

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS

Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica

Ezio Machado de Oliveira

**ANÁLISE DOS MECANISMOS DE CORROSÃO DO AÇO ASTM A36 PRESENTES
NA FORMAÇÃO DO EFEITO DE BARREIRA, BASEADA NA CARACTERIZAÇÃO
DOS PRODUTOS FORMADOS**

Belo Horizonte

2014

Ezio Machado de Oliveira

**ANÁLISE DOS MECANISMOS DE CORROSÃO DO AÇO ASTM A36 PRESENTES
NA FORMAÇÃO DO EFEITO DE BARREIRA, BASEADA NA CARACTERIZAÇÃO
DOS PRODUTOS FORMADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador : José Rubens Gonçalves Carneiro.

Belo Horizonte

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

O48a	Oliveira, Ezio Machado de Análise dos mecanismos de corrosão do aço ASTM A36 presentes na formação do efeito de barreira, baseada na caracterização dos produtos formados / Ezio Machado de Oliveira. Belo Horizonte, 2014. 212f.:il. Orientador: José Rubens Gonçalves Carneiro Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. 1. Corrosão. 2. Corrosão e anticorrosivos. 3. Aço - Corrosão. 4. Aço – Análise. I. Carneiro, José Rubens Gonçalves. II. Pontifícia Universidade Católica de Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título. SIB PUC MINAS CDU: 620.193
------	---

Ezio Machado de Oliveira

**ANÁLISE DOS MECANISMOS DE CORROSÃO DO AÇO ASTM A36 PRESENTES
NA FORMAÇÃO DO EFEITO DE BARREIRA, BASEADA NA CARACTERIZAÇÃO
DOS PRODUTOS FORMADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

José Rubens Gonçalves Carneiro (Orientador) – PUC Minas

William de Melo Silva – PUC Minas

Pedro Paiva Brito – PUC Minas

Vanessa de Freitas Cunha Lins – UFMG

Luiz Cláudio Cândido – UFOP

Belo Horizonte, 28 de março de 2014

Aos meus pais, que souberam educar-me, lutaram tanto por mim e até hoje ensinam-me bons princípios; queridos, o esforço que fizeram não foi em vão.

Aos meus irmãos, pelo incentivo e carinho, também exemplos para mim, de dedicação e força de vontade.

À minha esposa Miriam, doce e incomparável companheira; seu amor incondicional foi fundamental para o meu sucesso. Amo muito você.

Aos meus queridos filhos, pérolas para mim. Compreenderam minha ausência enquanto me dedicava aos estudos.

Aos meus amigos e irmãos na fé. Descobri que são muitos.

A todos, minha admiração.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo inefável dom da vida e por ser a fonte de todo o meu sustento.

Ao professor Dr. José Rubens Gonçalves Carneiro, pela sua brilhante orientação neste trabalho, que foi árduo, mas muito facilitado pelo seu apoio, discernimento e profissionalismo. Agradeço também pelo seu incentivo e a amizade de muitos anos.

Ao professor Dr. José Ricardo Sodré, pela confiança em mim depositada e por ter me proporcionado a oportunidade de ingressar-me no curso de doutorado em engenharia mecânica pela Pucminas.

À Toshiba Infraestrutura América do Sul, pelo apoio recebido no tocante aos ensaios acelerados de corrosão. Foi fundamental a flexibilização do meu horário de trabalho, sem a qual não teria sido possível minha participação no curso de doutorado. Sou agradecido pelo apoio profissional e valorização deste projeto pelo meu chefe imediato na engenharia de produção, Sr. Ian Bieles e também pelo superintendente industrial, Sr. Heloísio Rodrigues.

Aos Srs Jaime Vieiro e José Paulo Bezerra da empresa Stardur Tintas Especiais, pelo apoio na realização de todos os ensaios no campo.

À Dra. Karla Balzuweit, Dra. Nelcy Mohallem e a todos da excelente equipe do Centro de Microscopia da UFMG, pelo apoio na realização de vários ensaios muito importantes como microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo, entre outros. Em especial, agradeço a colaboração prestativa e competente da Dra. Paola Ferreira Barbosa e aos mestres Erico Freitas e Wesller Schmidt.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, em especial ao Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo e ao mestre Mário da Silva Araújo Filho pelo apoio na realização dos ensaios de espectroscopia Mössbauer.

Ao Dr. Orlando León Garcia pela sua ajuda totalmente voluntária nos estudos de caracterização de óxidos pela técnica de difração de elétrons retro espalhados.

À Dra. Andréia Bicalho do Departamento de Metalurgia da Universidade Federal de Minas Gerais, pelo apoio voluntário nos testes de caracterização de materiais por difração de raios-X.

Aos componentes da banca do evento de qualificação desta tese, que muito contribuíram com comentários para aperfeiçoar o trabalho que está sendo entregue, sendo os ilustres doutores Vanessa de Freitas Cunha Lins, do Departamento de Pós-graduação do Curso de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Waldemar Augusto de Almeida Macedo, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Pedro Paiva Brito e William de Melo Silva, ambos da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais,

À Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, em especial ao curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, à coordenação, professores, ao André Bragança Carvalho França, à responsável pela secretaria do curso, Valéria Aparecida Gomes e demais funcionários pelo apoio de muita valia.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão de bolsa de estudos para realização do curso de doutorado junto à Pucminas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG pelos recursos financeiros que contribuíram para a realização de parte dos ensaios desta pesquisa.

“Ó profundidade das riquezas, tanto da sabedoria, como da ciência de Deus! Quão insondáveis são os seus juízos, e quão inescrutáveis os seus caminhos! Porque quem compreendeu o intento do Senhor? Ou quem foi o seu conselheiro? Ou quem lhe deu primeiro a ele, para que lhe seja recompensado?”

Romanos 11:33 a 35

RESUMO

O efeito de barreira em corrosão atmosférica é fundamental nas taxas de deterioração dos materiais. No entanto, os mecanismos intrínsecos de sua formação têm sido muito pouco discutidos. Esta tese propôs analisar a causa do efeito de barreira, através da caracterização das fases dos produtos de corrosão. Três tipos de ensaios em corpos de prova de aço ASTM A36 foram utilizados: acelerado, semi acelerado e não acelerado em ambiente de orla marítima. As técnicas utilizadas para caracterização foram: espectroscopia Mössbauer por conversão de elétrons (CEMS), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), com preparação de amostras por feixe de íons focalizados (FIB), difração de elétrons retro espalhados (EBSD) e microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG). No regime acelerado, o efeito de barreira iniciou-se com espessura da camada de corrosão na ordem de 2000Å, tempo de exposição entre 67 e 135 horas em ensaio de referência; este valor foi inferior a 150 horas, calculado por meio de modelo de simplificação linear da fase preliminar ao efeito de barreira. No regime não acelerado, o efeito de barreira foi calculado para iniciar após 38 dias, mas pela análise de fases, ocorreu com menos de 30 dias. Na superfície da camada, a presença de βFeOOH foi exclusiva, sendo que no volume, Fe_3O_4 foi significativa; houve também indicações de αFeOOH , γFeOOH e fases amorfas. A avaliação morfológica indicou uma camada de corrosão mais porosa no ensaio acelerado, bem como fases com formações arredondadas e planas (magnetita), aciculares (akaganeita), tipo “ripa” e formações floridas (lepidocrocita), bolas de algodão (akaganeita e/ou goetita). Os resultados indicaram mecanismos cíclicos de corrosão atmosférica dependentes da difusão e concentração de oxigênio, antes de iniciar o efeito de barreira. Após o início do efeito de barreira, a redução do produto da corrosão compete com a difusão e redução de oxigênio. Constatou-se também que o modelo de cálculo por taxa constante de corrosão na etapa de pré-barreira, bastante referenciado na literatura, pode sofrer perturbações significativas.

Palavras-chave: Corrosão atmosférica. Efeito de barreira na corrosão. Corrosão em orla marítima. Corrosão do Aço ASTM A36. Mecanismos de corrosão.

ABSTRACT

The effect of atmospheric corrosion barrier is fundamental in the rates of deterioration of materials. However, the intrinsic mechanisms of their formation has been little discussed. This thesis proposed to analyze the cause of the barrier effect, using characterizing of the corrosion products phases. Three methods on ASTM A36 steel samples were used to test: accelerated, semi accelerated and non-accelerated on the marine environment. The techniques utilized were : conversion electrons Mössbauer spectroscopy (CEMS), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), with samples prepared by focused ion beam (FIB), electron backscattered diffraction (EBSD) and scanning electron microscopy with field emission gun (FEG - SEM). In the accelerated test, the barrier effect began with corrosion layer thickness approximately of 2000Å and the exposure time was between 67 and 135 hours on the reference test; this value was less than 150 hours, calculated by simplified linear model for pre-barrier effect step. In non-accelerated test, the barrier effect was calculated to start after 38 days, but by the phase analysis, the result indicated time less than 30 days. In the surface layer, the presence of βFeOOH was unique and in the volume, Fe_3O_4 had significant quantity, there were too, indications of αFeOOH , γFeOOH and amorphous phases. Morphological evaluation indicated corrosion product more porous in the accelerated test, as well as phases with round and flat formations (magnetite), acicular (akaganeite), “clapboard” and flowery formations (lepidocrocite) and cotton balls (akaganeite and/or goethite). The results indicate that cyclic mechanisms of atmospheric corrosion occur, depending of the concentration and diffusion of oxygen, before starting the barrier effect. After the start of the barrier effect, the reduction of the corrosion product competes with the diffusion and oxygen reduction. The simplified model of constant corrosion rate in the pre-barrier step, fairly referenced in the literature, may undergo changes in its linearity, as discussed on the evaluation of the results.

Keywords: Atmospheric corrosion. Barrier effect of the corrosion. Corrosion on the marine environment. Corrosion of ASTM A36 steel. Corrosion mechanisms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Nível de energia envolvido na produção e corrosão dos metais	62
Figura 2 – Diagrama de Pourbaix: Fe – H ₂ O. Concentrações iônicas de 10 ⁻⁶ M	63
Figura 3 – Gráfico esquemático das funções m(t) com curvas f ₁ (t) e f ₂ (t), em função das temperaturas de 35°C e 25°C para ensaio de referência (SLN=5%, T=35°C, UR=saturada e CSU=360 ciclos/ano)	69
Figura 4 – Gráfico de massa corroída x tempo, para diferentes valores de temperatura. Valores calculados com base na sensibilidade à variação de temperatura em ensaio acelerado.....	72
Figura 5 – Gráfico de massa corroída x tempo, para diferentes valores de umidade relativa do ar. Valores calculados com base na sensibilidade à variação de umidade relativa do ar em ensaio acelerado.....	72
Figura 6 – Gráfico de massa corroída x tempo, para diferentes valores de ciclos de secagem e umedecimento. Valores calculados com base na sensibilidade à variação de CSU em ensaio acelerado	73
Figura 7 – Gráfico de perda de massa em relação à variação de salinidade	73
Figura 8 – Gráfico de massa corroída x tempo, na corrosão de aço ASTM A36 em meio rico em NaCl nos regimes acelerado, semi-acelerado e não acelerado.	74
Figura 9 – Fases em processo de corrosão uniforme	75
Figura 10 –Tortuosidade caminho do fluxo de O ₂ em função da densidade (Produto de corrosão idealizado com partículas esféricas).....	77
Figura 11 –Ilustração do processo e formação dos padrões de Kikuchi.....	84
Figura 12 –Ilustração do formato físico e dimensões do corpo de prova para os ensaios de corrosão	88
Figura 13 –Placa com três corpos de prova, acondicionados em caixa plástica, antes de sofrerem corrosão, fixados por fita dupla face adesiva. Pacote de sílica gel foi colocado contra a absorção de umidade	88

Figura 14 – Ilustração de amostra em sua seção transversal, com aplicação de resina sobre sua região lateral, para análise transversal do filme de óxido	90
Figura 15 – Imagem da região selecionada para preparação de amostra por meio de FIB, objetivando análises pelo MET	91
Figura 16 – Imagem da amostra fixada ao porta amostra na sua condição final de preparação com espessura de 0,1µm	92
Figura 17 – Embalagem plástica com corpos de prova, após sofrerem corrosão acelerada em vários intervalos de tempo	93
Figura 18 – Mapa de polos inversa feito por EBSD	99
Figura 19 – Espectros de emissão Mössbauer do ^{57}Fe , para ensaios de 67 e 135 horas de exposição no ensaio acelerado	101
Figura 20 – Espectros resultantes dos ensaios nas amostras de (a) 250, (b) 500, (c) 750 e (d) 1000 horas de exposição no ensaio acelerado.....	102
Figura 21 – Espectro de transmissão Mössbauer do ^{57}Fe , feito a baixa temperatura (80K) em amostra com tempo de exposição de 250 horas	103
Figura 22 – Espectro de CEMS do ^{57}Fe , feito em amostra à temperatura de 300K, exposta por um mês no ensaio não acelerado em orla marítima	104
Figura 23 – Espectro de CEMS do ^{57}Fe , feito em amostra à temperatura de 300K, exposta por três meses no ensaio não acelerado em orla marítima.	104
Figura 24 – Espectro de CEMS do ^{57}Fe , feito em amostra à temperatura de 300K, exposta por seis meses no ensaio não acelerado em orla marítima.	105
Figura 25 – Espectro de DRX no pó do produto de corrosão da amostra submetida a 250 horas de ensaio acelerado em laboratório.....	106
Figura 26 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a 500 horas de ensaio acelerado em laboratório.....	107

Figura 27 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a 750 horas de ensaio acelerado em laboratório	107
Figura 28 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a 1000 horas de ensaio acelerado em laboratório	108
Figura 29 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a ensaio por 750hs no laboratório + seis meses no campo.....	110
Figura 30 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a exposição no ambiente natural de orla marítima durante um mês.....	112
Figura 31 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a exposição no ambiente natural de orla marítima durante três meses.....	112
Figura 32 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a exposição no ambiente natural de orla marítima durante seis meses.....	113
Figura 33 – Imagem de campo claro (<i>bright field</i>) feita por MET, identificando a região do produto da corrosão (1) do substrato de aço ASTM A36 (2) e do revestimento de platina (3).....	114
Figura 34 – Espectro de EDS no ponto 1, indicado na Figura 33, compatível com o produto de corrosão na amostra exposta por 200 horas no ensaio acelerado	114
Figura 35 – Espectro de EDS no ponto 2, indicado na Figura 33, compatível com o substrato em aço ASTM A36 na amostra exposta por 200 h no ensaio acelerado.....	115
Figura 36 – Área selecionada (SAED – <i>Selected Area Electron Diffraction</i>) para identificação de possíveis fases cristalinas no produto de corrosão.....	116
Figura 37 – Anéis de difração de elétrons na área selecionada na Figura 36, indicativos da existência de material policristalino, contudo sombras em forma de anéis são indicativas de que parte do material tem característica amorfa.....	116

Figura 38 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração na área selecionada do produto de corrosão. As indicações foram dos planos (220), (311), (400), (333), (440), correspondentes da fase Fe_3O_4	117
Figura 39 – Imagem de campo escuro na região do produto de corrosão, na direção cristalográfica [440], referente ao anél externo do SADP da Figura 38. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográficas <440>	118
Figura 40 – Imagem de nanodifração em monocristal do substrato de aço ASTM A36, com feixe de elétrons incidente na direção [001]. Os pontos 1,2 e 3 foram predefinidos para avaliação de possível correlação da formação cristalográfica entre o substrato e o produto de corrosão	119
Figura 41 – Imagem de campo claro do ponto 1, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica [001]. Pontos e regiões mais escuros indicam estarem na família de direções cristalográficas <001>	119
Figura 42 – Imagem de campo escuro do ponto 2, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica [110]. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográficas < 110 >	120
Figura 43 – Imagem de campo escuro do ponto 3, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica [110]. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográficas <110>	120
Figura 44 – Imagem de campo escuro no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica [101]. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográficas < 101>	121
Figura 45 – Imagem de campo claro no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica [101]. Pontos e regiões mais escuros indicam estarem na família de direções cristalográficas < 101 >	121

Figura 46 – Imagem de campo claro do ponto 1, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica [001]. Pontos e regiões mais escuros indicam estarem na família de direções cristalográficas < 001 >	122
Figura 47 – Imagem de campo escuro do ponto 2, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica [110]. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográficas < 110 >	122
Figura 48 – Imagem de campo escuro do ponto 3, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica [110]. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográfica <110 >	123
Figura 49 – Imagem de campo claro feita pelo MET, indicando as regiões do produto da corrosão (1) e do substrato (2) no ensaio semi-acelerado	124
Figura 50 – Espectro de EDS no ponto 1, indicado na Figura 49, compatível com o produto de corrosão na amostra exposta no ensaio semi-acelerado	125
Figura 51 – Espectro de EDS no ponto 2, indicado na Figura 49, compatível com o substrato em aço ASTM A36 na amostra exposta no ensaio semi-acelerado.....	125
Figura 52 – Anéis de difração na região de formação do produto de corrosão, com poucas indicações de cristalinidade e presença de material com estrutura amorfa.....	126
Figura 53 – Imagem de campo escuro na região do produto de corrosão, na família de direções <440>, com algumas indicações policristalinidade.....	126
Figura 54 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração na área selecionada do produto de corrosão. As indicações foram dos planos (220), (311), (400), (333), (440), correspondentes da fase Fe ₃ O ₄	127

Figura 55 – Amostra exposta por um mês, após preparação no FIB	128
Figura 56 – Espectro de EDS no ponto X, indicado na Figura 55, compatível com o produto de corrosão na amostra exposta por um mês no ensaio não acelerado.....	129
Figura 57 – Área selecionada para difração por MET	129
Figura 58 – Imagem de difração na região de formação dos óxidos, evidenciando alta cristalinidade no material	130
Figura 59 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração, indicativos da fase Fe_3O_4	130
Figura 60 – Imagem da amostra preparada no FIB, após três meses no campo.....	132
Figura 61 – Espectro de EDS no ponto 1, indicado na Figura 60, compatível com o substrato e armazenagem da amostra, exposta por três meses em orla marítima.....	132
Figura 62 – Análise por EDS no ponto 2, indicado na Figura 60, compatível com o produto de corrosão, preparação e armazenagem da amostra, exposta por três meses no ambiente de orla marítima	133
Figura 63 – Imagem com vários anéis de difração na região de formação do produto de corrosão, evidenciando cristalinidade muito alta na região amostrada.....	133
Figura 64 – Imagem de campo escuro no produto de corrosão, na direção da família de planos cristalográficos de um dos anéis de difração da Figura 63. Imagem de produto compacto com indicação da presença de cristais.	134
Figura 65 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração, indicativos da fase Fe_3O_4 . Oito anéis foram identificados na figura, sendo da extremidade para o centro, equivalentes aos planos cristalográficos (440), (333), (422), (331), (400), (311), (220) e (111)	134
Figura 66 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração, indicativos da fase βFeOOH . Cinco anéis foram	

identificados na figura, sendo da extremidade para o centro, equivalentes aos planos cristalográficos (110), (301), (202), (200), (101).....	135
Figura 67 – Imagem da amostra preparada pelo FIB, após seis meses exposta em orla marítima.....	136
Figura 68 – Área selecionada no produto de corrosão para difração de elétrons pelo MET	136
Figura 69 – Análise por EDS, no ponto 1 na Figura 67, compatível com o substrato e armazenagem da amostra, exposta por seis meses em orla marítima.....	136
Figura 70 – Análise por EDS no ponto 2, na Figura 67, compatível com o produto de corrosão, preparação e armazenagem da amostra, exposta por seis meses em orla marítima	137
Figura 71 – Difração de elétrons na região de formação do produto de corrosão, evidenciando material com parte policristalina e parte amorfa	137
Figura 72 – Imagem de campo escuro na região do produto de corrosão, na direção da família de planos cristalográficos <440>, referente ao anel mais externo de difração, indicado na Figura 71	138
Figura 73 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração, indicativos da fase Fe ₃ O ₄	138
Figura 74 – Imagem de aglomerados de cristais no formato de “charutos” (em destaque dentro da elipse), sugestivos da formação de grãos de akaganeita.....	140
Figura 75 – Imagem de MEV mostrando vários cristais com formações aciculares (em destaque dentro da elipse), sugestivas de serem da fase akaganeita	140
Figura 76 – Análise por EDS feita sobre cristal de formato do tipo “charuto” (ponto indicado pela seta na imagem da Figura 74, indicando a predominância de ferro e oxigênio, compatível com a fase β-FeOOH	141

Figura 77 – Imagem de cristais com ampliação de 25000 vezes, apresentando formações achatadas, sugestivas de serem da fase magnetita. Na parte inferior aparecem grandes vazios e descontinuidades no produto de corrosão.....	141
Figura 78 – Imagem com ampliação de 50000 vezes, mostrando cristais com formações planas achatadas, sugestivas da fase magnetita	142
Figura 79 – Imagem com ampliação de 100.000 vezes, identificando grande quantidade de cristais muito pequenos (vários na ordem de 50 a 100nm), redondos e planos, sugestivos de serem da fase Fe_3O_4	142
Figura 80 – Imagem mostrando descontinuidades na camada de corrosão, com aberturas na ordem de até 1 μm . Em destaque muitos cristais com formações planas circulares, com diâmetros em torno de 50nm, indicativas da fase magnetita.....	143
Figura 81 – Análise por EDS feita em ponto central da imagem da Figura 79, com indicações dos elementos Fe, O, C,F, Na, Si, S, Ca, Mn, indicativos da presença de óxido de ferro e de traços de alguns elementos da matriz do substrato e da solução de névoa salina.....	143
Figura 82 – Imagem com ampliação de 10000 vezes, mostrando poros e descontinuidades na camada do produto de corrosão, na ordem de 1 a 3 μm	144
Figura 83 – Imagem com ampliação de 50000 vezes, mostrando grande poro de formato aproximadamente redondo de 3 μm	144
Figura 84 – Morfologia com indicações da formação de “bolas de algodão”, sugestivas de que sejam da fase akaganeita, o que é reforçado com a presença de Fe, O e Cl na análise por EDS apresentada na Figura 85	145
Figura 85 – Análise por EDS no centro da imagem da Figura 84. Os elementos Fe, O e Cl, são compatíveis com a formação de produto de corrosão em meio salino	146

Figura 86 – Micrografia com ampliação de 20000 vezes, identificando morfologia de cristais alongados do tipo “ripas”, sugestivas de serem da fase lepidocrocita.....	146
Figura 87 – Análise por EDS feita no centro da imagem da Figura 86. Os elementos Fe e O, são compatíveis com a formação de hidróxido de ferro.....	147
Figura 88 – Morfologia de “bolas de algodão”, sugestiva de ser da fase akaganeita ou goetita.....	147
Figura 89 – Morfologia de “bolas de algodão”, sugestiva de ser da fase akaganeita ou goetita – aumento de 10000 vezes.....	148
Figura 90 – Micrografia com ampliação de 20000 vezes, identificando morfologia com cristais em formato acicular, sugestivos de serem da fase akaganeita.....	148
Figura 91 – Micrografia com ampliação de 50000 vezes, identificando morfologia com cristais em formato acicular, sugestivos de serem da fase akaganeita.....	149
Figura 92 – Morfologia com da formação de cristais com finas placas em “estruturas floridas”, sugestivas de que sejam da fase lepidocrocita. Ensaio de exposição em orla marítima durante um mês.....	150
Figura 93 – Morfologia com indicações da formação de “bolas de algodão”, sugestivas de que sejam da fase akaganeita. Ensaio de exposição em orla marítima durante um mês	151
Figura 94 – Micrografia com aumento de 5000 vezes. As formações se apresentam indefinidas, sendo indicativas da presença de material amorfo. Ensaio de exposição em orla marítima durante um mês.....	151
Figura 95 – Micrografia com aumento de 50000 vezes. As formações se apresentam indefinidas, sendo indicativas da presença de material amorfo. Ensaio de exposição em orla marítima durante um mês.....	152

Figura 96 – Morfologia com indicações de várias formações de cristais alongados e seção do tipo “ripa”, sugestivos de que sejam da fase lepidocrocita. Ensaio de exposição em orla marítima durante três meses	152
Figura 97 – Morfologia com indicações de algumas formações de cristais aciculares, sugestivos de que sejam da fase akaganeita. Ensaio de exposição em orla marítima durante três meses	153
Figura 98 – Micrografia com aumento de 50000 vezes, mostrando poro de formato redondo e diâmetro próximo de 700nm (na posição central superior). As formações se apresentam indefinidas, sendo indicativas da presença de material amorfo. Ensaio de exposição em orla marítima durante três meses	153
Figura 99 – Micrografia com aumento de 5000 vezes. As formações se apresentam indefinidas, sendo indicativas da presença de material amorfo. Ensaio de exposição em orla marítima durante seis meses	154
Figura 100 – Micrografia com aumento de 5000 vezes, mostrando dois poros de formato aproximadamente redondo com diâmetro em torno de 1µm (na posição da lateral direita). Ensaio de exposição em orla marítima durante seis meses	154
Figura 101 – Mecanismo de corrosão do ferro e formação de fases.....	162
Figura 102 – Gráfico de uma função, segundo Melchers (2003), ajustada para $m(t)$ no ensaio de referência de Oliveira (2007), linha pontilhada.....	167
Figura 103 –Gráfico de uma função, segundo Benárie (1986), ajustada para $m(t)$ no ensaio de referência de Oliveira (2007), linha pontilhada.....	167
Figura 104 – Continuidade entre as fases 1 (taxa de corrosão constante) e 2 (taxa de corrosão decrescente)	169
Figura 105 –Gráfico ilustrativo da indicação dos pontos teórico e experimental do limite de barreira. Ensaio acelerado em meio com 5% em massa de NaCl	173

Figura 106 – Gráfico com taxas (constante e variável) de corrosão antes e após o início do efeito de barreira. Pode ser vista a descontinuidade no limite de barreira	175
Figura 107 – Gráfico com ajuste polinomial para a etapa preliminar ao efeito de barreira, definida a partir de três pontos pertencentes ao processo experimental	176
Figura 108 – Gráfico do comportamento de taxas variáveis de corrosão antes e após o ponto do limite de formação do efeito de barreira	177
Figura 109 – Gráfico com curvas do ensaio acelerado, considerando os pontos teórico e experimental de início da formação do efeito de barreira.....	178
Figura 110 – Gráfico da curva experimental de perda de massa em função do tempo para o ensaio não acelerado em orla marítima e da curva ajustada conforme o método de Melchers (2003) até 2160 horas de ensaio	180
Figura 111 – Gráfico ilustrativo da indicação dos pontos teórico e experimental do limite de barreira. Ensaio não acelerado em ambiente de orla marítima.....	181
Figura 112 – Gráfico com curvas do ensaio não acelerado, considerando os pontos teórico e experimental de início da formação do efeito de barreira.....	183
Figura 113 – Gráfico com curvas do ensaio semi-acelerado a partir de dados experimentais	185
Figura 114 – Gráfico com ilustração da metodologia de projeção de curvas para ensaios acelerado e não acelerado, a partir de dados experimentais	188
Figura 115 – Gráfico com curvas de ensaios reunidos (acelerado, não acelerado e semi-acelerado)	190

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Planejamento da execução dos corpos de prova	86
Tabela 2 – Valores dos parâmetros do ensaio cíclico de corrosão	93
Tabela 3 – Composição química do aço utilizado nos experimentos (% em massa).....	98
Tabela 4 – Análise da variação da energia livre de Gibbs em reações	164
Tabela 5 – Comparação de valores de perda de massa em função do tempo Ensaio acelerado com exposição em meio com 5% em massa de NaCl	168
Tabela 6 – Comparação de resultados teórico e experimental	178
Tabela 7 – Comparação de valores de perda de massa em função do tempo. Ensaio não acelerado com exposição e orla marítima	179
Tabela 8 – Comparação de resultados teórico e experimental	183
Tabela 9 – Dados de curvas do ensaio semi-acelerado e pontos medidos	184
Tabela 10 – Variações dos pontos experimentais em relação às curvas ajustadas em cada processo (%)	186

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Variáveis para cálculo de intervalo de confiança das medições.....	187
--	------------

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AISI – American Iron and Steel Institute.

ASTM – American Society for Testing and Materials.

CDP's – Corpos de prova.

CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear.

CEMS – Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy.

CM-UFMG – Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

CSU – Ciclos de secagem e umedecimento.

DRX – Difração de Raios-X.

EBSD – Electron Backscattered Diffraction.

EBSP – Electron Backscattered Diffraction Patterns.

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy.

FEG – Field Emission Gun.

FIB – Focused Ion Beam

GCE – Gradiente de Campo Elétrico.

IS – Isomeric Shift

LFA – Laboratório de Física Aplicada.

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura.

MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão.

NBR – Norma Brasileira.

PUCMINAS – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

QS – Quadrupole Splitting.

SADP – Selected Area Diffraction Pattern.

SAED – Selected Area Electron Diffraction.

SEM – Scanning Electron Microscope.

SLN - Salinidade.

TMS – Transmission Electron Spectroscopy.

UFMG – Universidade Federal do Estado de Minas Gerais.

UR – Umidade relativa do ar.

WDS – Wave Dispersion Spectrometry

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Constante em dadas condições ambientais na fórmula de Melchers de $c(t)$.

A – Constante que depende do ambiente na fórmula de corrosão de Benárie.

α – Tipo de estrutura e ordenação cristalina.

α – Variável para determinação do nível estatístico de confiança.

α_0 – Quantidade convertida de metal em produto de corrosão.

B – Constante em dadas condições ambientais na fórmula de Melchers de $c(t)$.

B – Constante que depende do ambiente na fórmula de corrosão de Benárie.

$\vec{B}_e$ – Vetor campo magnético de elétron.

B_{hf} – Campo magnético hiperfino, detectado em espectroscopia Mössbauer.

β – Tipo de estrutura e ordenação cristalina.

β – Constante de fase relacionada ao meio de propagação de uma onda.

C – Velocidade da luz.

C – Perda de material devido a corrosão.

C_b – Concentração de oxigênio no ambiente.

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Celsius.

Cl^- – Íons cloreto.

$dc(t)/dt$ – Taxa de corrosão instantânea.

d_{hkl} – Distância entre dois planos cristalográficos paralelos com índices de Miller.

dO_2/dt – Taxa de transferência da massa de oxigênio.

ΔG – Variação da energia livre de Gibbs.

ΔG° – Energia livre de Gibbs padrão.

ΔG_f° – Variação da energia de Gibbs padrão da formação de reagentes e produtos.

ΔH – Variação da entalpia no sistema.

ΔS – Variação da entropia ou energia dissipada no sistema.

$\frac{\partial m_{(1)}(txyzw)}{\partial t}$ – Derivada parcial da massa no tempo, em função de t, x, y, z, w .

$\frac{\partial m_{(2)}(tx'yzw)}{\partial t}$ – Derivada parcial da massa no tempo, em função de t, x', y, z, w .

$\frac{dm_{(1)}(txyzw)}{dt}$ – Derivada total da massa no tempo, em função de t, x, y, z, w sendo que x, y, z, w tem valores constantes.

$\frac{dm_{(2)}(tx'yzw)}{dt}$ – Derivada total da massa no tempo, em função de t, x', y, z, w , sendo que x', y, z, w tem valores constantes.

δ – Deslocamento isomérico detectado em espectroscopia Mössbauer.

E – Constante em dadas condições ambientais na fórmula de Melchers de $c(t)$.

E – Energia de um fóton.

E_0 – Energia de transição nuclear em um átomo.

E_e – Estado excitado de energia de um núcleo radioativo.

E_f – Estado fundamental de energia de um núcleo atômico.

E_γ – Energia de emissão devido a incidência de raios gama.

E_R – Energia de recuo de um núcleo atômico.

F – Constante em dadas condições ambientais na fórmula de Melchers de $c(t)$.

