

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).

Análise crítica do ensaio de perda de massa para classificação do grau de agressividade atmosférica

Caroline Barboza dos Reis^a, Elber Vidigal Bendinelli^b, Alberto Pires Ordine^c, Cristina da Costa Amorim^d, Yuri Hemerly Poyares Café^e

Abstract

Regarding atmospheric weathering agents, a decisive factor to design corrosion protection technologies is the knowledge of the aggressiveness of the microclimate in which metallic structures are exposed. Technical standards establish the requirements for procedures to characterize the degree of aggressiveness of the environments. In this work, standard metals corrosion rates were obtained by means of weight loss tests, according to ISO 9223, after two years of exposure in the atmospheric corrosion site of Cepel, located at Ilha do Fundão, in Rio de Janeiro. To create the oxide layer, the test was conducted in three different conditions of exposure, where samples were disposed as described: in racks, hanged vertically, repeating this last condition, but accelerating the corrosion process by spraying the samples, twice a week, with a 1% sodium chloride solution. Mass loss test procedures were discussed, presenting a critical analysis of the classification of the degree of atmospheric aggressiveness, based on the technical standards. Also, the results were compared with those obtained by the atmospheric data and pollutants contents.

Keywords: atmosphere, corrosivity, metals, mass loss, test standards, corrosion rate.

Resumo

Em relação aos agentes de intemperismo atmosférico, um fator decisivo para projetar tecnologias de proteção anticorrosiva é conhecer a agressividade do microclima em que as estruturas metálicas encontram-se expostas. Normas técnicas padronizam procedimentos de ensaio a fim de caracterizar os ambientes por meio do seu grau de agressividade. Neste trabalho, taxas de corrosão de metais padrão foram obtidas por meio de ensaios de perda de massa, conforme a Norma ISO 9223, após dois anos de exposição na estação de corrosão atmosférica do Cepel, localizada na Ilha do Fundão, na cidade do Rio de Janeiro, sendo que o ensaio foi realizado sob três condições diferentes. Foram discutidas as particularidades de realização do ensaio de perda de massa por alguns procedimentos normatizados, apresentando-se uma análise crítica sobre a classificação do grau de corrosividade atmosférica, com base nas normas técnicas. Adicionalmente, os resultados foram comparados com aqueles obtidos pelos dados atmosféricos e teores de poluentes.

^a Graduanda - Química Industrial - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

^b M. Sc. - Engenheiro Químico - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

^c D. Sc. - Engenheiro Químico - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

^d M. Sc. - Química Industrial - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

^e Mestrando - Químico - Centro de Pesquisas de Energia Elétrica

Palavras-chave: atmosfera, corrosividade, metais, perda de massa, normas de ensaio, taxa de corrosão.

Introdução

O conhecimento sobre o meio ao qual o metal é exposto é fundamental para a compreensão dos processos corrosivos. A atmosfera é um dos principais meios corrosivos onde os equipamentos e estruturas metálicas do setor elétrico estão localizados, sendo que a caracterização adequada da agressividade atmosférica tem grande importância. Destacam-se duas normas que descrevem metodologias para classificá-la: a norma ISO 9223 (1) e a norma ABNT NBR 14643 (2). Ambas possuem semelhanças nas suas metodologias para obtenção do grau de corrosividade, que pode ser determinado utilizando dados atmosféricos (teores de cloreto e sulfato na atmosfera, umidade relativa e temperatura), ou a partir da taxa de corrosão de metais padrão, especificados pela norma ISO 9226 (3). Para a determinação da velocidade de corrosão dos metais padrão, empregam-se ensaios de perda de massa, cujas metodologias podem ser realizadas com base em diferentes normas, confundindo o usuário. Entre tais normas, citam-se: ISO 8407 (4), ISO 9226 (3), ASTM G1 (5) e ABNT NBR 6210 (6). Estas normas tratam dos requisitos técnicos dos ensaios de perda de massa, mas estabelecem valores e parâmetros diferentes entre si, tais como: concentração da solução de limpeza, tempo de imersão, temperatura de operação e diferentes metodologias para obtenção da massa do corpo de prova, na etapa de decapagem.

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar as diferentes metodologias normatizadas para classificação da agressividade atmosférica, utilizando dados reais obtidos a partir da exposição de metais padrão (aço carbono, alumínio, zinco e cobre) e do monitoramento de condições climáticas e teores de poluentes, ao longo de dois anos de ensaio, na Estação de Corrosão Atmosférica do Cepel, localizada na Ilha do Fundão – RJ. Os procedimentos das diferentes normas para ensaios de perda de massa e para os métodos de determinação das taxas de corrosão foram testados e discutidos. Além disso, foram comparados os graus de corrosividade determinados via perda de massa com aqueles obtidos pelas medidas de umidade relativa, temperatura do ar, e teores de cloreto e de dióxido de enxofre na atmosfera.

Metodologia

Os corpos-de-prova de zinco, cobre e alumínio, nas dimensões de 100 mm por 150 mm, foram lixados (lixa 220/320) e preparados em triplicata de acordo com a norma ISO 9226 (3). Os corpos-de-prova de aço carbono, nas mesmas dimensões, foram preparados por meio de jateamento abrasivo com granalha de aço. Em seguida, todos os metais foram desengraxados com metiletilcetona (MEK), pesados e instalados na Estação de Corrosão Atmosférica (ECA) do Cepel, localizada na Ilha do Fundão - RJ. Os corpos-de-prova permaneceram expostos por aproximadamente dois anos.

Foram estudadas três condições distintas para a avaliação da corrosividade atmosférica da ECA, de acordo com o seguinte posicionamento dos corpos-de-prova.

a) **Condição A:** corpos-de-prova suspensos em ganchos, na posição vertical, sendo realizada pulverização de solução de solução de NaCl 1% em suas superfícies (ambas as faces), duas vezes por semana;

b) **Condição B:** corpos-de-prova suspensos em ganchos, na posição vertical, sujeitos ao intemperismo natural característico da ECA, sem pulverização de solução de cloreto;

c) **Condição C:** corpos-de-prova fixados em *rack*, em posição inclinada (ângulo de 45°), conforme recomenda a norma ISO 9226 (3) e sujeitos ao intemperismo natural característico da ECA, sem pulverização de solução de cloreto.

Após o tempo de exposição determinado, os corpos-de-prova foram retirados da Estação de Corrosão Atmosférica para a remoção dos produtos de corrosão e determinação da velocidade de corrosão de cada metal. Antes da limpeza, os corpos-de-prova foram pesados e fotografados. A metodologia para remoção dos produtos de corrosão baseou-se nas normas ISO 8407 (4) e ABNT NBR 6210 (6).

Dentre as soluções propostas nas normas, utilizou-se para o aço carbono, solução de ácido clorídrico 50% (v/v), acrescida de 3,5g de hexametileno de tetramina. Para o alumínio, solução de ácido nítrico P.A. (HNO_3 , $d=1,42\text{g/mL}$). No caso do zinco, solução de cloreto de amônio 10% (v/v) a 70°C e para o cobre, solução de ácido sulfúrico 10% (v/v). O tempo de imersão dos corpos-de-prova nas respectivas soluções decapantes variou de acordo com o grau de corrosão encontrado no substrato, sendo necessário um tempo maior à medida que o grau de corrosão era mais intenso. Nos casos onde a corrosão das amostras foi mais severa, principalmente nos corpos-de-prova de aço carbono contaminados, a retirada do produto de corrosão fortemente aderido ao corpo de prova somente foi possível com o auxílio de uma ferramenta manual, tal como a apresentada na Figura 1.



Figura 1 - Ferramenta manual utilizada para a retirada de produto de corrosão de aço carbono.

No caso do aço carbono, após a imersão na solução de limpeza, os corpos-de-prova foram lavados com água corrente e com o uso de escova de aço, pois a escova de cerdas macias (especificada em todas as normas) não foi suficiente para limpeza das placas metálicas. Em seguida, foi feita uma lavagem adicional com álcool e acetona, para a remoção da água residual, e, ao final, estas foram secas com ar comprimido. Este ciclo de limpeza foi repetido até que o produto de corrosão fosse totalmente removido do corpo de prova. A massa referente ao corpo de prova após cada ciclo de limpeza foi registrada.

Para os demais metais, após cada ciclo de decapagem, o processo de limpeza foi o mesmo, porém com o uso de escova de cerdas macias. Por fim, as placas foram pesadas, registrando-se a massa obtida para cada ciclo. Este processo foi repetido para todos os corpos-de-prova e o tempo de imersão variou conforme a quantidade de produto de corrosão existente na superfície de cada substrato.

A pesagem dos corpos-de-prova foi realizada em uma balança analítica Sartorius MSA5245-1CE1DU, com exatidão de quatro casas decimais e com calibração rastreável RBC e dentro do prazo de validade.

A retirada total do produto de corrosão foi avaliada através do aspecto visual da superfície das amostras, com o auxílio de um microscópio óptico LEICA EZ4D, associando-se a diminuição do produto de corrosão no substrato à obtenção do método gráfico, indicado pela norma ISO 8407 (4). Os produtos de corrosão também foram identificados por meio de análise de difração de raios-X, analisando-se a superfície dos corpos-de-prova, após os dois anos de exposição na ECA do Cepel.

Para o cálculo da velocidade de corrosão dos metais padrão foram utilizadas as normas ISO 9226 (3), ISO 8407 (4) e ABNT NBR 6210 (6). As mesmas sugerem metodologias distintas para este cálculo, obtido a partir do gráfico de *massa versus unidade de tempo* e construído pelos dados de decapagem de cada corpo de prova a ser analisado. Após finalização de todos os ciclos de decapagem, determina-se, pelo método gráfico, a massa do corpo de prova a ser utilizada no cálculo da taxa de corrosão. Esta massa refere-se ao valor encontrado na intersecção entre as duas retas (AB e BC), ilustradas no gráfico da Figura 2. A reta AB define a região do gráfico atribuída ao processo de retirada de produto de corrosão, durante a decapagem. A reta BC corresponde àquela região em que todo o produto de corrosão já teria sido removido e o decréscimo de massa ao longo do tempo (ou do número de ciclos) deve-se ao ataque do metal base. Por isso, o ponto de intersecção entre as duas retas é definido como aquele em que se removeu o produto de corrosão na sua totalidade, antes de iniciar o ataque do metal base. E assim, este ponto representa a perda de massa devida exclusivamente ao processo corrosivo do metal, após o período de exposição atmosférica.

