

**EXPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA VERSUS ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO:
UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS
SOBRE AÇO CARBONO**

R. A. ANTUNES* y I. COSTA

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS (CCTM) - INSTITUTO DE
PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN/SP)
AVENIDA PROF. LINEU PRESTES, 2242
SÃO PAULO-SP CEP:05508-900
TEL: 55 11 3816-9359 FAX: 55 11 3816-9370
E-MAIL: rantunes@ipen.br

RESUMO

A correlação de ensaios acelerados de corrosão com resultados de exposição atmosférica é um fator de difícil verificação prática, devido à complexidade do processo de corrosão atmosférica, no qual estão envolvidos muitos fatores como temperatura, umidade relativa e concentração de poluentes. Os produtos de corrosão proporcionam uma indicação dos mecanismos de corrosão envolvidos. Este trabalho teve por objetivo a comparação dos produtos de corrosão formados sobre corpos-de-prova de aço carbono, submetidos a dois ensaios acelerados distintos, e à exposição natural, em uma atmosfera urbana, por um período de nove meses. Os produtos de corrosão foram identificados por microscopia Raman e difratometria de raios-X. Sua morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o ensaio acelerado envolvendo ciclos alternados de luz ultravioleta/condensação combinados com ciclos de umidificação e secagem tem melhor correlação com a exposição atmosférica.

palavras-chave: corrosão atmosférica; produtos de corrosão; ensaios acelerados

ABSTRACT

The correlation between atmospheric and accelerated corrosion tests is very difficult to define due to the complexity of the natural weathering conditions, which comprises many variables such as temperature, relative humidity and pollutants concentration. The corrosion products may indicate the mechanisms related to the corrosion process. The aim of this work was to compare corrosion products of carbon steel exposed to natural weathering for nine in an urban atmosphere and to two distinct accelerated corrosion tests. The products were characterized by means of Raman microscopy and x-ray diffractometry. The rust morphology was observed by SEM analysis. The results showed that correlation with natural weathering is more suitable for the laboratory test comprising alternating condensation/UV radiation cycles combined with alternating humid and dry cycles.

key words: atmospheric corrosion; corrosion products; accelerated tests

INTRODUÇÃO

Os mecanismos de corrosão de um material metálico podem ser mais bem compreendidos quando seus produtos de corrosão superficiais são conhecidos. Alguns trabalhos sobre a identificação dos produtos de corrosão de aço carbono¹⁻⁴ podem ser encontrados na literatura. Duas técnicas de

caracterização muito utilizadas para esta finalidade são a difratometria de raios-X e a microscopia Raman. A morfologia da camada de óxidos também pode fornecer indicações sobre sua composição. Os óxidos e oxihidróxidos de ferro apresentam, muitas vezes, estruturas típicas. Alguns autores descrevem as formações típicas dos produtos de corrosão de aço carbono⁵⁻⁸. O objetivo deste trabalho foi a identificação dos componentes da camada de óxidos formada sobre corpos-de-prova de aço carbono, expostos à corrosão atmosférica por períodos de até 9 meses, em uma atmosfera urbana, na cidade de São Paulo. Além deste local, os corpos-de-prova foram submetidos a dois ensaios acelerados. Os produtos de corrosão foram identificados por difratometria de raios-X e microscopia Raman e sua morfologia foi observada por microscopia eletrônica de varredura.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A composição química do aço carbono utilizado é dada na tabela 1. A análise foi realizada segundo a norma NGP 360006, num equipamento ICP Optima 3000DV/ Leco Cs444. Os corpos-de-prova são placas de dimensões 150mm x 100mm. Para a realização dos ensaios as dimensões eram de 150mm x 75mm.

Os corpos-de-prova foram desengraxados e jateados até o padrão de acabamento Sa 2 1/2. Para o ensaio de campo, foram expostos cinco corpos-de-prova. Foram programadas retiradas periódicas de um corpo-de-prova para 1, 2, 3, 6 e 9 meses de exposição. O ensaio foi realizado no centro da cidade de São Paulo (estação Paula Souza), atmosfera tipicamente urbana, segundo a norma ASTM G50-76. Para cada um dos ensaios acelerados foi utilizado um corpo-de-prova, o qual foi retirado após 1340 horas de ensaio para análise e caracterização dos produtos de corrosão.