$f_1(t)$ – Função perda de massa com o tempo no ensaio de referência.

$f_2(t)$ – Função perda de massa com o tempo em ensaio na temperatura 25°C.

$\overrightarrow{F_M}$ – vetor força magnética.

γ – Tipo de estrutura e ordenação cristalina.

γ – Indicação de radiação gama.

(hkl) – Indicação de índices de Miller de um plano cristalográfico.

$[hkl]$ – Indicação de índices de Miller para uma direção cristalográfica.

$\{hkl\}$ – Indicação de índices de Miller para uma família de planos cristalográficos.

$\langle hkl \rangle$ - Indicação de índices de Miller para família de direções cristalográficas.

K – Temperatura Kelvin.

k_1 – Valor de constante.

k_2 – Valor de constante.

k_3 – Valor de constante.

$K\alpha_1$ – Camada eletrônica K no subnível α_1

$K\beta$ – Camada eletrônica K no subnível β

m – Massa de corroída.

m_1 – Massa corroída na função $f_1(t)$.

m_2 – Massa corroída na função $f_2(t)$.

$m_{(1)}$ – massa corroída ao longo do tempo, sendo função de t, x, y, z e w .

$m_{(2)}$ – massa corroída ao longo do tempo, sendo função de t, x', y, z e w .

$m(t)$ – Função massa (m) corroída em função do tempo (t).

n – Quantidade indicativa de tamanho de amostra.

R – Resistência à difusão do oxigênio através de camada de produto de corrosão.

r_0 – Coeficiente angular de reta, indicativa de processo inicial de corrosão.

S – Desvio padrão de dados de amostra.

S – Sensibilidade ou corrosividade relativa entre dois ambientes.

σ_x – Erro padrão de amostra de dados.

T – Temperatura.

T – Tesla, unidade de campo magnético.

t – Tempo.

t – Coeficiente de Student.

Θ – Ângulo de incidência do feixe em ensaio de difração de raios-X.

V – Volume.

V – Velocidade que uma onda aproxima-se ou afasta-se de um observador.

v – Número de graus de liberdade de uma amostra para cálculo estatístico

w – Variável quantidade de ciclos de secagem e umedecimento (CSU).

x – Variável temperatura (T).

x' – Variável temperatura na curva ao longo de $f_2(t)$.

$\bar{X}$ – Média de medições em amostra de dados.

χ – Susceptibilidade magnética.

y – Profundidade do produto da corrosão

y – Variável umidade relativa do ar (UR).

y_{cp} – Densidade de produto da corrosão.

y_s – Densidade do aço.

z – Variável salinidade do ambiente (SLN).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	55
1.1	Justificativa	58
1.2	Objetivos	59
1.2.1	<i>Objetivo geral</i>	59
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i>	59
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	61
2.1	O processo de corrosão	61
2.1.1	<i>O comportamento termodinâmico na corrosão</i>	61
2.1.2	<i>Propriedades magnéticas no estudo da corrosão</i>	63
2.1.3	<i>Formas de ocorrência da corrosão eletroquímica</i>	65
2.1.4	<i>A corrosão atmosférica</i>	66
2.1.5	<i>Sensibilidade à alteração dos parâmetros T, UR, SLN e CSU</i>	68
2.1.6	<i>Mecanismo geral da cinética de corrosão dos aços ao carbono</i>	74
2.1.6.1	<u>Fase 1 – Corrosão controlada pela concentração de oxigênio</u>	75
2.1.6.2	<u>Fase 2 – Teoria Básica</u>	76
2.1.6.3	<u>Fase 2 – Produto de corrosão não-uniforme</u>	77
2.1.7	<i>Mecanismos de corrosão em função dos ciclos molhado-seco</i>	78
2.2	Técnicas de caracterização de produtos de corrosão	79
2.2.1	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	79
2.2.1.1	<u>O efeito Mössbauer</u>	80
2.2.1.2	<u>O efeito Doppler</u>	81
2.2.1.3	<u>Interações hiperfinas</u>	81
2.2.2	<i>Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)</i>	83
2.2.2.1	<u>Análise de fases e orientação cristalográfica</u>	83
2.2.3	<i>Microscópio eletrônico de transmissão (MET)</i>	84
2.2.3.1	<u>Preparação de amostras por feixe de íons focalizados (FIB)</u>	84
3	MATERIAIS E MÉTODOS	86
3.1	Preparação dos corpos de prova para ensaios de corrosão	87
3.2	Preparação dos corpos de prova para análises de caracterização	88
3.2.1	<i>Preparação via FIB dos corpos de prova para o MET</i>	90
3.3	Ensaio cíclico para corrosão acelerada	92
3.4	Ensaio em orla marítima (semi-acelerado e não acelerado)	94
3.5	Análises para caracterização do produto de corrosão	94
3.6	Análise de perda de massa	96
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
4.1	Análise química e estrutural do substrato	98
4.2	Microscopia com imagem de orientação cristalográfica do substrato	98
4.3	Resultados de espectroscopia Mössbauer.....	99
4.3.1	<i>Resultados de CEMS e TMS nas amostras do ensaio acelerado</i>	100
4.3.2	<i>Resultados de CEMS nas amostras do ensaio não acelerado</i>	103
4.4	Resultados de difração de raios-X.....	105

4.4.1	<i>DRX aplicada nas amostras do ensaio acelerado</i>	105
4.4.2	<i>DRX aplicada nas amostras do ensaio ensaio semi-acelerado</i>	108
4.4.3	<i>DRX aplicada nas amostras do ensaio não acelerado</i>	110
4.5	<i>Resultados de microscopia eletrônica de transmissão</i>	113
4.5.1	<i>MET aplicado nas amostras do ensaio acelerado</i>	113
4.5.2	<i>MET aplicado nas amostras do ensaio semi-acelerado</i>	123
4.5.3	<i>MET aplicado na amostras do ensaio não acelerado</i>	127
4.6	<i>Resultados morfológicos e de composição química</i>	139
4.6.1	<i>Análise por MEV-FEG-EDS nas amostras do ensaio acelerado</i>	139
4.6.2	<i>Análise por MEV-FEG-EDS nas amostras do ensaio semi acelerado</i>	145
4.6.3	<i>Análise por MEV-FEG-EDS nas amostras do ensaio não acelerado</i> ...	149
4.7	<i>Discussão geral dos resultados</i>	155
4.7.1	<i>Associação dos resultados de caracterização com os mecanismos eletroquímicos</i>	155
4.7.1.1	<u><i>Mecanismos eletroquímicos</i></u>	158
4.7.2	<i>Associação da análise de fases com o limite de barreira</i>	164
4.7.3	<i>Associação da análise de fases com ensaios de perda de massa</i>	166
4.7.4	<i>Considerações finais</i>	191
5	CONCLUSÕES	193
	REFERÊNCIAS	196
	APÊNDICES	204
	ANEXOS	212

1 INTRODUÇÃO

Um amplo entendimento do mecanismo de corrosão atmosférica sobre materiais ferrosos requer um estudo da influência do ambiente na taxa de corrosão e na formação dos produtos da reação eletroquímica. Isto implica na utilização de técnicas analíticas específicas, envolvendo grande conjunto de variáveis. A maioria dos estudos de mecanismos de corrosão atmosférica tem sido publicada após o ano 2000, com resultados específicos associados a várias regiões do mundo (MORCILLO et al., 2011). Há muitas limitações no entendimento do efeito de condições climáticas na corrosão metálica, e trabalhos mais recentes enfatizam a interpretação própria do complexo de umidade relativa, temperatura, impacto de poluentes e outras variáveis como temperatura do ponto de orvalho (CORVO et al., 2005). Oliveira, Carneiro e Lins (2009) estudaram a sensibilidade do processo corrosivo quanto a influência da variação dos parâmetros temperatura, umidade relativa do ar, salinidade e ciclos de secagem e umedecimento em ambiente de orla marítima. Na mesma pesquisa, curvas de sensibilidade foram traçadas e apresentada metodologia de previsão de vida útil de um sistema protetivo sobre o aço ASTM A36. Um tópico que tem sido relativamente pouco estudado em corrosão atmosférica é a morfologia das camadas dos produtos de corrosão que crescem na superfície do aço, seja em filmes finos ou espessos (MORCILLO et al., 2011). A conjugação dos avanços das técnicas de caracterização e do desenvolvimento da modelagem matemática indica uma direção dos estudos de muitos pesquisadores acerca do fenômeno da corrosão. Para estudo de corrosão atmosférica do aço, é necessário identificar as fases de óxidos de ferro presentes nas camadas com características amorfas e cristalinas (SEI et al., 1998). A identificação das fases no produto de corrosão torna possível desenvolver modelos que contemplem variáveis climáticas que afetam o processo em diferentes locais e regiões, por exemplo, a presença de grande quantidade de goetita sinaliza que o material corroído foi submetido a um grande número de ciclos de secagem e umedecimento (MARCO et al., 2000). Xian et al. (2013) identificaram a importância da microestrutura do material no processo inicial de corrosão de aço galvanizado a fogo com a liga de Zn-Al, conhecida como Galfan, bem como a utilidade da preparação de amostras por FIB para análise do

produto da corrosão na seção transversal de materiais metálicos, objetivando auxiliar nas técnicas de caracterização. Novos modelos matemáticos, como os que levam em conta a difusividade de íons através do filme de corrosão e a dissolução e perda do filme, vinculada à interação com o meio ambiente, estão sendo desenvolvidos. Melchers (2003) propôs um modelo conceitual de corrosão, fenomenológico, em ambiente marítimo. Matthiesen e Wonsyld (2010) estudaram experimento que correlacionou a taxa de corrosão em função do consumo de oxigênio em corpos de prova previamente corroídos ou não. Shu-tao et al. (2009) associaram a taxa de corrosão de aço de baixa liga com o tamanho das partículas das fases encontradas na permeação de íons cloreto no filme de corrosão formado. Li e Hihara (2010) estudaram o processo inicial de corrosão de aço ao carbono e sua dependência do tamanho das partículas de NaCl.

Uma lacuna no entendimento dos mecanismos de corrosão é a definição dos limites de espessura e de quando se inicia o efeito de barreira à difusão de elementos oxidantes através da camada corroída. Contudo, importantes pesquisas apontam para a exploração de recursos que poderão promover grande evolução no conhecimento deste mecanismo. Estudo sobre mecanismos atomísticos de difusão de oxigênio foi feito em ligas de níquel, levando em consideração a fundamentação energética para determinar o caminho da difusão (HYO et al., 2013). Avanços de modelos computacionais têm ocorrido e poderão contribuir para modelagem de mecanismos ainda não totalmente conhecidos, por exemplo, a formação do filme de corrosão e a difusão através dele, facilitando a modelagem de situações conhecidas de corrosão e projeto de camadas protetoras de alto desempenho (SAMUEL et al., 2013). É possível que a intensa pesquisa que vem ocorrendo para desenvolver produtos inibidores de corrosão auxilie no aumento do conhecimento do efeito de barreira provocado pela própria camada de corrosão (AMEER e FEKRY, 2011). Hajj et al. (2013) comprovaram por meio de experimento envolvendo ambiente aeróbio e anaeróbio, a influência do efeito de barreira e a inibição da taxa de corrosão no aço pela própria camada de oxidação, na sequência de exposição de ambiente aeróbio-anaeróbio. Zin et al. (2005) estudaram a influência que defeitos iniciais ou adquiridos em serviço, em camadas protetoras galvanizadas e revestidas com epóxi, podem provocar no avanço da

corrosão e na posterior formação de filme com efeito de barreira nos locais defeituosos. Hiroki (2008) discorreu sobre mecanismos de formação química do produto de corrosão e a sua ação protetora inibindo a corrosão do aço, considerando a importância da acidez do filme, descontinuidades intermediárias e sua evolução até a ampliação do efeito barreira contra a penetração de ânions mais agressivos, protegendo o substrato.

Vários autores interpretam o processo corrosivo em duas etapas distintas. Melchers (2003) afirma que em geral é aceito que o início do processo corrosivo se estabelece com uma relação linear entre a perda de massa em função do tempo, governada pela concentração de oxigênio disponível para oxidar o material em reações de oxirredução; após o período de comportamento linear, o controle da corrosão passa a ser por difusão de oxigênio. Kucera e Mattsson (1987) afirmam também que em geral dois estágios podem ser distinguidos em corrosão atmosférica: a iniciação e a propagação do processo corrosivo. Morcillo et al. (2011) apontam que quando produtos de corrosão, eventualmente adquirem características que não se alteram com o tempo, a taxa de corrosão torna-se constante. Gentil (2003) admite um processo linear em corrosão eletroquímica, quando a superfície metálica não varia, o produto da corrosão é inerte e a concentração do agente corrosivo é constante. Uma afirmação também bastante citada entre pesquisadores é que desde o processo inicial de corrosão, ao ocorrer baixa oxigenação, o próprio produto da corrosão compete com o oxigênio, reduzindo-se e oxidando o anodo da matriz do substrato, principalmente quando há ciclos de secagem e umedecimento, promovendo a alteração da espessura do filme do eletrólito (HAJJ et al. 2013; PANNONI, 2007). Há tantas variáveis para garantir um processo exatamente linear de corrosão inicial, que provavelmente ele não ocorra, a não ser até pequenas frações de tempo durante o início do processo. No entanto, é de se deduzir que enquanto alguma área do substrato estiver exposta ou acessível ao principal elemento oxidante atmosférico (o oxigênio), o efeito barreira não estará iniciado. É de se esperar que a taxa média de corrosão seja maior antes de se completar o efeito de barreira, do que após completado o mesmo. Claramente uma é a cinética inicial do processo e outra após iniciado o efeito de barreira pela camada de oxidação.

O objetivo desta pesquisa foi avaliar os mecanismos presentes na formação do efeito de barreira no filme de corrosão do aço ASTM A36, exposto em ambiente rico em NaCl, através do estudo das fases formadas nos ensaios acelerado, semi acelerado e de campo. Os resultados das análises das fases foram confrontados com curvas ajustadas à perda de massa em experimentos realizados anteriormente, nas mesmas condições de ensaio, desenvolvidos na dissertação de mestrado deste autor (OLIVEIRA, 2007). A análise de fases e a sua posição no filme corroído, tanto na superfície, quanto na seção transversal e no volume, permitiu identificar mecanismos relacionados ao efeito de barreira, envolvendo reações químicas, resultados cinéticos e morfológicos. As técnicas utilizadas foram Espectroscopia Mössbauer de Conversão de Elétrons (CEMS), Espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão (TMS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (MEV_FEG), além da avaliação de elementos químicos por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

1.1 Justificativa

A análise do comportamento cinético da corrosão tem sido bastante estudada do ponto de vista extrínseco, de fora para dentro, avaliando resultados finais, seja do ponto de vista de efeitos eletroquímicos, seja da perda de massa em processos corrosivos. Este tipo de abordagem tem conduzido a um grande volume de publicações e avanços no domínio do fenômeno corrosivo, contudo, muitos modelos e soluções ainda são variados e específicos para cada ambiente. Por outro lado, a morfologia e o estudo das camadas no produto da corrosão atmosférica têm recebido menos atenção nas publicações e a caracterização das fases, muitas vezes, têm sido utilizada como um conhecimento complementar associado aos resultados. Talvez esta seja uma das causas do relativo pouco conhecimento do efeito de barreira, provocado pela própria camada de corrosão, e dos mecanismos que o envolvem na inibição do fenômeno corrosivo. É possível que uma abordagem invertida, intrínseca, com o olhar de dentro para fora da camada de corrosão, possa configurar-se em um veio que venha agregar mais conhecimento e ampliar as possibilidades de ações preventivas aos danos da corrosão, que ainda geram custos próximos de 4% do PIB mundial (GENTIL, 2003).

Neste sentido, esta pesquisa propôs analisar os mecanismos presentes na formação do efeito de barreira na corrosão atmosférica do aço ASTM A36, em ambiente rico em NaCl, no regime acelerado em laboratório e com associações das modalidades semi acelerado e de campo. A partir da análise de fases, estimou-se a ordem de grandeza da espessura da camada limite e o tempo para o início da formação do efeito de barreira, bem como uma proposição da distribuição das fases presentes no volume do filme, através do estudo de mecanismos, envolvendo reações químicas, resultados cinéticos (empíricos) e morfológicos.

1.2 Objetivos

Foi definido um objetivo geral e também outros cinco específicos.

1.2.1 Objetivo geral

Analisar os mecanismos de corrosão sobre o aço ASTM A36 exposto em ambientes rico em NaCl, presentes na formação do efeito de barreira proporcionado pelo produto da corrosão, baseando-se na caracterização dos produtos formados.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Determinação por meio da análise de fases, a ordem de espessura do produto de corrosão e o tempo decorrido para o início da formação do efeito de barreira em ensaio acelerado. Comparar com o limite teórico calculado em curva experimental de um ensaio de referência (este vinculado à pesquisa de dissertação de mestrado).
- b) Caracterizar as fases cristalinas presentes no produto de corrosão e sua relação com o local de ocupação física no volume do mesmo.
- c) Determinar o mecanismo eletroquímico que governa a formação de fases e a sua relação com o efeito de barreira proporcionado pelo produto de corrosão.
- d) Identificar a morfologia das fases presentes no produto da corrosão, além de fazer uma associação com a formação do efeito de barreira.

- e) Identificar a relação de efeitos cinéticos com a formação do efeito de barreira, associando as modalidades de ensaios acelerado em laboratório e não acelerado, por meio da exposição em um ambiente natural de orla marítima.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, será apresentada a revisão bibliográfica de suporte aos temas tratados.

2.1 O processo de corrosão

A corrosão é a deterioração de um material geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos (GENTIL, 2003). A corrosão química ou eletroquímica dependerá do meio corrosivo em contato com o material. Os processos de corrosão eletroquímica se caracterizam basicamente por:

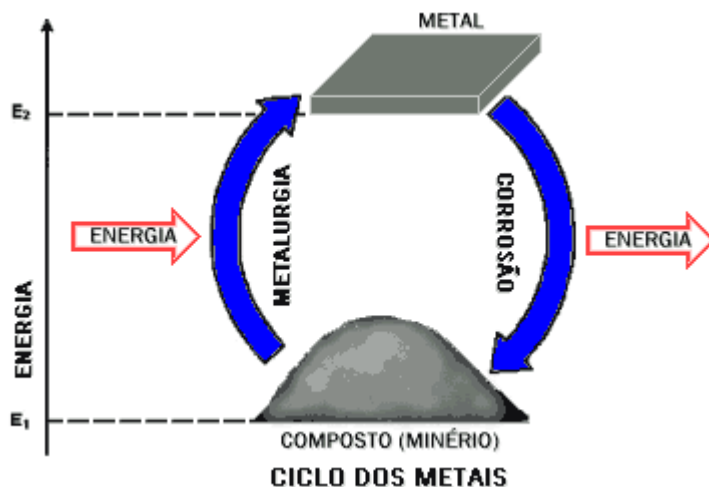
- a) Ocorrerem na presença de água no estado líquido.
- b) Temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água, sendo a grande maioria na temperatura ambiente.
- c) Formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica.

Em face da necessidade do eletrólito conter água líquida, a corrosão eletroquímica é também denominada corrosão em meio aquoso. Nos processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio, por exemplo, O_2 , SO_2 , H_2S , CO_2 , entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza.

2.1.1 O comportamento termodinâmico na corrosão

Os metais na forma elementar apresentam um nível energético mais alto do que aquele em que se encontram na natureza, o que propicia, pela corrosão, o seu retorno à forma de compostos naturais se constituir em processo espontâneo, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Nível de energia envolvido na produção e corrosão dos metais



Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO, 2006.

Quanto mais difícil for a obtenção do metal, tanto mais facilmente a corrosão ocorrerá. Do ponto de vista termodinâmico, as reações podem ocorrer espontaneamente quando há dissipação de energia tanto no sistema quanto no ambiente. O princípio da energia livre de Gibbs constitui-se em um instrumento de análise energética, concentrando-se na avaliação do sistema como um todo. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é definida à pressão e temperatura conforme a Equação (1).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

onde:

ΔH = variação da entalpia ou calor envolvido (dissipado ou absorvido) na reação presente no sistema.

T = temperatura (K).

ΔS = variação da entropia ou energia dissipada no sistema.

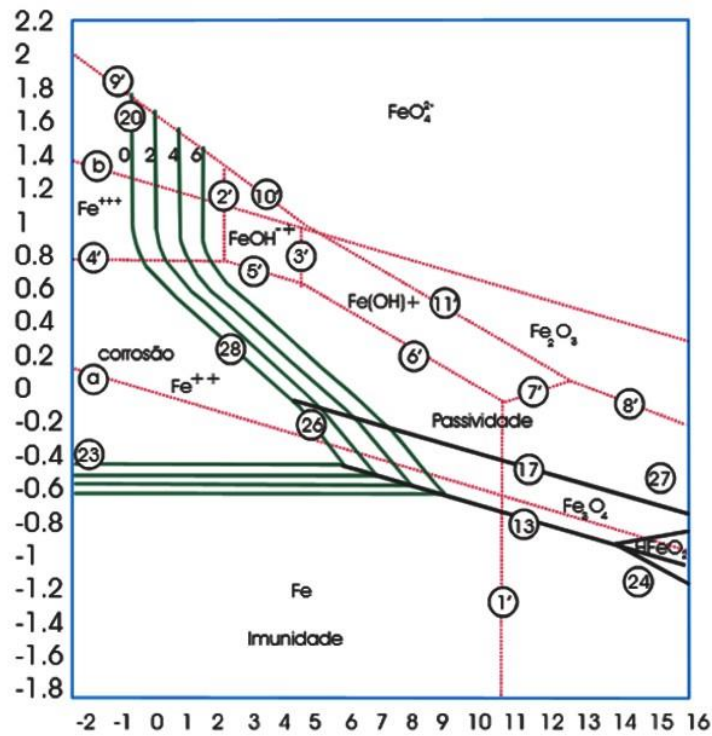
Se a energia livre de Gibbs for negativa, a reação será espontânea, caso contrário, exigirá um aporte ou absorção de energia para sua ocorrência.

A energia livre de Gibbs para transformação de reagentes em produtos (ΔG^0) é dada pela Equação (2), onde ΔG_f^0 indica a variação da energia livre de Gibbs para formação dos reagentes e produtos.

$$\Delta G^0(\text{reação}) = \sum \Delta G_f^0(\text{produtos}) - \sum \Delta G_f^0(\text{reagentes}) \quad (2)$$

Baseando-se na equação de Nernst, o diagrama de Pourbaix, Figura 2, apresenta graficamente possíveis reações à temperatura de 25°C e pressão de 1atm entre o ferro e a água. Ele apresenta condições de equilíbrio entre possíveis fases decorrentes de processo de corrosão, imunidade e passivação, podendo ser feitas previsões de resultados, relacionando o potencial das fases e o pH (GENTIL, 2003).

Figura 2 – Diagrama de Pourbaix: Fe – H₂O. Concentrações iônicas de 10⁻⁶M



Fonte: GENTIL, 2003

2.1.2 Propriedades magnéticas no estudo da corrosão

As fases de materiais e de produtos de corrosão podem ser caracterizadas com o conhecimento de comportamentos magnéticos, bem como da dependência desta propriedade com o nível de temperatura do material. Elétrons e prótons tendo características magnéticas, ao serem expostos a campos magnéticos, são submetidos a uma força magnética ($\vec{F}_M$). A caracterização de materiais por seu comportamento

magnético pode ser particularmente bem interpretada por meio da técnica de espectroscopia Mössbauer. Alguns materiais como o ferro, níquel, cobalto, gadolínio apresentam propriedades magnéticas a seguir (FERREIRA,2011).

a) Ferromagnetismo

Este efeito ocorre quando os elétrons estão desemparelhados na última camada eletrônica, sendo que dipolos magnéticos podem ser alinhados de forma paralela ante a presença de um campo magnético externo extremamente fraco. Após esse alinhamento, o material é magnetizado e assim permanece. A susceptibilidade magnética (χ), que é a capacidade de magnetização dos materiais, no caso dos ferromagnéticos é grande, sendo $\chi > 1$.

b) Antiferromagnéticos

Diferentemente dos ferromagnéticos, ocorre quando há um pareamento de momento magnético em materiais, principalmente com ligações iônicas, por exemplo, no óxido de manganês (MnO). Ao contrário dos ferromagnéticos, os dipolos magnéticos tendem a se alinharem antiparalelamente, de forma que seu campo magnético é nulo, indiferente à presença de um campo magnético externo.

c) Superparamagnetismo

Aqui, os dipolos magnéticos funcionam como pequenos ímãs em regiões onde os spins do material estão alinhados em uma única direção. Com a divisão sucessiva do material em pequenos ímãs, chega-se a um tamanho crítico na ordem de nanômetros, fazendo-se que haja apenas um monodomínio magnético. Quando esses monodomínios ficam diante de um campo magnético, os mesmos são atraídos, não como ímãs convencionais, mas como partículas superparamagnéticas, de forma que, cessando o campo magnético, a magnetização das partículas torna-se nula. Para a magnetita, o diâmetro crítico para a formação de um monodomínio é de 128nm, conforme Ferreira (2011).

d) Paramagnetismo

Com pequenos valores positivos da susceptibilidade magnética ($\chi > 0$), há um alinhamento de campos internos no material, gerando um campo de magnetização pequeno diante do campo aplicado externamente. Ao cancelar a exposição junto ao campo externo, o material tem sua magnetização anulada, pois seus domínios magnéticos voltam a estar em direções aleatórias.

e) Diamagnetismo

Materiais com esta propriedade apresentam pequenos valores de $\chi < 0$. Quando o material é aproximado de um campo externo, há um alinhamento em sentido contrário dos campos magnéticos internos no material, gerando um campo de magnetização de pequena expressão. Ao cancelar a exposição junto ao campo externo, a magnetização do material desaparece.

f) Ferrimagnetismo

É observado nas ferritas, magnetitas e óxidos metálicos. Esse fenômeno consiste na presença de dipolos magnéticos de intensidades diferentes e anulação de momentos magnéticos que se opõem, dependendo de posições nos sítios cristalinos. Por exemplo, Callister (2007), explica que 50% dos íons de Fe^{3+} presentes no sítio octaédrico da magnetita, cancelam o momento magnético spin dos outros 50% dos íons de Fe^{3+} presentes no sítio tetraédrico. Desta forma, a magnetização resultante do sistema é proveniente dos íons Fe^{2+} .

2.1.3 Formas de ocorrência da corrosão eletroquímica

O produto de uma corrosão pode agir como barreira entre o meio corrosivo e o metal, especialmente se ele tiver aderência sobre o substrato, alterando assim a velocidade das reações. É imprescindível o esclarecimento dos mecanismos atuantes nos processos corrosivos envolvendo o metal, o meio corrosivo e as condições operacionais, para estabelecer um meio de proteção (FONTANA, 1985). Nesse

contexto, é fundamental identificar as formas e os tipos de corrosão que podem ser uniforme, filiforme, puntiforme, intergranular, galvânica, corrosão seletiva, corrosão sob tensão, erosão e corrosão atmosférica. Dentre as formas de corrosão citadas, serão feitas considerações no próximo item sobre a de maior interesse nesta pesquisa: a corrosão atmosférica.

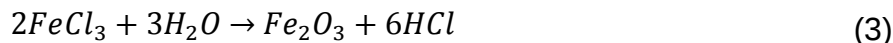
2.1.4 A corrosão atmosférica

A corrosão atmosférica é um processo importante, devido ao seu efeito nas estruturas e produtos expostos ao ambiente. É afetada pelo tempo de exposição e fatores climáticos, sendo que seu principal agente corrosivo é o oxigênio, que reage espontaneamente com quase todos os metais. A corrosividade da atmosfera é função de diversos fatores tais como ventos, temperatura, presença de poluentes na forma de partículas sólidas ou gases e umidade relativa. As atmosferas classificam-se em rural, urbana, marinha e industrial. A atmosfera rural implica em uma taxa de corrosão moderada em razão da baixa concentração de espécies iônicas e depende da temperatura e umidade do local. Em ambientes industriais, a severidade do ataque é afetada pela presença de poluentes industriais tais como sólidos ou gases com componentes sulfurosos e particulados. Atmosferas marinhas estão entre os ambientes mais agressivos e sua corrosividade é afetada pela presença de íons cloreto, temperatura, umidade, tempo de contato do material com a umidade e direção dos ventos (LATADO, 1997). Na atmosfera urbana, há também a poluição causada pelos meios de transporte, o que aumenta a quantidade de SO_2 e CO_2 no ar. Latado (1997) observou para os diferentes tipos de atmosferas a seguinte ordem de agressividade: Industrial>Marinha>Urbana>Rural. Gentil (2003) cita uma relação semelhante com posição da agressividade relativa para os seguintes ambientes: industrial fortemente poluída, 100%, industrial, 65%, industrial marinha, 50%, marinha, 38% e rural seca de 1 a 9%. Alguns fatores atuantes na corrosão atmosférica são:

- a) As partículas sólidas em suspensão são procedentes de múltiplas fontes como de óxidos metálicos, sais higroscópicos como o NaCl, gases industriais etc. A deposição dessas partículas sobre as superfícies metálicas

proporciona o aparecimento de pilhas de aeração diferencial, além de contribuir para a retenção de eletrólitos na superfície metálica. Os ventos podem contribuir para dispersar poluentes ou para lançá-los sobre as estruturas metálicas, causando também erosão.

- b) A temperatura aumenta a taxa de reações químicas, ou provoca sua redução, devido a secagem da superfície por mais tempo. Um aumento da temperatura provoca a agitação do meio, promovendo maior mobilidade de íons, acelerando sua difusão e diminuindo a viscosidade do mesmo. Além disto, aumenta a condutividade elétrica e a solubilidade dos produtos de corrosão e, ao mesmo tempo, elimina os gases dissolvidos, como por exemplo, o oxigênio. Quimicamente, aumenta a ativação dos reagentes no meio líquido, acelerando as reações químicas, diminuindo a polarização, a sobretensão e aumentando a velocidade de corrosão (FURTADO,1981).
- c) Os elementos gasosos como N_2 , O_2 e os gases raros (Ne, Xe, Kr e He), são importantes, principalmente o O_2 , devido a sua participação nas reações catódicas, recebendo elétrons e se envolvendo em transformações químicas na atmosfera.
- d) O composto gasoso SO_2 , pode ser absorvido pela umidade, formando ácido sulfuroso e pode ser oxidado a SO_3 , na presença de água, produzindo o ácido sulfúrico, tornando as atmosferas industriais agressivas.
- e) Os compostos contendo NO e NO_2 são principalmente formados pelos processos de combustão a alta temperatura em plantas de energia e veículos. A fração de NO no gás de combustão é maior do que NO_2 , mas ele é rapidamente convertido em NO_2 , que na presença de umidade pode gerar ácido nítrico.
- f) Os compostos contendo cloretos participam como aerossóis nas reações de corrosão atmosférica, pelo transporte de atmosferas marinhas, queima de carvão, produção de metais e cloretos. Na atmosfera marinha, o produto de corrosão do ferro contém cloreto de ferro que se hidrolisa formando HCl, agindo assim, como um forte agente corrosivo, conforme a reação apresentada na Equação (3).