O grau de corrosividade atmosférica da ECA também foi determinado a partir do monitoramento da umidade relativa do ar e da temperatura, utilizando-se uma estação meteorológica ITWH 1080 Instrutemp, e dos teores de poluentes atmosféricos. Foram preparados, mensalmente, seis coletores atmosféricos, sendo três coletores específicos para a determinação de cloreto e três específicos para a determinação de dióxido de enxofre. Os coletores atmosféricos foram preparados de acordo com a norma ISO 9225 (7).

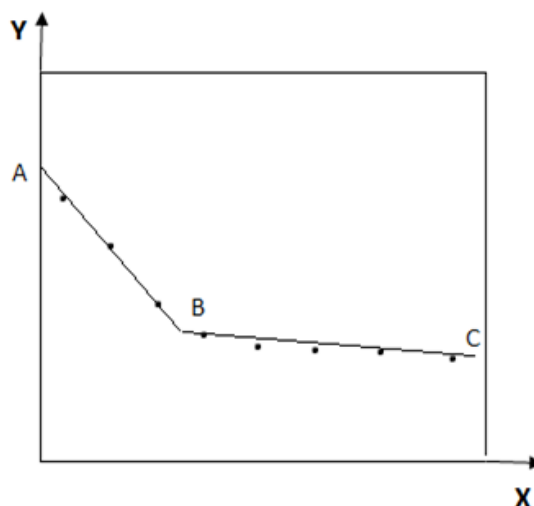


Figura 2 - Gráfico ilustrativo da perda de massa versus unidade de tempo, onde: X= número de ciclos de limpeza ou tempo corrido e Y= massa.

Resultados e Discussão

Procedimentos de Normas Técnicas para Ensaios de Perda de Massa

Entre as normas de procedimentos analisadas, é consenso que a limpeza dos corpos-de-prova deve acontecer por meio de ciclos de decapagem utilizando uma solução química específica para cada tipo de material, preservando ao máximo o metal padrão, ou seja, retirando apenas o produto de corrosão formado. Os ciclos de limpeza devem ser repetidos até que o produto de corrosão encontrado na superfície do corpo de prova seja completamente removido.

Uma das formas de evitar que o metal padrão seja consumido pela solução de limpeza é o acompanhamento através da análise do aspecto visual dos corpos-de-prova, com o auxílio de um microscópio óptico. Entretanto, segundo as normas citadas neste trabalho, deve-se construir um gráfico com a massa obtida após cada ciclo de limpeza, conforme mostrado na Figura 2.

Tendo em vista que a solução de decapagem pode atacar o substrato, uma das restrições apresentadas pelas normas envolve a escolha do tempo ideal para cada imersão nesta solução. E, mesmo após a retirada de uma quantidade significativa de produto de corrosão, este tempo de imersão deve permanecer constante ou variar de forma crescente, conforme a indicação de cada norma.

A norma ISO 9226 (3) determina que os ciclos de limpeza de cada metal ensaiado sejam iguais, em relação ao tempo de imersão, e a elaboração do gráfico deve relacionar o número de ciclos de imersão na solução de decapagem com a massa do corpo de prova após cada ciclo.

Já a norma ABNT NBR 6210 (6) determina que a elaboração do gráfico relacione o tempo acumulado de imersão na solução de decapagem com a massa do corpo de prova após cada ciclo. Além disso, a norma recomenda que no processo de decapagem do aço carbono, o tempo de imersão aumente ao longo dos ciclos de imersão. Neste caso, os primeiros ciclos de limpeza devem possuir tempos menores de imersão na solução de decapagem, já os ciclos

posteriores, tempos maiores de imersão, onde há a formação de um patamar horizontal no gráfico da perda de massa (reta BC da Figura 2), indicando o ataque do substrato.

A norma ISO 8407 (4), por sua vez, estabelece que, caso os ciclos de limpeza não sejam iguais durante o procedimento de decapagem, o eixo da abscissa deve ser expresso em unidades de tempo. Neste caso, o valor final da massa do corpo de prova, referente ao fim da retirada do produto de corrosão, vai estar compreendido entre o valor da intersecção das duas retas obtidas pelo gráfico (tal como na Figura 2) e a extrapolação de uma reta referente ao patamar horizontal, que indicaria somente a presença do metal base.

Sendo assim, pode-se observar a ausência de consenso em relação à determinação da massa final do corpo de prova, após o procedimento de decapagem. Neste trabalho, a metodologia aplicada para a construção dos gráficos utilizou o tempo acumulado de imersão na solução de limpeza como abscissa, pois se avaliou que tal metodologia é a mais adequada para análise de uma amostra desconhecida.

Além disso, o tempo de imersão referente a cada ciclo de limpeza variou conforme observações experimentais, ou seja, alguns ajustes de tempo foram feitos para otimização da decapagem visando maior eficiência na remoção dos produtos de corrosão, mantendo a integridade do substrato.

Observações Experimentais e Utilização de Métodos Normatizados

Aço carbono

Devido ao longo tempo de exposição das chapas na Estação de Corrosão Atmosférica e da elevada taxa de corrosão do aço carbono, houve a formação em grande quantidade de um produto de corrosão bastante aderente, nas três condições distintas, conforme pode ser observado na Figura 3.

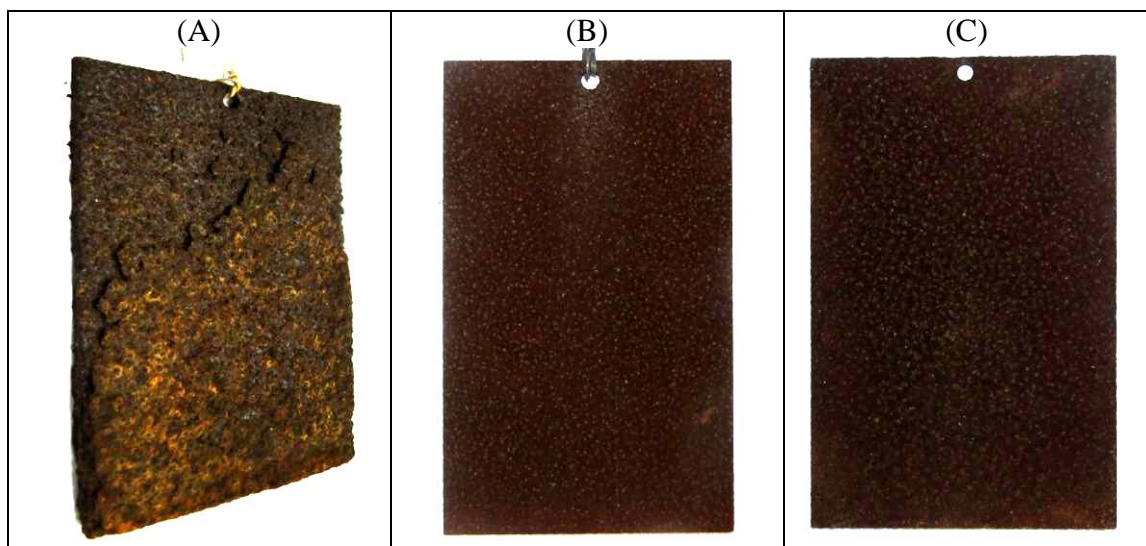


Figura 3 – Corpos-de-prova de aço carbono, após 2 anos de exposição na ECA do Cepel: (A) suspensos com contaminação de solução de NaCl 1%; (B) suspensos sem contaminação; (C) instalados em rack, sem contaminação.

Pode-se observar nitidamente que o corpo de prova contaminado com solução de NaCl 1% (A) sofreu maior corrosão do que os demais. A classificação do grau de intemperismo do primeiro foi “D” e dos demais “C”, conforme a norma ISO 8501-1 (8).

No gráfico da Figura 4 pode-se observar como a massa das amostras de aço carbono variou ao longo do tempo de imersão, para as diferentes condições de exposição na ECA. Em todas as condições foi possível obter a tendência à formação do patamar horizontal, conforme recomenda a norma ISO 8407 (4). Na condição de exposição suspensa e contaminada, o tempo utilizado para cada imersão foi de 15 minutos, determinado empiricamente, tendo em vista a grande quantidade de produto de corrosão presente e sua forte aderência ao substrato. Entretanto, a norma ISO 8407 (4) sugere que o tempo total de imersão, ao final de todos os ciclos, seja de apenas 10 minutos, muito diferente dos 130 minutos utilizados para limpar totalmente essa amostra.

Já a norma ABNT NBR 6210 (10) sugere acréscimos de tempo gradativos em cada imersão, partindo de poucos segundos, o que levaria um tempo total inviável para a limpeza do aço carbono, nessa condição.

Sendo assim, neste caso, as metodologias descritas nas normas não foram eficientes para remover todo o produto de corrosão do corpo de prova e o procedimento do ensaio precisou ser adequado às reais condições da amostra.