Um dos ensaios acelerados foi baseado na norma ASTM D 5894-96, consistindo na exposição ao ciclo Prohesion combinado com ciclos de exposição à luz ultravioleta e condensação, numa câmara UVCON. O corpo-de-prova permaneceu 7 dias em cada câmara de ensaio, num total de 170 horas em cada uma, aproximadamente. A duração do ensaio foi de 1340 horas ou 4 ciclos. O outro ensaio acelerado envolveu a exposição a ciclos de luz ultravioleta e condensação combinados com exposição a ciclos de névoa contínua, numa câmara de Névoa Salina, segundo a norma ASTM B-117, seguindo a mesma metodologia anterior.

A identificação dos produtos de corrosão foi feita por difratometria de raios-X e microscopia Raman. Para a primeira técnica foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo DMAX-2000, utilizando radiação Cu K α . No caso da microscopia Raman, foi utilizado um microscópio Raman Renishaw (Sistema 3000), acoplado a um microscópio metalúrgico marca Olympus e um detector CCD (600x400 pixels). As amostras foram excitadas com radiação de 632.8 nm a partir de um laser He-Ne, resfriado a ar, com uma potência de 35 mW.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para a observação da morfologia dos produtos de corrosão foi o modelo XL30 da Phillips.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microscopia Raman

Para todas as amostras analisadas, sem exceção, foram observadas regiões amarelas, vermelhas e pretas. Em relação às amostras submetidas ao ensaio de campo, os compostos identificados na camada de óxidos, em todas as amostras foram lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4). Isto se repetiu para todos os períodos de exposição avaliados (1, 2, 3, 6 e 9 meses). Como a caracterização por microscopia Raman foi pontual, buscando regiões de determinadas colorações (amarelas, vermelhas e pretas), não se pode fazer uma análise

quantitativa das fases encontradas. No entanto, foi possível associar a coloração dos óxidos, observada por meio do microscópio, às fases encontradas na camada. Os óxidos de coloração vermelha apresentavam espectros Raman típicos de lepidocrocita (γ -FeOOH). Esta característica já foi relatada em outro trabalho ⁹. A figura 1a mostra um exemplo deste tipo de espectro. Os picos intensos em 250 cm^{-1} (mais intenso) e 385 cm^{-1} são característicos da lepidocrocita, segundo resultados publicados por diversos autores ¹⁻³. Os óxidos de coloração amarela apresentaram espectros com bandas típicas de uma mistura de lepidocrocita (250 cm^{-1} e 385 cm^{-1}) e goetita. A goetita tem seu pico mais intenso em 386 cm^{-1} , o qual é bem próximo ao valor do segundo pico mais intenso da lepidocrocita, e o segundo pico mais intenso por volta de 300 cm^{-1} , o que permite diferenciar seu espectro da lepidocrocita. Na figura 1b, é mostrado um espectro típico das regiões amarelas. Os óxidos de coloração preta, por sua vez, apresentaram espectros Raman com bandas de magnetita, em 670 cm^{-1} e 550 cm^{-1} , além de bandas de lepidocrocita e goetita. Na figura 2, é mostrado um espectro Raman típico de regiões pretas. As amostras submetidas aos ensaios acelerados também apresentaram regiões vermelhas, amarelas e pretas, com espectros muito semelhantes aos obtidos no ensaio de campo.

Embora os resultados de microscopia Raman sejam essencialmente qualitativos, foi possível fazer algumas considerações quantitativas. A quantidade de regiões de coloração vermelha, amarela ou preta dá indicações sobre a predominância de determinada fase de óxido na amostra analisada, visto que cada fase apresenta uma coloração característica. Este tipo de informação não é normalmente encontrado na literatura, sendo de grande utilidade para confirmar dados obtidos por outras técnicas de caracterização.

Assim, por exemplo, no caso do ensaio UVCON alternado com Névoa Salina (ASTM B-117), as regiões pretas estavam presentes com uma quantidade significativamente maior na superfície das amostras, em relação às regiões amarelas e vermelhas. Nas amostras submetidas ao ensaio de campo e ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, as regiões de coloração vermelha, ao contrário, estavam presentes em quantidade muito superior às demais (amarelas e pretas). Isto sugere que a magnetita é a fase majoritária presente na camada de óxidos da amostra submetida ao ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina e que a lepidocrocita é majoritária nas amostras submetidas ao ensaio de campo e ao ensaio acelerado que envolveu o teste Prohesion.