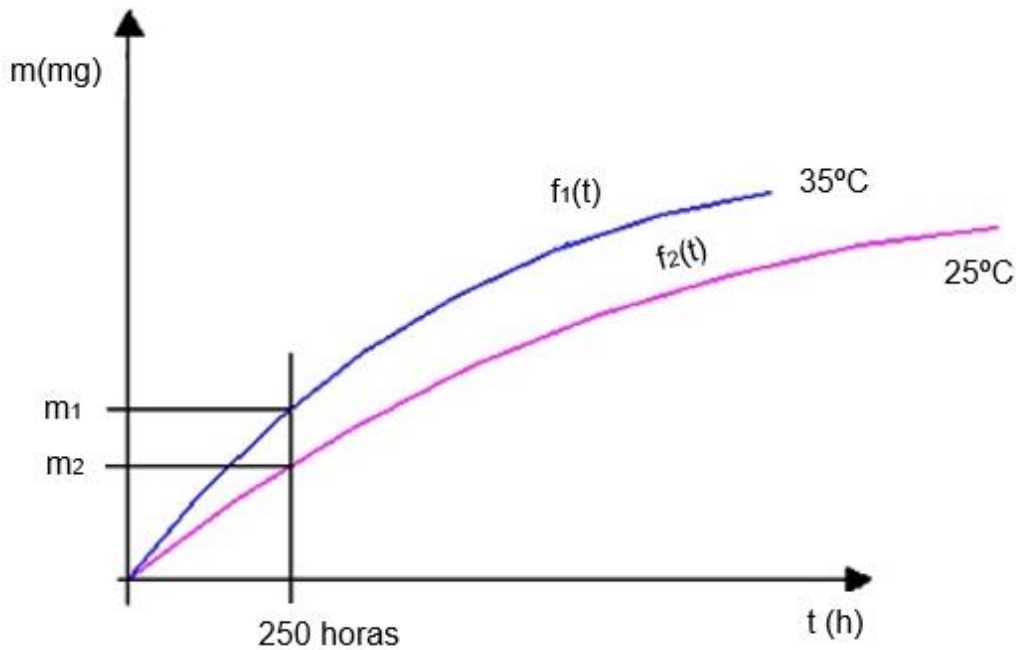
- g) Umidade relativa do ar. Existe para cada metal uma umidade crítica, acima da qual inicia a corrosão, e abaixo da qual não ocorre corrosão, mesmo nos ambientes mais poluídos. Valores típicos de umidade variam entre 60 e 80%, quando a atmosfera contém SO_2 como agente poluidor. A umidade crítica para o início de corrosão varia em intervalos amplos, quando muda o agente de poluição atmosférica, pois existe uma correlação estreita entre o valor dessa umidade crítica e o grau de higroscopicidade do sal que forma-se sobre o metal, como resultado da corrosão (CECHINI, 1971). A água encontrada na atmosfera pode estar sob a forma de umidade relativa, chuva, neve e granizo; seu teor no ar varia com a localização geográfica e com o clima. O envolvimento da água no fornecimento de um caminho para a corrosão atmosférica é essencial. Durante a chuva, a camada de água se renova continuamente, portanto, tem o efeito benéfico de lavagem dos poluentes depositados na superfície e um efeito deletério de remoção contínua dos íons metálicos formados durante o processo de corrosão, além da dissolução de espécies da atmosfera que podem acelerar a corrosão, ao entrar em contato com o metal (DUNCAN, 1984).

2.1.5 Sensibilidade à alteração dos parâmetros T , UR , SLN e CSU

Derivado da dissertação de mestrado deste mesmo autor, Oliveira et al. (2009) publicaram um estudo de avaliação da sensibilidade do fenômeno corrosivo à variação da temperatura (T), umidade relativa do ar (UR), salinidade (SLN) e ciclos de secagem e umedecimento (CSU) em corpos de prova pintados, mas com uma região exposta à corrosão, através de uma incisão de corte central sobre o revestimento. Inicialmente foi avaliada a função $f_1(t)$ em um ensaio de referência, onde os parâmetros T , UR , SLN e CSU foram fixados respectivamente em $35^\circ C$, 100%, 5% e 360 ciclos/ano. No ensaio de referência, foi concebida uma função $f_1(t)$, para o fenômeno da perda de massa.

Quando a temperatura variou de 35°C para 25°C, houve um deslocamento do valor da massa corroída, no tempo de 250 horas de ensaio, para o ponto determinado pelo par ordenado da massa com a nova temperatura versus tempo de 250 horas. Este deslocamento ocorreu pela alteração da taxa de corrosão, que determinou a existência de uma nova função $f_2(t)$, para o fenômeno da perda de massa, com a alteração da temperatura de referência (35°C) para a nova temperatura (25°C). A ilustração na Figura 3 mostra o aparecimento da nova função para a temperatura de 25°C.

Figura 3 – Gráfico esquemático das funções $m(t)$ com curvas $f_1(t)$ e $f_2(t)$, em função das temperaturas de 35°C e 25°C para ensaio de referência (SLN=5%, T=35°C, UR=saturada e CSU=360 ciclos/ano)



Fonte: OLIVEIRA et al., 2009

Considerando as funções como sendo de mesmo comportamento, ou seja, de mesma ordem e razão constante de taxas de corrosão, a sensibilidade à alteração de um único parâmetro pode ser descrita pela Equação (4).

$$sensibilidade = \frac{\frac{\partial m_1(txyzw)}{\partial t}}{\frac{\partial m_2(tx'yzw)}{\partial t}} = \frac{f_1(t)}{f_2(t)} \quad (4)$$

onde:

m_1 = massa corroída ao longo do tempo, sendo função de t, x, y, z e w .

m_2 = massa corroída ao longo do tempo, sendo função de t, x', y, z e w .

x = temperatura (T).

y = umidade relativa do ar (UR).

z = salinidade do ambiente (SLN).

w = quantidade de ciclos de secagem e umedecimento (CSU).

x' = temperatura na curva ao longo de $f_2(t)$.

Como x, y, z, w e x' são constantes em cada ensaio, pode ser alterada a indicação da derivada parcial para derivada total, podendo então, a expressão ser escrita conforme a Equação (5).

$$\text{sensibilidade} = \frac{\frac{dm_1(txyzw)}{dt}}{\frac{dm_2(tx'yzw)}{dt}} = \frac{f_1(t)}{f_2(t)} \quad (5)$$

Consequentemente, tem-se que,

$$dm_2(tx'yzw) = \frac{dm_1(txyzw)}{\frac{f_1(t)}{f_2(t)}} \quad (6)$$

Logo,

$$dm_2(tx'yzw) = \frac{f_2(t)}{f_1(t)} dm_1(txyzw) \quad (7)$$

$$\int dm_2(tx'yzw) = \int \frac{f_2(t)}{f_1(t)} dm_1(txyzw) \quad (8)$$

Como $\frac{f_2(t)}{f_1(t)}$ é uma constante, tem-se que,

$$\int dm_2(tx'yzw) = \frac{f_2(t)}{f_1(t)} \int dm_1(txyzw) \quad (9)$$

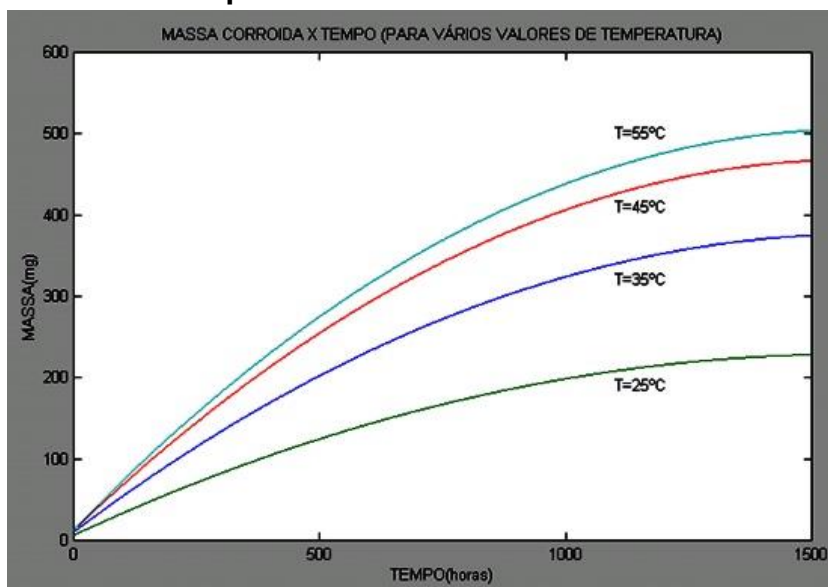
$$m_2(t) = \frac{f_2(t)}{f_1(t)} m_1(t) \quad (10)$$

$$f_2(t) = \frac{m_2(t)}{m_1(t)} f_1(t) \quad (11)$$

Como a razão $\frac{m_2(t=250)}{m_1(t=250)}$ é conhecida, pois foi feita a pesagem da massa corroída no tempo de 250 horas de ensaio, pode ser a função $f_2(t)$ calculada com o resultado desta divisão. No cálculo de $f_2(t)$ deve ser desprezado o último termo da equação de $f_1(t)$, que não é função de t , o que é compatível com uma função de fenômeno corrosivo que deve passar pela origem do gráfico. Por analogia, a definição da função $f_2(t)$ para a variação da UR, SLN e CSU segue o mesmo procedimento adotado para a variação da temperatura. A equação final indicada será também a da Equação (11).

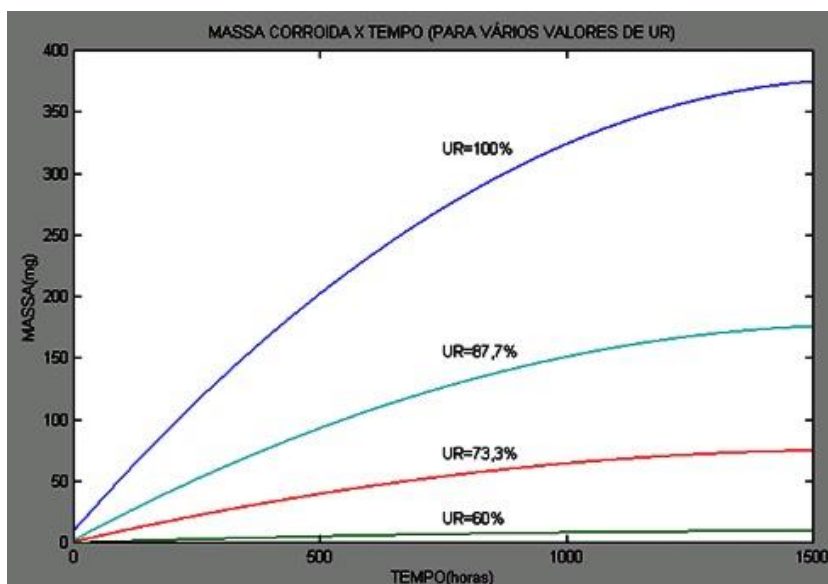
As Figuras 4, 5 e 6, apresentam os resultados gráficos da sensibilidade à alteração dos parâmetros T, UR e CSU, respectivamente, para a perda de massa, $f(t)$, em função do modelo matemático, análise pertinente de erros e considerações experimentais. Oliveira et al. (2009) estudaram o efeito da salinidade somente na faixa de 3 a 5%, de sendo que não foi levantada a curva de sensibilidade à variação da SLN, pois na referida faixa, apresentaria curvas quase coincidentes, considerando a precisão do experimento. A Figura 7 apresenta o comportamento da perda de massa em função da SLN.

Figura 4 – Gráfico de massa corroída x tempo, para diferentes valores de temperatura. Valores calculados com base na sensibilidade à variação de temperatura em ensaio acelerado



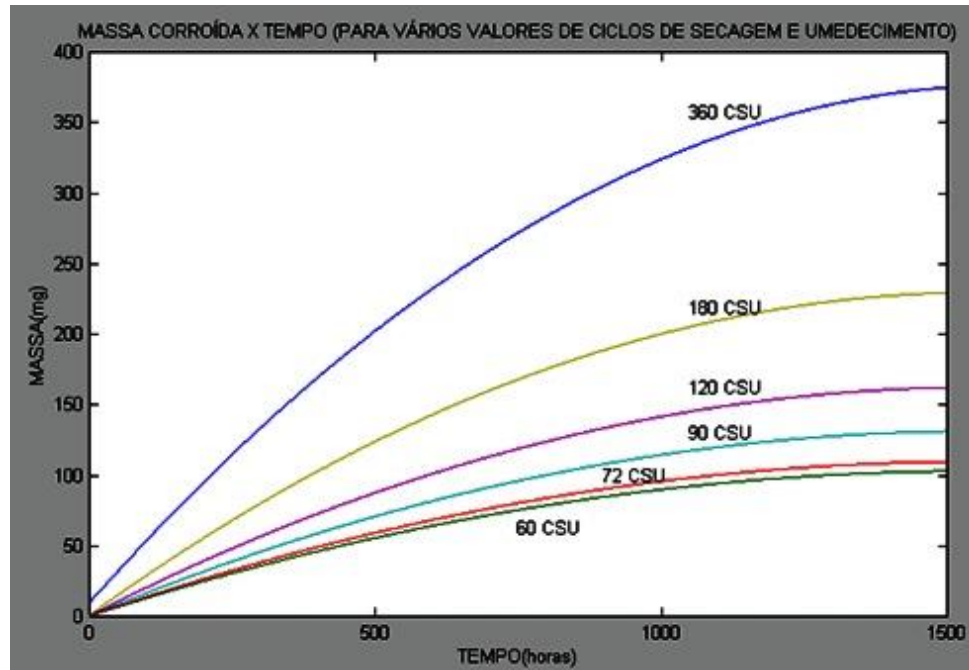
Fonte: OLIVEIRA et al., 2009

Figura 5 – Gráfico de massa corroída x tempo, para diferentes valores de umidade relativa do ar. Valores calculados com base na sensibilidade à variação de umidade relativa do ar em ensaio acelerado



Fonte: OLIVEIRA et al., 2009

Figura 6 – Gráfico de massa corroída x tempo, para diferentes valores de ciclos de secagem e umedecimento. Valores calculados com base na sensibilidade à variação de CSU em ensaio acelerado



Fonte: OLIVEIRA et al., 2009

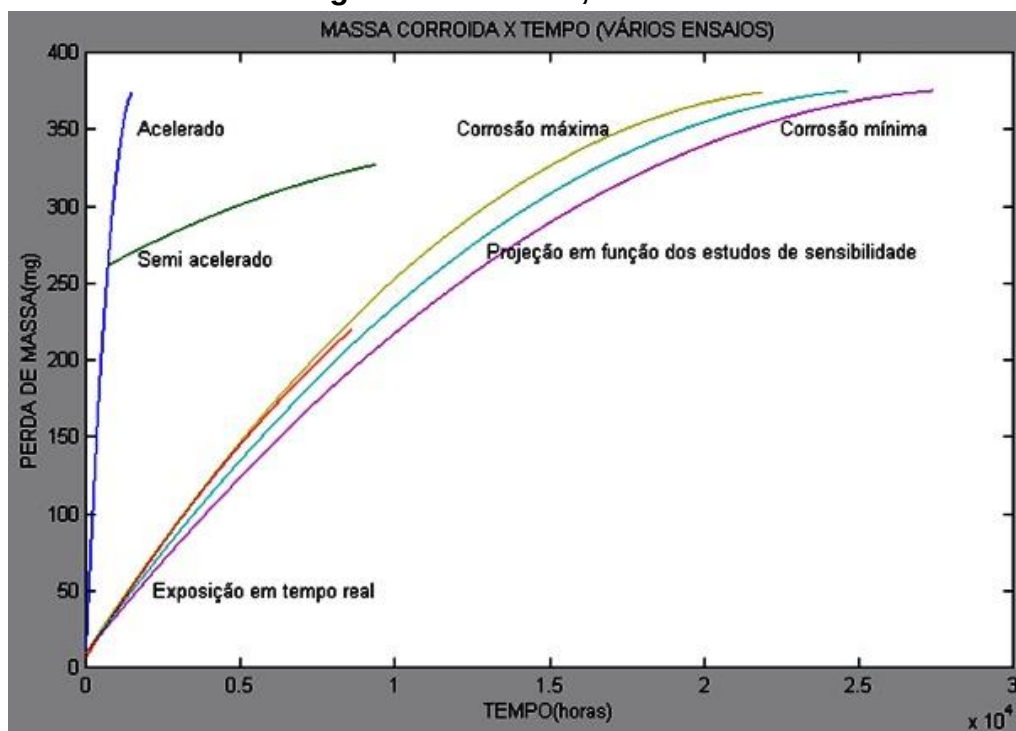
Figura 7 – Gráfico de perda de massa em relação à variação de salinidade



Fonte: OLIVEIRA et al., 2009

Oliveira et al. (2009) também fizeram medições experimentais da evolução da perda de massa devido à corrosão do aço ASTM A36 em regimes acelerado, semi-acelerado e não acelerado e orla marítima. Tais medições, associadas às curvas de sensibilidade à variação dos parâmetros temperatura (T), umidade relativa do ar (UR), ciclos de secagem e umedecimento (CSU), efeito salinidade (SLN), levantadas pelos mesmos autores, proporcionaram o conjunto de curvas, conforme a Figura 8. As curvas de corrosão máxima e corrosão mínima foram geradas em função da variação da sensibilidade total, devido aos erros máximo e mínimo calculados na pesquisa. Todos os gráficos foram gerados pelo software MATLAB 5 (DUANE e BRUCE, 1999).

Figura 8 – Gráfico de massa corroída x tempo, na corrosão de aço ASTM A36 em meio rico em NaCl nos regimes acelerado, semi-acelerado e não acelerado.



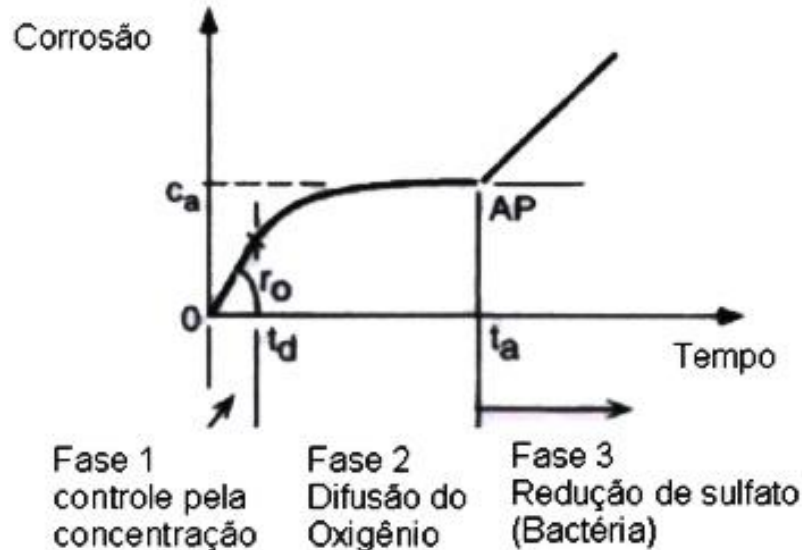
Fonte: OLIVEIRA et al., 2009

2.1.6 Mecanismo geral da cinética de corrosão dos aços ao carbono

Na modelagem matemática da corrosão geral de aços ao carbono e baixa liga, o oxigênio difunde-se através dos produtos de corrosão para a superfície do material e controla a taxa de corrosão, pelo menos durante algum período. Um modelo conceitual

de corrosão, fenomenológico, em ambiente marítimo, foi proposto por Melchers (2003) e está ilustrado na Figura 9.

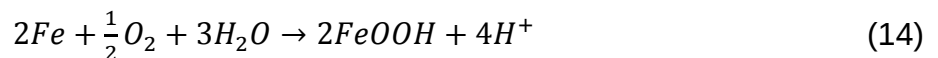
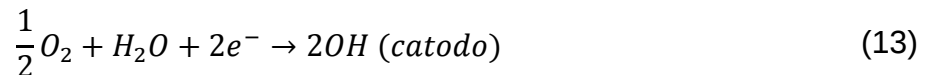
Figura 9 – Fases em processo de corrosão uniforme



Fonte: Adaptação de MELCHERS, 2003.

2.1.6.1 Fase 1 – Corrosão controlada pela concentração de oxigênio

Em geral é aceito que a fase 1 governa a taxa de corrosão até o tempo em que a taxa de suprimento de oxigênio torna-se suficientemente inibida pela formação do produto de corrosão. A fase 1 é modelada como função linear e os átomos de ferro são transformados em várias formas de hidróxido de ferro pelas Reações (12) a (14).



Inicialmente, o processo é controlado pela energia de ativação da reação e pela cinética de transporte do oxigênio. Todo o ferro consumido no processo é convertido em produto de corrosão. Um balanço de massa requer que:

$$y \cdot y_{cp} = \alpha_0 \cdot y_s \cdot c \quad (15)$$

onde y_{cp} é a densidade do produto de corrosão, y é a profundidade do produto de corrosão, y_s é a densidade do aço e c é a perda de material devido à corrosão expressa em mm (calculada da medida da perda de massa). Quando a constante $\alpha_0 = 1$, significa que há total conversão do metal corroído em produto de corrosão.

2.1.6.2 Fase 2 – Teoria Básica.

Para esta fase, a difusão de oxigênio através da camada do produto de corrosão é a etapa controladora do processo (Equação (16)).

$$\frac{dO_2}{dt} = k_1 \frac{C_b}{R} \quad (16)$$

Onde O_2 representa a massa de oxigênio transferida, C_b é a concentração de oxigênio no ambiente marítimo, R representa a resistência à difusão e k_1 é uma constante (MELCHERS, 2003).

A quantidade de corrosão C como uma função do tempo é linear com o oxigênio disponível, isto é, o oxigênio que chega à interface de corrosão (Equação (17)).

$$\frac{d_c(t)}{dt} = \frac{k_2}{R} \quad (17)$$

Considerando-se que a resistência à difusão R é diretamente proporcional a y (para produto de corrosão uniforme) e a espessura do produto de corrosão com a quantidade de metal corroído, $c(t)$, totalmente convertido em produto de corrosão sem perda, tem-se a Equação (18), conforme Melchers (2003).

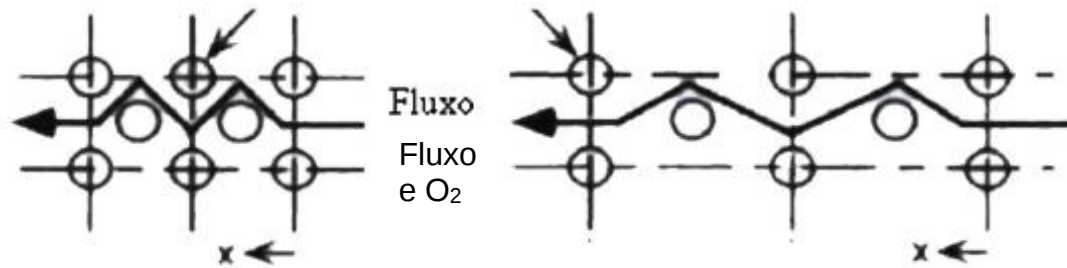
$$c(t) = [2(At + B)]^{0,5} \quad (18)$$

onde A e B são constantes para uma dada temperatura e outras condições ambientais.

2.1.6.3 Fase 2 – Produto de corrosão não-uniforme

Se o produto de corrosão não é uniforme com a profundidade da camada do mesmo, mas aumenta com a densidade em direção à superfície do material, a teoria indica que a resistência ao fluxo é proporcional ao quadrado do caminho do fluxo médio. A Figura 10 mostra que esse caminho aumenta com a densidade do produto de corrosão.

Figura 10 – Tortuosidade do caminho do fluxo de O_2 em função da densidade (Produto de corrosão idealizado com partículas esféricas)



Fonte: MELCHERS, 2003

Neste caso, para determinados valores de constantes, detalhados no Apêndice A, a quantidade de material corroída em função do tempo é definida pela Equação (19).

$$c(t) = [3(Et + F)]^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

Considerando a perda de material na corrosão, a expressão será a da Equação (20), conforme Melchers (2003).

$$c(t) = \left[\frac{2}{\alpha} (At + B) \right]^{0,5} \quad (20)$$

Contrariamente ao sugerido na literatura de corrosão atmosférica, pois o expoente não é afetado na perda de produto de corrosão, por exemplo o que propõe Benarie e Lipfert (1986), pela Equação (21)

$$\Delta m = At^B \quad (21)$$

2.1.7 Mecanismos de corrosão em função dos ciclos molhado-seco

Uma camada que atua como um eletrólito é formada em condições internas pela condensação da água. O tempo de umidade, o qual define a duração do processo eletroquímico, é dependente de muitos parâmetros que inclui o vapor de água contido na atmosfera, a umidade relativa (UR), a uma dada temperatura. É considerado que a corrosão atmosférica do aço carbono começa a aproximadamente 60% de umidade relativa com uma taxa lenta, e aumenta nitidamente com 80 a 100%. A variação da UR e temperatura (T) são fundamentais nos períodos cíclicos de secagem e umedecimento, chamados também de ciclos molhado-seco.

Os ciclos molhado-seco são uma característica crítica da corrosão atmosférica. A alternância dos períodos molhado-seco modifica o mecanismo da formação do produto da corrosão em relação àqueles obtidos em volumes fixos de corrosão aquosa. Estudos mais recentes têm mostrado que durante um ciclo molhado-seco, a corrosão atmosférica do ferro no aço de baixa liga pode ser dividida em três estágios (HOERLÉ et al., 2004):

- a) No primeiro estágio (molhado), a dissolução anódica do ferro é principalmente balanceada pela redução de espécies férricas dentro da camada de ferrugem e pouco oxigênio é reduzido.
- b) Após consumidas as espécies reduzidas, o segundo estágio (úmido) começa, caracterizado pela redução do oxigênio como a reação catódica predominante.
- c) Eventualmente, no final da secagem, o terceiro estágio do ciclo, as espécies reduzidas durante o primeiro estágio e outros compostos de ferro produzidos

pelo processo de corrosão, são reoxidados pelo oxigênio. Finalmente, o filme de eletrólito evapora, então, reduzindo a corrosão eletroquímica. A taxa de corrosão e as modificações na sua camada podem correlacionar-se com o número e a frequência dos ciclos molhado-seco.

2.2 Técnicas de caracterização de produtos de corrosão

O princípio geral dessas técnicas consiste em emitir um feixe de elétrons, raios-X ou íons, como fonte de excitação, sobre o material em estudo, chamado de alvo. A interação desse feixe de ondas ou de partículas com os átomos ou íons do sólido provoca uma perturbação superficial. Em resposta, o sólido também emite elétrons, fótons ou íons, que são detectados e analisados pelo equipamento. As emissões do alvo excitado proporcionam a geração de diferentes espectros. Tais espectros são oriundos do volume de interação partícula-material, chamado “pera de emissão” (devido à sua forma), cuja dimensão depende da intensidade e do diâmetro do feixe de elétrons incidentes, bem como da composição química do material irradiado (GEMELLI, 2001). Algumas técnicas mais utilizadas são: microscopia eletrônica de varredura (MEV), podendo incluir canhão de emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS), difração de raios-X (DRX), entre outras que serão brevemente apresentadas a seguir.

2.2.1 Espectroscopia Mössbauer

A técnica de espectroscopia Mössbauer tem resolução de $1/10^{12}$ para detectar variações em campos de energia e é muito utilizada para examinar o estado de valência do elemento Fe, que é encontrado na natureza como Fe^0 (metal), Fe^{2+} e Fe^{3+} , além da coordenação de posicionamento desses átomos (trigonal, tetraédrica, octaédrica e outras). Essa técnica é muito utilizada também para trabalhos de identificação de fases de óxidos e hidróxidos de ferro, pelas suas propriedades magnéticas. Rudolf Ludwig Mössbauer fez a descoberta da técnica que leva o seu nome em 1958, pela qual foi premiado com o prêmio Nobel de Física em 1961.

2.2.1.1 O efeito Mössbauer

O efeito Mössbauer baseia-se no fato de que os núcleos de átomos em estruturas sólidas podem emitir ou absorver raios gama (γ) de baixa energia, sem sofrer recuo em seu posicionamento. Este efeito é observado mais adequadamente no núcleo do ^{57}Fe , presente em aproximadamente 2% no ferro natural.

A transição do estado excitado de energia (E_e) de um núcleo radioativo de uma espécie isotópica para um estado fundamental de energia (E_f) provocará a emissão de um fóton de energia (E_γ), sendo que $E_\gamma = E_e - E_f$. No processo de decaimento do núcleo de ^{57}Fe há liberação de vários processos retroespalhados com ressonância, devido a incidência de raios gama (raios- γ) emitidos por uma fonte de ^{57}Co . É previsto pela lei da conservação do momento, que haja um deslocamento do núcleo que libera radiação ou outro tipo de energia (neste caso, o de raios- γ) no sentido oposto ao fóton emitido com a simétrica quantidade de momento. Considerando este recuo, a energia emitida pelo fóton incidente da fonte é reduzida da seguinte forma: $E_{\gamma(\text{emitido})} = E_0 - E_R$, sendo E_0 a energia de transição nuclear (DYAR, 2013). A energia de recuo de um núcleo é calculada pela Equação (22), sendo M a massa do núcleo e c a velocidade da luz.

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (22)$$

Desta maneira, a energia necessária para que um núcleo absorva um fóton deve ser igual a de transição nuclear mais a energia de recuo, logo, $E_{\gamma(\text{absorvido})} = E_0 + E_R$. Se o recuo for eliminado, as curvas dos espectros de emissão e absorção irão superpor-se, definindo a emissão-absorção ressonante sem recuo de raios γ , conhecida como o efeito Mössbauer (PIRES, 2012). Esta possibilidade se aplica no caso da energia de recuo ser relativamente pequena e o recuo vir a ser totalmente absorvido pela matriz do sólido. A espectroscopia Mössbauer pode ser realizada na geometria de transmissão (TMS) ou de conversão de elétrons (CEMS).

2.2.1.2 O efeito Doppler

Na situação em que a fonte de emissão (ou também de reflexão) da onda se movimenta em relação ao observador, cada onda emitida fica mais próxima da anterior, fazendo variar seu comprimento, conforme se afaste ou aproxime do observador. Se o comprimento de onda variar, sua frequência varia também, bem como sua energia (TIPLER, 2000). Na avaliação do efeito Mössbauer é utilizado um dispositivo que provoca a variação da velocidade da fonte em regime de deslocamento longitudinal alternado e com aceleração constante em relação à amostra a ser estudada. O controle de tal dispositivo é chamado de *Drive Mössbauer* e permite observar diferentes transições entre o estado fundamental e os subníveis do primeiro estado de excitação, por uma gama de valores de energia do feixe de raios γ , não se restringindo a apenas um valor. A energia dos raios γ , modificada pelo efeito do desvio Doppler, é dada pela Equação (23), conforme Pereira (2006).

$$E_{\gamma} = E_0 \left[1 + \frac{v}{c} \right] \quad (23)$$

Onde v é a velocidade da fonte e c é a velocidade da luz. O espectro característico apresenta o número de contagem de fótons emitidos ou absorvidos, em função da velocidade da fonte em mm/s.

2.2.1.3 Interações hiperfinas

O ambiente na vizinhança do núcleo pode provocar sobre ele interações eletromagnéticas que vão apresentar alterações no espectro Mössbauer e indicar importantes informações para caracterização da amostra analisada. Essas interações são chamadas de hiperfinas, pelo fato de manifestarem num campo de energia muito baixo. Os principais parâmetros avaliados dessas interações são:

a) Deslocamento isomérico

Conforme Pires (2012), valores de densidades de probabilidade para funções de ondas eletrônicas podem ter valores não nulos. Assim, as energias calculadas para cada estado nuclear podem ter pequenas diferenças (de ordem hiperfinas) quando comparadas com os valores de energia, levando-se em conta o núcleo isolado e pontual. Os tamanhos dos núcleos nos estados excitado e fundamental são diferentes, bem como suas energias. Como as amostras emissora e absorvedora são levemente diferentes, bem como as suas densidades, ocasionam um deslocamento no valor da energia em que ocorre a absorção ressonante. Os tais deslocamentos são chamados de deslocamentos isoméricos (δ) (DYAR, 2013).

b) Desdobramento quadrupolar elétrico

O desdobramento quadrupolar elétrico ocorre pela interação hiperfina entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e o gradiente de campo elétrico. No estado excitado, o núcleo de ferro tem a forma de um elipsóide e possui um quadrupolo elétrico (PEREIRA, 2010). Para o ^{57}Fe , isto proporciona picos individuais no espectro de transmissão, formando dubletos com uma divisão distanciada de QS (*quadrupole splitting*). Greenwood e Gibb, citado por Junior (2009) afirmam que:

As alterações ocorridas nos níveis de energia, provenientes da interação quadrupolar com o gradiente de campo elétrico (GCE), fornece sensível informação a respeito da simetria das primeiras esferas de coordenação, que por sua vez, pode ser influenciada pelo tipo de ligação química, existência de vacâncias de oxigênio e outros tipos de desordens estruturais.

c) Campo magnético hiperfino (B_{hf})

No caso do núcleo sofrer a interferência de um campo magnético hiperfino, haverá um desdobramento dos níveis de energia proporcionado pelo efeito Zeeman. Este desdobramento provocará a presença de um sexteto nos espectros de ^{57}Fe . Os parâmetros Mössbauer são sensíveis à temperatura, podendo a resolução dos picos ser melhorada com a redução da mesma. Alterações na temperatura podem ser feitas para estudar fenômenos magnéticos presentes em fases de materiais.

