo da impedância da amostra nos dois meios é superior a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [Figura 3(a)], o que confirma o comportamento passivo verificado nas curvas de polarização. O diagrama de ângulo de fases [Figura 3(b)] na água de poro “3” é fortemente capacitivo e alargado apontando para a possibilidade de sobreposição de mais de uma constante de tempo. Por sua vez, na água de poro “1”, no trecho de baixas frequências, verifica-se a presença de um ombro, indicando a presença de uma segunda constante de tempo.

Em uma avaliação preliminar, sugere-se que a constante de tempo em altas frequências pode ser atribuída à camada passiva formada sobre a superfície do metal, enquanto aquela em baixas frequências representa os fenômenos interfaciais (carregamento da dupla camada elétrica e resistência de transferência de cargas).

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que o metal se encontra passivo nas duas águas de poro, o que se justifica pelo pH fortemente alcalino. Entretanto, os resultados de impedância indicam comportamento ligeiramente superior na água de poro “3”, cujo diagrama apresentou resposta mais capacitiva.

Tabela 3 – Dados eletroquímicos obtidos a partir dos ensaios de polarização para o aço CA-50 nas águas de poro sem cloreto

Solução	i_{corr} (A.cm ⁻²)	i_{passiva} (A.cm ⁻²)	E_{corr} (V/ECS)	$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ (V/ECS)
“Água de Poro 1”	$10^{-7,4} = 3,98 \cdot 10^{-8}$	$10^{-5,73} = 1,86 \cdot 10^{-6}$	-0,25	+0,70
“Água de Poro 3”	$10^{-7,4} = 3,98 \cdot 10^{-8}$	$10^{-5,85} = 1,41 \cdot 10^{-6}$	-0,28	+0,61

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão (A.cm⁻²); i_{passiva} = densidade de corrente passiva (A.cm⁻²); E_{corr} = potencial de corrosão (V/ECS); $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ = potencial de liberação de oxigênio (V/ECS)

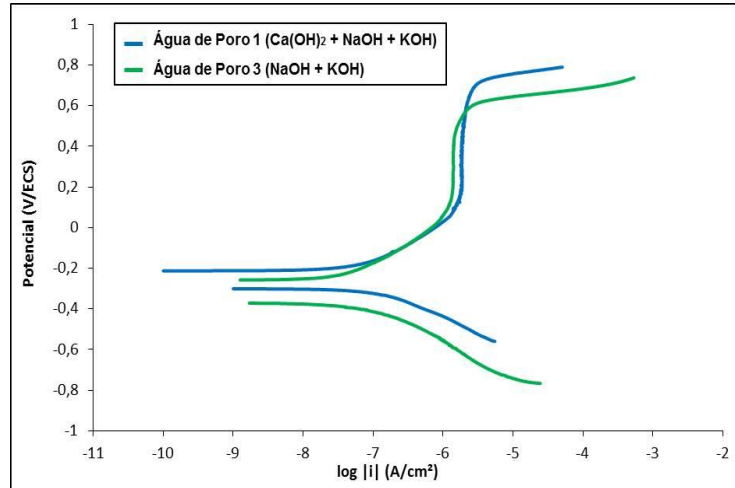


Figura 1 – Curvas de polarização anódica e catódica para o aço CA-50 imerso nas águas de poro sem cloreto