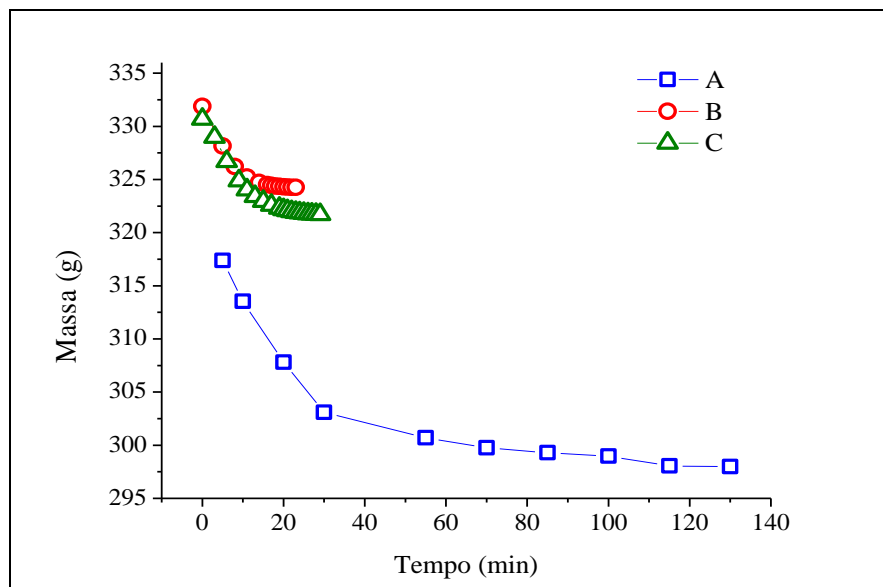


Figura 4 – Gráfico de perda de massa dos corpos-de-prova de aço carbono; (A) suspensos e com contaminação de solução de NaCl 1%; (B) suspensos sem contaminação; (C) instalados em rack, sem contaminação.

Não foi possível atender aos critérios das normas, em relação ao tempo de imersão, para a decapagem dos corpos-de-prova nas condições sem pulverização de cloreto (sem contaminação). Observa-se na Figura 4 que os tempos totais nas condições (B) e (C) foram bem menores que no caso (A) e equivalentes entre si, o que é coerente com as diferenças no grau de intemperismo, observados após os dois anos de exposição na ECA do Cepel. Para o aço carbono, a pulverização da solução salina tornou o ensaio muito mais agressivo, e para as

condições sem contaminação, a disposição das chapas de aço carbono em *racks* ou suspensas apresentaram resultados equivalentes.

Para estas duas últimas condições, outro fator importante no procedimento de decapagem, é que o tempo de imersão estabelecido no início foi diminuído gradativamente. Isto se deve ao fato de que, na etapa final de decapagem, não havia uma grande quantidade de produto de corrosão aderido ao substrato e, assim, tendo em vista a preservação do metal base, o ajuste do tempo de imersão se fez necessário.

Alumínio

Para os corpos-de-prova de alumínio, utilizou-se o critério da construção do gráfico conforme as normas ISO 8407 (4) e ABNT NBR 6210 (6) recomendam. Para as placas que foram fixadas em *rack*, não foi possível definir o patamar horizontal do gráfico de perda de massa. Entretanto, através do aspecto visual, metodologia também recomendada como critério de avaliação pela norma ISO 8407 (4), foi possível monitorar a limpeza até que não houvesse mais produto de corrosão. Os gráficos obtidos são apresentados nas Figuras 5 a 7.

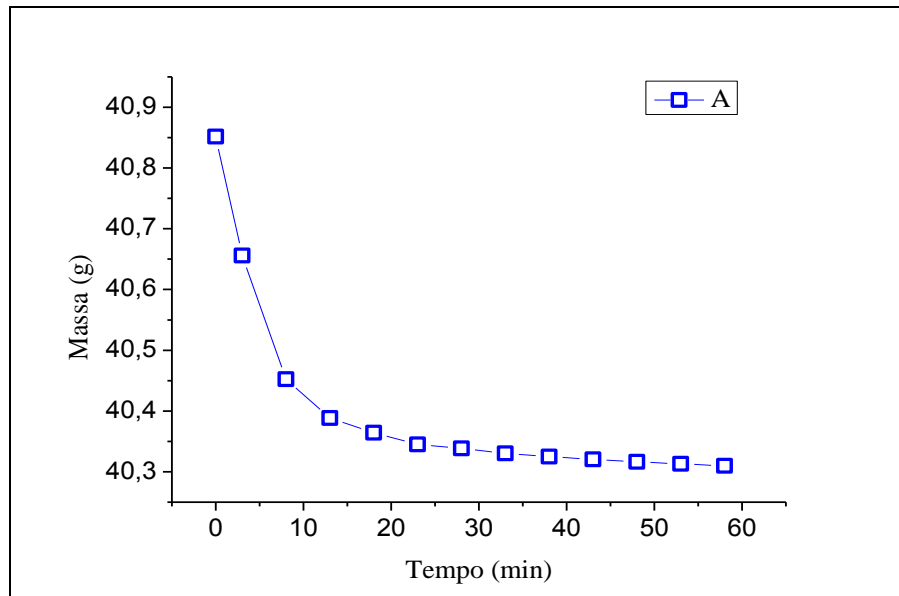


Figura 5 - Gráfico de perda de massa de alumínio, na condição (A), suspensos e com contaminação de solução de NaCl 1%.

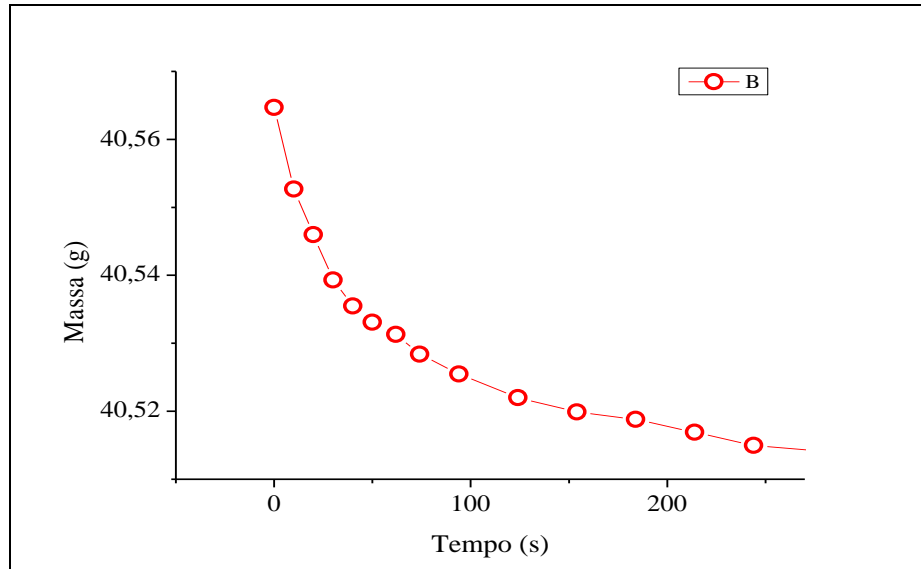


Figura 6 - Gráfico de perda de massa de alumínio, na condição (B), suspenso e sem contaminação.

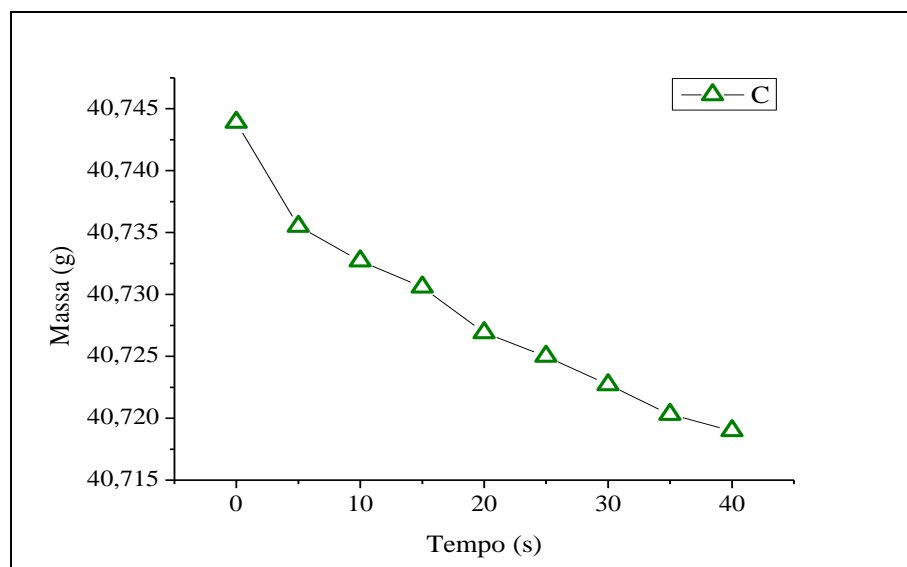


Figura 7 - Gráfico de perda de massa de alumínio, na condição (C), instalado em rack, sem contaminação.

Para a decapagem dos corpos-de-prova de alumínio que foram borrifados com solução de NaCl 1%, realizou-se dois tipos de ensaio, variando o tempo de imersão, entre réplicas. No primeiro teste, o tempo de imersão em cada ciclo de limpeza foi mantido constante, conforme estipulado pela norma ISO 9226 (3). No segundo, o tempo de imersão foi reduzido para a preservação do metal base. Observou-se o aparecimento do patamar horizontal nos gráficos, em ambos os casos. Destaca-se ainda que o valor da taxa de corrosão calculado pelos dois métodos foi bastante semelhante. Os resultados são apresentados na Figura 8, sendo que na amostra AL1, o tempo de imersão foi constante e na amostra AL2, houve redução do tempo de imersão, em cada ciclo.