De um modo geral, os parâmetros de deslocamento isomérico e deslocamento quadrupolar elétrico (no caso de fases magnéticas ordenadas) são suficientes para identificar o estado de valência e a ocupação do átomo de Fe na rede cristalina.

2.2.2 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

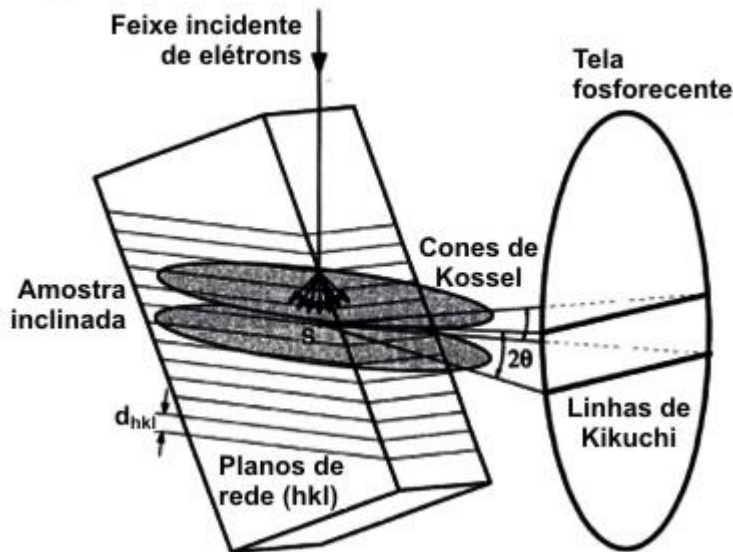
Conforme Weillie *et al.* (2006) a técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD – *Electron Backscattered Diffraction*) é capaz de caracterizar quantitativamente a microestrutura dos cristais de metais, minerais, semicondutores e cerâmicas, além de avaliar a microtextura, tamanho de grãos, orientação cristalográfica, fases de materiais e a mesotextura, ou seja, a textura entre os grãos ou geometria nos contornos de grão. A metodologia consiste em predefinir informações de possíveis fases (simetria cristalográfica, parâmetros de distâncias interplanares e planos de reflexão) a serem investigadas, as quais, se presentes na amostra, podem ser mapeadas com sua distribuição e orientação granular dentro e entre as fases do material. A representação da direção preferencial dos cristais (a textura) relaciona o sistema de referência da amostra com o sistema de referência do cristal. A relação entre os dois sistemas de orientação pode ser representada por uma matriz com índices de Miller ou ângulos de Euler (SUÁREZ e HOUBAERT, 2007).

2.2.2.1 Análise de fases e orientação cristalográfica

Os elétrons retroespalhados da amostra são projetados em uma tela fosforescente, formando cones (cones de Kossel) de difração de um limitado volume de elétrons. Padrões de difração de elétrons retroespalhados no aparato montado são identificados por linhas de Kikuchi, formadas com a interação na tela, conforme a Figura 11. O software de indexação e armazenamento de dados identifica as linhas de Kikuchi e associa inequivocamente à fase e sua orientação cristalográfica no volume de interação da amostra estudada. A largura destas bandas depende do comprimento de onda e da distância Interplanar (DANILEWSKY, 2012). O software de indexação do sistema identifica os padrões de difração - EBSPs (*Electron Backscattered Diffraction Patterns*) por meio das larguras das linhas de Kikuchi e dos ângulos entre elas,

característicos do sistema cristalino em avaliação; o cruzamento de eixos é identificado pela sua simetria e posição relativa a outros eixos (MORALES et al., 2007).

Figura 11 – Ilustração do processo de formação dos padrões de Kikuchi



Fonte: Adaptação de SUAREZ E HOUBAERT, 2007

2.2.3 Microscópio eletrônico de transmissão (MET)

Este microscópio consiste de um feixe acelerado de elétrons, controlado por lentes eletromagnéticas dentro de um coluna sob vácuo. Os principais componentes para a identificação de fases por difração de elétrons são: a lente objetiva, a abertura objetiva e abertura seletiva de difração. Ao atravessar uma amostra de aproximadamente 1000 Å, os elétrons saem da mesma com distribuição, intensidade e difratados de acordo com a configuração cristalina. Além da caracterização de fases em materiais, o MET é muito utilizado no estudo de defeitos cristalinos não observáveis por outras técnicas de microscopia, tais como discordâncias e defeitos de empilhamento.

2.2.3.1 Preparação de amostras por feixe de íons focalizados (FIB)

O FIB é um microscópio que possui capacidade tanto para gerar imagens, quanto para fazer erosão de materiais pela ação de um feixe de íons de resolução na ordem de 10nm. A sua operação assemelha-se a de um microscópio eletrônico de

varredura, mas ao invés de um feixe de elétrons utiliza-se de um feixe de íons, mais comumente íons positivos de Ga^+ , entre outros também utilizados. O feixe de íons quando interage com os átomos do material a ser analisado, provoca erosão ou a deposição de matéria do mesmo, possibilitando também a emissão de sinais para a formação de imagens. As imagens através do feixe de íons apresenta algumas inconveniências, por exemplo, a degradação da superfície da amostra, por isso, é mais utilizada a versão de microscópio com feixe duplo (*Dual Beam*), tendo um detector de elétrons secundários (similar a de um MEV) para realização de imagens, análise de elementos químicos e um feixe de íons para realização de trabalhos de erosão, por exemplo, corte de amostras em micro fabricação. A interação dos choques de íons com os átomos do material a ser analisado provoca, em função da sua energia, deslocamentos que repercutem em colisões elásticas e inelásticas com outros átomos. Num processo continuado, são ejetados átomos, elétrons e íons da superfície, bem como inseridos os íons primários dentro do sólido. Assim ocorre a extração de matéria, executando a operação de corte numa amostra para ser posteriormente utilizada, por exemplo num microscópio eletrônico de transmissão (SCHMIDT, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A caracterização dos produtos da corrosão foi feita para proporcionar a análise das fases nas regiões da superfície, sub-superfície, seção transversal e volume do filme, utilizando as técnicas de espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS), espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão (TMS), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para análise da morfologia, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG) e, para análise qualitativa de elementos químicos, a espectroscopia por dispersão de energia (EDS). A análise química do substrato foi feita por espectroscopia óptica, sendo que a estrutura cristalográfica foi avaliada por difração de elétrons retroespalhados (EBSD). A Tabela 1 apresenta o planejamento da execução dos corpos de prova para as modalidades dos ensaios: acelerado em laboratório, semi-acelerado (laboratório-campo) e não acelerado (somente no ambiente de campo, que no caso, foi numa orla marítima); os tempos de exposição nos ambientes e as técnicas utilizadas para caracterização do produto de corrosão estão indicados de forma associada.

Tabela 1 – Planejamento da execução dos corpos de prova

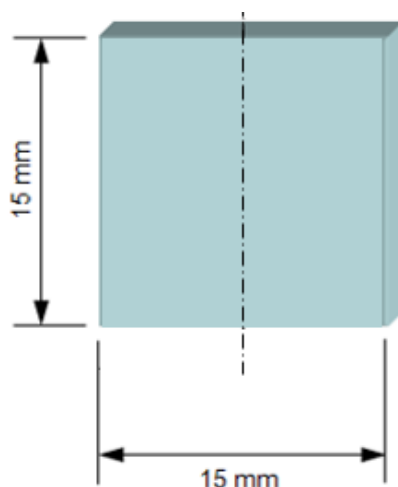
Ensaio	Tempo de exposição	Principais técnicas de análises					
		Superfície	Sub superfície		Volume	Transversal e/ou sub superfície	
		CEMS	TMS	DRX	DRX	MET	MEV/FEG
Acelerado em laboratório	67h	X					
	135h	X					
	200h					X	X
	250h	X	X		X		
	500h	X			X		
	750h	X			X		
	1000h	X			X		
Semi-acelerado	750h + .6 meses				X	X	X
Não acelerado	1 mês	X		X		X	X
	3 meses	X		X		X	X
	6 meses	X		X		X	X

Fonte: Elaborado pelo autor

3.1 Preparação dos corpos de prova para ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados em corpos de prova (CDP's) de chapa de aço ASTM A-36, com dados de composição química confirmados pelo ensaio de espectrometria óptica. Os CDP's foram retirados de uma chapa com dimensões 3,4mm x 1200mm x 3000 mm, por meio de um corte preliminar nas dimensões de 3,4mm x 150mm x 150mm, feito em guilhotina mecânica. Em seguida as chapas pré-cortadas foram jateadas no padrão SA 2 ½, conforme a Norma ABNT NBR 7348 (2007), para retirada da oxidação a quente do processo de laminação. Após o jateamento, as chapas voltaram à guilhotina para corte dos CDP's nas dimensões finais de 3,4mm x 15mm x 15mm, sendo rebarbadas posteriormente com lima manual para minimizar o efeito de bordas. O efeito de bordas poderia aumentar a possibilidade de corrosão nas extremidades dos CDP's, embora não seja esperada a sua influência na análise de interesse sobre o produto de corrosão, por ser somente qualitativa. As dimensões dos corpos de prova foram definidas em função da capacidade das câmaras dos equipamentos para realização dos ensaios de caracterização dos produtos de corrosão, conforme a ilustração da Figura 12. Em seguida, os CDP's foram fixados por meio de fita adesiva dupla face, sobre uma placa de aço pintada nas dimensões 3,4mm x 150mm x 150mm e acondicionados em caixa plástica selada, na qual havia pacote de sílica gel dentro da mesma para proteção dos CDP's contra umidade, conforme a Figura 13. A placa foi pintada para não ser corroída junto com os corpos de prova e acumular sobre os mesmos, produto de corrosão fora do interesse desta pesquisa. Ela serviu como suporte para posicionamento dos CDP's dentro da câmara cíclica de corrosão e também na estação atmosférica para exposição durante os ensaios semi-acelerado e no campo.

Figura 12 – Ilustração do formato físico e dimensões do corpo de prova para os ensaios de corrosão



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 13 – Placa com três corpos de prova, acondicionados em caixa plástica, antes de sofrerem corrosão, fixados por fita dupla face adesiva. Pacote de sílica gel foi colocado contra a absorção de umidade



Fonte: Foto do autor

3.2 Preparação dos corpos de prova para análises de caracterização

Para as análises de caracterização de fases no material, por meio de espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) à temperatura ambiente, foram utilizados CDP's nas mesmas dimensões em que foram expostos no ensaio cíclico de corrosão (3,4mm x 15mm x 15mm). Em um único caso, após o ensaio de

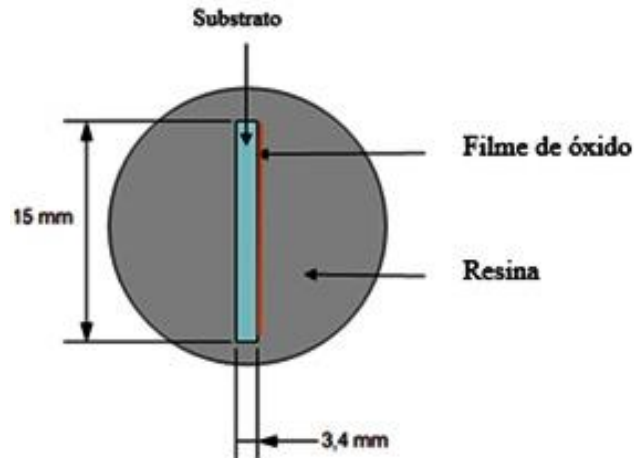
CEMS, o filme superficial de óxido descolou-se do restante do volume do filme, situação que permitiu moê-lo e realizar o ensaio de espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão (TMS), através de amostra em pó à baixa temperatura (80K).

Para realização da análise por difração de raios-X (DRX) no produto de corrosão, pelo método do pó, foram utilizadas as mesmas amostras anteriormente ensaiadas por CEMS, mas, posteriormente, o óxido de cada uma foi raspado e moído com o auxílio de ferramentas manuais. Nas amostras que foram expostas somente no campo, não foi possível a preparação das mesmas na forma de pó, devido ao insuficiente volume que seria gerado na retirada das camadas, por isso, foi feita difração de raios-X incidindo sobre a camada de cada amostra, o que permitiu obter informações até a sub-superfície do mesmo.

Para análise das amostras na seção transversal e com o objetivo de preservar o sensível filme de óxido em cada uma delas, foi feito embutimento das mesmas (na condição em que saíram do ensaio de corrosão) em cápsulas de diâmetro 20mm, circundada por resina bicomponente marca Epoxy Glass, modelo 1504 e catalizador modelo 1604. Na sequência, foi feito desbaste por meio de lixa com granulometria de 600 *mesh*, durante 15 minutos, nos planos inferior e superior de cada amostra, e posteriormente etapas de polimento durante 30 minutos em cada face, utilizando a politriz Buehler Minimet 1000, com panos marca Buehler, modelo Texmet das classes de 9 a 1 μ m. O polimento de acabamento final utilizou pano Buehler, modelo Mastertex classe 0,25 μ m. A Figura 14 ilustra a condição de preparação da amostra. Nesta condição, as amostras foram finalizadas com metalização por filme de carbono para os ensaios de MEV-FEG-EDS (exceto os CDP's expostos no campo, que receberam o feixe de elétrons diretamente sobre a superfície dos mesmos). Para finalização da preparação para a análise no MET, as amostras, depois do embutimento em resina e polimento (Figura 14) continuaram a serem trabalhadas pelo FIB, conforme descrito no item 3.2.1. A preparação para avaliação do substrato por EBSD foi realizada com as mesmas etapas de desbaste e polimento anteriormente citadas, acrescido de polimento suplementar extra fino, por meio de sílica coloidal juntamente o pano Buehler, modelo Mastertex classe 0,25 μ m. A sílica foi dissolvida em reagente próprio para proporcionar um ataque sobre o material e melhorar a visualização dos grãos cristalinos. A

rugosidade esperada foi atingida após aproximadamente mais 60 minutos de trabalho na mesma politriz.

Figura 14 – Ilustração de amostra em sua seção transversal, com aplicação de resina sobre sua região lateral, para análise transversal do filme de óxido



Fonte: Elaborado pelo autor

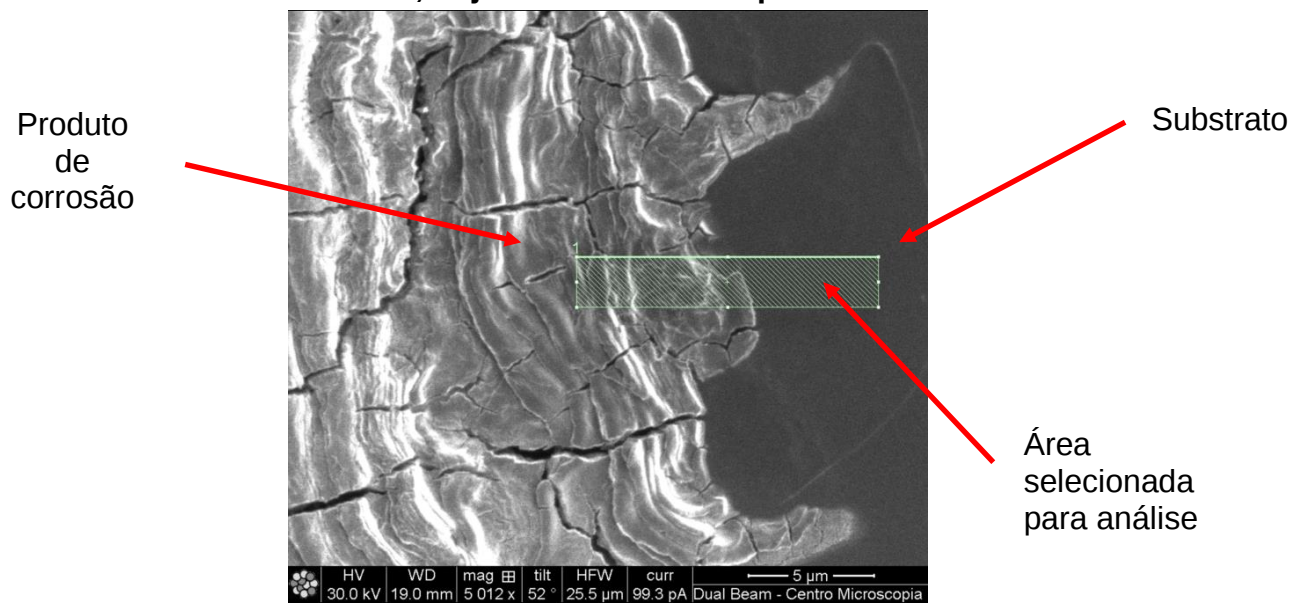
3.2.1 Preparação via FIB dos corpos de prova para o MET

Foi utilizada a técnica de FIB (*Focused Ion Beam*) no aparelho DUAL BEAM QUAMTA 200 3D com feixe duplo, sendo de 7000 V a fonte do feixe de íons positivos do elemento gálio (Ga^+), corrente máxima operacional 65nA, canhão em câmara de vácuo com $1,3 \times 10^{-6}$ Torr e fonte de 30kV para aceleração dos íons. A resolução do feixe foi de 10nm para cortar as amostras para análises no microscópio eletrônico de transmissão. A sequência das etapas de preparação foi a seguinte:

- Seleção da região da amostra a ser preparada, conforme a Figura 15 (exemplo da primeira amostra exposta no ensaio acelerado). A região foi definida para ter uma área de $1,5\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$. Na seleção, procurou-se ter aproximadamente metade da área na região do substrato e metade na região do produto da corrosão.
- Após a seleção da área de preparação, foi feito um revestimento sobre a mesma com um filme de platina. O objetivo do revestimento foi dar mais resistência mecânica ao delicado filme de óxido na amostra a ser preparada.

- c) Pré-cortes ou desbastes sequenciados lateralmente à região amostrada, viabilizando contornar a mesma com sulcos vazados para permitir a extração de película em corpo de prova maior para realização de posteriores operações de acabamento.
- d) Após os cortes de desbastes, a película extraída do corpo de prova foi pinçada e levada a um porta amostra para sua união a ele por meio de brasagem, feita com adição de platina.
- e) Cortes e acabamento complementares sobre a película da amostra, através do feixe de íons de gálio (Ga^+), foram feitos até a mesma atingir a espessura final de 100nm. A Figura 16 apresenta a condição final da película da amostra que foi preparada, após passar pelo ensaio cíclico de corrosão acelerada durante 200 horas.

Figura 15 – Imagem da região selecionada para preparação de amostra por meio de FIB, objetivando análises pelo MET

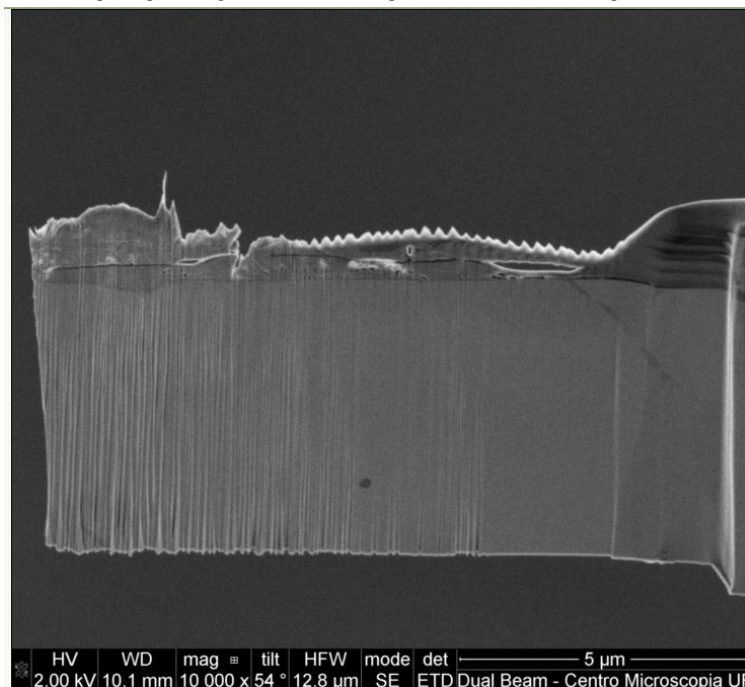


Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 16 mostra a imagem da amostra fixada ao porta amostra na sua condição final de preparação com espessura de 0,1µm. Nota-se que com a espessura tão fina, parte do filme do revestimento de platina começou a perder matéria em sua

parte superior, contudo, a amostra apresentou-se estar com a preparação satisfatória, tanto na região do substrato quanto na do produto de corrosão.

Figura 16 – Imagem da amostra fixada ao porta amostra na sua condição final de preparação com espessura de 0,1 μ m



Fonte: Elaborado pelo autor

3.3 Ensaio cíclico para corrosão acelerada

O ensaio cíclico de corrosão acelerada foi feito conforme a Norma ABNT NBR-8094 (1983), durante 67, 135, 200, 250, 500, 750 e 1000 horas com três amostras para cada tempo de exposição em câmara de névoa salina, modelo USC, fabricante BASS Indústria e Comércio de Equipamentos Ltda e estufa, dimensões 500mm x 500mm x 500mm. A instrumentação utilizada para as medições no ensaio estava devidamente calibrada. A solução de névoa salina foi preparada com 5% em massa de NaCl, com 99,9% de pureza, em água filtrada e deionizada, pH_{médio} a 25°C igual a 7,0. O ensaio foi feito na temperatura de 35 $\pm$ 1°C, variação cíclica de secagem e umedecimento (CSU) na escala de 23 horas com umidade saturada e uma hora em ambiente seco de estufa, equivalente a 360 ciclos/ano. Considerando que em geral, os ambientes apresentam condição básica de CSU, com variação entre noite (clima com orvalho) e dia (clima

mais seco), a quantidade de CSU foi definida para simular e avaliar condição diferenciada nesta variável, por exemplo, quantidade de eventos de chuva (dependendo das condições de avaliação, uma simplificação para relacionar com o número de dias chuvosos por ano pode ser considerada razoável). O parâmetro CSU foi controlado por meio de retiradas diárias dos CDP's da câmara de névoa salina, e colocação em estufa por uma hora na mesma temperatura de 35°C. Os parâmetros do ensaio estão resumidos na Tabela 2, doravante referido como ensaio de referência. Os CDP's foram posicionados dentro da câmara, sem contato entre si e em ângulo de 25° com a direção vertical; a superfície de controle da corrosão ficou fora da direção de fluxo principal da névoa, conforme recomendado pela norma ABNT NBR 8094 (1983). Após a realização do ensaio cíclico, os CDP's foram preservados em embalagem plástica selada, contendo bolsa com desumidificante do tipo sílica gel granulada para impedir a continuação do processo corrosivo. A Figura 17 apresenta um conjunto de corpos de prova após terem passado pelo ensaio acelerado; pode ser visto pacote de sílica gel para proteção contra umidade.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros do ensaio cíclico de corrosão

T	UR	SLN	CSU
35°C	100%	5%	360 ciclos/ano

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 17 – Embalagem plástica com corpos de prova, após sofrerem corrosão acelerada em vários intervalos de tempo



Fonte: Fotografia do autor

3.4 Ensaio em orla marítima (semi-acelerado e não acelerado)

Um outro conjunto de corpos de prova foi submetido a ensaio de corrosão em orla marítima nas modalidades semi-acelerado e não acelerado. O ensaio semi-acelerado consistiu em mesclar a exposição em laboratório com posterior exposição em campo. Depois de decorridas 750 horas de exposição em laboratório, três corpos de prova foram transferidos para o ambiente de uma orla marítima, para permanecerem por seis meses, continuando o processo corrosivo. O ensaio de laboratório mais a exposição no campo, deu origem ao nome de ensaio semi-acelerado. Outro conjunto de nove CDP's e que não foi submetido ao ensaio acelerado de laboratório, foi também exposto no mesmo local durante um, três e seis meses (três CDP's para cada tempo de exposição). O ambiente de campo adotado foi o da cidade litorânea de Mongaguá no Estado de São Paulo, com localização no ponto geográfico de latitude $-24^{\circ}07'$ e longitude $-46^{\circ}41'$. A estação atmosférica utilizada foi do tipo B, preparada conforme a Norma ABNT NBR 6209 (1986), com parâmetros ambientais obtidos de relatório oficial (sob o número PROT 344/2013 do INMET com folha de resumo apresentada no Anexo A) da estação automática na ilha de Moela, número A745 do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia), localizada no ponto geográfico com latitude $-24^{\circ}02'$, longitude $-46^{\circ}15'$ a 45 metros de altura. Os corpos de prova foram posicionados na estação atmosférica com ângulo de exposição de 30°C em relação ao plano horizontal e orientados na direção do norte geográfico. Os valores médios de parâmetros levantados foram: temperatura média anual de $23,6^{\circ}\text{C}$, umidade relativa média anual de 71%. A salinidade do ambiente não foi avaliada, contudo, pela distância da colocação dos CDP's a aproximadamente 400 metros do mar, supõe-se que ela foi próxima da salinidade média de concentração de sal nos mares, que é de 3,5%, conforme (BHATT et al., 2013; FARRO et al., 2009).

3.5 Análises para caracterização do produto de corrosão

As medições para realização da espectroscopia Mössbauer ocorreram no Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear de Minas Gerais (LFA-CDTN/MG), utilizando um espectrômetro convencional, com

aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, mantida à temperatura ambiente. O sistema estava equipado com um transdutor (CMTE modelo MA250) e unidade de comando por função linear (CMTE modelo MR351), adquiridos da *Wissel Instruments*. Os detectores da radiação foram do tipo contador proporcional com câmara de gás com 97% de criptônio e 3% de CO_2 na pressão de 1atm, superfície de aço inoxidável com janela de berílio, diâmetro 25mm, para o caso de ensaio com geometria de transmissão (TMS). Para as medidas de CEMS, o detector utilizado foi do tipo contador proporcional, utilizando fluxo de gás, composto por uma mistura de 95% He e 5% CH_4 . Os espectros para as medidas de superfícies foram obtidos por CEMS à temperatura ambiente (298K) e por TMS na amostra em pó resfriada a 80K pelo gás He. Os deslocamentos isoméricos (IS) foram tomados em relação ao padrão de $\alpha\text{-Fe}$. Os dados experimentais para ajuste dos sítios de Fe e determinação dos parâmetros hiperfinos foram feitos através de funções lorentzianas por meio de mínimos quadrados, usando o programa NORMOS 90 desenvolvido por R. A. Brand, *Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany*.

As análises de MET foram realizadas empregando-se o aparelho do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFMG), modelo TECNAI – G2 – 20 – FEI – 2, tensão de 200kV, comprimentos de lentes de 970mm, 1850mm e 3000mm, resolução de linha 0,10nm e resolução de ponto 0,24nm. Os padrões de difração de elétrons foram digitalizados pelo *software* JEMS para possibilitar a identificação de fases no material.

A difração de raios-X foi feita pelo difratômetro marca Rigaku, modelo Ultima IV do CDTN-MG, com a radiação $\text{K}\alpha$ do Cu, comprimento de onda 1,540598Å, 40kV – 30mA, varredura 2θ de 10 a 70°, com passo de 0,05°.

Imagens para análise morfológica das fases foram feitas por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por efeito de campo (MEV-FEG), empregando-se o microscópio QUANTA 200-FEG-FEI-2006 do CM-UFMG, com detector de elétrons secundários, tensão de 20kV em câmara de alto vácuo, resolução de 2nm. A identificação de elementos químicos em alguns pontos das imagens foi feita pelo detector integrado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

No mesmo equipamento QUANTA 200-FEG-FEI-2006 foi utilizado o aparato do sistema de EBSD para mapeamento da estrutura cristalográfica do material do substrato em aço ASTM A36, por difração de elétrons retro espalhados. Foi feito o mapa de polos inversa com dilatação do grão com interação simples, coeficiente de indexação padrão 5 graus e 10 *pixels*. Foi feita tentativa de realizar a caracterização das fases do produto de corrosão pela técnica de EBSD, contudo, não foi possível, devido à alta porosidade do material, o que dificultou a preparação da amostra para obter o polimento necessário.

3.6 Análise de perda de massa

Para comparação do tempo necessário para a formação do efeito de barreira no ensaio acelerado, foram importados dados de pesquisa experimental de perda de massa no mesmo ensaio de referência, realizada na dissertação de mestrado deste mesmo autor. A metodologia consistiu na realização de ensaio nas condições idênticas ao ensaio de referência, detalhado no item 3.3. Os corpos de prova, naquela ocasião, foram fabricados com o mesmo material, contudo, com dimensões maiores, espessura 3,4mm x 150mm x 150mm. Após serem jateados no padrão SA 2 ½, conforme a Norma ABNT NBR 7348 (2007), para retirada da oxidação a quente do processo de laminação, os CDP's foram revestidos com 160 µm de espessura de tinta, pelo método de aplicação por pulverização com pistola convencional, sendo 80µm com a tinta *primer* epóxi poliamida com óxido de ferro e 80µm de tinta de acabamento em poliuretano alifático. Após 10 dias de cura da tinta, foi feito um corte longitudinal no filme pintado, para deixar exposto o substrato e avaliar a evolução da corrosão. A área exposta do substrato pela incisão do corte foi de 0,4mm de largura x 180mm de comprimento, ou seja, 72mm² (OLIVEIRA et al., 2007). O ensaio produziu uma curva experimental ajustada aos dados medidos de perda de massa ao longo de 1500 horas de exposição no ensaio cíclico de corrosão acelerada. No capítulo 4, foram discutidos os resultados quantitativos do experimento que indicaram a existência de um limite teórico do efeito de barreira. Para o cálculo deste limite, os dados experimentais foram associados aos modelos de dois outros pesquisadores, Melchers (2003) e Benarie (1986) para darem

suporte a modelo matemático de estimativa do efeito de barreira proposto por Melchers (2003). A comparação dos dados experimentais de perda de massa com os dados do estudo de fases, relacionados ao efeito de barreira, permitiu fazer associação dos dois tipos de abordagem para o fenômeno corrosivo: a intrínseca e a extrínseca.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão apresentados por blocos associados às técnicas de caracterização das fases, com discussão específica em cada um e discussão geral no item 4.7.

4.1 Análise química e estrutural do substrato

A Tabela 3 apresenta a composição química do material, exceto do elemento majoritário Fe, dos corpos-de-prova, a qual equivale à classificação do aço ASTM A36.