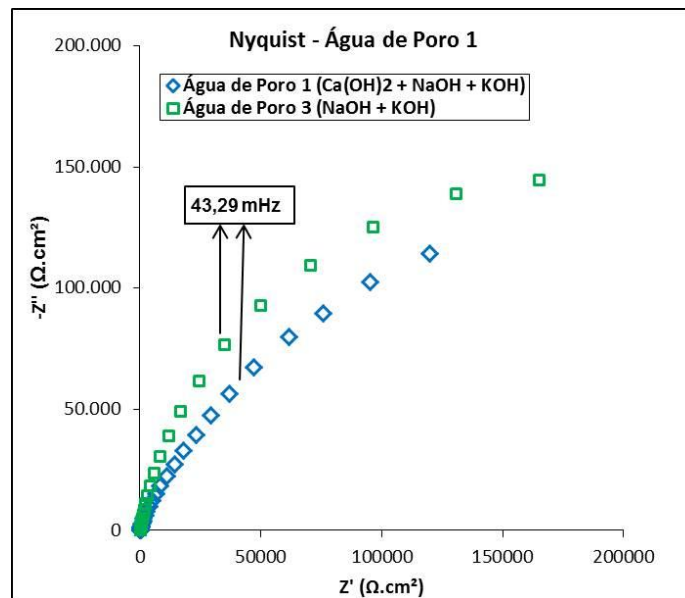


Figura 2 – Diagramas de Nyquist para aço CA-50 imerso nas águas de poro sem cloreto

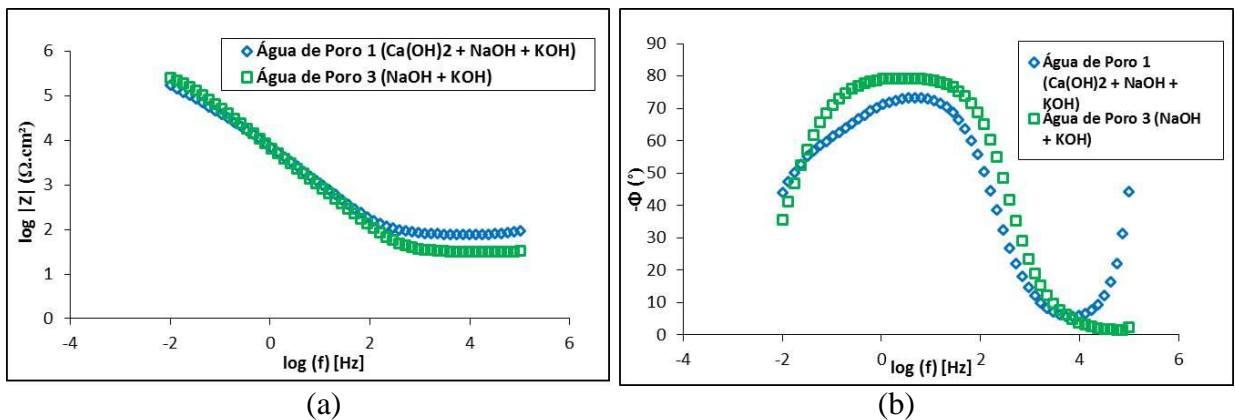


Figura 3 – Diagramas de Bode para aço CA-50 imerso nas águas de poro sem cloreto. (a) Módulo da impedância, (b) Ângulo de fases

Águas de poro com cloreto (Águas de Poro “2” e “4”, conforme Tabela 2)

A avaliação do comportamento eletroquímico nas águas de poro com adição de 1,0% de NaCl em suas composições indica diferenças na resistência à corrosão. A Figura 4 apresenta as curvas de polarização obtidas para esses meios, bem como para a solução de NaCl 1,0% (pH neutro). As Figuras 5 e 6 apresentam, respectivamente, os diagramas de Nyquist e de Bode para estas mesmas soluções.

A análise da Figura 4 mostra que, mesmo com a adição de cloreto, o aço ainda se encontra passivo nas duas águas de poro, e que na água de poro “2” o ataque localizado se dá em menor potencial que na água de poro “4”.