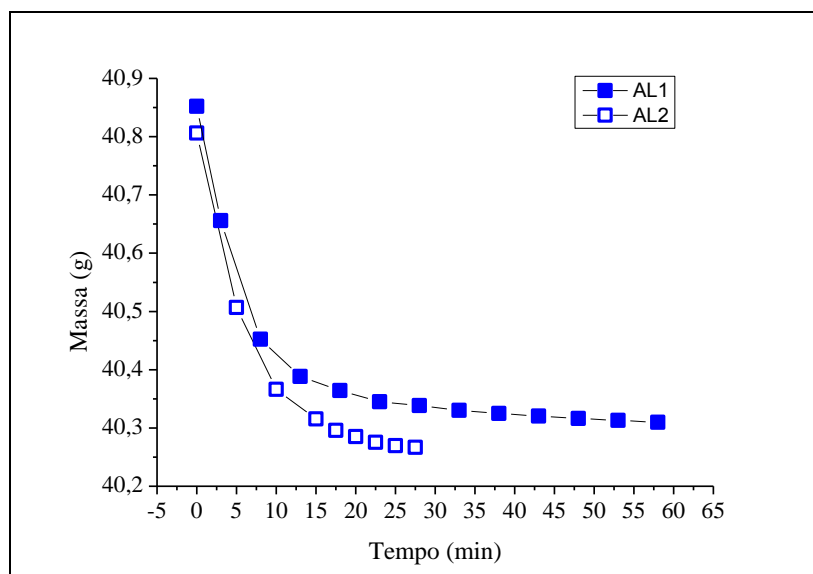


Figura 8 - Gráfico de perda de massa de alumínio na condição suspensa e com contaminação de solução de NaCl 1%:

(AL1) tempo de imersão constante em cada ciclo; (AL2) redução no tempo de imersão em cada ciclo.

O tempo total de imersões utilizado nas três réplicas contaminadas ultrapassou o tempo máximo de 5 minutos, indicado pelas normas ISO 8407 (4) e ABNT NBR 6210 (6). Logo, observa-se que, o tempo total normatizado não atenderia, de modo eficiente, a retirada do produto de corrosão.

Para os corpos-de-prova referentes às demais condições (suspenso sem contaminação, Figura 6 e fixado em *rack* sem contaminação, Figura 7), o tempo total de imersão também foi maior do que o normatizado. Nestes casos, as placas foram limpas até que, através do aspecto visual, todo o suposto produto de corrosão fosse retirado. Porém, o patamar horizontal não ficou bem definido, mesmo com a continuação dos ciclos de limpeza, após o aspecto visual indicar que não havia mais produto de corrosão. Logo, observa-se que o aspecto visual e a construção do gráfico nem sempre indicam o mesmo resultado, no caso do alumínio. Estas observações experimentais podem ser explicadas pelo fato do alumínio apresentar baixa taxa de corrosão e por seu processo corrosivo não ser generalizado. Além disso, serão apresentadas, adiante, evidências experimentais que indicam uma velocidade de corrosão desprezível para o alumínio, nestas condições. Este fato pode justificar a ausência de patamar horizontal no gráfico de perda de massa, porque já se estaria na região de ataque do metal base, desde o início da decapagem.

Zinco

O processo de decapagem do zinco, descrito pelas normas ISO 8407 (4) e ISO 6210 (6) indica um tempo de imersão total na solução de limpeza entre 2 a 5 minutos. Nas Figuras 9 e 10, é possível observar a formação do patamar horizontal em duas réplicas (Zn1 e Zn2) contaminadas com solução de NaCl 1%.

Entretanto, os valores das taxas de corrosão obtidos em cada situação não foram idênticos. O cálculo da taxa de corrosão para o corpo de prova Zn2 indicou um valor maior do que o obtido para a amostra Zn1. Esta situação pode ser explicada tendo em vista que o tempo total

de imersão de Zn2 foi muito superior ao de Zn1, provocando ataque ao metal base. O tempo de imersão em cada caso foi necessário para que o gráfico apresentasse o aspecto estabelecido pela norma ISO 8407 (4). Logo, a limitação encontrada no procedimento de decapagem deste metal refere-se à escolha do tempo ideal de imersão para a retirada do produto de corrosão por completo.

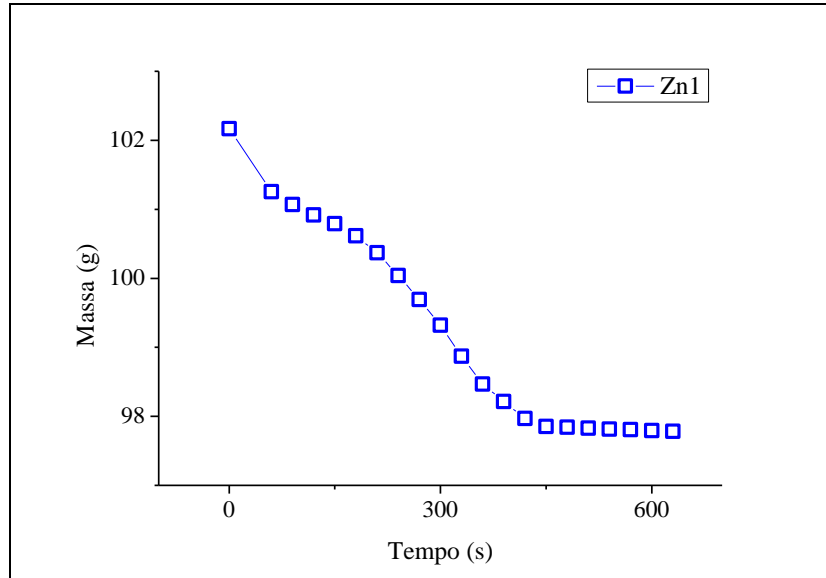


Figura 9 – Gráfico de perda de massa de zinco contaminado com solução de NaCl 1%, com tempo de imersão de 30 segundos, por ciclo de limpeza.

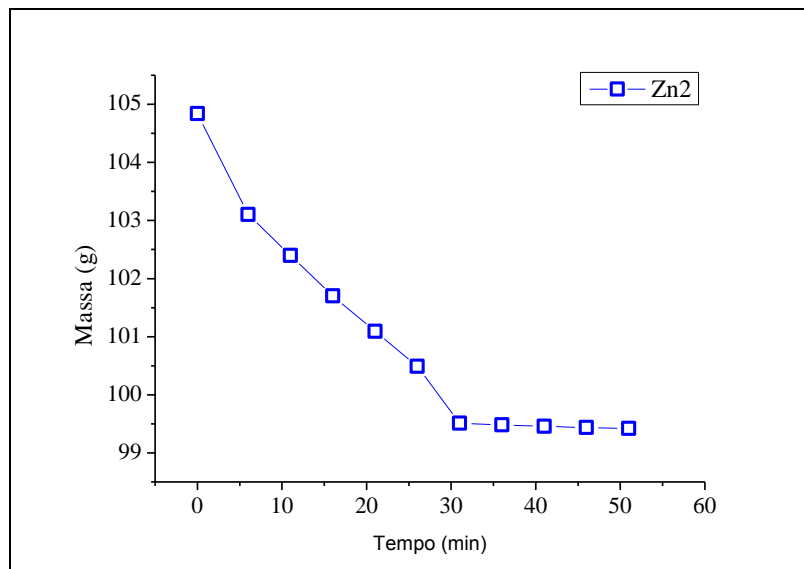


Figura 10 – Gráfico de perda de massa de zinco contaminado com solução de NaCl 1%, com tempo de imersão de 5 minutos, por ciclo de limpeza.

Na condição em que os corpos-de-prova estiveram suspensos sem contaminação, o processo de decapagem ocorreu com ciclos de limpeza iguais e gerou gráficos semelhantes entre as triplicatas. Porém, o tempo de imersão total foi menor do que o limite inferior especificado

pela norma ISO 8407 (4), como mostrado na Figura 11. O que indica a necessidade de uma análise crítica quanto ao tempo escolhido para imersão.

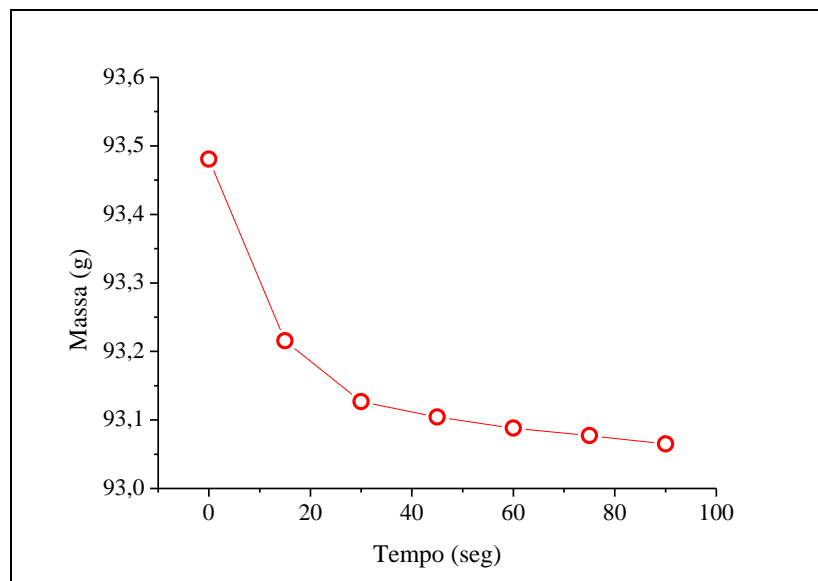


Figura 11 – Gráfico de perda de massa de zinco em condição suspensa e sem contaminação.

Outra dificuldade apresentada refere-se à definição do patamar horizontal no gráfico de perda de massa, que deveria ocorrer juntamente com a análise visual. Com o auxílio do microscópio, identificou-se que não havia produto de corrosão na superfície dos corpos-de-prova, porém, o patamar gráfico não era formado perfeitamente. Tal como observado para o alumínio, este comportamento, supostamente, pode ser atribuído à baixa velocidade de corrosão do zinco nestas condições. Conforme será indicado pelas análises de difração de raios-X, apresentadas adiante, verificou-se a ausência de produtos de corrosão na superfície metálica.