Tabela 3 – Composição química do aço utilizado nos experimentos (% em massa)

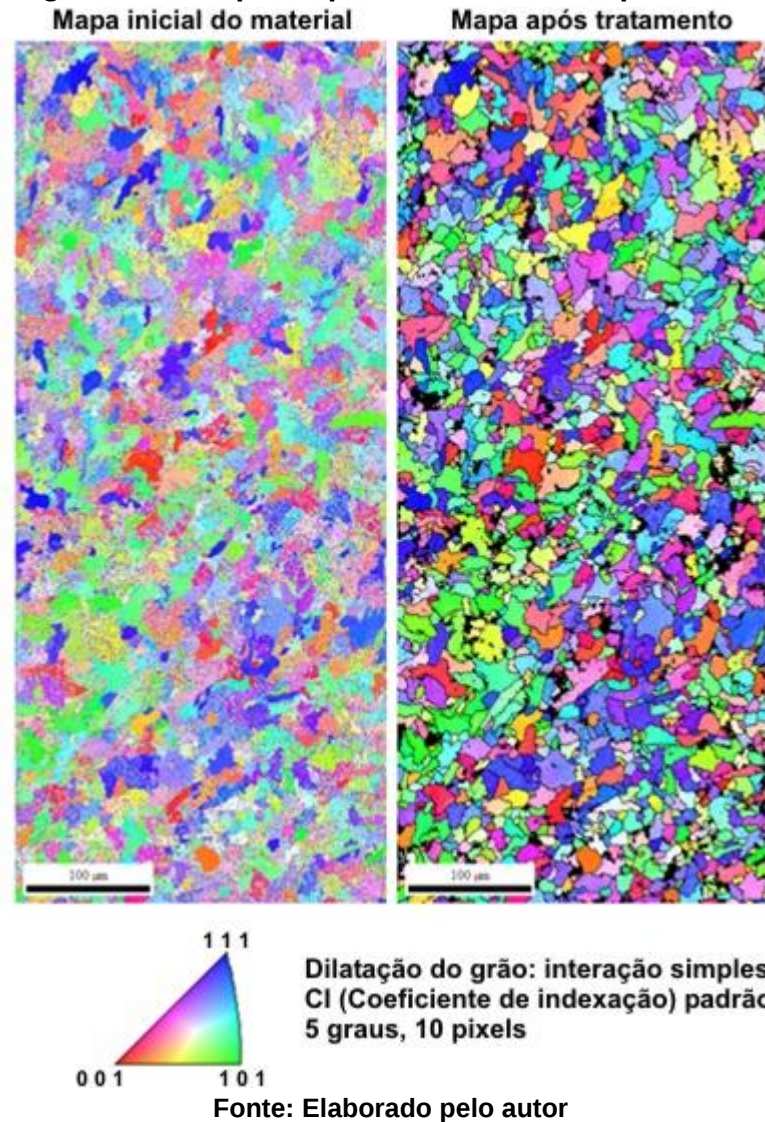
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Ti	V	Cu
0,16	0,14	0,60	0,02	0,01	0,01	0,005	0,007	0,03	0,007	0,005	0,010

Fonte: Elaborado pelo autor

4.2 Microscopia com imagem de orientação cristalográfica do substrato

A Figura 18 apresenta o mapa de polos inversa, com imagem de orientação cristalográfica feita por EBSD na face da seção transversal da chapa utilizada na fabricação dos corpos de prova para os ensaios de corrosão. Cada cor representa uma orientação cristalográfica que identificou a estrutura ferrítica, compatível com o aço ASTM A36. A textura da ferrita estava constituída por fibras α e γ , orientações cristalográficas típicas do aço carbono laminado (RESENDE, 2003).

Figura 18 – Mapa de polos inversa feito por EBSD



4.3 Resultados de espectroscopia Mössbauer

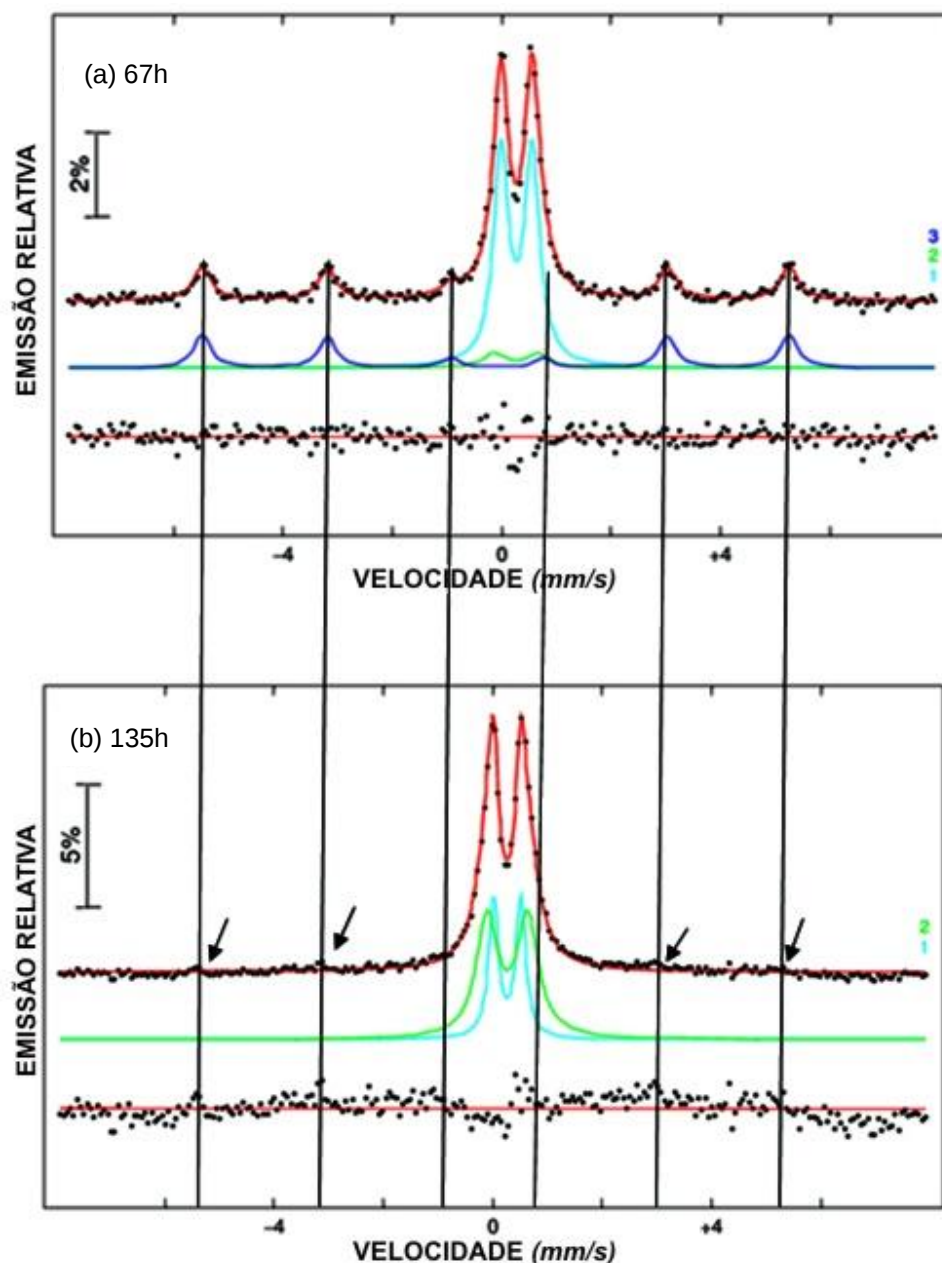
A seguir serão apresentados os resultados de CEMS realizados nas amostras expostas nos regimes acelerado e não acelerado. Não foi possível realizar este ensaio na amostra exposta no regime semi-acelerado (750 horas + 6 meses no campo), devido a excessiva rugosidade da mesma para realizar o processo de varredura por CEMS.

4.3.1 Resultados de CEMS e TMS nas amostras do ensaio acelerado

Foram avaliadas por espectrometria Mössbauer do ^{57}Fe as superfícies das amostras submetidas a 67, 135, 250, 500, 750 e 1000 horas de exposição no ensaio cíclico de corrosão acelerada. O ensaio de 67 horas resultou no espectro indicado na Figura 19(a), onde se pode observar um dubleto e um sexteto numa faixa de velocidade de -8 a +8 mm/s. Para o dubleto, os parâmetros hiperfinos foram o deslocamento isomérico (IS) de $0,36 \pm 0,05 \text{ mm/s}$ e o desdobramento quadrupolar (QS) de $0,57 \pm 0,05 \text{ mm/s}$, que identificaram a fase hidróxido de ferro akaganeita, $\beta\text{-FeOOH}$, em aproximadamente 74% na região de varredura (MURAD, 1979; STEVENS et al 2002). Um sexteto, com parâmetro de campo magnético hiperfino (B_{hf}) de $33 \pm 0,20$ Tesla, identificou a presença da liga de ferro correspondente ao substrato do material utilizado no experimento em 26% da área sub espectral, caracterizando a presença do aço ASTM A36. Como o limite de detecção da técnica de CEMS é de aproximadamente 2000 Å abaixo da superfície (MIGLIERINI, 2008), e o espectro detectou inclusive a presença do substrato, pode-se afirmar que algumas regiões (pelo menos 26% do volume de varredura) do filme de oxidação na amostra foi bastante fino, bem menor do que 2000 Å de espessura. Na amostra submetida a 135 horas no ensaio cíclico de corrosão, conforme o espectro na Figura 19(b), resultou também no mesmo dubleto com os parâmetros hiperfinos IS e QS característicos da fase akaganeita, contudo, foi identificado um pequeno sinal, sugestivo de um sexteto, não totalmente caracterizado na linha de base, idêntico ao observado no ensaio de 67 hs, o que pode estar indicando uma mínima presença da liga de ferro do substrato sob uma camada de corrosão no volume de varredura, próximo de 2000 Å de espessura. A Figura 19 ilustra através do alinhamento dos espectros de 67 e 135 horas os possíveis picos (indicados por setas). As amostras de 250, 500, 750 e 1000 horas apresentaram dubletos com dois sítios não equivalentes na vizinhança do átomo de Fe na fase $\beta\text{-FeOOH}$ (parâmetros IS = $0,37 \pm 0,05 \text{ mm/s}$ e QS = $0,53 \pm 0,05 \text{ mm/s}$; IS = $0,37 \pm 0,05 \text{ mm/s}$ e QS = $0,82 \pm 0,05 \text{ mm/s}$), indicativos de terem conteúdo semi-cristalino da fase, conforme o espectro da Figura 20 (MURAD, 1979; STEVENS et al., 2002). Como, nas amostras com mais de 250 horas de exposição, não foram detectados sinais da liga de ferro do substrato do material, há

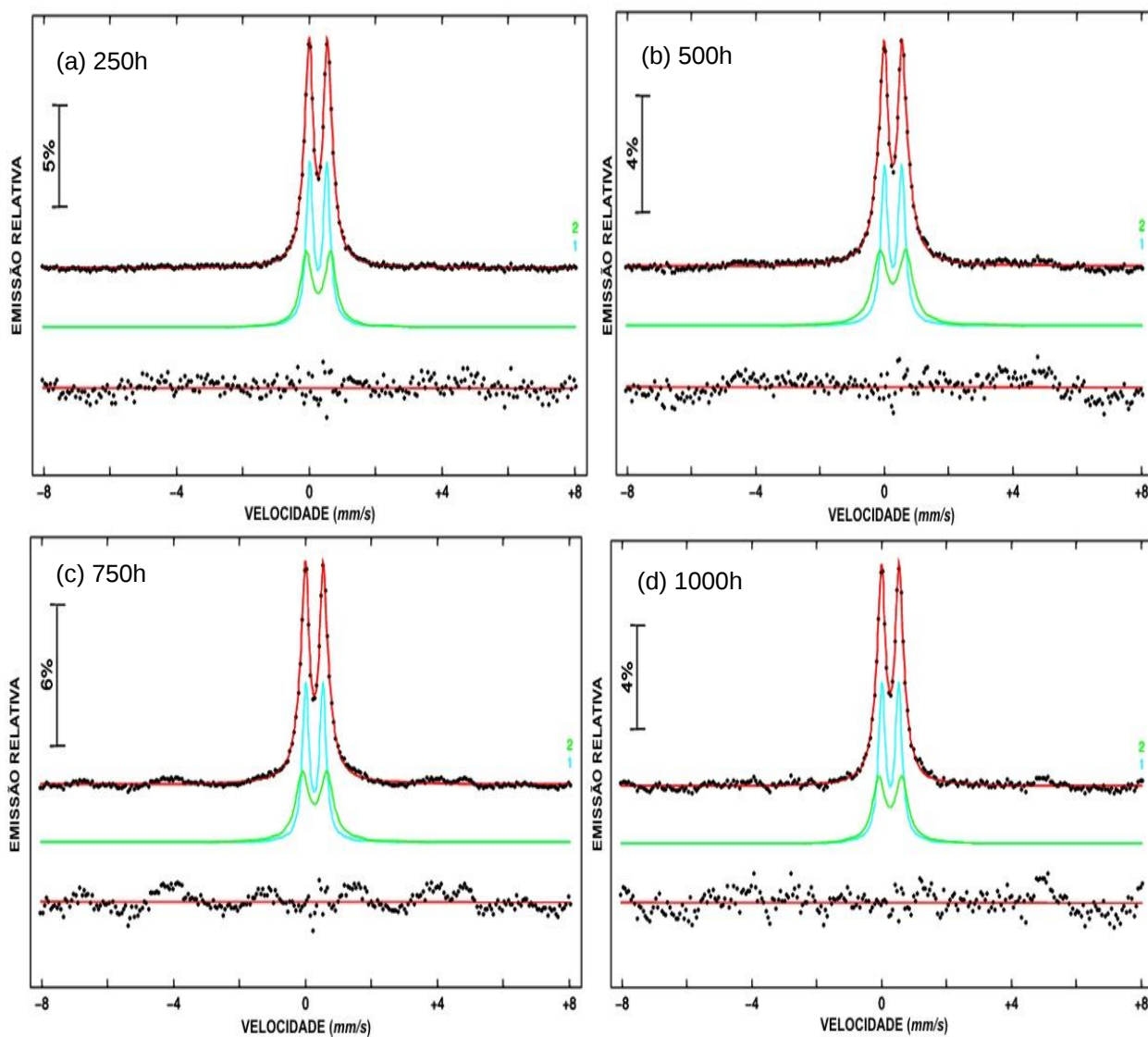
indicação de que a espessura da camada do produto de corrosão foi bem superior a 2000 Å. De forma geral, a caracterização da fase β -FeOOH indicou a presença de dois sítios não equivalentes na vizinhança do átomo de ferro em todos os espectros de CEMS que resultaram dos ensaios, além de algumas indicações de semi-cristalinidade (GARCIA et al., 2006).

Figura 19 – Espectros de emissão Mössbauer do ^{57}Fe , para ensaios de 67 e 135 horas de exposição no ensaio acelerado



Fonte: Elaborado pelo autor

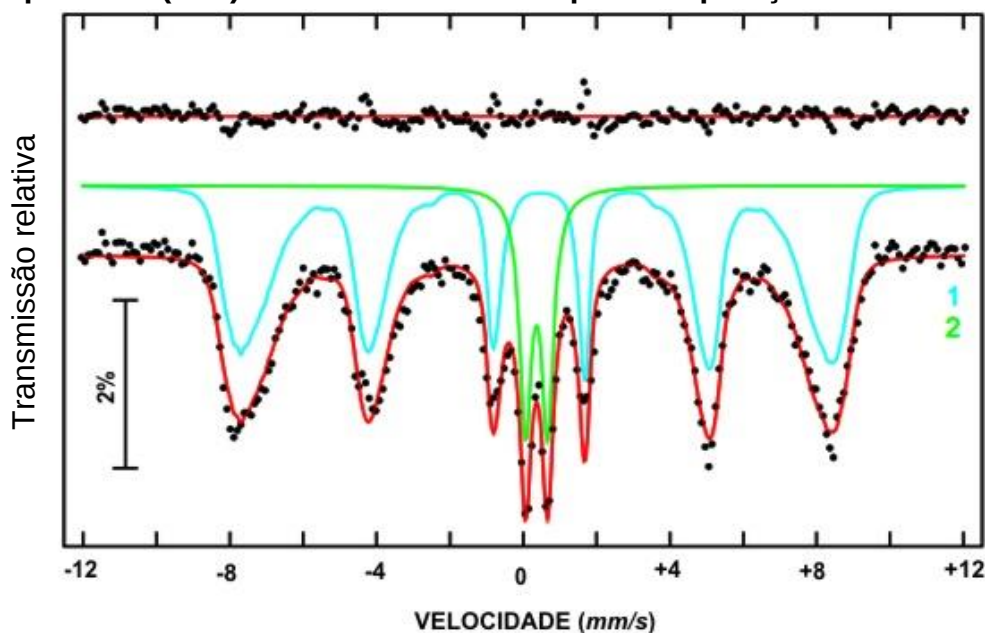
Figura 20 – Espectros resultantes dos ensaios nas amostras de (a) 250, (b) 500, (c) 750 e (d) 1000 horas de exposição no ensaio acelerado



Fonte: Elaborado pelo autor

A espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão (TMS), feita em amostra preparada com o pó do produto de corrosão a baixa temperatura (80K), na mesma amostra de 250 horas (após a parte superior do filme soltar-se da mesma) resultou, conforme a Figura 21, num sexteto referente a um campo magnético hiperfino (B_{hf}) de $47,53 \pm 0,20$ Tesla (T), identificando a fase β -FeOOH a 80K (MURAD, 1979; BAUER et al., 1986).

Figura 21 – Espectro de transmissão Mössbauer do ^{57}Fe , feito a baixa temperatura (80K) em amostra com tempo de exposição de 250 horas



Fonte: Elaborado pelo autor

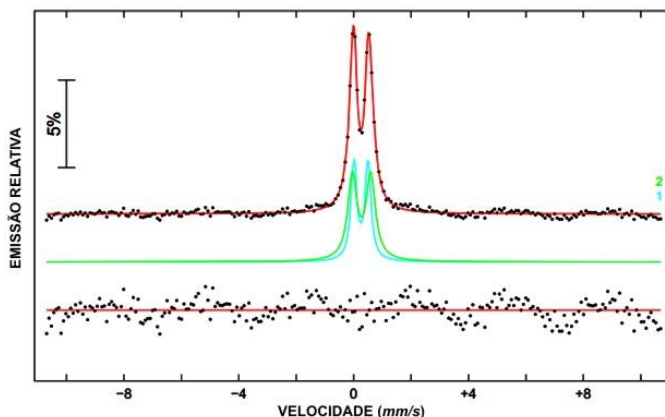
Na Figura 21, nota-se a presença de um dubleto e de um sexteto, indicativos da fase akaganeita.

4.3.2 Resultados de CEMS nas amostras do ensaio não acelerado

Os ensaios de CEMS do ^{57}Fe nas superfícies das amostras submetidas a um mês, três meses e seis meses de exposição no ensaio de corrosão não acelerado apresentaram resultados de parâmetros praticamente idênticos, sendo encontrados dois sítios não equivalentes na vizinhança do átomo de ferro em todas as amostras para a fase $\beta\text{-FeOOH}$ (GARCIA et al., 2006). As três amostras apresentaram um dubleto com parâmetros $\text{IS}=0,37\pm0,05\text{mm/s}$ e $\text{QS}=0,53\pm0,05\text{mm/s}$ e outro com $\text{IS}=0,37\pm0,05\text{mm/s}$ e $\text{QS}=0,80\pm0,05\text{mm/s}$, indicativos também de terem conteúdo semi-cristalino da mesma fase, conforme espectros da Figura 22, Figura 23 e Figura 24 (MURAD, 1979; STEVENS et al., 2002). Nesta condição, como não foram detectados sinais da liga de ferro do substrato do material em nenhuma das amostras, há também a indicação de que o filme de corrosão foi bem superior a 2000 Å. A Figura 22 mostra o

Espectro de CEMS do ^{57}Fe , feito à temperatura ambiente (300K), em amostra com tempo de exposição de 01 mês no ensaio não acelerado em orla marítima.

Figura 22 – Espectro de CEMS do ^{57}Fe , feito em amostra à temperatura de 300K, exposta por um mês no ensaio não acelerado em orla marítima

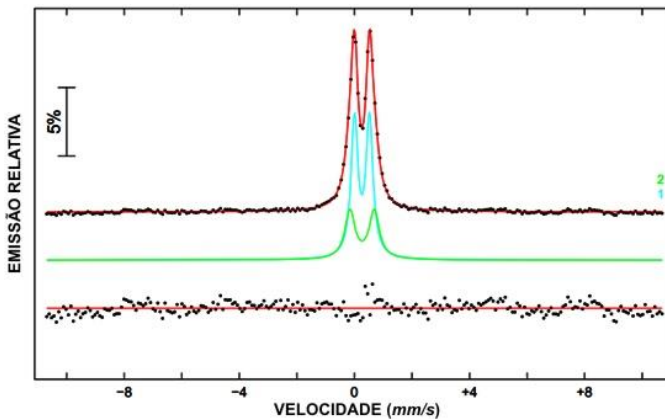


Fonte: Elaborado pelo autor

Pela imagem do gráfico da Figura 22 pode-se notar a presença de dubletos com dois sítios na vizinhança do átomo de ferro, indicativos da fase akaganeita.

A Figura 23 exibe o espectro de CEMS do ^{57}Fe , feito à temperatura ambiente (300K), em amostra com tempo de exposição de 03 meses no ensaio não acelerado em orla marítima, onde nota-se a presença de dubletos em dois sítios não equivalentes na vizinhança do átomo de ferro, indicativos da fase akaganeita.

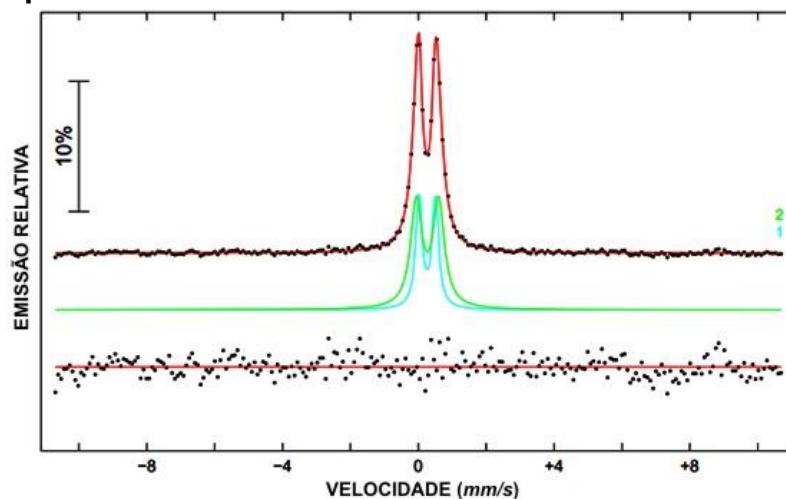
Figura 23 – Espectro de CEMS do ^{57}Fe , feito em amostra à temperatura de 300K, exposta por três meses no ensaio não acelerado em orla marítima.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 24 mostra o espectro de CEMS do ^{57}Fe , feito à temperatura ambiente (300K), em amostra com tempo de exposição de 06 meses no ensaio não acelerado em orla marítima, onde nota-se a presença de dubletos em dois sítios não equivalentes na vizinhança do átomo de ferro, indicativos da fase akaganeita.

Figura 24 – Espectro de CEMS do ^{57}Fe , feito em amostra à temperatura de 300K, exposta por seis meses no ensaio não acelerado em orla marítima.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.4 Resultados de difração de raios-X

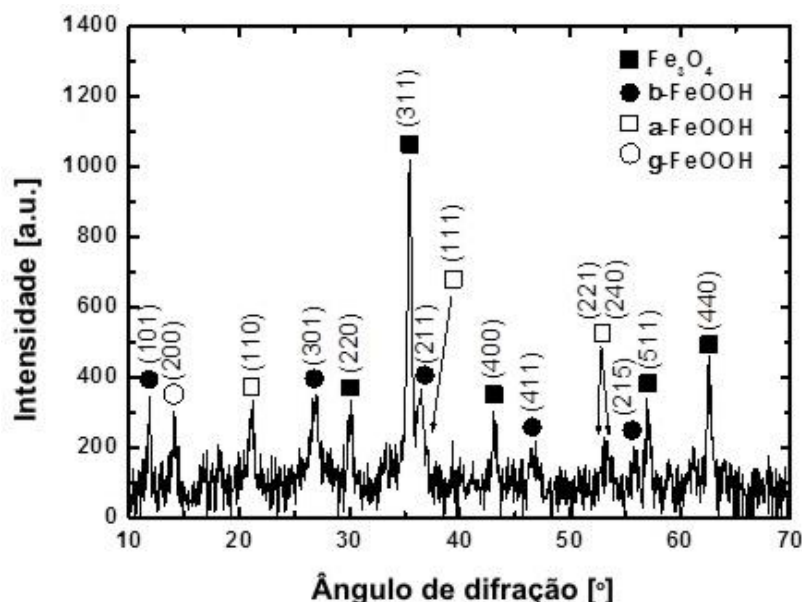
Os resultados são apresentados para as amostras nos três regimes de ensaios.

4.4.1 DRX aplicada nas amostras do ensaio acelerado

Os resultados de DRX pelo método do pó são representativos da distribuição das fases no volume da camada de corrosão, moída após a espectroscopia Mössbauer. Foi constatada a presença das fases magnetita, akaganeita e goetita, conforme os espectros das Figuras 25, 26, 27 e 28, respectivamente vinculados aos ensaios nas amostras submetidas a 250, 500, 750 e 1000 horas. Foi pesquisada a presença da fase lepidocrocita, mas a mesma não se confirmou, devido ter apresentado apenas um pico nos espectros das Figuras 25, 27 e 28 (WYCKOFF, 1963). A presença de magnetita foi identificada pelos cinco picos de reflexão mais intensos da fase nos planos (311), (440), (220), (511) e (400) nas quatro amostras (FJELLVAG et al., 1996). A fase akaganeita

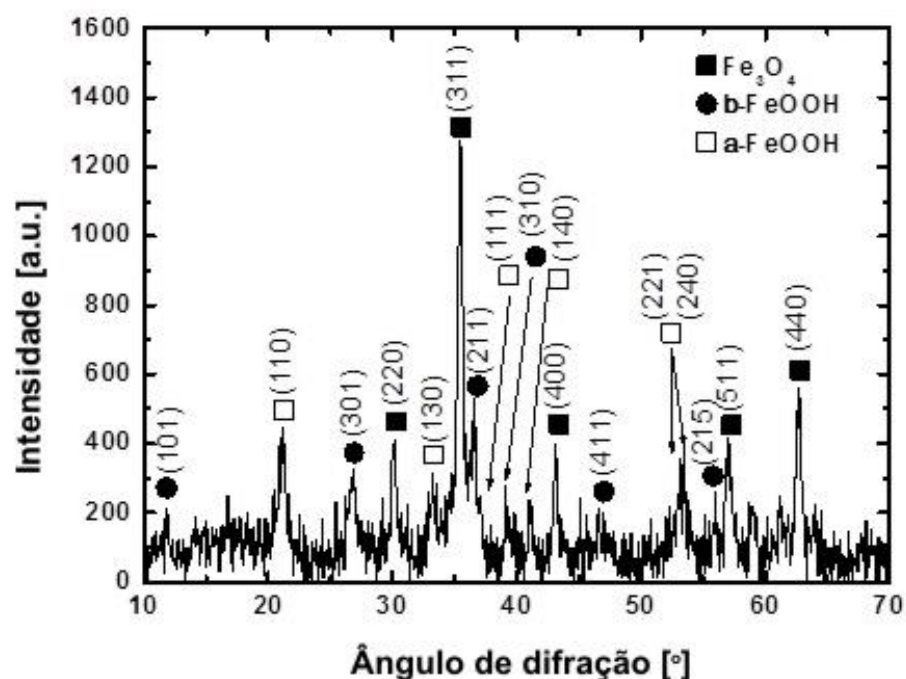
confirmou-se pelos picos de reflexão nos planos (101), (301), (211), (215) e (411), também nas quatro amostras (POST et al., 2003). Goetita foi identificada através da reflexão nos planos (110), (111), (221) e (240) (HAZEMANN et al., 1991). Não foi possível fazer DRX nas amostras de 67 e 135 horas, devido a insuficiência de volume de óxido para sua realização. Houve muita semelhança da posição angular (2θ) e da intensidade relativa dos picos de difração nos espectros das amostras de 250, 500 e 750 horas, indicando certa homogeneidade entre as mesmas. A amostra exposta por 1000 horas apresentou picos mais intensos de magnetita (aproximadamente o dobro), enquanto as demais fases mantiveram-se relativamente com a mesma ordem de intensidade, sugerindo uma maior proporção de magnetita nesta amostra. De um modo geral, a magnetita apresentou um conjunto de picos mais regulares em função dos padrões de difração e, apesar de não ter sido feita análise quantitativa, houve fortes indícios de que esta fase foi majoritária no volume da camada, pelo menos na amostra submetida a 1000 horas de ensaio. A cristalinidade média nas quatro amostras foi estimada em torno de 85%. A estimativa foi feita, em função das proporções entre as fases cristalinas e amorfas apresentadas no espectros, conforme o método detalhado no item 4.4.2.