Para as duas águas de poro com cloreto, os diagramas de Nyquist (Figura 5) são compostos por arcos capacitivos deformados, indicando comportamento não ideal dos eletrodos. Os módulos de impedância [Figura 6(a)] estão próximos de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sendo ligeiramente inferior na água de poro “4”, conforme também evidenciado nos diagramas de Nyquist. Os diagramas de ângulo de fases [Figura 6 (b)] apresentam-se razoavelmente capacitivos (ângulos de fase superiores a -70°) com tendência resistiva em baixa frequência. Estes também são alargados e com deformação na região de baixas frequências, indicando a existência de mais de uma constante de tempo. Mennucci (9) indica que, nesses meios, quando se observam duas constantes de tempo, as mesmas podem ser relacionadas às quantidades remanescentes de óxido na superfície (em altas frequências) e aos processos de transferência de carga típicos do desenvolvimento do processo corrosivo (baixas frequências). Em comparação ao meio que contém apenas o agente agressivo (NaCl 1,0%), os dois métodos comprovam os benefícios da elevada alcalinidade das águas de poro na resistência à corrosão do aço. Os potenciais de corrosão nesses meios são muito superiores (aproximadamente 0,2 - 0,3 V de diferença), consequência da forte polarização anódica conferida pelo comportamento passivo, e as densidades de corrente de corrosão são aproximadamente duas ordens de grandeza menores.

As respostas de impedância endossam esses resultados. O módulo de impedância nas águas de poro com cloreto é aproximadamente duas ordens de grandeza superior ao determinado na solução de NaCl 1,0%, e o ângulo de fases apresenta resposta bem mais capacitiva nas soluções alcalinas. Os diagramas de ângulo de fases mostram também que nas soluções alcalinas de água de poro existe um deslocamento da resposta capacitiva para frequências mais elevadas em relação à solução contendo apenas cloreto. Este tipo de comportamento consolida a interpretação de que a resposta em altas frequências nas soluções de água de poro pode ser atribuída à presença da camada passiva, que não se encontra presente sobre a superfície do metal quando o mesmo é imerso na solução contendo apenas cloreto.

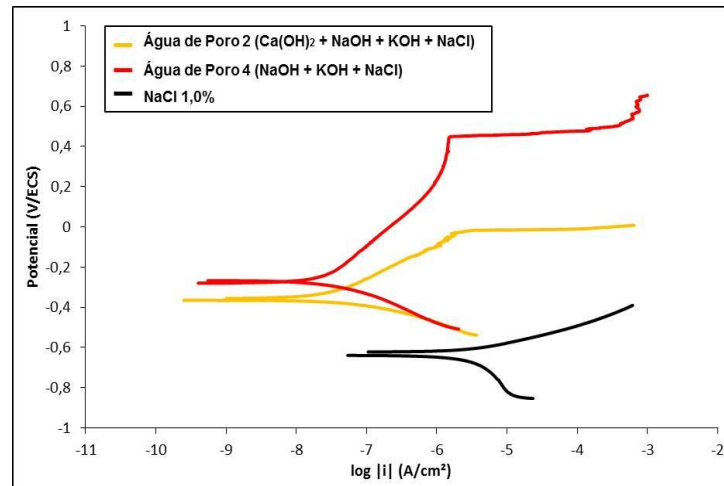


Figura 4 – Curvas de polarização anódica e catódica para o aço CA-50 imerso nas soluções de água de poro com cloreto. Para efeito comparativo as curvas obtidas em solução de NaCl 1,0% são também apresentadas.