O gráfico representativo da condição onde as placas não receberam contaminação e foram fixadas em *rack* é apresentado na Figura 12. Neste caso, o tempo de imersão total utilizado para a retirada do produto de corrosão em cada corpo de prova da triplicata foi o mesmo. Não havendo limitações para os ensaios nesta condição.

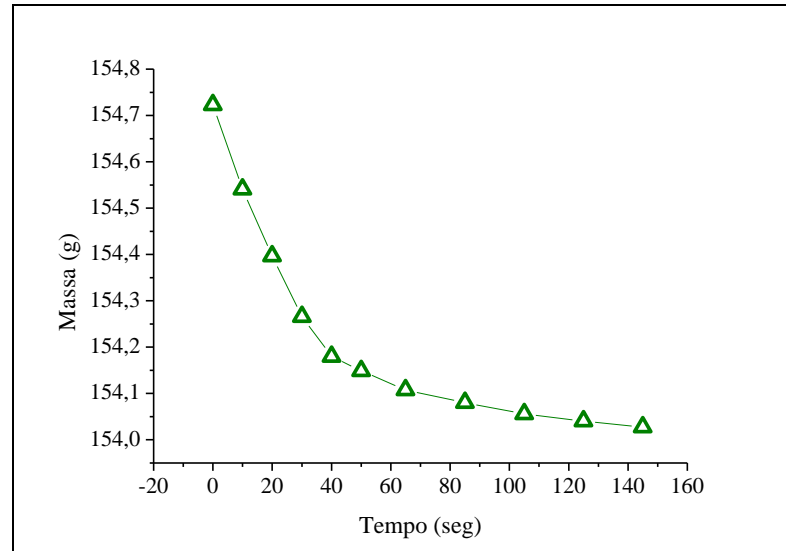


Figura 12 – Gráfico de perda de massa de zinco fixado no rack.

Cobre

Para a decapagem dos corpos-de-prova de cobre nas três condições distintas, o tempo para a retirada do produto de corrosão indicado pela norma ABNT NBR 6210 (6) foi de 1 a 3 minutos. Nas três condições distintas foi possível a construir o gráfico indicado pelas normas ISO 8407 (4) e ABNT NBR 6210 (6). Estes gráficos são apresentados na Figura 13.

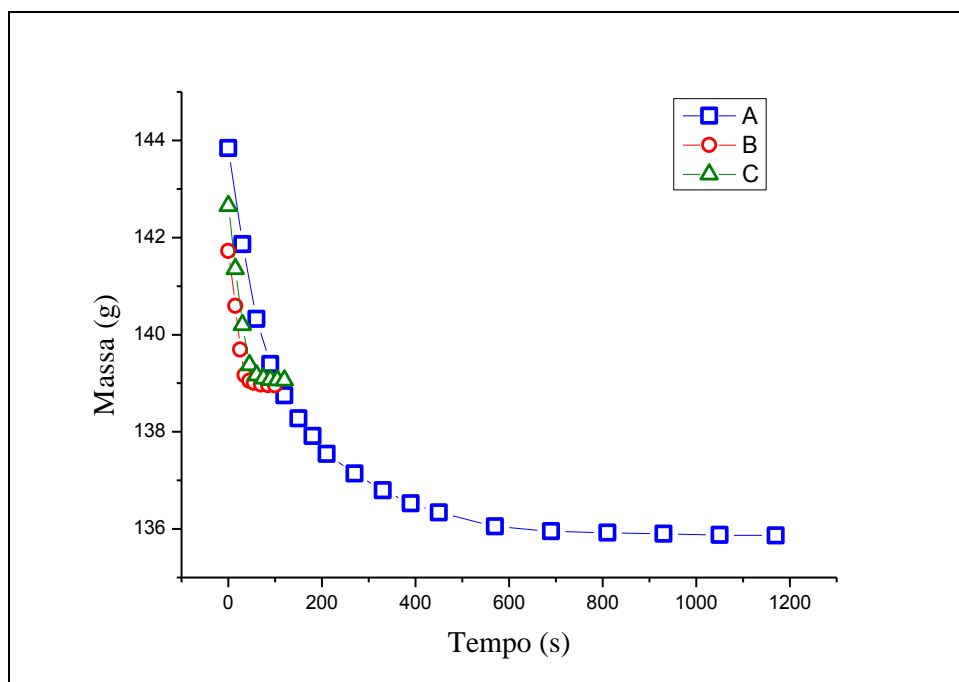


Figura 13 - Gráficos de perda de massa de cobre: (A) suspensão e com contaminação de solução de NaCl 1%; (B) suspensão sem contaminação; (C) fixado em rack.

Durante o processo de decapagem, na condição onde os corpos-de-prova foram suspensos e contaminados com solução de NaCl 1%, o tempo de imersão total foi superior ao indicado pela norma ABNT NBR 6210 (6), para que todo o produto de corrosão fosse retirado. Nas

demais condições, o tempo total de imersão dos corpos-de-prova na solução decapante se enquadrou na faixa estipulada nesta norma, sendo suficiente para a retirada de todo o produto de corrosão.

Taxa de Corrosão de Cada Metal nas Condições de Exposição

A Figura 14 apresenta os gráficos da taxa de corrosão média, calculada para cada metal padrão, a partir dos dados obtidos pela interseção das retas dos gráficos de perda de massa, conforme indicado pela Figura 2, nas três condições distintas de exposição.

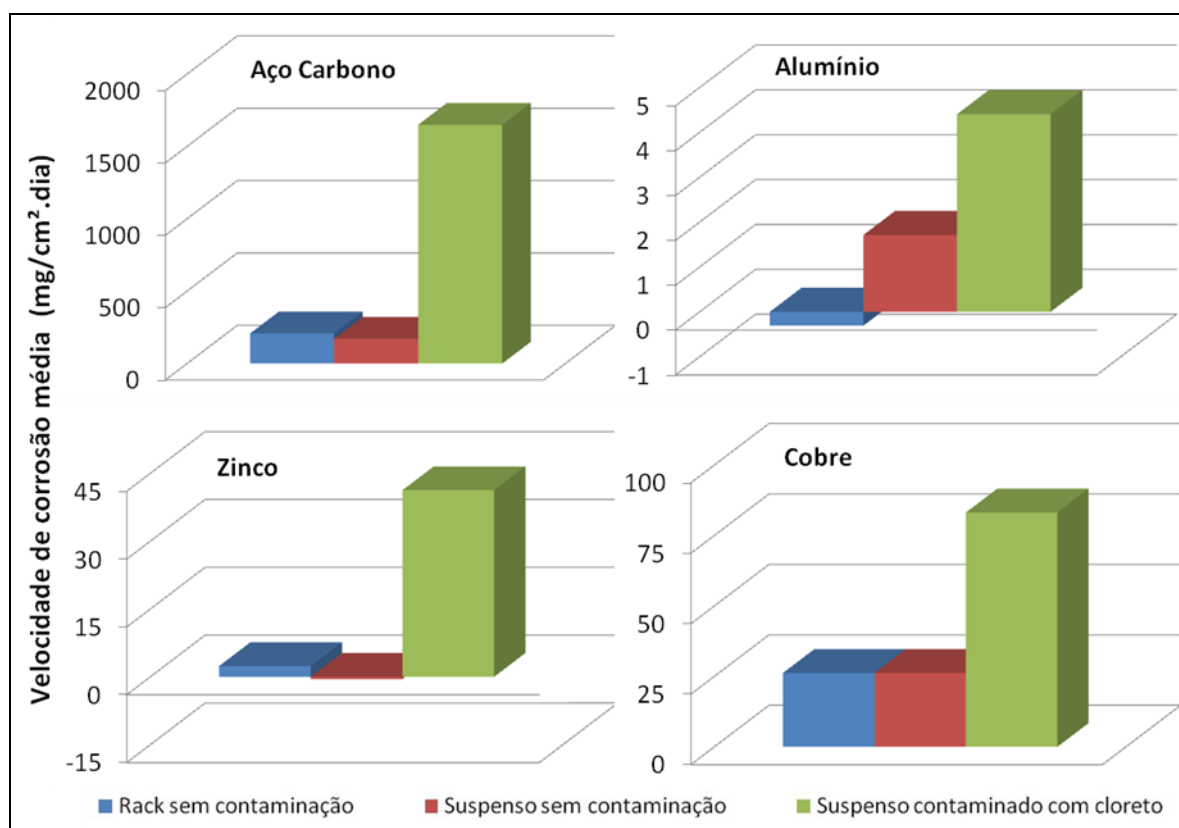


Figura 14 - Velocidade de corrosão média dos metais padrão nas três condições de exposição.

Nos gráficos da Figura 14 é possível observar que as maiores taxas de corrosão são referentes à condição de exposição onde os corpos-de-prova encontram-se suspensos e contaminados com solução de NaCl 1%. Este fato pode ser justificado pela presença do íon cloreto na superfície.

A norma ISO 8565 (9) especifica que a exposição dos corpos-de-prova dos metais padrão seja em *racks* com inclinação de 30° a 45°. Porém, nota-se que, segundo esta condição, haverá uma maior exposição de um dos lados do corpo de prova aos agentes de intemperismo. Portanto, além dos corpos-de-prova terem sido dispostos em *rack*, placas dos metais padrão foram suspensas em suportes metálicos existentes da ECA, com o objetivo de avaliar as diferentes condições de exposição sobre o valor da taxa de corrosão metálica. Porém, não foram notadas diferenças significativas em relação ao valor da taxa de corrosão dos metais, comparando-se estas duas condições distintas, conforme ilustrado nos gráficos da Figura 14, o que indica que a maneira com que os corpos-de-prova são dispostos, seja na vertical ou

inclinada, tem pouco efeito na intensidade do processo corrosivo, para a atmosfera investigada.