Difratometria de raios-X (DRX)

Foi utilizado o sistema JCPDS ¹⁰ para identificação dos óxidos. Uma característica comum a todos os difratogramas, para as amostras submetidas à exposição atmosférica, é a presença majoritária de γ -FeOOH, α -FeOOH e maghemita hidratada γ -Fe₂O₃.H₂O. Também foi encontrada hematita (Fe₂O₃) em várias amostras. Na amostra submetida ao ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina foi verificada a presença de akaganeíta (β -FeOOH).

Em muitas amostras foi observada a presença de magnetita (Fe₃O₄) ou maghemita (γ -Fe₂O₃). As linhas de reflexão destes óxidos são muito próximas e, apenas por difração de raios-X, é difícil precisar qual está presente. Por microscopia Raman, a maghemita não foi identificada, mas foram observadas bandas referentes à magnetita em várias amostras. Deste modo, é mais provável que as linhas de reflexão encontradas nos difratogramas sejam da magnetita e não da maghemita, embora esta fase possa estar presente em pequenas quantidades, não detectadas por microscopia Raman. Na análise dos dados obtidos, foi assumida apenas a presença de magnetita.

Na tabela 2, são mostrados os resultados obtidos DRX (apenas as linhas de reflexão de maior intensidade de cada óxido são mostradas). No caso do ensaio de campo, são mostrados apenas os dados referentes a nove meses de exposição. Para os demais períodos não houve diferenças

significativas em relação aos produtos de corrosão identificados ou suas intensidades relativas. A fase γ -FeOOH foi majoritária em todas as amostras, seguida por quantidades menores de goetita, maghemita hidratada, magnetita e hematita.

Para o ensaio UVCON/Prohesion os componentes identificados e suas intensidades relativas foram muito semelhantes aos resultados do ensaio de campo. A lepidocrocita foi a fase predominante, seguida por goetita, maghemita hidratada, magnetita e hematita. Por outro lado, no caso do ensaio UVCON/Névoa Salina houve diferenças marcantes em relação ao ensaio de campo. A magnetita foi a fase predominante, seguida por goetita e quantidades bastante inferiores de lepidocrocita. A hematita e a maghemita hidratada não foram encontradas e a fase β -FeOOH, típica de atmosferas com elevado teor de cloretos, foi identificada, indicando a agressividade superior desta atmosfera em relação à exposição natural e ao ensaio UVCON/Prohesion. A utilização de ciclos alternados de umidificação e secagem (caso do ensaio Prohesion), aliada à exposição a ciclos de luz ultravioleta e condensação (câmara UVCON) mostrou ser o meio mais eficiente de reproduzir as condições atmosféricas em ensaios de laboratório.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras da estação Paula Souza apresentaram uma morfologia bastante regular e fechada. As superfícies são lisas, com poucas trincas, em conjunto com algumas formações do tipo "bola de algodão", típicas de goetita semicristalina^{5,6}. Estas "bolas de algodão" apresentavam-se interconectadas. Estas características sugerem uma atmosfera de baixa agressividade. A figura 3 mostra a morfologia geral da superfície de uma amostra que ficou seis meses em exposição.

Na amostra submetida ao ensaio UVCON/Névoa Salina, foram encontradas estruturas de magnetita, compostas por placas achatadas e grãos circulares, parecendo se formar a partir das "bolas de algodão". A figura 4a mostra estrutura típica de magnetita em meio a "bolas de algodão", típicas de goetita. Estas formações são regulares e fechadas, o que deveria favorecer a proteção do substrato metálico por dificultar a penetração de agentes corrosivos. Outras regiões observadas, no entanto, mostram formações bastante cristalinas, abertas, que não favorecem a proteção do substrato metálico, com estruturas finas, semelhantes a um arranjo de flores pontiagudas, já descritas por Raman et al.⁷ como típicas de goetita. A figura 4b mostra estas estruturas.

Para a amostra submetida ao ensaio UVCON/Prohesion, havia grande quantidade de estruturas aciculares. Estas estruturas são bastante regulares, sugerindo a presença de produtos de corrosão extremamente cristalinos. Na amostra do ensaio acelerado UVCON alternado com Prohesion não foram observadas as "bolas de algodão", características de goetita semicristalina^{5,6}, tipo de estrutura presente em todas as amostras retiradas dos corpos-de-prova expostos ao ensaio de campo.