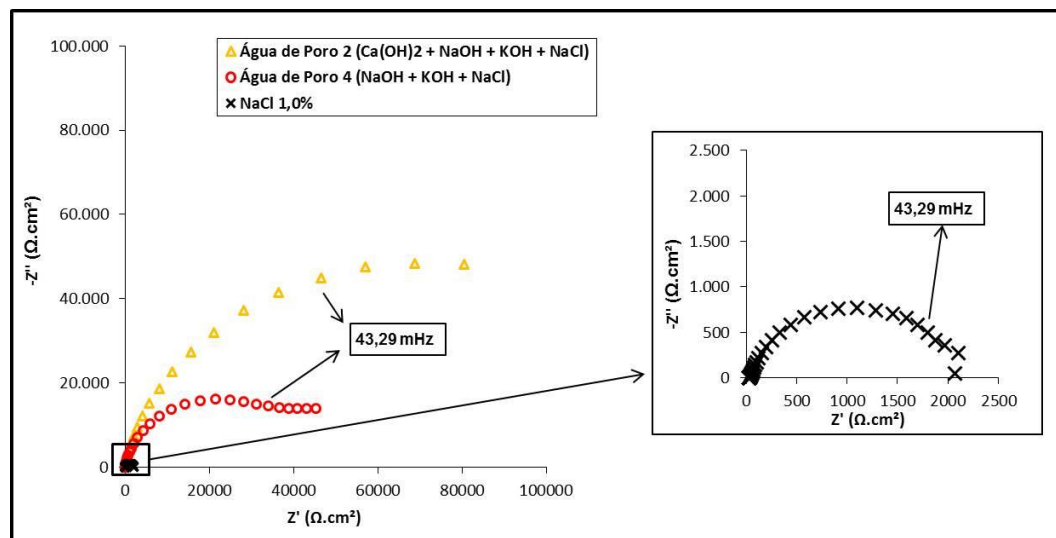


Figura 5 – Diagramas de Nyquist para o aço CA-50 imerso nas soluções de água de poro com cloreto. Para efeito comparativo o diagrama obtido em solução de NaCl 1,0% é também apresentado.

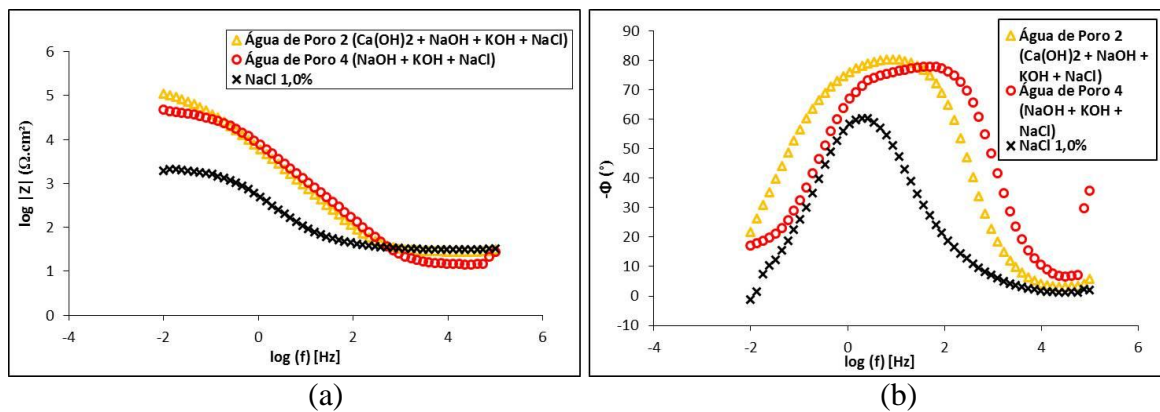


Figura 6 – Diagramas de Bode para o aço CA-50 imerso nas soluções de água de poro com cloreto. (a) Módulo da impedância, (b) Ângulo de fases. Para efeito comparativo os diagramas obtidos em solução de NaCl 1,0% são também apresentados.

Águas de poro com cálcio (cimento puro) – Águas de Poro “1” e “2”, conforme Tabela 2

A comparação do comportamento eletroquímico do aço CA-50 na água de poro com cálcio sem e com cloreto está apresentada nas Figuras 7 (curvas de polarização), 8 (diagramas de Nyquist) e 9 (diagramas de Bode). Como referência, em todas as figuras, também está sendo exibida a resposta em solução de NaCl 1,0%.

As curvas de polarização (Figura 7) evidenciam que as densidades de corrente de corrosão são semelhantes na água de poro sem e com cloreto, que, por sua vez, são duas ordens de grandeza inferiores ao observado na solução de NaCl 1,0%, que possui pH neutro. Observa-se também que, quando da adição de cloreto à água de poro, o aço mantém seu comportamento passivo, porém passa a apresentar potencial de pites bem definido (0 V/ECS), o que não ocorre no meio sem cloreto, onde o aumento da corrente verificado em potenciais elevados se deve à evolução do oxigênio.