Classificação Atmosférica com Base na Taxa de Corrosão dos Metais Padrão

A norma ISO 9223 (1) classifica o grau de corrosividade em seis categorias distintas, C1 (muito baixa), C2 (baixa), C3 (média), C4 (alta), C5 (muito alta) e CX (extrema). Além da utilização do método gráfico, durante os ensaios de perda de massa, para calcular a velocidade de corrosão dos metais padrão, esta também foi determinada, conforme a norma 9226 (3), pela avaliação do aspecto visual.

A Tabela 1 apresenta os resultados das médias das velocidades de corrosão dos metais, obtidas pelos gráficos de perda de massa (denominado “método gráfico”) e pelo aspecto visual dos corpos-de-prova, via microscopia ótica (denominado “método visual”). Com tais valores, obtiveram-se os graus de corrosividade, pela norma ISO 9223 (1), também apresentados na Tabela 1, nas três condições de exposição investigadas.

Tabela 1 – Classificação atmosférica da Estação de Corrosão Atmosférica do Cepel, com base na ISO 9223 (1).

Condição de exposição	Metal padrão	Velocidade média de corrosão g / (m ² .ano)		Categoria corrosiva	
		Método Gráfico	Método Visual	Gráfico	Visual
(A) Contaminação de solução de NaCl 1%	Aço Carbono	1650,0	1693,5	CX	CX
	Cobre	83,2	90,7	CX	CX
	Zinco	41,3	44,5	C5	C5
	Alumínio	4,4	4,6	-	-
(B) Posição vertical	Aço Carbono	171,1	144,1	C2	C2
	Cobre	26,2	28,3	C5	C5
	Zinco	-0,5	-0,2	-	-
	Alumínio	1,7	1,5	-	-
(C) Posição inclinada em rack	Aço Carbono	207,6	211,8	C3	C3
	Cobre	26,2	28,2	C5	C5
	Zinco	2,4	1,5	C2	C2
	Alumínio	-0,3	-0,1	-	-

A Tabela 1 indica que seja pelo método gráfico ou método visual, a classe de corrosividade obtida em cada caso foi idêntica. Apesar das pequenas diferenças nas velocidades de corrosão de cada metal padrão, comparando-se os métodos, isto não foi um fator importante para modificar o resultado do grau de corrosividade. Sendo assim, o grau de agressividade pode ser obtido com base em ambos os métodos.

A norma ISO 9223 (1) especifica que as taxas de corrosão que excederam a faixa de valores referente à classificação C5 são consideradas extremas e enquadram-se na categoria CX. Esta

categoria aponta uma atmosfera de “zona tropical ou subtropical (elevada umidade relativa), alto teor do poluente sulfato ($> 250 \mu\text{m}^3$) e/ou fortes efeitos de cloretos, isto é, áreas industriais extremas, costas e áreas marítimas, ocasionalmente em contato com névoa salina”. Nota-se que apenas para o aço carbono e o cobre na condição de contaminação com solução de NaCl 1%, a atmosfera encontra-se classificada nesta categoria, o que se justifica pelo efeito do cloreto, acelerando o processo corrosivo. Para o zinco, a classificação obtida foi C5.

Nas duas condições em que não houve contaminação com a solução de solução de NaCl 1%, para o aço carbono, as condições de ensaio apresentaram agressividade de baixa (C2) a média (C3). Para o cobre, agressividade muito alta (C5), seja na posição vertical, ou inclinada, em *rack*. Este resultado evidencia que dependendo das características do meio corrosivo, as taxas de corrosão podem ser distintas entre os metais. A mesma atmosfera mostrou-se mais agressiva para o cobre, do que para os outros metais, independentemente da posição do corpo de prova.

A explicação para este comportamento é o tipo de poluente presente na ECA do Cepel. A estação localiza-se nas proximidades da Baía de Guanabara, numa região de manguezal, com emissões de H_2S , o que pode tornar a taxa de corrosão do cobre mais intensa. O resultado das análises químicas de taxa de sulfatação da ECA confirmaram teores maiores de compostos de enxofre do que de cloreto, conforme será apresentado a seguir. As análises de difração de raios-X identificaram o produto de corrosão do cobre formado neste ambiente como sendo *Brochantite* ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$), conforme difratograma apresentado na Figura 15, o que confirma a presença de compostos de enxofre na atmosfera.

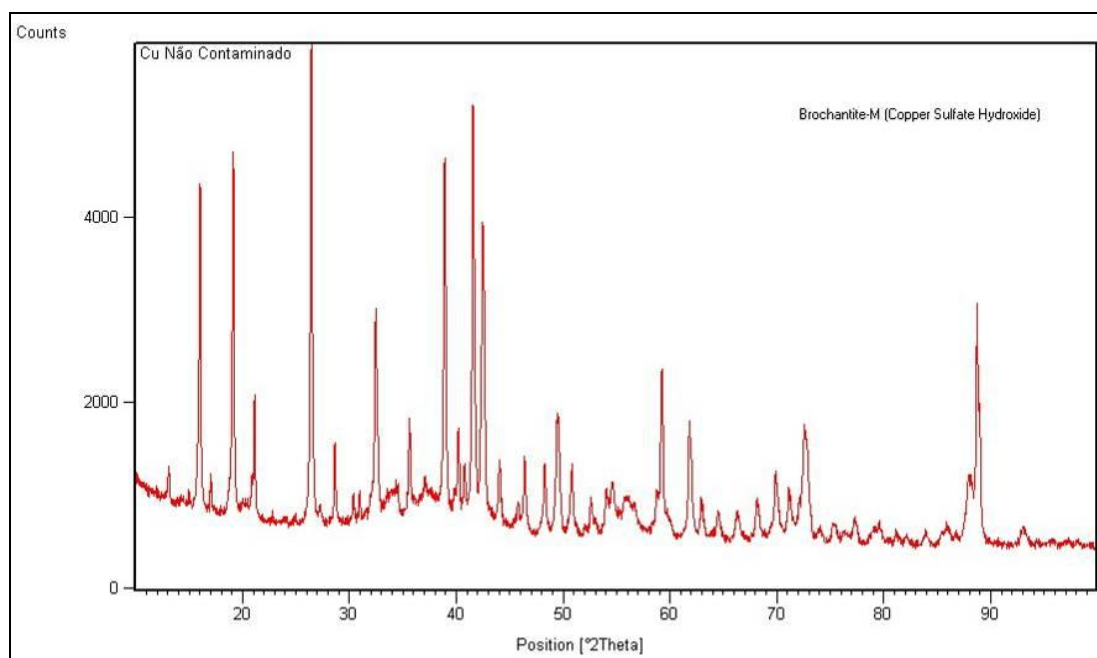


Figura 15 – Difração de raios-X da superfície do cobre, sem contaminação de cloreto, indicando como produto de corrosão, *Brochantite*, após 2 anos de exposição na ECA do Cepel.

Em relação ao zinco, nas condições sem contaminação com cloreto, os ensaios de perda de massa indicaram alguns resultados negativos, entre as réplicas, nas condições (B) e (C) da

Tabela 1. Pode-se explicar este fato em função do método gráfico fornecer os valores de massa final com apenas duas casas decimais e a massa inicial apresenta quatro casas decimais. Acrescido a isto, as diferenças entre a massa final e a inicial foram muito pequenas, na ordem de centésimos de gramas, resultante da baixa taxa de corrosão do zinco nestas condições de exposição, o que vale também para o método visual. Ou seja, pelo método gráfico, o erro intrínseco à metodologia, associado à baixa velocidade de corrosão do zinco explicam os resultados negativos. E no método visual, a baixa taxa de corrosão é responsável pelo mesmo resultado.

Outras evidências experimentais comprovam tais resultados. Observou-se que o tempo de imersão, nas condições sem contaminação, foi menor que o limite inferior da norma, o que é um indicativo que o zinco apresentava pouca quantidade de produto de corrosão formado. Este fato foi confirmado por análises de difração de raios-X superficiais, realizadas antes da etapa de decapagem.

O difratograma da chapa de zinco é apresentado na Figura 16, indicando somente zinco metálico na superfície, confirmando-se a inexistência de produto de corrosão, ou mesmo uma camada muito fina, que não foi detectada pela difração de raios-X. Portanto, a pouca quantidade de produto de corrosão está relacionada às pequenas diferenças decimais nas massas pesadas antes e após a exposição na ECA do Cepel. E devido aos erros dos métodos de determinação dos valores de massa final, obteve-se perda de massa negativa, em algumas réplicas. Em valor absoluto, as perdas de massa foram sempre muito próximas de zero.

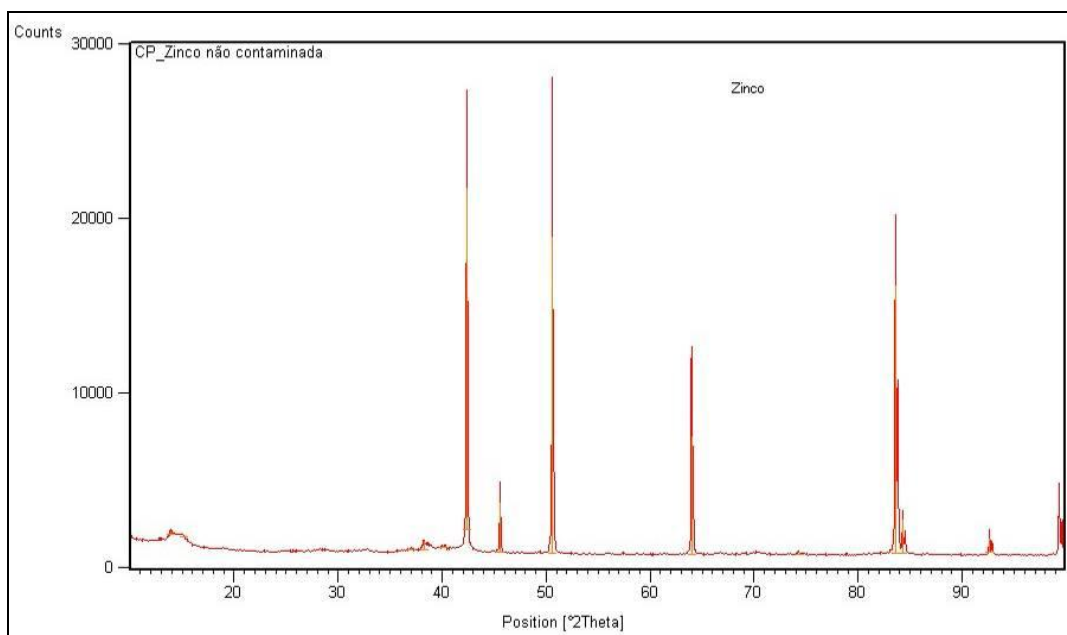


Figura 16 – Difração de raios-X da superfície do zinco, sem contaminação de cloreto, indicando apenas zinco, após 2 anos de exposição na ECA do Cepel.