Figura 25 – Espectro de DRX no pó do produto de corrosão da amostra submetida a 250 horas de ensaio acelerado em laboratório



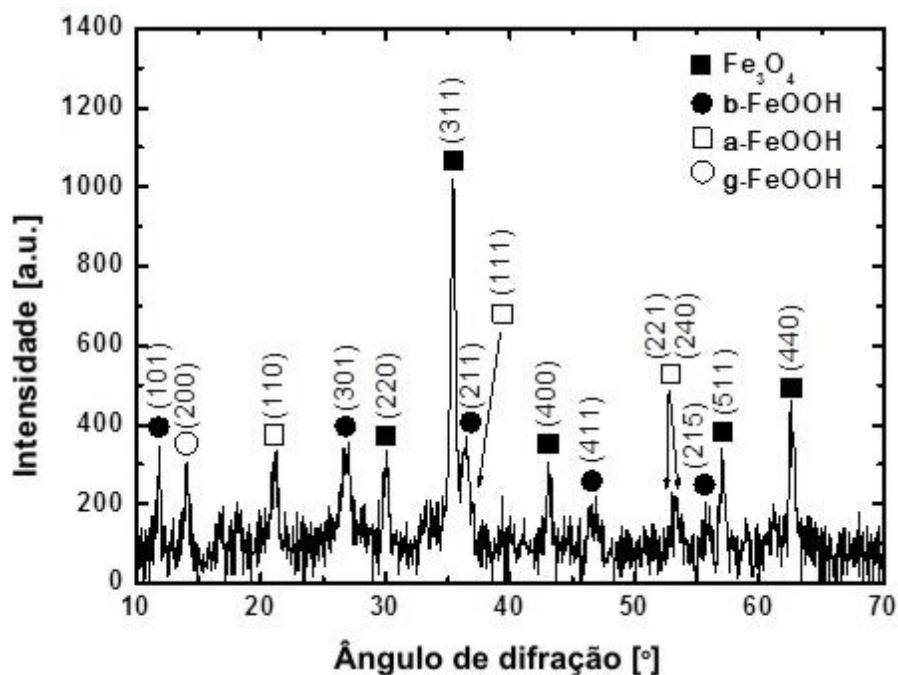
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 26 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a 500 horas de ensaio acelerado em laboratório



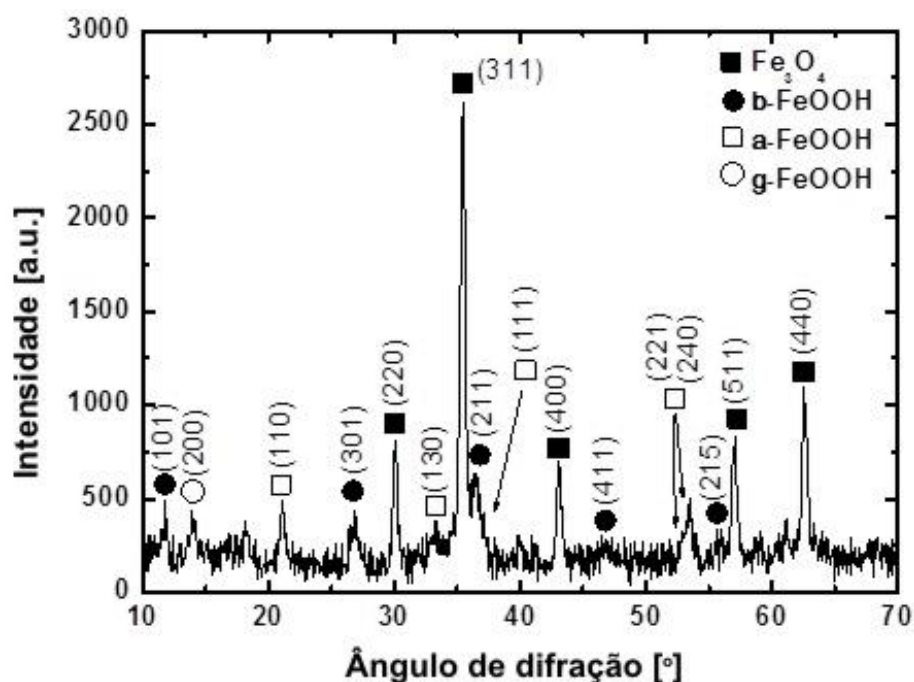
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 27 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a 750 horas de ensaio acelerado em laboratório



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 28 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a 1000 horas de ensaio acelerado em laboratório



Fonte: Elaborado pelo autor

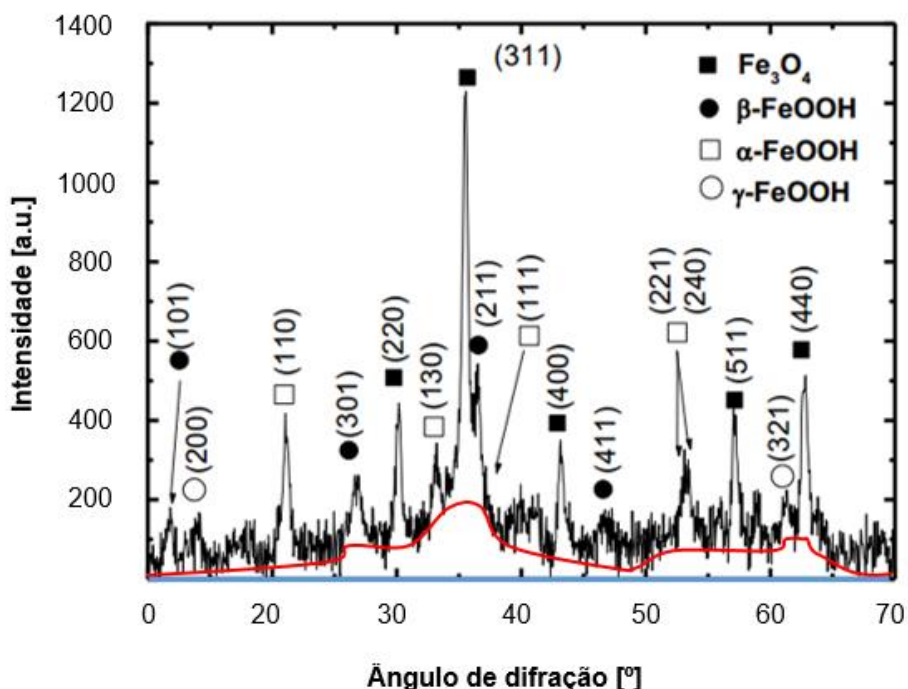
4.4.2 DRX aplicada nas amostras do ensaio ensaio semi-acelerado

A DRX foi feita também em amostra na condição de pó, em material do filme retirado e moído após a realização do ensaio de CEMS. O ensaio em amostra que foi exposta no ambiente de laboratório e mais seis meses no ambiente natural de orla marítima indicou a presença das fases magnetita, akaganeita e goetita, conforme o espectro da Figura 29. Apenas dois picos poderiam caracterizar a fase lepidocrocita: os de reflexão nos planos (200) e (321), o que não dá garantias da sua presença, ou no máximo, pode se admitir que haja quantidades muito pequenas desta fase (WYCKOFF, 1963). Os picos que identificam a fase magnetita foram os mesmos do ensaio acelerado, sendo os mais intensos da referência pesquisada, relativos aos planos (311), (440), (220), (511) e (400) (FJELLVAG et al., 1996). A fase akaganeita também foi localizada pela difração em quatro planos, sendo os mesmos (101), (301), (211) e (411), contudo, o importante pico de reflexão em (101) apresentou-se com intensidade relativa bem menor do que a prevista para o padrão da fase (POST et al., 2003).

Conforme aconteceu nas amostras do ensaio acelerado, também foram notados os picos refletidos nos planos (110), (111), 221) e (240), atribuídos à fase goetita (HAZEMANN et al., 1991). Nesta amostra, também há fortes indícios de que a fase magnetita foi majoritária no filme, principalmente pela baixa intensidade do pico refletido no plano (101) da fase akaganeita. Observa-se também, em relação ao ensaio acelerado, um maior alargamento na base dos picos de difração e elevação da linha de base dos mesmos, o que é indicativo do aumento da presença de conteúdo amorfo no produto de corrosão, sugerindo uma redução na cristalinidade na amostra (ROCHA, 2006; SILVA, 2013). A cristalinidade nesta amostra foi estimada em torno de 70%, calculada pelo método de Krimm e Tobolsky (1951), que considera a porção cristalina proporcional à área total sob os picos difratados menos a área atribuída de característica amorfa. A área proporcional à quantidade amorfa (A_a) é definida entre a linha da base dos picos difratados (linha vermelha) e o *background* do espectro (linha azul); acima da linha de base, tem-se a área cristalina (A_c). A área total abaixo dos picos até o *background*, é dada por $A_c + A_a$. A expressão para o cálculo do índice de cristalinidade está apresentada na Equação (24) (SILVA, 2013; DAGUANO, 2011; ROCHA, 2006; BOB, 2009).

$$I_c = \left(\frac{A_c}{A_c + A_a} \right) \times 100 \quad (24)$$

Figura 29 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a ensaio por 750hs no laboratório + seis meses no campo



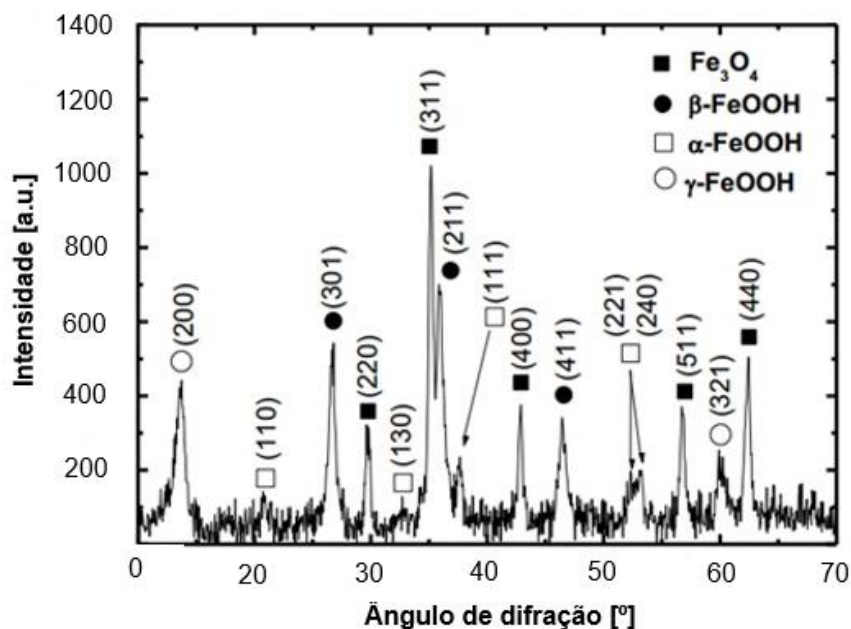
Fonte: Elaborado pelo autor

4.4.3 DRX aplicada nas amostras do ensaio não acelerado

Diferentemente dos outros ensaios, a DRX não foi feita pelo método do pó da camada de corrosão, e sim, com o feixe de raios-X incidindo diretamente sobre a superfície do óxido. Os resultados são os provenientes das amostras expostas por um mês, três meses e seis meses no campo. Em função do ensaio de DRX não ter sido feito pelo método do pó, a avaliação de cristalinidade não pode ser considerada representativa do volume do filme, ou da amostra como um todo, contudo, algumas observações neste sentido podem ser feitas, considerando a profundidade de interação do feixe de raios-X a partir da superfície da camada de corrosão. Neste contexto, dentre os três espectros apresentados nas Figuras 30, 31 e 32, pode se observar que a amostra exposta durante um mês encontrou-se com maior cristalinidade (no volume de interação) do que aquelas expostas por três meses e seis meses, pois os picos nessas duas últimas apresentaram menor intensidade e em contra partida o *background* (da base dos picos) relativo se elevou, indicando aumento da presença de fases amorfas. A cristalinidade da amostra exposta (apenas no volume de interação com o feixe de raios-

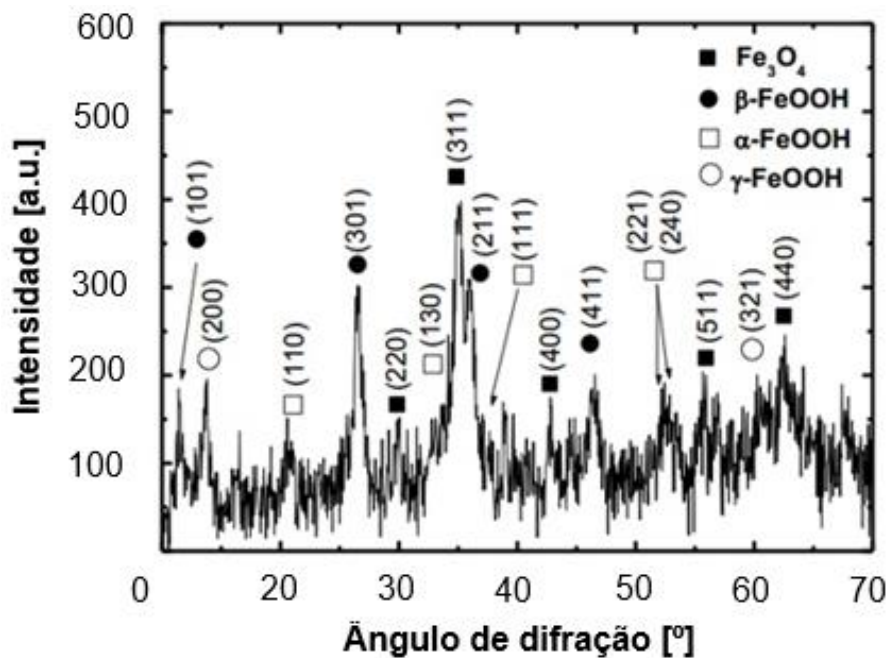
X) por um mês esteve na ordem de 85%, mas as amostras expostas por três e seis meses apresentaram maior quantidade de fases amorfas, encontrando-se a cristalinidade na ordem de 70%, calculada com o método descrito no item 4.4.2. Na amostra exposta por seis meses aparece um pico com reflexão no plano (110) atribuído à fase ferrita presente no substrato em aço ASTM A36. A presença deste pico indica que a ordem de espessura da camada de corrosão, em determinada região da varredura, foi inferior a 10 μ m, que é a capacidade de detecção de profundidade por meio da DRX (SELIM et al., 2003). A presença das fases magnetita, akaganeita e goetita, foi novamente confirmada, ao confrontar com os mesmos padrões referenciados nos ensaios acelerado e semi acelerado, conforme os espectros apresentados. Novamente a fase lepidocrocita, não se confirmou claramente, devido a reflexão ter ocorrido apenas em dois planos: (200) e (321) (WYCKOFF, 1963). Mesmo não tendo sido feita análise quantitativa, é possível observar, de uma maneira geral, que a intensidade relativa de todos os picos apresentou-se com valores mais baixos, contudo, a redução da intensidade dos picos de magnetita foi maior, enquanto que proporcionalmente a redução para a fase akaganeita foi menor, sugerindo um crescimento da proporção desta fase (akaganeita) na composição cristalina, não permitindo sugerir desta vez, que a fase magnetita seja majoritária nas amostras, sem uma análise quantitativa pormenorizada.

Figura 30 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a exposição no ambiente natural de orla marítima durante um mês



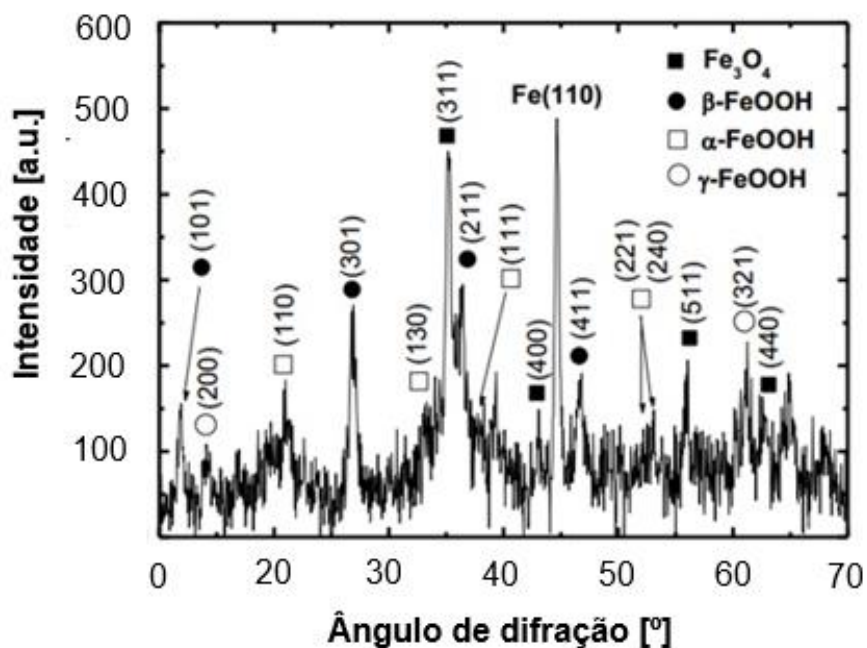
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 31 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a exposição no ambiente natural de orla marítima durante três meses



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 32 – Espectro de DRX no produto de corrosão da amostra submetida a exposição no ambiente natural de orla marítima durante seis meses



Fonte: Elaborado pelo autor

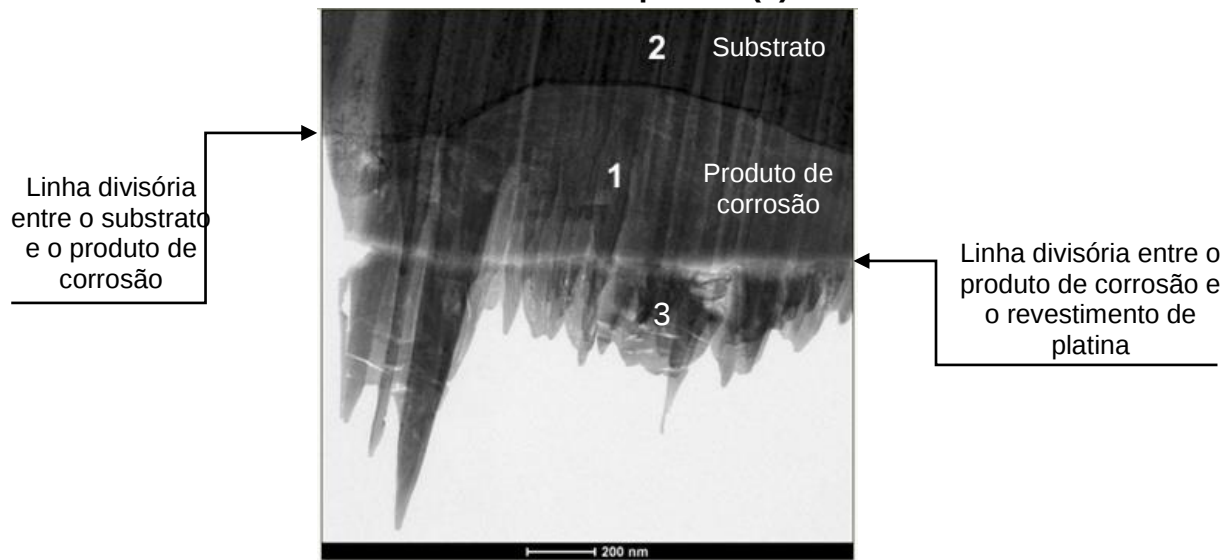
4.5 Resultados de microscopia eletrônica de transmissão

Os resultados também estão apresentados para cada modalidade de ensaio.

4.5.1 MET aplicado nas amostras do ensaio acelerado

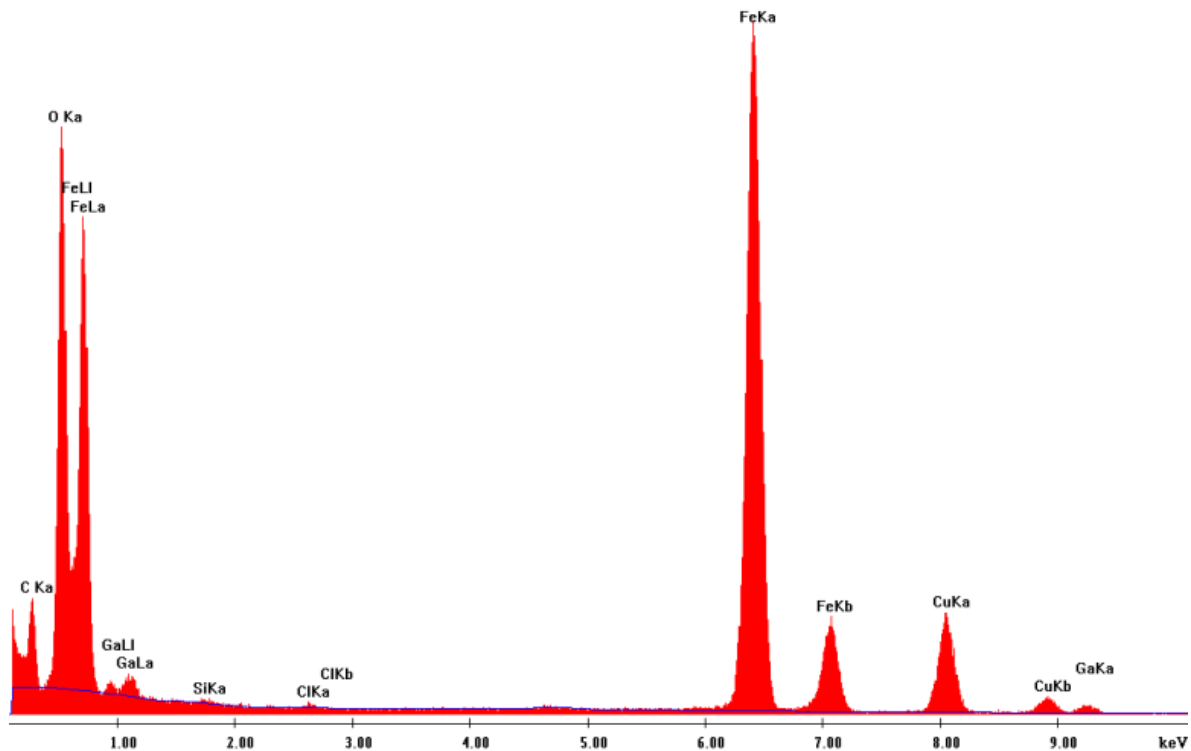
A Figura 33 apresenta imagem de MET sobre a seção transversal da amostra submetida a 200 horas no ensaio de corrosão. Podem ser vistas as regiões 1, 2 e 3, respectivamente da camada de produto de corrosão, do substrato em aço ASTM A36 e do revestimento de platina colocado na preparação por FIB. Como a imagem é de campo claro (*bright field*), há indicativo de que o peso atômico médio das fases do produto de corrosão, em tom mais claro, seja menor do que o das fases do substrato, o que era esperado, em função da composição química e densidade relativa nas duas regiões. O espectro por EDS, mostrado na Figura 34, indica a presença dos elementos majoritários Fe e O, compatíveis com o produto da corrosão (no ponto 1 da Figura 33). A indicação de Cl é proveniente do ensaio em névoa salina e a de Cu, Ga e C pode ser relacionada com a preparação e armazenagem da amostra para o ensaio pelo FIB.

Figura 33 – Imagem de campo claro (*bright field*) feita por MET, identificando a região do produto da corrosão (1) do substrato de aço ASTM A36 (2) e do revestimento de platina (3)



Fonte: Elaborado pelo autor

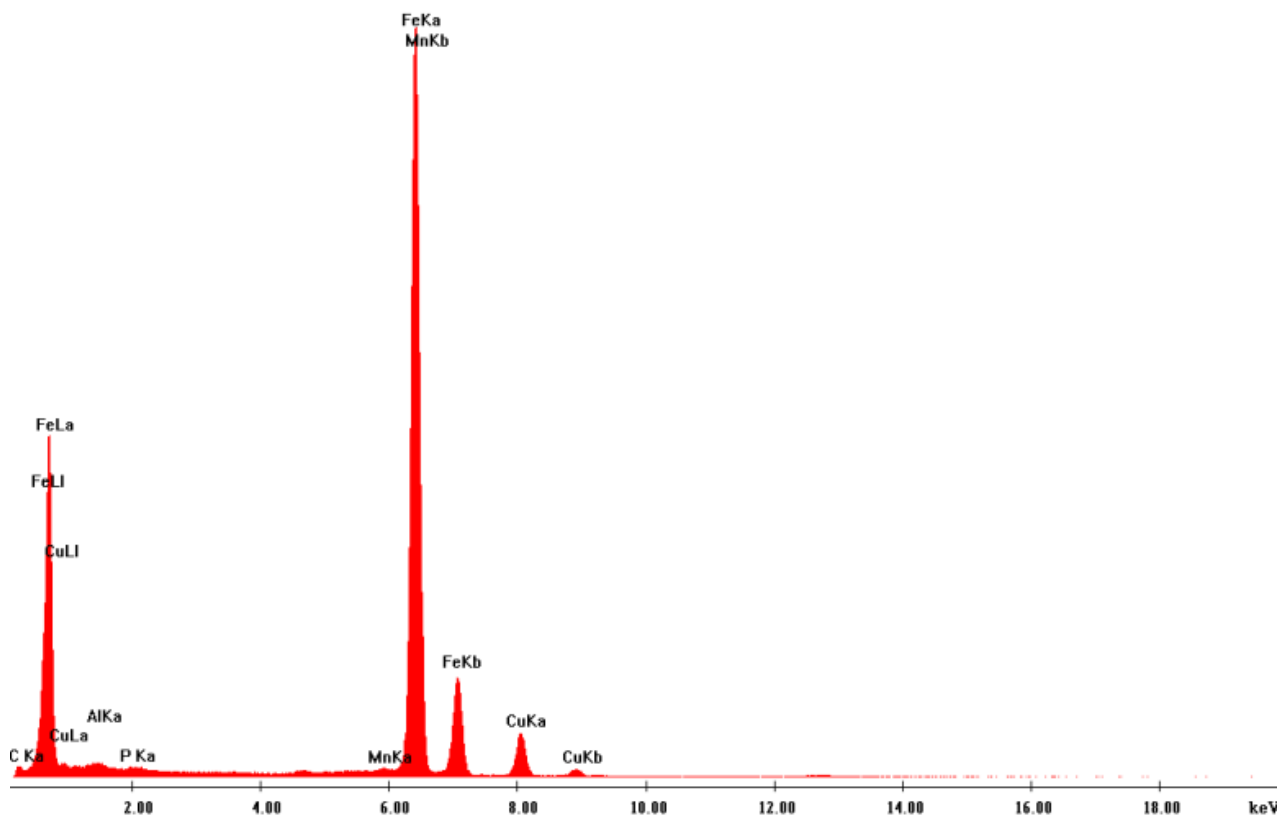
Figura 34 – Espectro de EDS no ponto 1, indicado na Figura 33, compatível com o produto de corrosão na amostra exposta por 200 horas no ensaio acelerado



Fonte: Elaborado pelo autor

Na região do substrato foram encontrados os elementos químicos compatíveis com o Aço ASTM A36, como o Fe, C, Mn, Cu, Al e P, conforme o espectro da Figura 35.

Figura 35 – Espectro de EDS no ponto 2, indicado na Figura 33, compatível com o substrato em aço ASTM A36 na amostra exposta por 200 h no ensaio acelerado

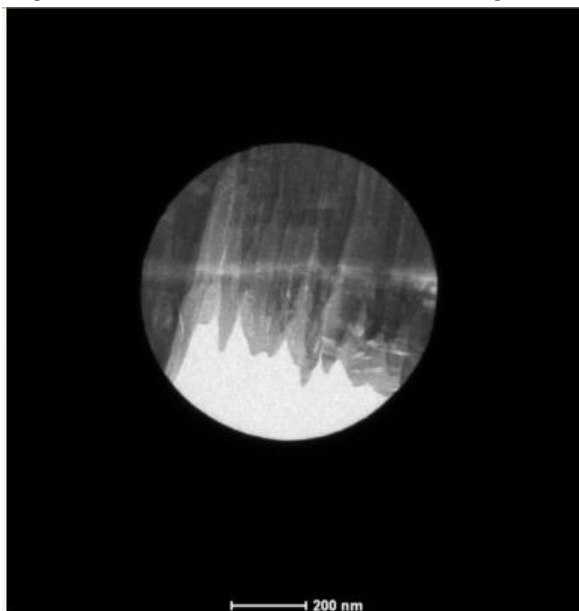


Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 36 mostra a área selecionada para a difração de elétrons (SAED – *Selected Area Electron Diffraction*) para identificação de possíveis fases cristalinas no produto de corrosão. A Figura 37 apresenta anéis de difração de elétrons transmitidos, indicativos da existência de material policristalino na área selecionada, contudo, as sombras em forma de anéis são indicativas de que parte do material tem característica amorfa. A Figura 38 indica o padrão digitalizado sobreposto na difração de elétrons na área selecionada (SADP - *Selected Area Diffraction Pattern*) que foi correspondente à estrutura cristalina cúbica nos planos cristalográficos (220), (311), (400), (333), (440), correspondentes da fase Fe_3O_4 , magnetita (HAAVIK et al., 2000). Foram pesquisados

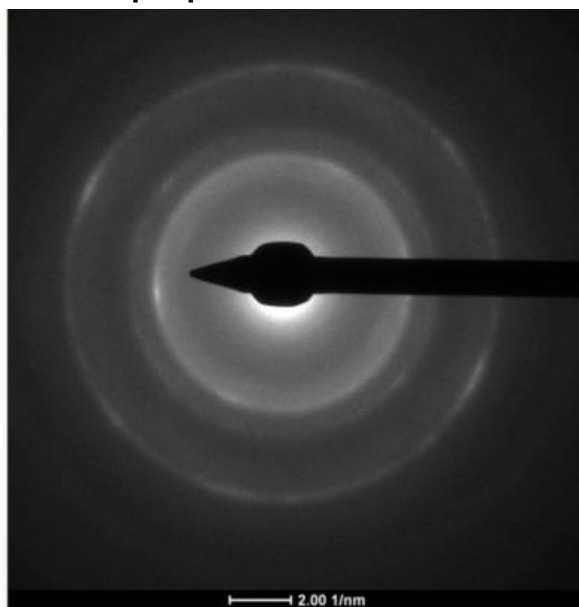
sobre a difração de elétrons, os padrões de outras possíveis fases de hidróxidos de ferro como goetita, akaganeita e lepidocrocita, não sendo detectados nenhum deles.

Figura 36 – Área selecionada (SAED – *Selected Area Electron Diffraction*) para identificação de possíveis fases cristalinas no produto de corrosão



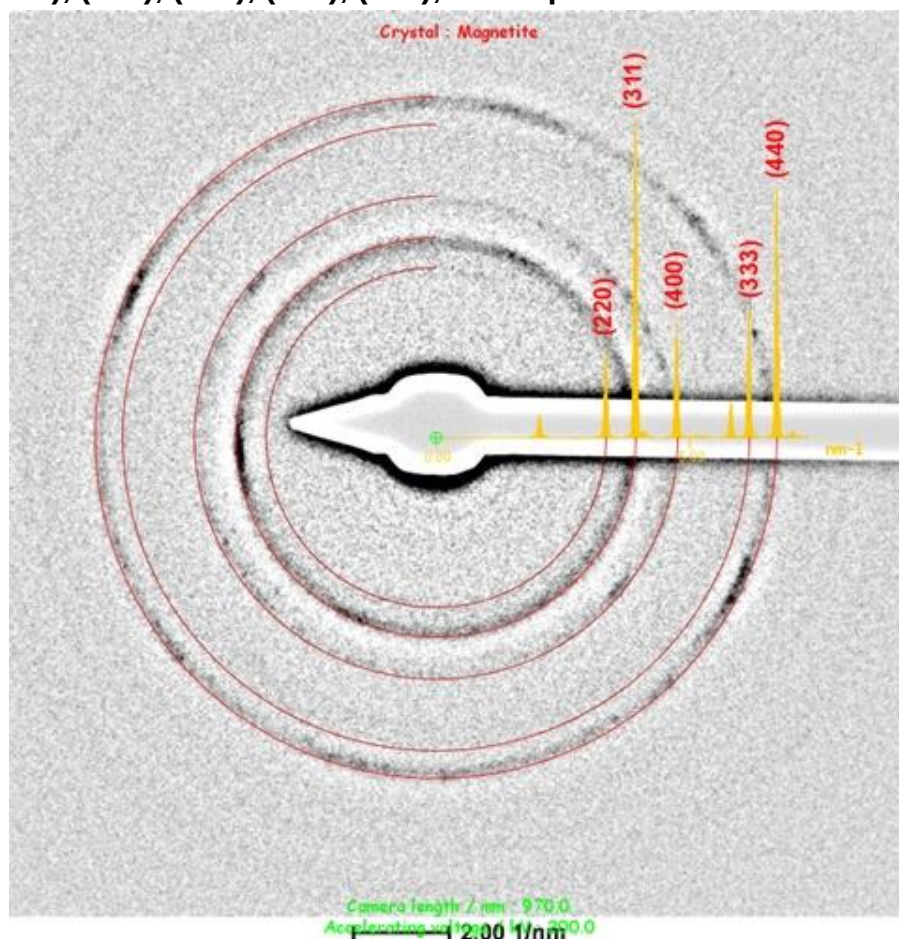
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 37 – Anéis de difração de elétrons na área selecionada na Figura 36, indicativos da existência de material policristalino, contudo sombras em forma de anéis são indicativas de que parte do material tem característica amorfa



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 38 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração na área selecionada do produto de corrosão. As indicações foram dos planos (220), (311), (400), (333), (440), correspondentes da fase Fe_3O_4 .