Os diagramas de Nyquist (Figura 8) e o de módulo de impedância [Figura 9(a)] mostram que, embora levemente inferior no meio contendo cloreto, os módulos de impedância são da mesma ordem de grandeza nas duas águas de poro, indicando que, mesmo na presença de espécies agressivas, a camada passiva bloqueia de forma efetiva a ocorrência das reações interfaciais. Os diagramas de ângulo de fases [Figura 9(b)] demonstram comportamento menos capacitivo para a amostra imersa na água de poro com cloreto na região de baixas frequências, indicando que as espécies agressivas conseguem penetrar mais facilmente a camada passiva nesta solução, atingindo o substrato com aceleração da corrosão.

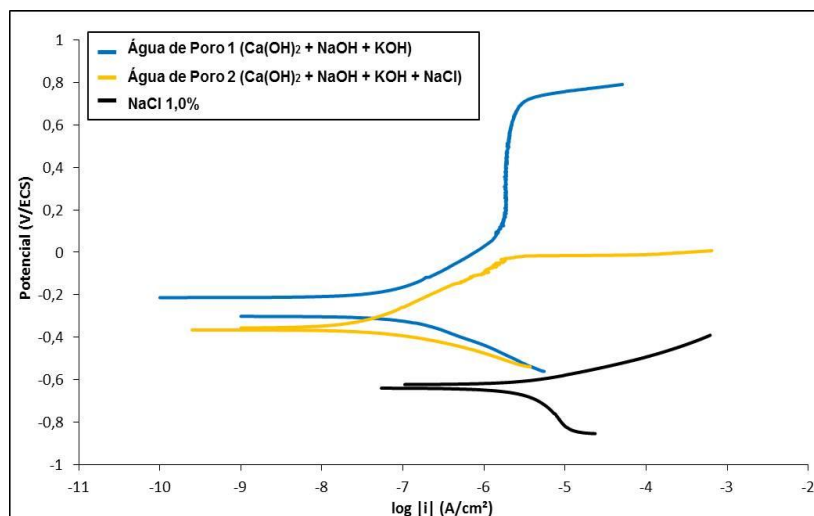


Figura 7 – Curvas de polarização anódica e catódica das águas de poro saturadas com hidróxido de cálcio na presença e na ausência de 1,0% de NaCl. Para efeito comparativo as curvas obtidas em solução de NaCl 1,0% são também apresentadas.