A classificação quanto à categoria corrosiva para o alumínio somente deve ser utilizada em caso de corrosão uniforme. No caso de corrosão localizada, o método de perda de massa para o cálculo da taxa de corrosão se torna inadequado. A norma ISO 9223 (1) também acentua que, mesmo nos casos em que a corrosão é uniforme, a exposição por mais de um ano dos

corpos-de-prova não deve ser avaliada, por conta de decréscimo da taxa de corrosão deste metal com o decorrer do tempo.

Para a condição de exposição em *rack* sem contaminação, nota-se que as taxas de corrosão para o alumínio apresentaram valores negativos. A justificativa pode ser a mesma que no caso do zinco. Pode-se observar através da Figura 17 que a superfície do corpo de prova de alumínio, fixado em *rack* não apresenta quantidade significativa de produto de corrosão, aparentando apenas uma camada de poluição proveniente da exposição do corpo de prova à atmosfera. Comparando-se a face da placa que fora exposta ao ambiente com o verso, observa-se a presença de sujidades na primeira e a ausência das mesmas no verso. Conseqüentemente, houve grande dificuldade em quantificar a taxa de corrosão pelo método de perda de massa, para o alumínio. Com efeito, as análises de difração de raios-X, após exposição de dois anos na ECA do Cepel, seja na condição contaminada ou na condição não contaminada indicaram somente alumínio na superfície, como podem ser verificadas pelos difratogramas das Figuras 18 e 19.

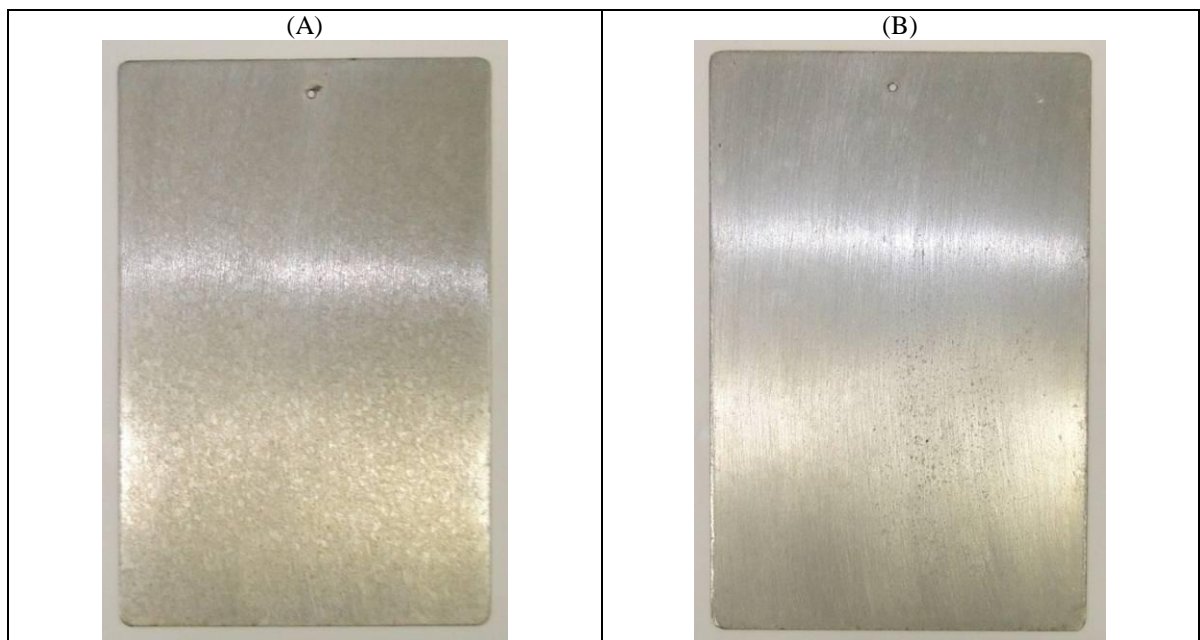


Figura 17 - Corpo de prova de alumínio – fixado no *rack* sem contaminação: (a) face exposta ao intemperismo natural; (b) face não exposta do corpo de prova.

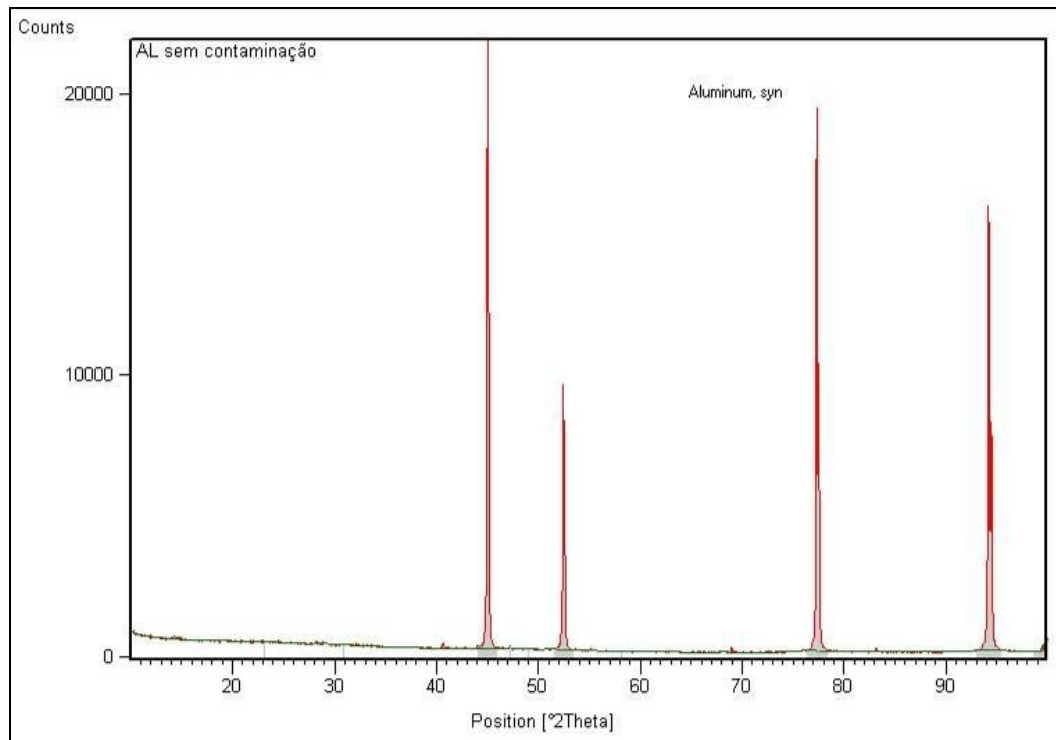


Figura 18 - Difração de raios-X da superfície do alumínio, sem contaminação de cloreto, indicando apenas alumínio, após 2 anos de exposição na ECA do Cepel.

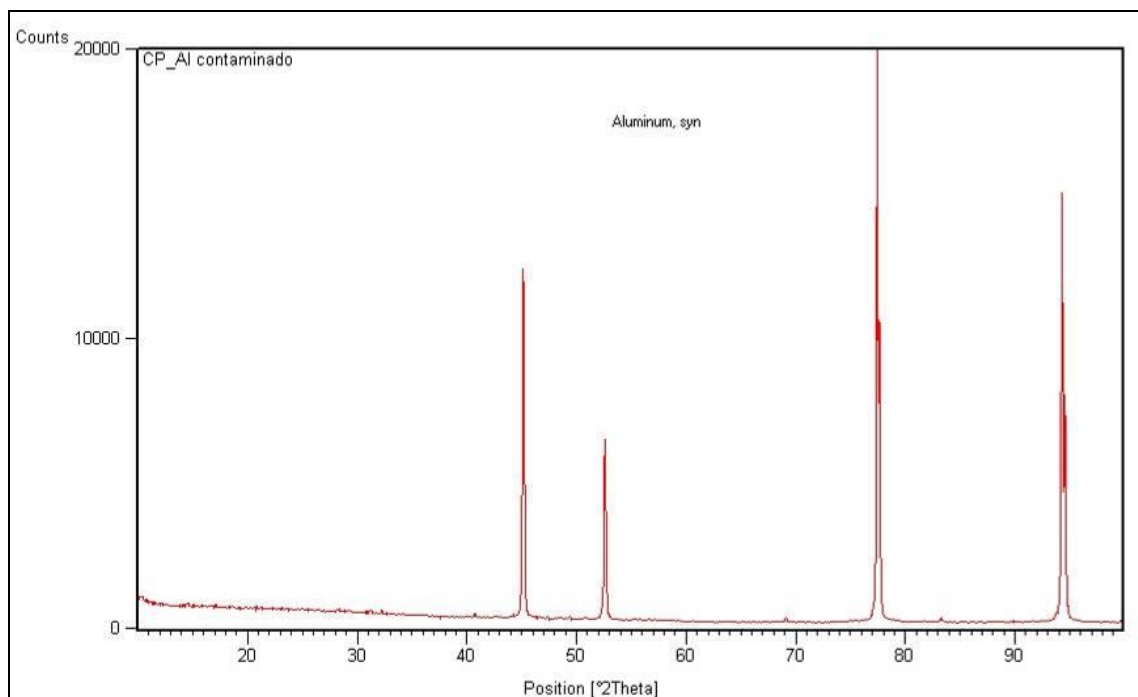


Figura 19 - Difração de raios-X da superfície do alumínio, com contaminação de cloreto, indicando apenas alumínio, após 2 anos de exposição na ECA do Cepel.