Fonte: Elaborado pelo autor

As micrografias das Figuras 39 a 48 apresentam imagens com difração de elétrons feitas em várias direções cristalográficas. A primeira foi na direção do anel externo, [440], do padrão digitalizado da Figura 38 e depois, de três pontos (indicados como 1, 2 e 3) em região de 20 nanômetros no substrato, em nanodifração feita em um monocrystal, com feixe incidente na direção [001], conforme a Figura 40. Algumas imagens evidenciaram que a formação do óxido sobre o substrato não apresenta indicações, seja de campo claro ou de campo escuro, que mostre uma sequência de formação cristalina de famílias de direções preferenciais (textura cristalina) da rede do produto da corrosão, a partir do substrato, pois pontos e regiões detectados em diversas famílias de direções cristalográficas, não indicam, pela leitura das informações

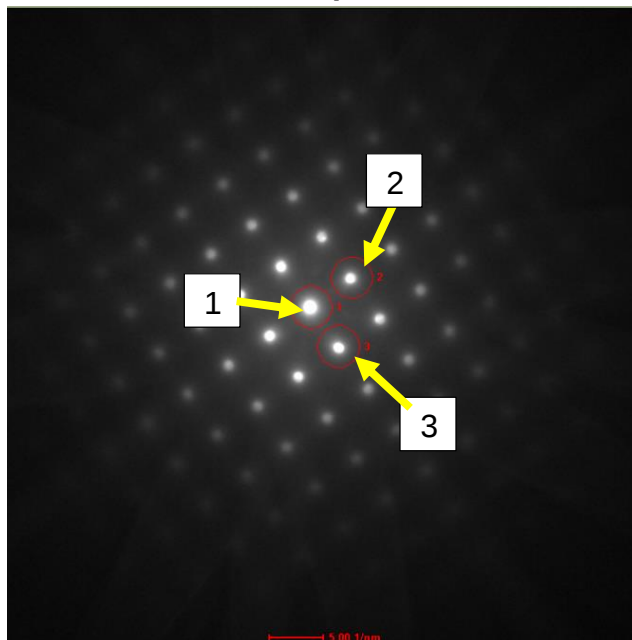
das imagens, influência direta da direção cristalina do substrato na formação e textura dos óxidos e hidróxidos. A imagem da Figura 42 apresentou uma linha finíssima (mais clara) em algumas posições na ordem de 40 angstroms, na interface substrato-óxido na família de direções $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Nota-se que, após esta linha, as direções cristalográficas mudam, em relação àquela predominante na região da interface. Corroborando com esta informação, a imagem da Figura 48, traz indícios, de que a formação dos óxidos iniciou predominantemente na direção da família de direções $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$, em estreita região de contorno de sua formação (próximo da interface), mas que após a mesma, desviou-se para outras direções. As famílias de direções cristalográficas referenciadas nas imagens dos óxidos a partir de pontos na região do substrato foram: $\langle 001 \rangle$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$, $\langle 10\bar{1} \rangle$ e $\langle 101 \rangle$, além da família $\langle 440 \rangle$, avaliada diretamente sobre o material do óxido.

Figura 39 – Imagem de campo escuro na região do produto de corrosão, na direção cristalográfica $[440]$, referente ao anél externo do SADP da Figura 38. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográficas $\langle 440 \rangle$



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40 – Imagem de nanodifração em monocristal do substrato de aço ASTM A36, com feixe de elétrons incidente na direção [001]. Os pontos 1,2 e 3 foram predefinidos para avaliação de possível correlação da formação cristalográfica entre o substrato e o produto de corrosão



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 41 – Imagem de campo claro do ponto 1, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica [001]. Pontos e regiões mais escuros indicam estarem na família de direções cristalográficas <001>



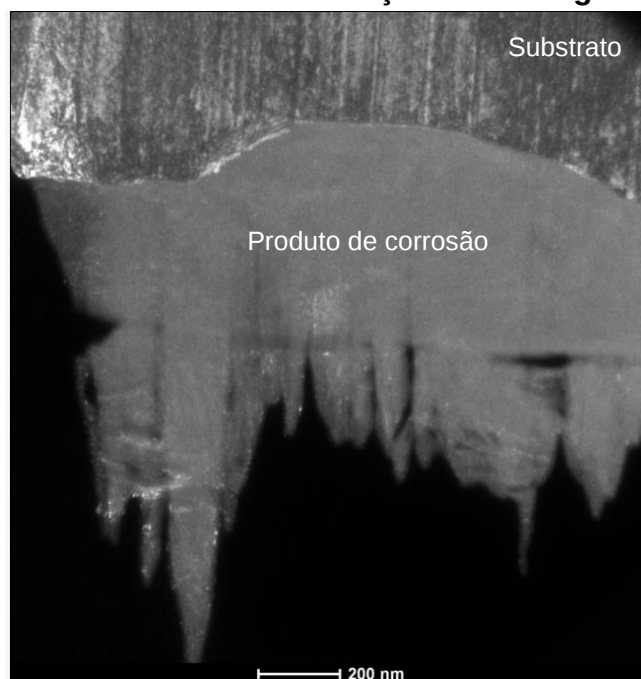
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 42 – Imagem de campo escuro do ponto 2, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica $[1\bar{1}0]$. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográficas $\langle 1\bar{1}0 \rangle$



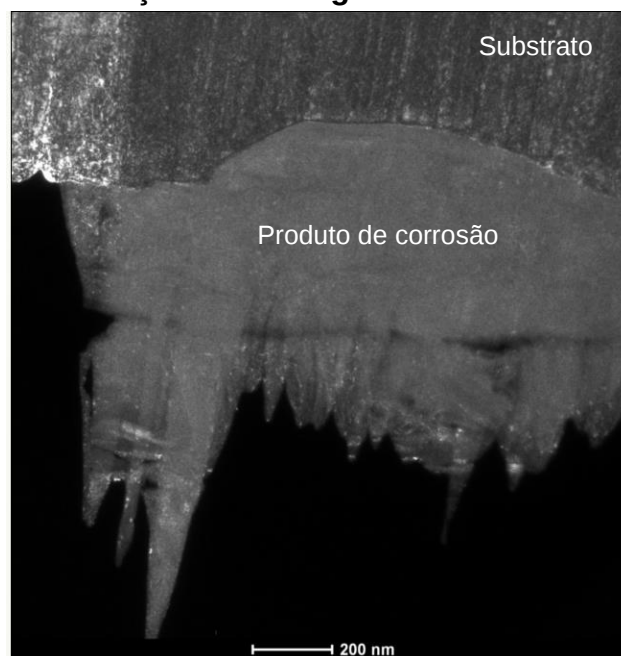
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 43 – Imagem de campo escuro do ponto 3, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica $[1\bar{1}0]$. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográficas $\langle 1\bar{1}0 \rangle$



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 44 – Imagem de campo escuro no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica $[10\bar{1}]$. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográficas $<10\bar{1}>$



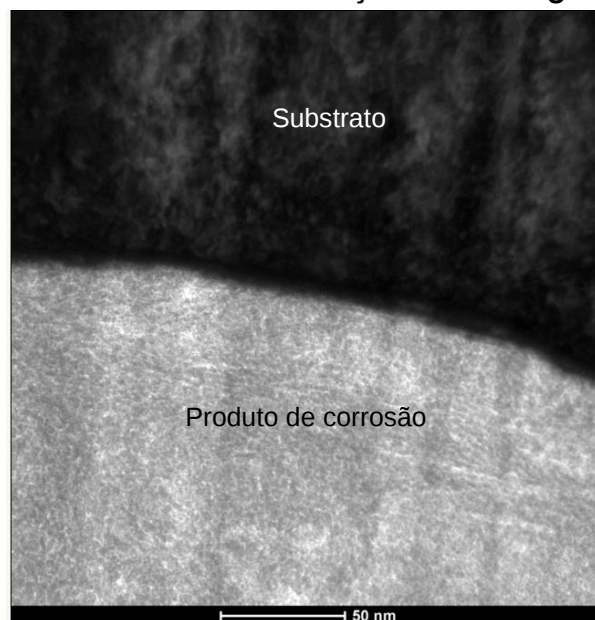
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 45 – Imagem de campo claro no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica $[10\bar{1}]$. Pontos e regiões mais escuros indicam estarem na família de direções cristalográficas $<101>$



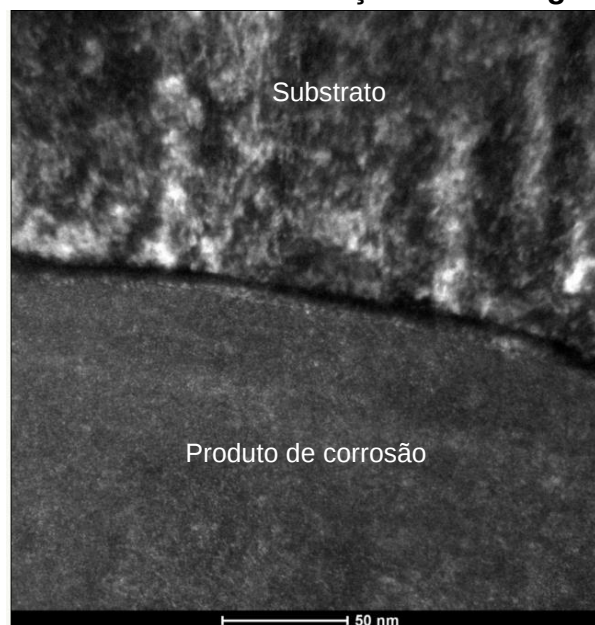
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 46 – Imagem de campo claro do ponto 1, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica [001]. Pontos e regiões mais escuros indicam estarem na família de direções cristalográficas $\langle 001 \rangle$



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 47 – Imagem de campo escuro do ponto 2, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica $[1\bar{1}0]$. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográficas $\langle 1\bar{1}0 \rangle$



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 48 – Imagem de campo escuro do ponto 3, da Figura 40, no substrato de aço ASTM A36 na direção cristalográfica $[\bar{1}\bar{1}0]$. Pontos e regiões mais claros indicam estarem na família de direções cristalográficas $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$



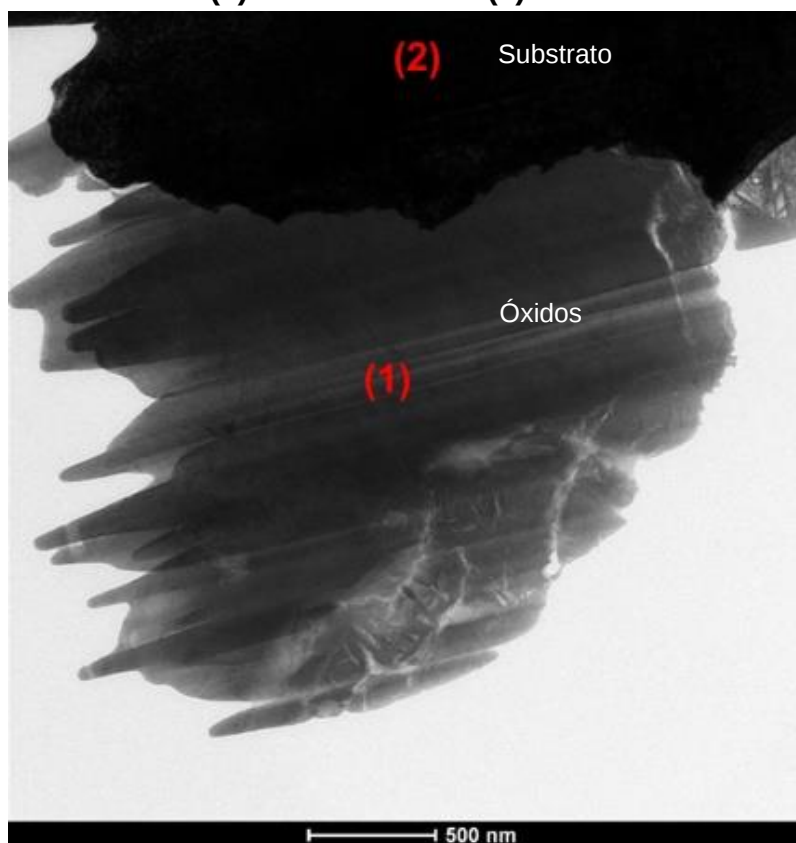
Fonte: Elaborado pelo autor

4.5.2 MET aplicado nas amostras do ensaio semi-acelerado

Os resultados são de amostra submetida ao ensaio semi-acelerado (750 horas em laboratório + 6 meses no campo de orla marítima). Na preparação da amostra pelo FIB, grande parte de sua área foi deteriorada ao ser reduzida até a espessura de 100nm. Esta fragilidade da amostra foi atribuída à sua formação porosa, percebida durante a preparação pelo FIB. Restou na amostra a pequena região apresentada na Figura 49. A imagem de campo claro indica a região 1, com fases mais leves, relativas ao produto de corrosão e a região 2, do substrato de aço ASTM A36, com maior peso atômico. Os espectros de EDS nas Figuras 50 e 51 evidenciam a presença de elementos químicos compatíveis com os pontos 1 e 2. No ponto 1, aparecem principalmente Fe e O, compatíveis com o produto de corrosão, além de traços de Na, Cu, e C, associados aos ensaios acelerado e não acelerado (Na), preparação e armazenagem da amostra (C e Cu). No ponto 2, aparece majoritariamente Fe e traços de Cu, compatíveis com o substrato de aço ASTM A36. A Figura 52 apresenta imagem de anéis de difração na região de formação do produto de corrosão, com poucas

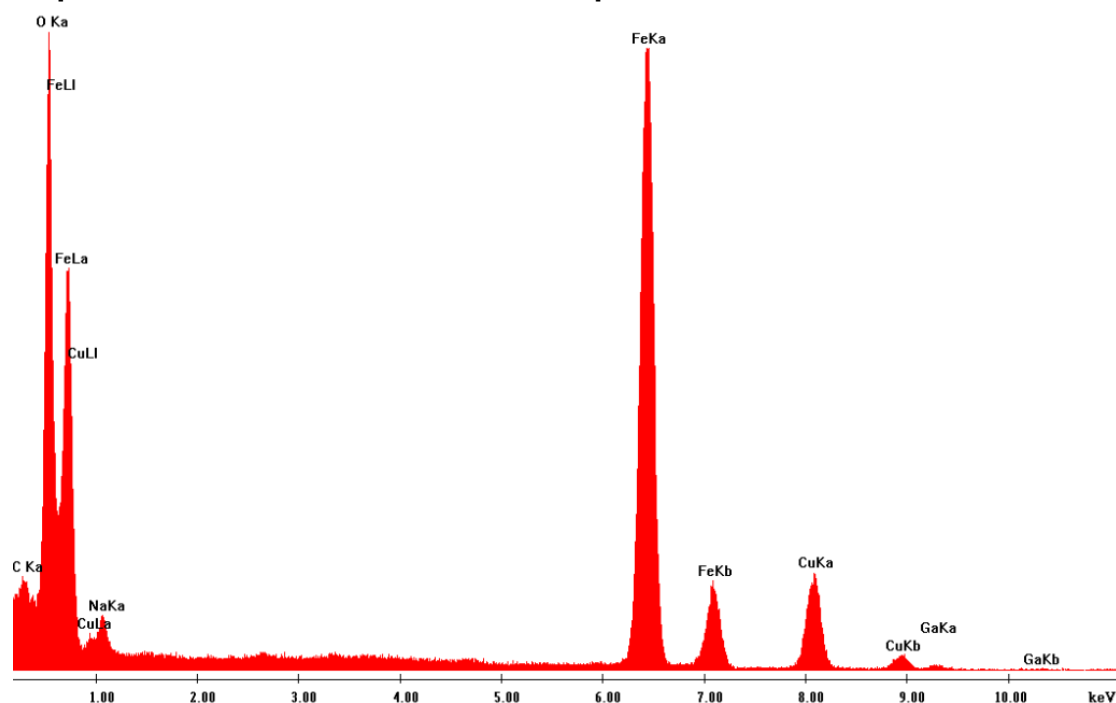
indicações de cristalinidade e anéis sombreados que sugerem a predominância de estrutura amorfa no material. A imagem de campo escuro na Figura 53 apresenta formações de cristais na família de direções $\langle 440 \rangle$, correspondente ao anel de difração mais externo, apresentado na Figura 52. Algumas regiões apresentam-se claras, mas, no geral, a predominância é de origem amorfa. Sobre os anéis foi sobreposto padrão digitalizado que indicou a existência dos planos cristalográficos (220), (311), (400), (333), (440), correspondentes da fase Fe_3O_4 , magnetita, conforme a Figura 54 (HAAVIK et al., 2000). Os padrões de αFeOOH , βFeOOH e γFeOOH foram mais uma vez confrontados com o resultado da difração de elétrons, contudo, não foram evidenciadas as referidas fases no material da camada de corrosão.

Figura 49 – Imagem de campo claro feita pelo MET, indicando as regiões do produto da corrosão (1) e do substrato (2) no ensaio semi-acelerado



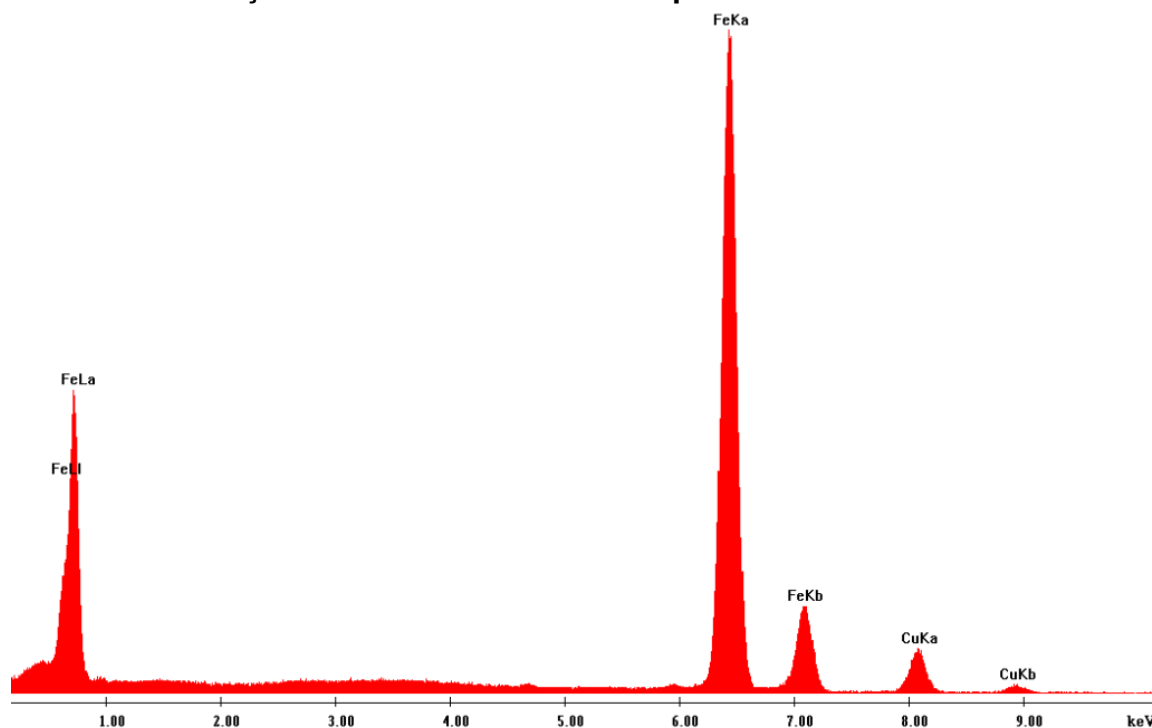
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 50 – Espectro de EDS no ponto 1, indicado na Figura 49, compatível com o produto de corrosão na amostra exposta no ensaio semi-acelerado



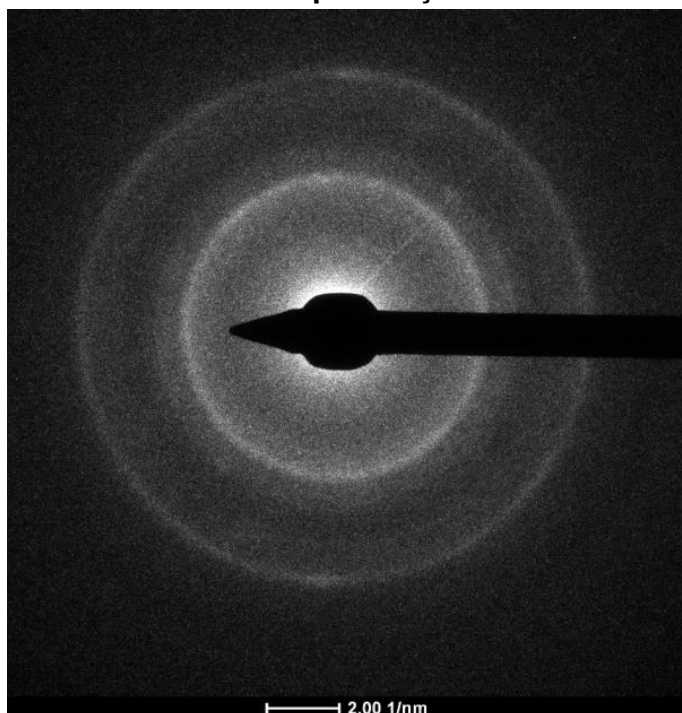
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 51 – Espectro de EDS no ponto 2, indicado na Figura 49, compatível com o substrato em aço ASTM A36 na amostra exposta no ensaio semi-acelerado



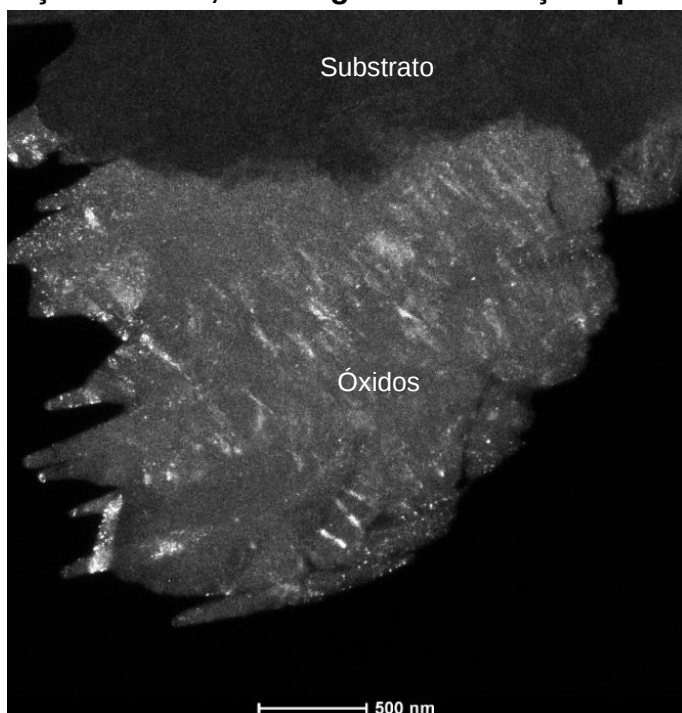
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 52 – Anéis de difração na região de formação do produto de corrosão, com poucas indicações de cristalinidade e presença de material com estrutura amorfa



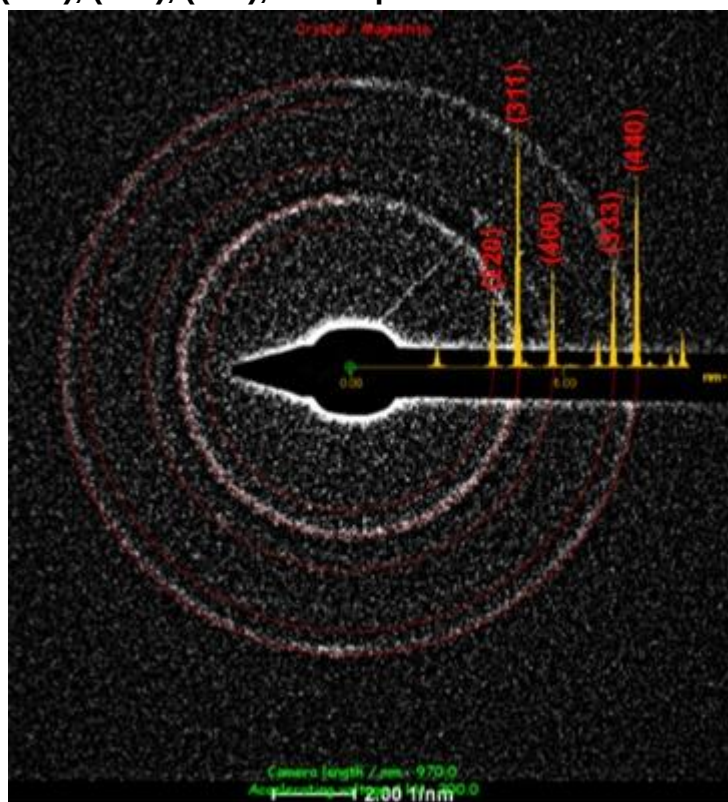
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 53 – Imagem de campo escuro na região do produto de corrosão, na família de direções $\langle 440 \rangle$, com algumas indicações policristalinidade



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 54 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração na área selecionada do produto de corrosão. As indicações foram dos planos (220), (311), (400), (333), (440), correspondentes da fase Fe_3O_4



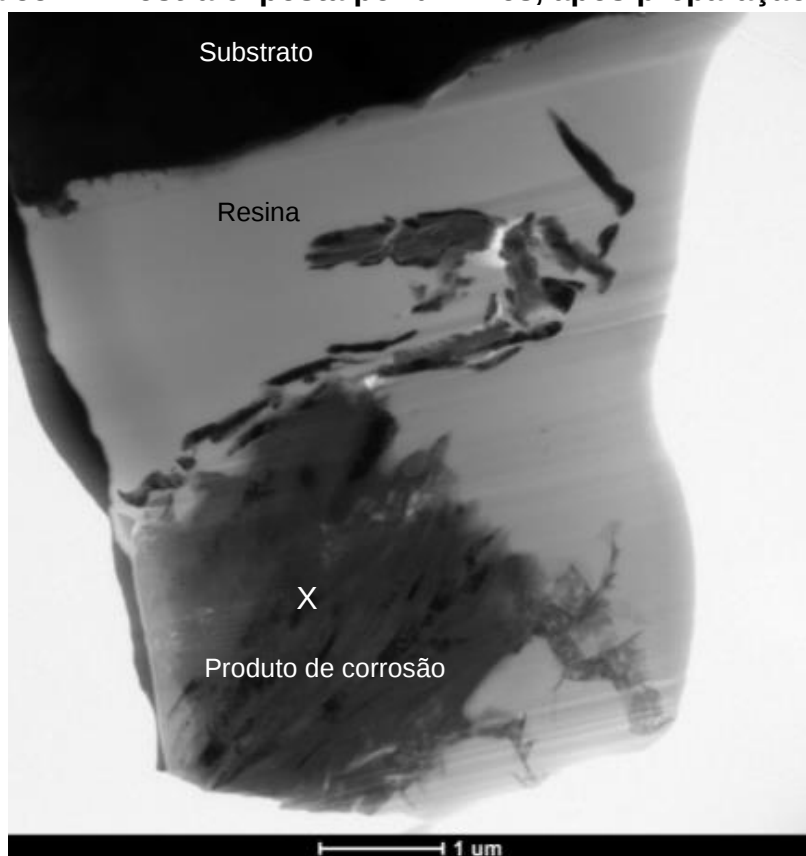
Fonte: Elaborado pelo autor

4.5.3 MET aplicado na amostras do ensaio não acelerado

Os resultados a seguir apresentam, informações da exposição por um mês, três meses e seis meses num campo de orla marítima. Com relação aos resultados da amostra exposta por um mês, a Figura 55 apresenta a mesma tal como foi finalizada a sua preparação pelo FIB; são vistas três regiões: a mais escura, mostrando a região do substrato de aço em aço ASTM A36, a mais clara, indicando o material da resina que esteve sobre o produto de corrosão e a região mais acinzentada, mostrando o produto de corrosão gerado nos ensaios. A Figura 56 mostra o espectro de EDS com indicação da presença majoritária dos elementos Fe e O, compatíveis com o produto de corrosão e traços de Cu e C, que podem ser relacionados com resíduos da grade do porta amostra utilizado no MET e com o processo de preparação da amostra pelo FIB, respectivamente. A Figura 57 mostra a área selecionada do produto de corrosão para

realização da difração de elétrons pelo MET. A Figura 58 mostra vários anéis de difração, evidenciando a presença de material policristalino. Esta amostra exposta no campo evidencia também um produto de corrosão bem mais cristalino do que os anteriores nas amostras expostas nos regimes acelerado e semi-acelerado. A Figura 59 apresenta padrão digitalizado com sobreposição de nove anéis de difração na amostra, sendo mais intensos os difratados nos planos cristalográficos (440), (333), (400), (311), (220), indicativos da fase Fe_3O_4 (HAAVIK et al., 2000).