CONCLUSÕES

Os principais componentes identificados nas camadas de óxidos dos corpos-de-prova submetidos ao ensaio de campo foram lepidocrocita, goetita e magnetita, sendo a lepidocrocita o componente majoritário.

Os resultados do ensaio UVCON alternado com Prohesion foram muito semelhantes aos obtidos com a exposição natural na estação Paula Souza. Já o ensaio acelerado que envolveu exposição à névoa salina produziu resultados muito distintos, em relação à exposição natural. Isto mostra que a exposição a ciclos de umidificação e secagem alternados com ciclos de luz ultravioleta e

condensação são muito importantes para uma aproximação mais real com a exposição atmosférica.

Tabela 1 – Composição química do aço carbono utilizado.

Teor (% em peso)							
C	S	Al	Cu	Mn	P	Si	Cr
0,037	0,009	0,062	<0,005	0,27	0,020	0,011	<0,005

Tabela 2 – Fases de óxidos identificadas por difratometria de raios-X.

UVCON/Prohesion			UVCON/ Névoa Salina			9 Meses (Paula Souza)		
d (Å)	Fase	I/Io	d (Å)	Fase	I/Io	d (Å)	Fase	I/Io
2,47	γ -FeOOH	100	2,52	Fe ₃ O ₄	100	2,47	γ -FeOOH	100
2,52	Fe ₃ O ₄	13	3,35	β -FeOOH	8	2,36	γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	25
2,36	γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	24	2,47	γ -FeOOH	32	4,19	α -FeOOH	22
1,38	Fe ₂ O ₃	11	4,20	α -FeOOH	31	1,38	Fe ₂ O	11
4,20	α -FeOOH	13				2,52	Fe ₃ O ₄	20

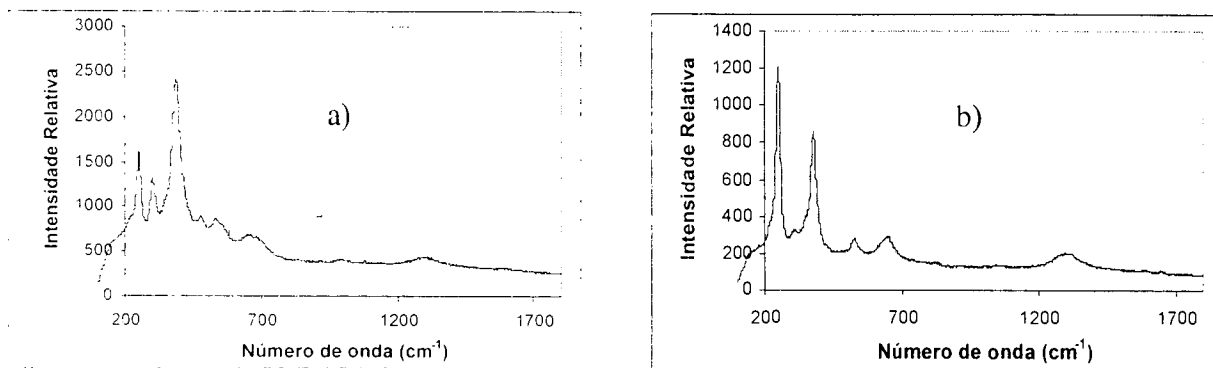


Figura 1 – Espectros Raman de: a) região de coloração vermelha, mostrando bandas características de lepidocrocita (γ -FeOOH) e b) região de coloração amarela, mostrando bandas características de goetita e lepidocrocita.