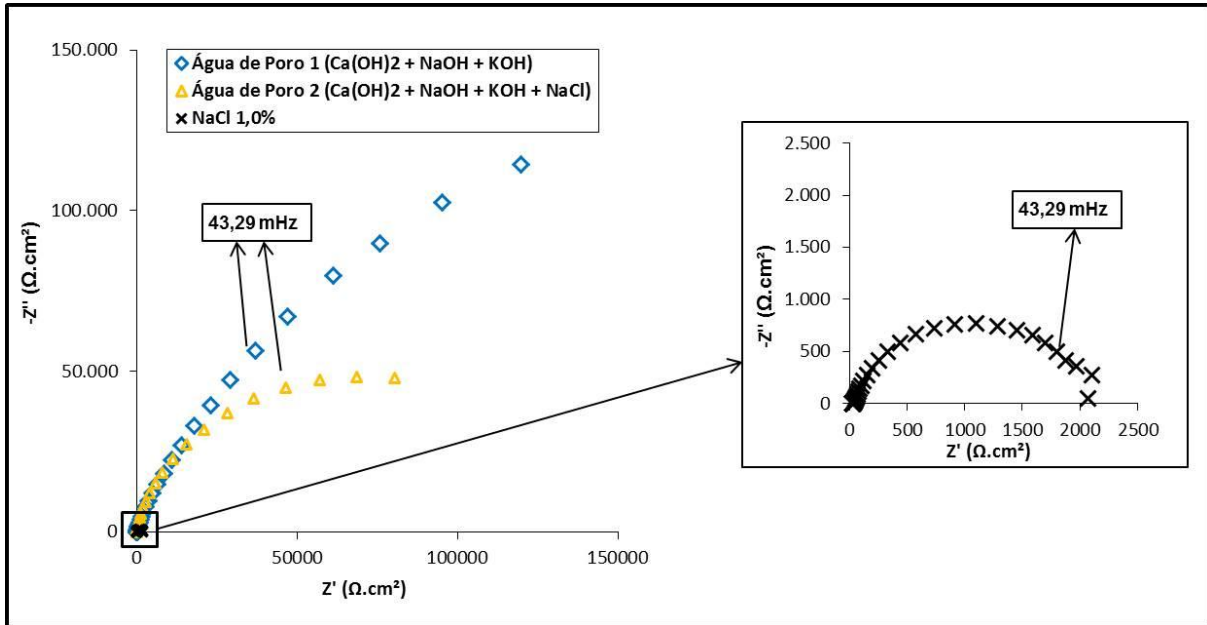


Figura 8 – Diagramas de Nyquist para o aço CA-50 imerso na água de poro saturada com hidróxido de cálcio sem e com 1,0% de NaCl. Para efeito comparativo o diagrama obtido em solução de NaCl 1,0% é também apresentado.

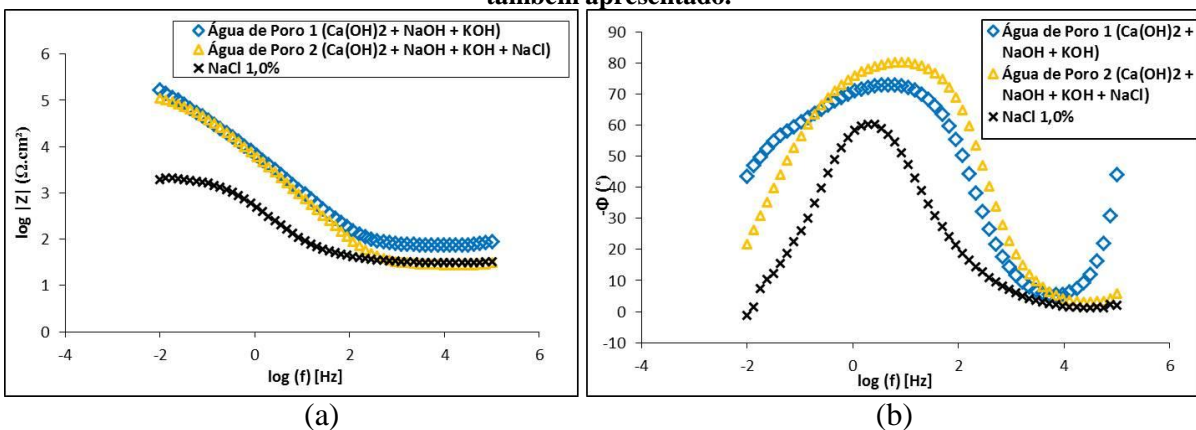


Figura 9 – Diagramas de Bode para o aço CA-50 imerso na água de poro saturada com hidróxido de cálcio na ausência e na presença de 1,0% de NaCl: (a) módulo da impedância, (b) ângulo de fases. Para efeito comparativo os diagramas obtidos em solução de NaCl 1,0% são também apresentados.

Águas de poro sem cálcio (escória de alto forno ativada com cimento) – Águas de Poro “3” e “4”, conforme Tabela 2

Nas Figuras 10, 11 e 12 são apresentadas, respectivamente, as curvas de polarização, os diagramas de Nyquist e os de Bode para o aço CA-50 imerso em água de poro sem cálcio sem e com adição de 1,0% de NaCl. Globalmente, os resultados são semelhantes aos discutidos no item anterior, ou seja, como esperado, a introdução da espécie agressiva diminui o poder protetor da camada passiva. Entretanto, em comparação com o relatado com a outra água de poro estudada, verifica-se que, para esta condição, o aço mantém a passividade por uma faixa mais ampla de potencial nas curvas de polarização (Figura 10) e ocorre uma queda mais acentuada no valor do módulo de impedância no PCA quando o íon cloreto foi adicionado (Figura 12).