Adicionalmente, a Tabela 2 apresenta os resultados dos produtos de corrosão encontrados, pelas análises de difração de raios-X das superfícies dos metais, após dois anos de exposição

na ECA do Cepel, tanto na condição contaminada com cloreto, quanto na condição sem contaminação.

Tabela 2 – Difração de raios-X da superfície dos metais após dois anos de ensaio na ECA do Cepel.

Metal	Produtos encontrados	
	Sem contaminação de cloreto	Com contaminação de cloreto
Aço carbono	<i>Lepidocrocite</i> ($\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$) + <i>Goethite</i> ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$)	<i>Lepidocrocite</i> ($\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$)
Cobre	<i>Brochantite</i> ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$)	<i>Atacamite</i> ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)
Zinco	Zinco	Sulfato hidroxilado de cloreto de zinco hidratado + <i>Ashoverite</i> (Zn(OH)_2)
Alumínio	Alumínio	Alumínio

Classificação Atmosférica com Base em Dados Climáticos e Poluentes

A norma ISO 9223 (1) também estabelece a realização de um método baseado em dados climáticos e em teores de poluentes para a estimativa do grau de corrosividade atmosférica. Pelo método, as taxas de corrosão de cada metal são calculadas por meio de equações algébricas, que são funções dos dados atmosféricos. As seguintes equações são utilizadas para calcular as taxas de corrosão dos metais.

Aço Carbono

$$r_{\text{corr}} = 1,77 \cdot P_d^{0,52} \cdot \exp(0,020 \cdot \text{RH} + f_{St}) + 0,102 \cdot S_d^{0,62} \cdot \exp(0,033 \cdot \text{RH} + 0,040 \cdot T)$$

Onde, $f_{St} = -0,054 \cdot (T-10)$

Zinco

$$r_{\text{corr}} = 0,0129 \cdot P_d^{0,44} \cdot \exp(0,046 \cdot \text{RH} + f_{Zn}) + 0,017 \cdot S_d^{0,57} \cdot \exp(0,008 \cdot \text{RH} + 0,085 \cdot T)$$

Onde, $f_{Zn} = -0,071 \cdot (T-10)$

Cobre

$$r_{\text{corr}} = 0,0053 \cdot P_d^{0,26} \cdot \exp(0,059 \cdot \text{RH} + f_{Cu}) + 0,01025 \cdot S_d^{0,27} \cdot \exp(0,036 \cdot \text{RH} + 0,049 \cdot T)$$

Onde, $f_{Cu} = -0,080 \cdot (T-10)$

Alumínio

$$r_{\text{corr}} = 0,0042 \cdot P_d^{0,73} \cdot \exp(0,025 \cdot \text{RH} + f_{Al}) + 0,0018 \cdot S_d^{0,60} \cdot \exp(0,020 \cdot \text{RH} + 0,094 \cdot T)$$

Onde, $f_{Al} = -0,043 \cdot (T-10)$

Sendo que as equações estão em função das seguintes variáveis.

T - Temperatura média anual (°C)

RH - Umidade relativa média anual (%)

P_d - Deposição média anual de SO_2 ($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)

S_d - Deposição média anual de Cl ($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)

Para utilizar estas equações, os dados de temperatura e umidade relativa do ar e de deposição de SO_2 e de cloreto da ECA do Cepel foram monitorados e registrados por período de um ano.

A Tabela 3 apresenta estes resultados, os valores das taxas de corrosão, empregando-se as equações da norma ISO 9223 (1) e a estimativa do grau de corrosividade atmosférica.

Tabela 3 – Classificação atmosférica com base em dados climáticos e teores de poluentes.

Dados climáticos e teores de poluentes				
	T (°C)	RH (%)	P _d (mg/(m ² .d))	S _d (mg/(m ² .d))
	26,1	74	30,0	4,3
Velocidade de corrosão (µm/ano)		Grau de corrosividade		
Aço carbono	27,3	C3		
Zinco	1,2	C3		
Cobre	1,0	C3		
Alumínio	0,4	C2		

T - Temperatura média anual; RH - Umidade relativa média anual; P_d - Deposição média anual de SO₂; S_d - Deposição média anual de Cl⁻.

Comparação Entre as Metodologias de Classificação do Grau de Corrosividade

A Tabela 4 indica a classificação do grau de corrosividade atmosférica da ECA do Cepel para os metais padrão aço carbono, zinco, cobre e alumínio, a partir dos resultados de perda de massa e pelo cálculo embasado nos dados atmosféricos coletados. Para esta comparação, no caso da perda de massa, consideraram-se os resultados obtidos para os metais padrão instalados em *rack*, tal como estabelecido em norma.

Tabela 4 - Comparação entre os resultados obtidos por perda de massa dos metais padrão e a partir de dados atmosféricos, para a classificação da ECA do Cepel.

Categoria corrosiva		
Metal	Perda de massa	Dados atmosféricos
Aço carbono	C3	C3
Zinco	C2	C3
Cobre	C5	C3
Alumínio	-	C2

Pela Tabela 4, com exceção do aço carbono, nota-se que há certa divergência entre os resultados a partir dos dois tipos de métodos. A norma ISO 9223 (1) prevê que isto pode ocorrer, tendo em vista que o cálculo da taxa de corrosão embasado em dados atmosféricos fornece apenas uma estimativa do grau de corrosividade. Por esta razão, é necessária a utilização do método de perda de massa. O erro estimado para o método de determinação da taxa de corrosão através da perda de massa, segundo a norma ISO 9223 (1), é de $\pm 2\%$ para os metais aço carbono e cobre e $\pm 5\%$ para o zinco e o alumínio. Já o erro intrínseco na estimativa do grau de corrosividade a partir dos dados atmosféricos é de - 33% a + 50% para os metais aço carbono, zinco e cobre. Para o alumínio a faixa de erro indicada é de - 50% a + 100%.

No caso da ECA do Cepel, o método de estimativa do grau de corrosividade através dos dados atmosféricos apresentou a classificação média (C3) para quase todos os metais, com exceção do alumínio (C2). Tal como informado na norma, este método apresentou maior possibilidade de erro em sua classificação. Assim, o mesmo deve ser utilizado com cautela, apenas com o objetivo de estimar o grau de agressividade atmosférica, para que haja algum parâmetro a ser utilizado na escolha de materiais a serem expostos no ambiente em questão. Por todos os resultados apresentados, fica claro que o método com base nos dados atmosféricos não substitui aquele baseado no método de perda de massa.

Conclusões

A discussão apresentada no artigo acentua que as divergências entre as metodologias para o cálculo da taxa de corrosão através do método de perda de massa podem confundir o operador com relação à melhor escolha dos parâmetros referentes a este tipo de procedimento. De acordo com o grau de corrosão que cada metal pode apresentar, ficou claro que no decorrer da realização da limpeza química, os seguintes fatores devem ser avaliados de maneira flexível. São eles: o tempo de imersão na solução específica de decapagem, bem como o número de ciclos de limpeza e a construção do gráfico de *massa versus tempo de imersão*.

Observa-se também que não há distinção entre a classificação corrosiva referente ao cálculo da taxa de corrosão através do método gráfico ou através do aspecto visual. Conforme indicado na Tabela 1, em todas as condições e para todos os metais padrão, a classificação corrosiva entre o método gráfico e o visual foi idêntica.

A comparação entre as condições de exposição em que os corpos-de-prova foram suspensos ou fixados em *rack* (ambos sem contaminação) apontou que, para a classificação corrosiva, não há distinção entre ambas as condições, com exceção do aço carbono que, na condição suspensa sem contaminação, recebeu classificação C2 e para a condição em *rack* sem contaminação foi classificado como sendo C3.

A norma ISO 9223 (1), utilizada como base para a classificação corrosiva da Estação de Corrosão Atmosférica do Cepel, sugere dois métodos para categorizar a agressividade do ambiente: a classificação com base na taxa de corrosão de metais padrão e a estimativa com base em dados atmosféricos. Notou-se certa diferença entre os resultados obtidos por cada método.

Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que a classificação gerada pelo método de exposição dos metais padrão é mais precisa para cada espécie de metal padrão do que a classificação a partir dos dados atmosféricos. Esta última classificação é útil para designar ao menos uma estimativa da agressividade do ambiente em questão, o que auxiliará na melhor escolha do material a ser exposto no mesmo.

Referências Bibliográficas

(1) ISO 9223. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation. International Organization for Standardization, 2012.

- (2) ABNT NBR 14643. Corrosão atmosférica – Classificação da corrosividade de atmosferas. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2001.
- (3) ISO 9226. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity. International Organization for Standardization, 2012.
- (4) ISO 8407. Corrosion of metals and alloys – Removal of corrosion products from corrosion test specimens. International Organization for Standardization, 2009.
- (5) ASTM G1. Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens. ASTM International, 2011.
- (6) ABNT NBR 6210. Corrosão atmosférica – materiais metálicos – preparo, limpeza e determinação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2008.
- (7) ISO 9225. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres. International Organization for Standardization, 2012.
- (8) ISO 8501-1. Preparation of Steel Substrates Before Application of Paints and Related Products - Visual Assessment of Surface Cleanliness - Part 1: Rust Grades and Preparation Grades of Uncoated Steel Substrates and of Steel Substrates after Overall Removal of Previous Coatings. International Organization for Standardization, 2007.
- (9) ISO 8565. Metals and alloys - Atmospheric corrosion testing - General requirements. International Organization for Standardization, 2011.