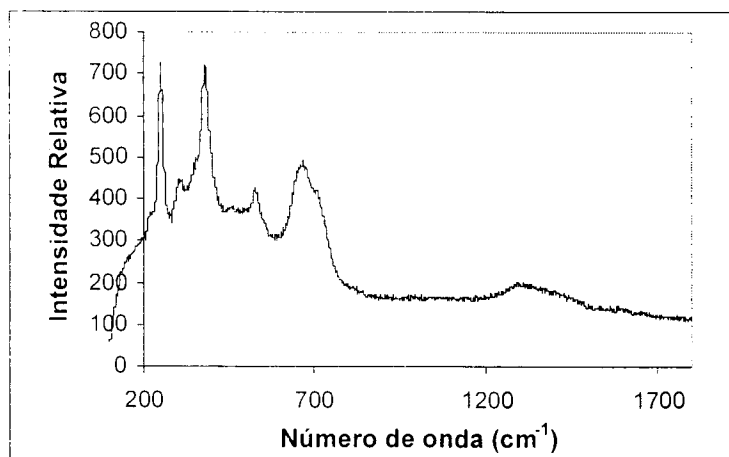


Figura 2 – Espectro Raman de região de coloração preta, mostrando bandas características de magnetita, goetita e lepidocrocita.

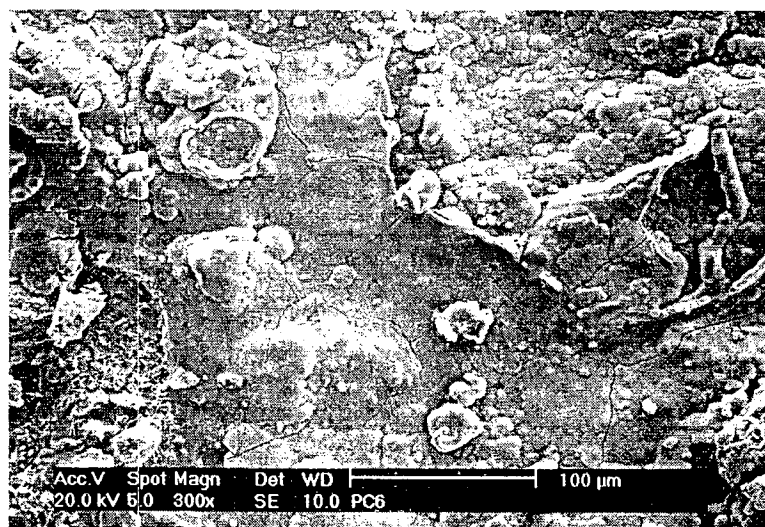


Figura 3 – Micrografia de uma amostra exposta 6 meses na estação Paula Souza.

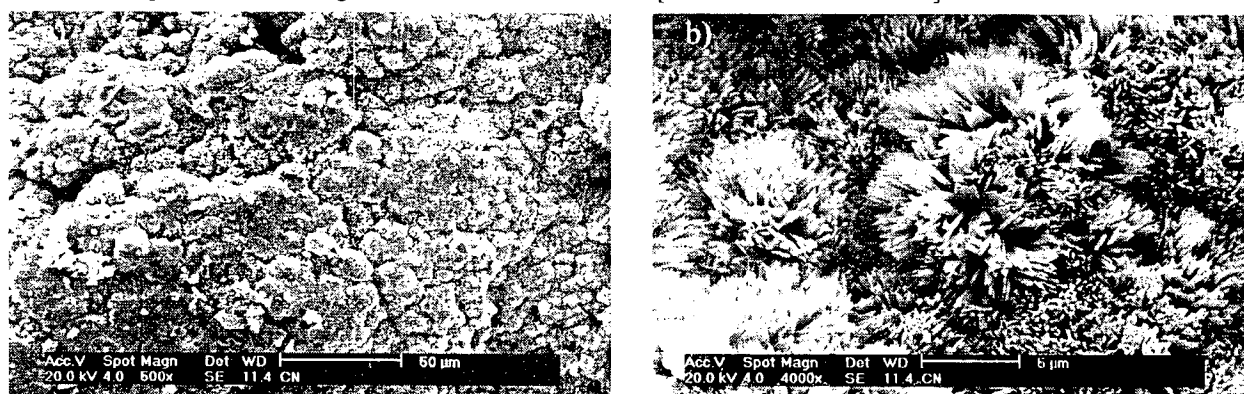


Figura 4 – Micrografias da amostra submetida ao ensaio UVCON/Névoa Salina, mostrando: a) estruturas achatadas de magnetita, e bolas de magnetita, de goetita e b) estruturas semelhantes a um arranjo de flores pontiagudas, associadas com goetita cristalina.