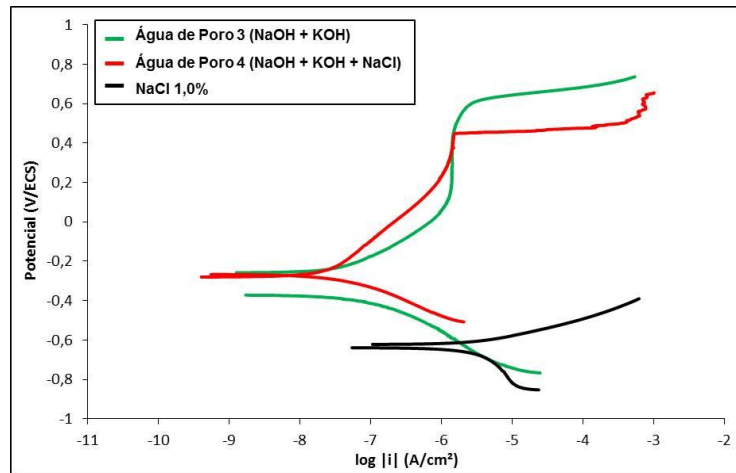


Figura 10 – Curvas de polarização anódica e catódica das águas de poro sem hidróxido de cálcio.

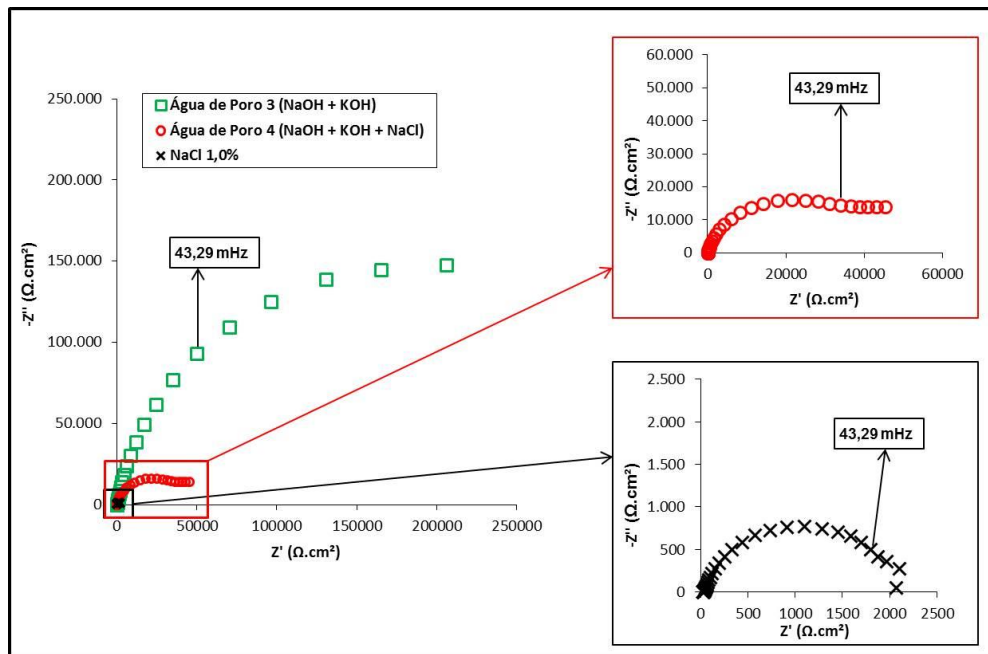


Figura 11 – Diagramas de Nyquist do aço CA-50 imerso nas águas de poro sem hidróxido de cálcio.