AGRADECIMENTOS

À Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA) pelo fornecimento dos corpo-de-prova utilizados neste estudo, à Dra. Dalva L. A. Faria, do IGBT, pela colaboração na obtenção e análise dos espectros Raman. Ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. D. L. A. Faria, S. V. Silva, M. T. Oliveira, *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, 873 (1997).
2. D. Thierry, D. Persson and C. Leygraf, *J. Electrochem. Society*, 135, 305 (1988).
3. T. Ohtsuka, K. Kubo and N. Sato, 42, 176 (1986)
4. S. J. Oh, D. C. Cook and H. E. Townsend, *Hypertine Interactions*, 112, 59-65 (1998).
5. S. Nasrazadani and A. Raman, *Corrosion*, 49, 224 (1993).
6. A. Raman, A. Razvan, B. Kuban, K. A. Clement and E. Graves, *Corrosion*, 42, 447 (1986).
7. A. Raman, S. Nasrazadani and L. Sharma, *Metallography*, 22, 79 (1989).
8. A. Raman, S. Nasrazadani, L. Sharma and A. Razvan, *Pract. Met.*, 24, 577 (1987).
9. Morcillo, M., Almeida, E., Rosales, B., Uruchuru, J. y Marrocos, M., "Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica- Parte I: Mapas de Iberoamérica de Corrosividad Atmosférica (Proyecto MICAT, XV Iberoamericano de Iberoamérica de Corrosividad Atmosférica)", *Madrid*, 1993.
10. JCPDS, X-ray Diffraction Database of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

LIA

Faculty of Chemistry and Biology, Department of Chemistry of Materials
Faculty of Engineering, Department of Metallurgy
UNIVERSITY OF SANTIAGO OF CHILE



Institute of Chemistry, CATHOLIC UNIVERSITY OF VALPARAISO

School of Civil Construction, CATHOLIC UNIVERSITY OF CHILE

First Announcement

LATINCORR-2003

8th IBERO-AMERICAN CONGRESS OF CORROSION AND PROTECTION
5th NACE LATIN-AMERICAN REGION CORROSION CONGRESS

OCTOBER 20-24, 2003

About the Meeting:

The Congress builds on the highly successful meetings held in Venezuela (1991), Brazil (1994), Mexico (1997) and more recently in Colombia (2000). The aim of this Congress is to continue the tradition of the previous Meetings, focussed on the new results obtained in the area of Corrosion Science and Engineering and Protection of Materials. Not only fundamental and applied research and development but also industrial applications are covered. The technical program will consist of plenary conferences, oral and poster communications and technical exhibitions. The social program considers a gala dinner at one evening and tours to different places of general interest.

We are looking forward to welcome you to the fifth edition of LATINCORR, to be held at the Diego Portales Conference Center in Santiago, Chile, on October, 20-24, 2003.

Languages

The languages of the Conference are Spanish, Portuguese and English.

Technical Topics:

The Conference will include the following topics:

- Aeronautics
- Atmospheric Corrosion
- Aqueous Corrosion
- Cathodic/Anodic Protection
- Chemical/and Petroleum Industry
- Coating/Surface Modification
- Conservation and restoration
- Concrete
- Erosion
- Electrochemical Techniques
- Embrittlement
- Environmental Induced Cracking
- Failure Analysis
- High Temperature
- Inhibitors
- Localized Corrosion and Passivity
- Microbial Influence
- Resistant Materials
- Testing Inspection and Monitoring

IPEN/CNEN-SP
BIBLIOTECA
"TEREZINE ARANTES FERRAZ"

Formulário de envio de trabalhos produzidos pelos pesquisadores do IPEN para inclusão na
Produção Técnico Científica

AUTOR(ES) DO TRABALHO:
R. A. ANTUNES, I. Costa

LOTAÇÃO: CCTM

RAMAL: 9359

TIPO DE REGISTRO:

art. / periód.:
cap. de livro

Publ. IPEN
Art. conf

resumo
outros
(folheto, relatório, etc...)

TITULO DO TRABALHO:

EXPOSIÇÃO ATMOSFÉRA VERSUS ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO:
UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS
SOBRE AÇO CARBONO.

APRESENTADO EM: (informar os dados completos - no caso de artigos de conf., informar o título
da conferência, local, data, organizador, etc..)

20 a 24 de Outubro Santiago - Chile

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:

Corrosão atmosférica; produtos de corrosão; ensaios acelerados

ASSINATURA: _____

DATA: 9/12/2003