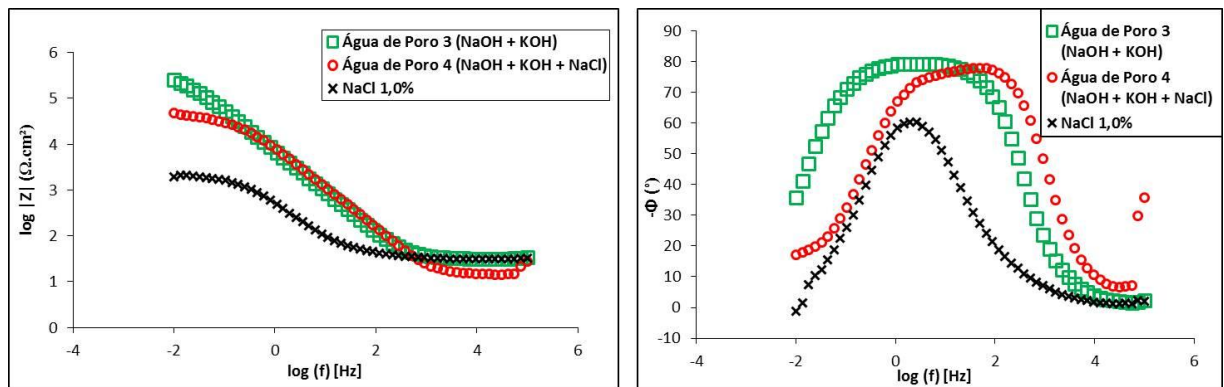


Figura 12 – Diagramas de Bode do aço CA-50 imerso nas águas de poro sem hidróxido de cálcio. (a) Módulo da impedância, (b) Ângulo de fases.

Considerações finais

A comparação entre os comportamentos eletroquímicos nas duas águas de poro com cloreto mostra uma tendência contraditória. Enquanto no caso da Água de Poro “2” houve apenas uma pequena queda no módulo de impedância no PCA e uma diminuição considerável na faixa passiva do aço, na Água de Poro “4” o aço manteve comportamento passivo por uma ampla faixa de potencial, porém apresentou uma forte queda no módulo da impedância no PCA. Isto pode ser indicativo de diferenças entre os mecanismos de corrosão do aço CA-50, o que deverá ser investigado na sequência deste trabalho.

Conclusões

Os resultados do presente trabalho permitem concluir que:

- O aço CA-50 encontra-se passivado nas duas águas de poro estudadas, o que está relacionado ao elevado pH do meio;
- Embora o aço ainda se mantenha passivo no PCA, a adição de cloretos às águas de poro provoca uma diminuição na faixa de passividade, bem como uma diminuição do módulo de impedância, mostrando que a presença desta espécie agressiva acelera o processo corrosivo;
- Os resultados indicam também que, na presença de cloretos, os mecanismos de corrosão do aço CA-50 nas duas águas de poro investigadas podem ser diferentes.

Referências

- (1) POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.
- (2) OLIVEIRA, C.T.A. **Água do poro de pastas de cimento de escória**. 2000. 178 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- (3) MORENO, M.; MORRIS, W.; ALVAREZ, M.G.; DUFFÓ, G.S. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions. Effect of carbonation and chloride content. **Corrosion Science**, v. 46, p. 2681-2699, 2004.
- (4) SALEH, A.; AZIZI, O.; ROSAS-CAMACHO, O.; AL-MARZOOQI, A.; MACDONALD, D.D. Some important issues in electrochemistry of carbon steel in simulated concrete pore water. Part 2 – Experimental. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 46, n° 2, p. 104-110, 2011.
- (5) CESEN, A.; KOSEC, T.; LEGAT, A.; BOKAN-BOSILJKOV, V. Corrosion properties of different forms of carbon steel in simulated concrete pore water. **Materials and Technology**, v. 48, p. 51-57, 2014.
- (6) BARNEYBACK JR., R.S.; DIAMOND, S. Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 11, p. 279-285, 1981.
- (7) KULAKOWSKI, M.P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**. 2002. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- (8) CYR, M.; RIVARD, P.; LABRECQUE, F.; DAIDIÉ, A. High pressure device for fluid extraction from porous materials: application to cement-based materials. **Journal of American Ceramic Society**, v. 91, n° 8, p. 2653-2658, 2008.

(9) MENNUCCI, M.M. **Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto.** 2006. 118 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.