Figura 55 – Amostra exposta por um mês, após preparação no FIB



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 56 – Espectro de EDS no ponto X, indicado na Figura 55, compatível com o produto de corrosão na amostra exposta por um mês no ensaio não acelerado

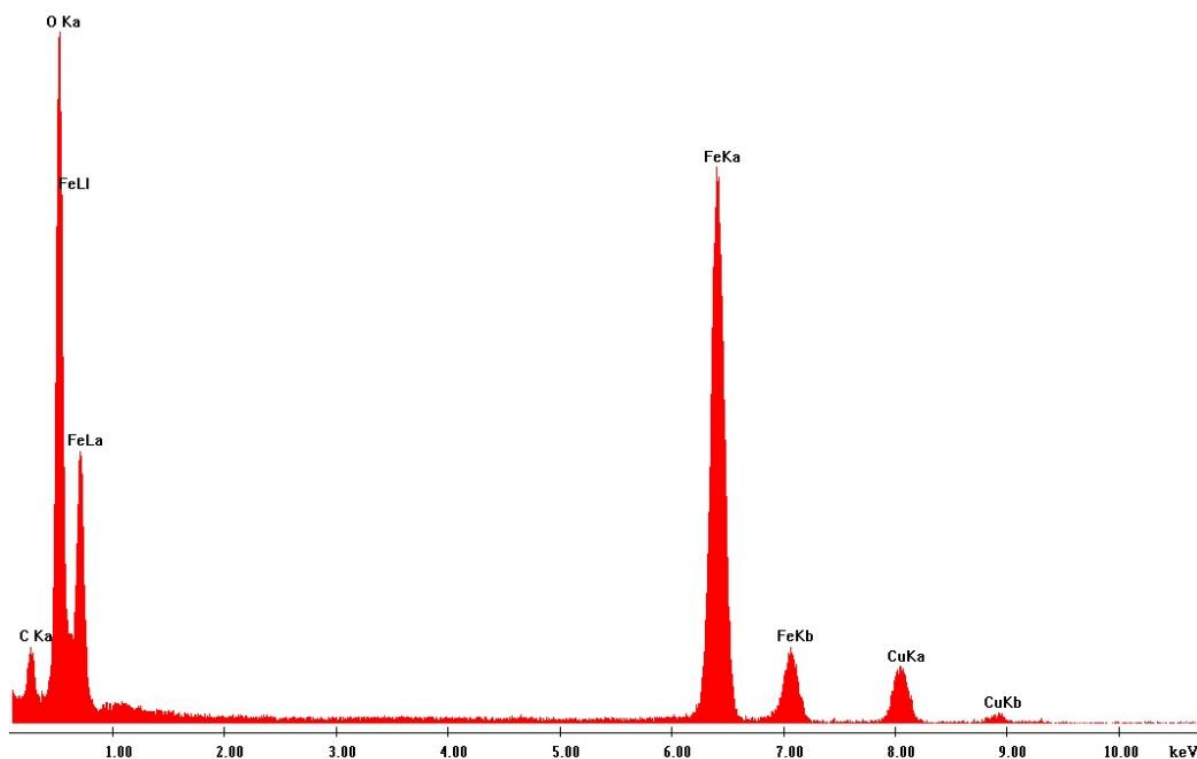
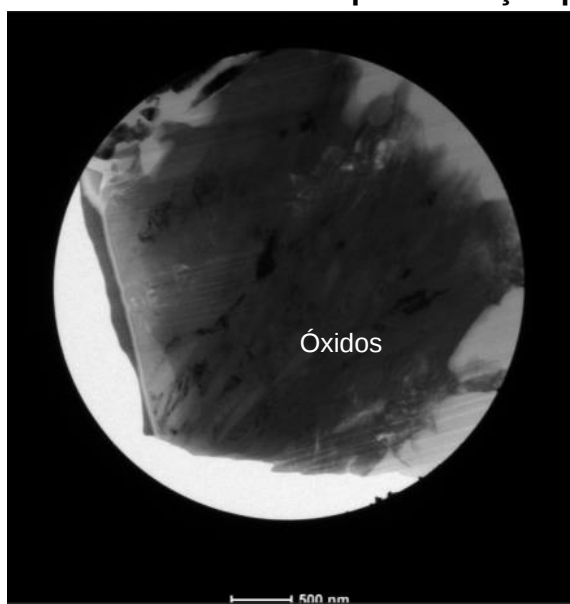
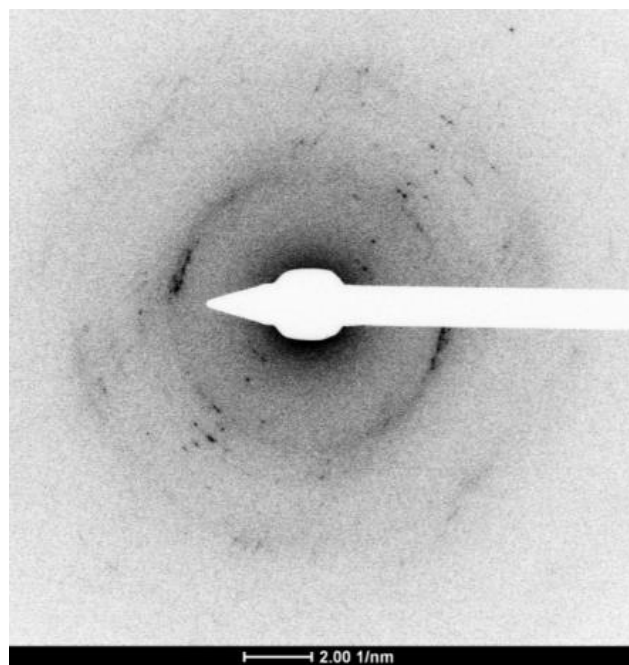


Figura 57 – Área selecionada para difração por MET



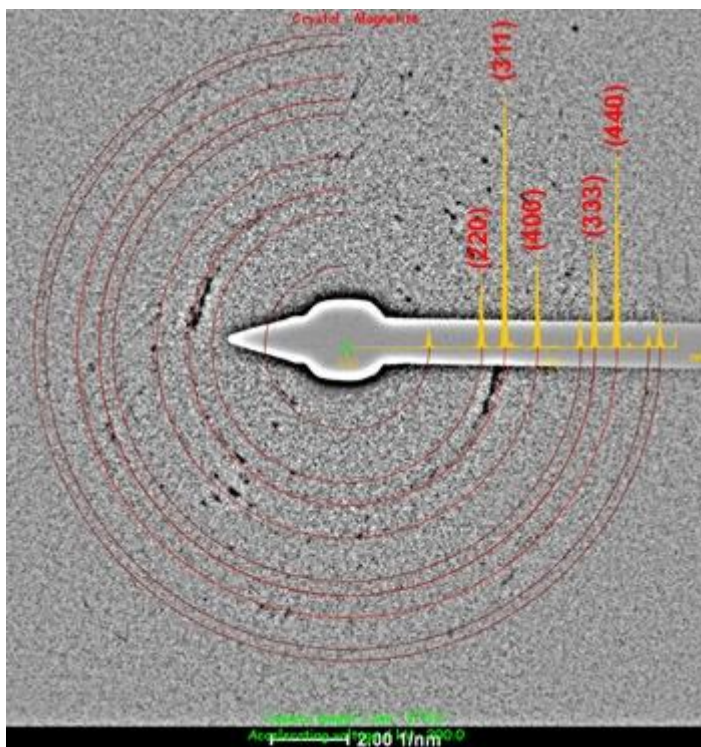
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 58 – Imagem de difração na região de formação dos óxidos, evidenciando alta cristalinidade no material



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 59 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração, indicativos da fase Fe_3O_4



Fonte: Elaborado pelo autor

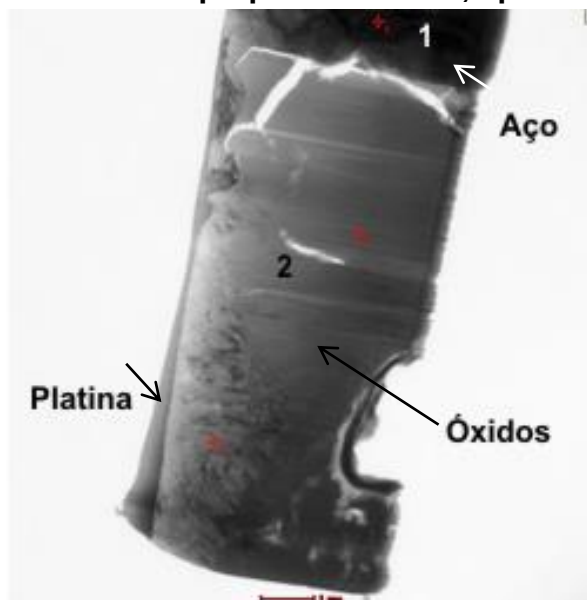
A amostra exposta no campo por três meses foi preparada pelo FIB com pouca deterioração da camada de corrosão, mostrando-se relativamente mais resistente do que nas outras amostras; isto permitiu avaliar toda a seção transversal na região selecionada da mesma. A Figura 60 mostra três regiões distintas, sendo a primeira com uma a cobertura de platina, à esquerda da imagem sobre a camada de óxido, que foi gerada durante a preparação pelo FIB; a segunda na posição superior, mais escura, relativa à presença do substrato; a última região, de cor mais acinzentada, mostrou a posição da formação do produto de corrosão. Algumas trincas passantes no material aparecem como marcas bastante claras e juntamente com a cavidade lateral na região inferior à direita, que são indicativas de deterioração gerada durante o corte pelo FIB e afinamento da amostra até a espessura até 100nm.

Foram feitos dois espectros de EDS, sendo o primeiro na Figura 61 com indicações de Fe associado ao substrato e Cu associado à armazenagem da amostra em gaiola de Cu para a análise pelo MET. O segundo espectro, na Figura 62, indicou a presença dos elementos majoritários Fe e O, compatíveis com o produto de corrosão, enquanto aparecem Cl, relacionado à exposição em ambiente marítimo, C e Ga, relacionados à preparação pelo FIB, e o Cu, devido à armazenagem da amostra para a análise por MET.

A cristalinidade na região avaliada nesta amostra foi muito alta e permitiu visualizar grande quantidade de anéis resultantes da difração de elétrons, conforme a Figura 63. A Figura 64 apresenta imagem de campo escuro na região do produto de corrosão, na direção da família de planos cristalográficos de um dos anéis de difração mostrados na Figura 63. Pode ser visto na imagem bastante ampliada pelo MET (escala de 500nm) um material bastante compacto, o que se percebeu também no processo de preparação da amostra pelo FIB, apresentado diferentemente da característica das amostras com exposição nos ensaios acelerado e semi-acelerado.

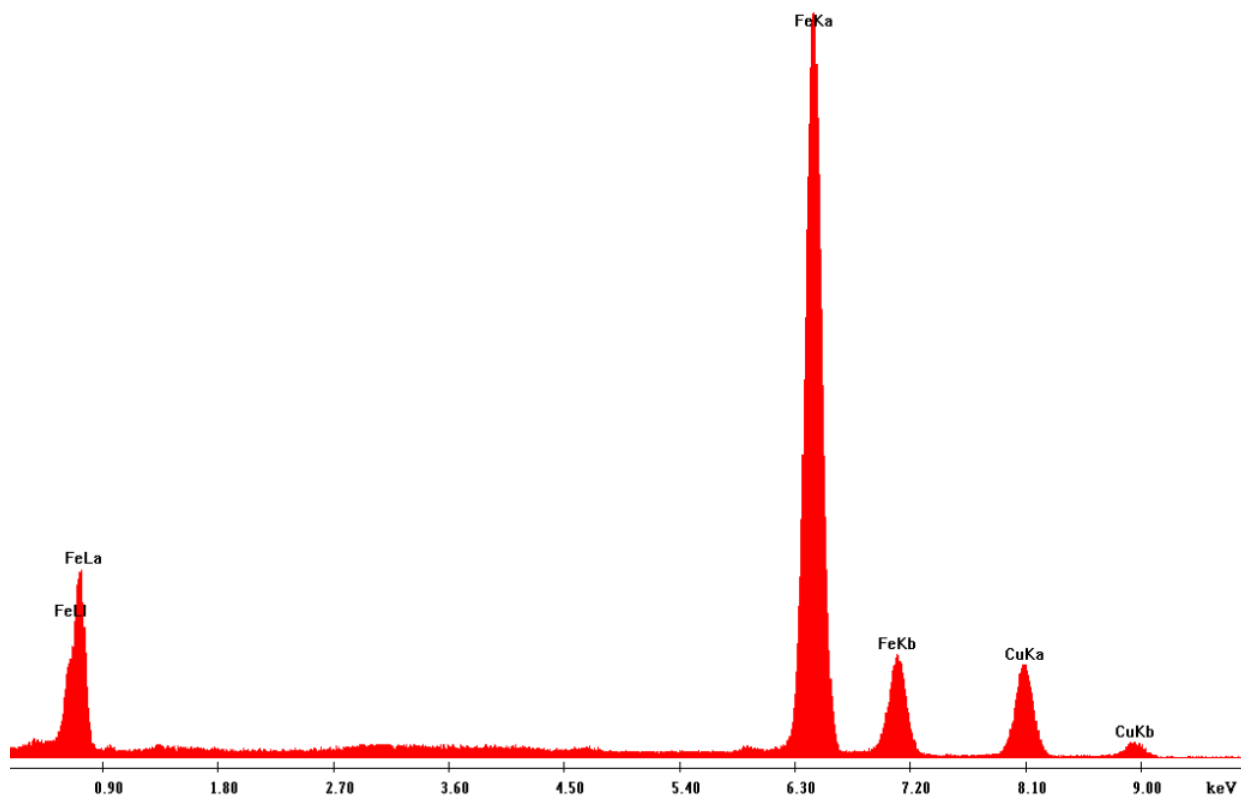
A Figura 65 apresenta padrão digitalizado com sobreposição de oito anéis de difração referentes aos planos cristalográficos (440), (333), (422), (331), (400), (311), (220) e (111), indicativos da fase Fe_3O_4 (HAAVIK et al., 2000). A Figura 66 apresenta padrão sobreposto em cinco anéis de difração referentes aos planos cristalográficos (110), ($\bar{3}01$), ($\bar{2}02$), (200), ($\bar{1}01$), indicativos da fase βFeOOH (POST et al., 2003).

Figura 60 – Imagem da amostra preparada no FIB, após três meses no campo



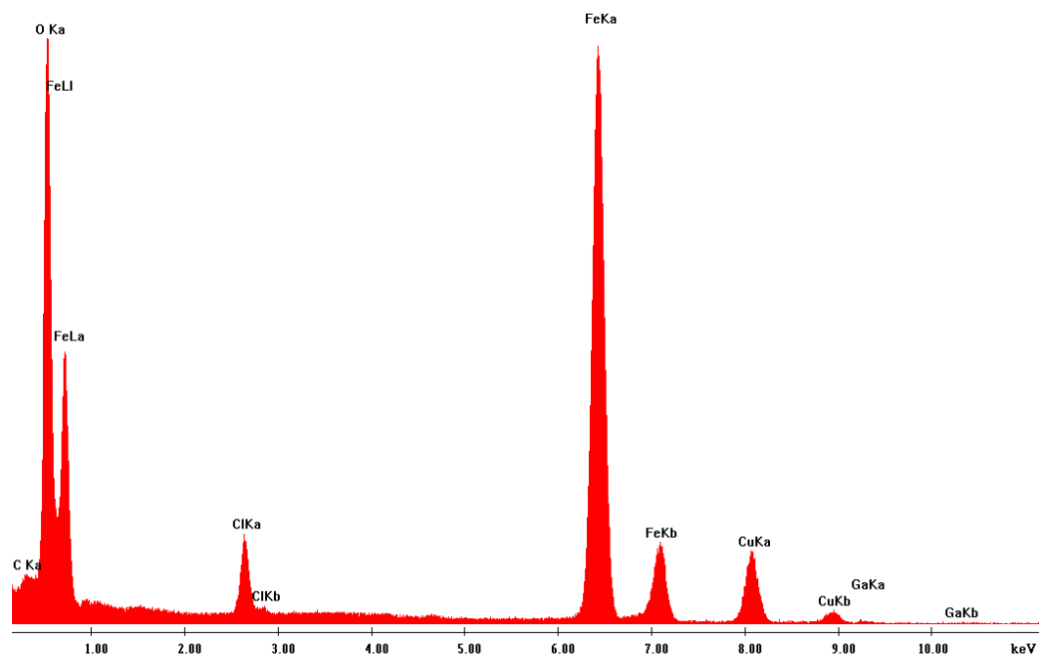
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 61 – Espectro de EDS no ponto 1, indicado na Figura 60, compatível com o substrato e armazenagem da amostra, exposta por três meses em orla marítima



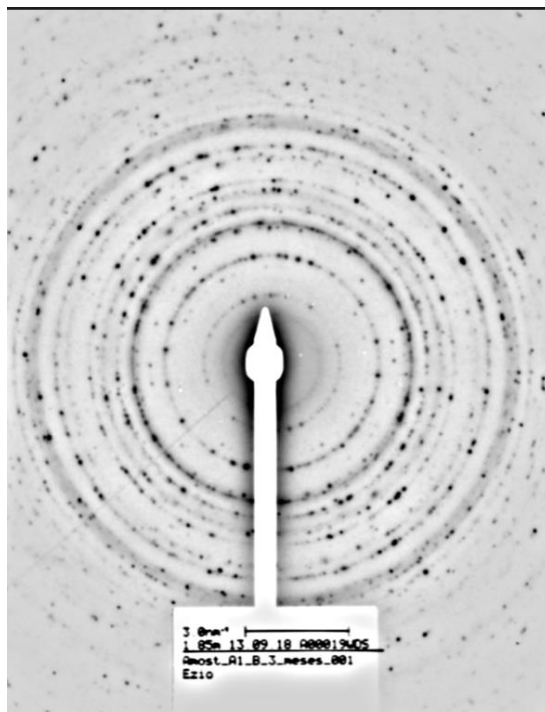
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 62 – Análise por EDS no ponto 2, indicado na Figura 60, compatível com o produto de corrosão, preparação e armazenagem da amostra, exposta por três meses no ambiente de orla marítima



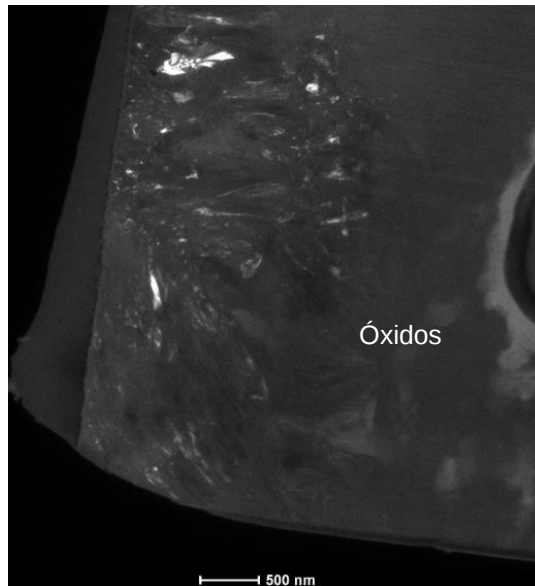
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 63 – Imagem com vários anéis de difração na região de formação do produto de corrosão, evidenciando cristalinidade muito alta na região amostrada



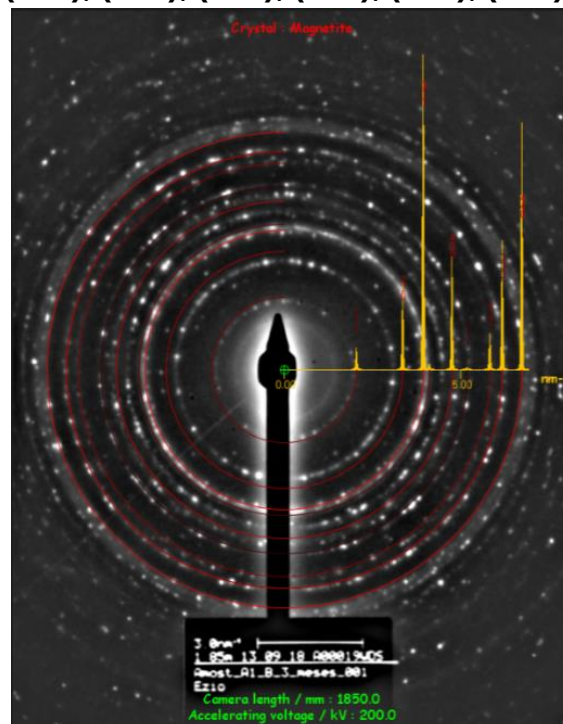
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 64 – Imagem de campo escuro no produto de corrosão, na direção da família de planos cristalográficos de um dos anéis de difração da Figura 63. Imagem de produto compacto com indicação da presença de cristais.



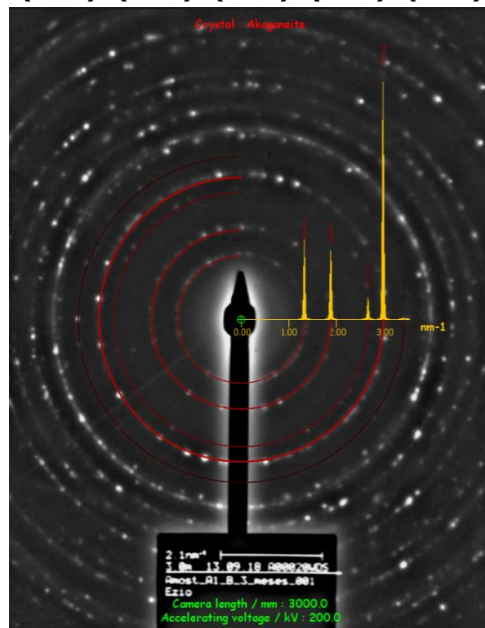
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 65 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração, indicativos da fase Fe_3O_4 . Oito anéis foram identificados na figura, sendo da extremidade para o centro, equivalentes aos planos cristalográficos (440), (333), (422), (331), (400), (311), (220) e (111)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 66 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração, indicativos da fase βFeOOH . Cinco anéis foram identificados na figura, sendo da extremidade para o centro, equivalentes aos planos cristalográficos (110), ($\bar{3}01$), ($\bar{2}02$), (200), ($\bar{1}01$)

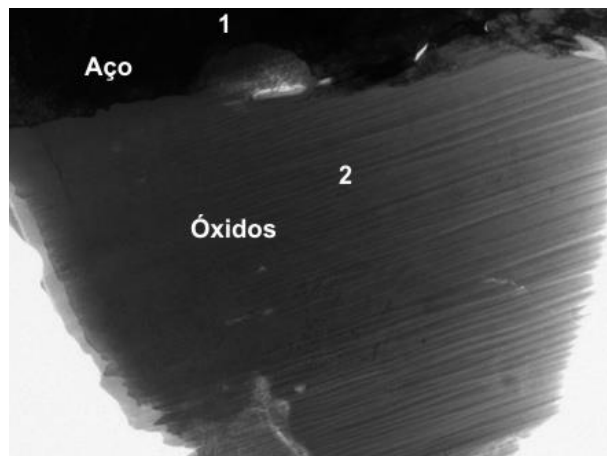


Fonte: Elaborado pelo autor

A amostra exposta no campo por seis meses deteriorou-se bastante em sua preparação pelo FIB, contudo, restou material suficiente para análise pelo MET. A região superior escura na Figura 69 refere-se ao substrato de aço ASTM A36. A área selecionada para realizar a difração está indicada na Figura 68. A Figura 69 apresenta análise por EDS, onde apareceram os elementos Fe, Cu, Si e Mn, compatíveis com o aço ASTM A36. Na região acinzentada foram identificados Fe e O, compatíveis com o produto da corrosão, e também C, Cu, Ga e Cl, relacionados com a preparação e armazenagem da amostra, conforme o espectro de EDS na Figura 70.

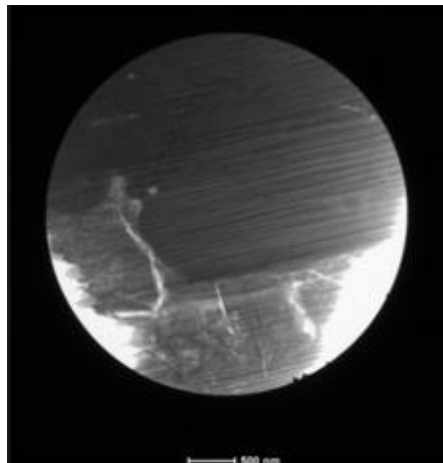
A Figura 71 apresenta os anéis de difração indicando a presença de material policristalino, mas também com parte significativa de composição amorfa. A Figura 72 apresenta imagem de campo escuro onde são vistas marcas claras indicativas de cristalinidade, enquanto que a Figura 73 apresenta padrão digitalizado sobreposto nos anéis de difração na região selecionada na Figura 68; os planos cristalográficos identificados foram (440), (333), (400), (311) e (220), caracterizando a presença de Fe_3O_4 (HAAVIK et al., 2000).

Figura 67 – Imagem da amostra preparada pelo FIB, após seis meses exposta em orla marítima



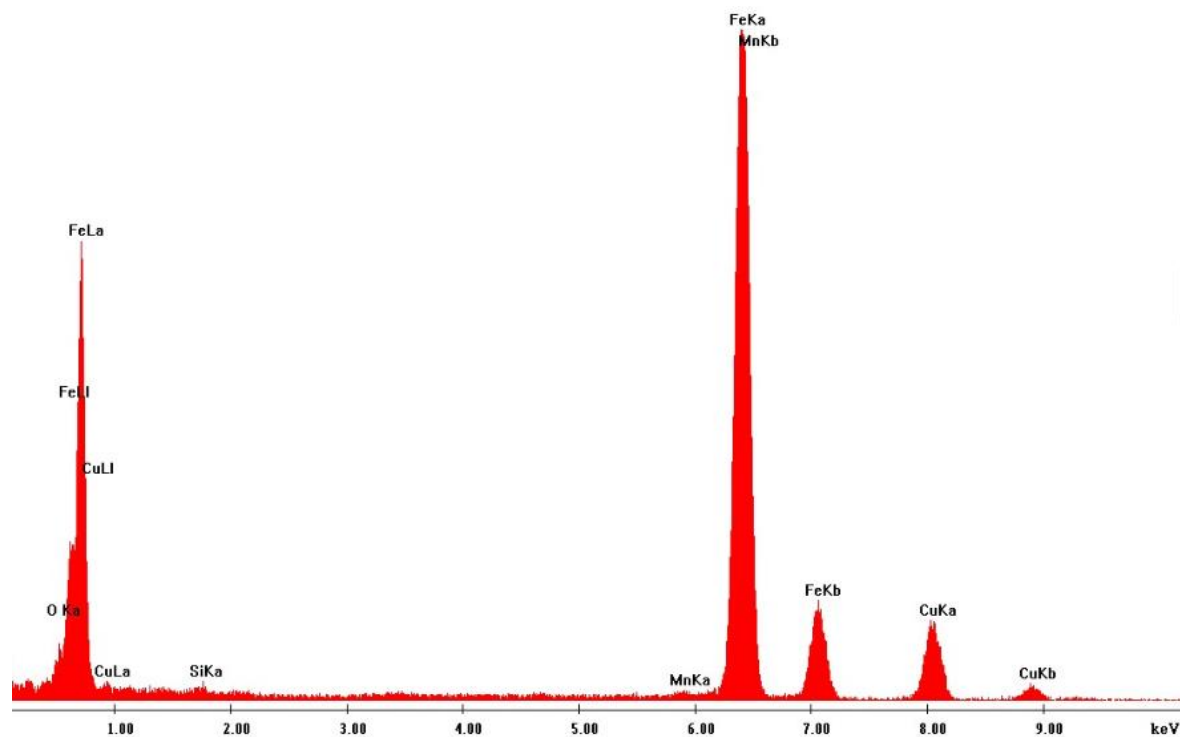
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 68 – Área selecionada no produto de corrosão para difração de elétrons pelo MET



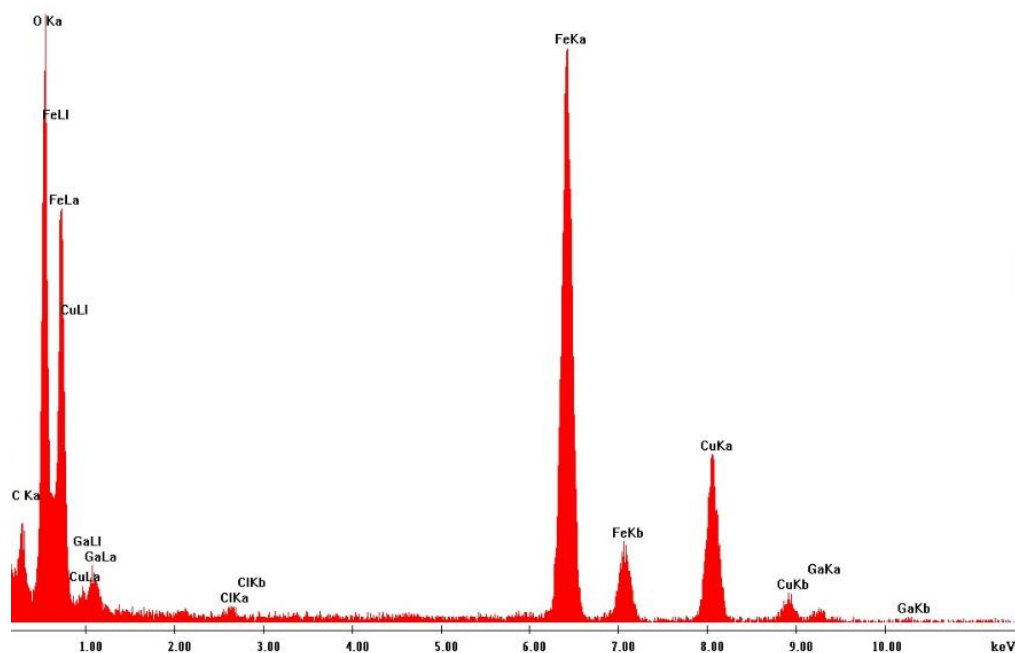
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 69 – Análise por EDS, no ponto 1 na Figura 67, compatível com o substrato e armazenagem da amostra, exposta por seis meses em orla marítima



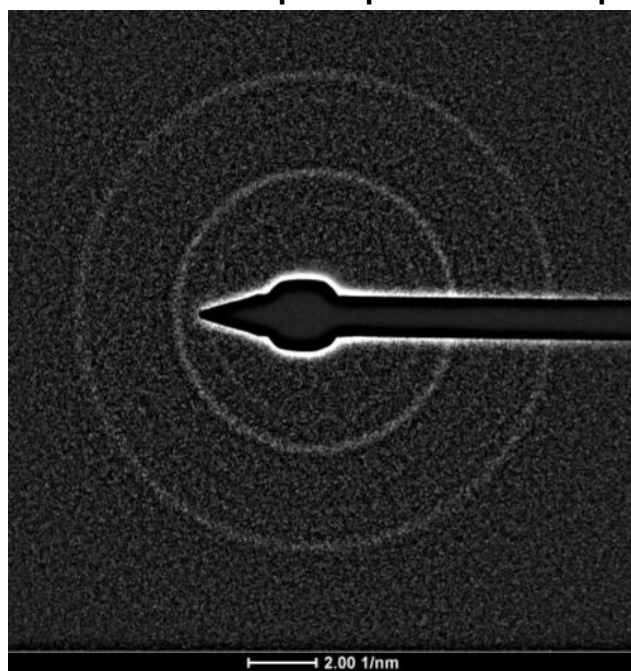
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 70 – Análise por EDS no ponto 2, na Figura 67, compatível com o produto de corrosão, preparação e armazenagem da amostra, exposta por seis meses em orla marítima



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 71 – Difração e elétrons na região de formação do produto de corrosão, evidenciando material com parte policristalina e parte amorfa



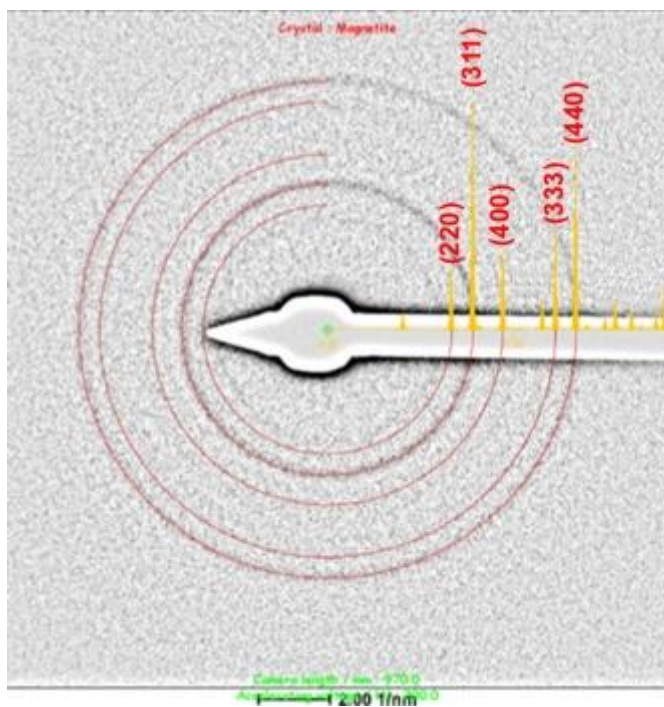
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 72 – Imagem de campo escuro na região do produto de corrosão, na direção da família de planos cristalográficos $\langle 440 \rangle$, referente ao anel mais externo de difração, indicado na Figura 71



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 73 – Padrão digitalizado com sobreposição nos anéis de difração, indicativos da fase Fe_3O_4



Fonte: Elaborado pelo autor

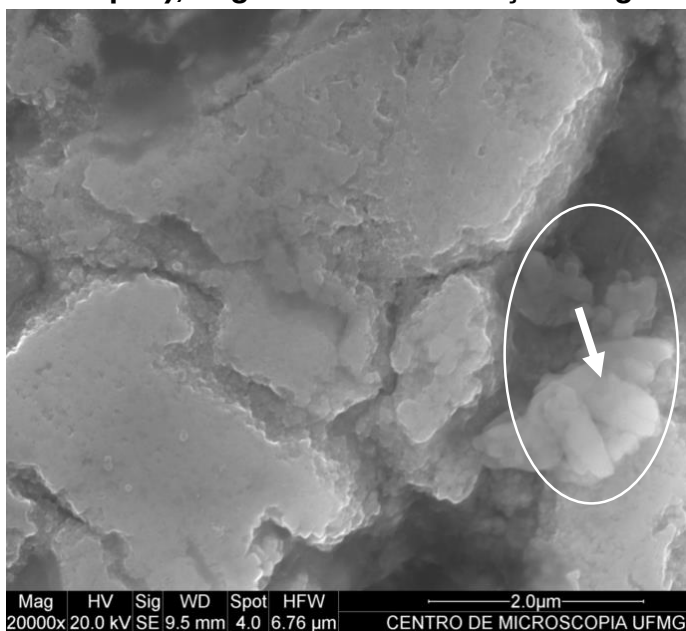
4.6 Resultados morfológicos e de composição química

Todos os resultados a seguir são de regiões da seção transversal do produto de corrosão.

4.6.1 Análise por MEV-FEG-EDS nas amostras do ensaio acelerado

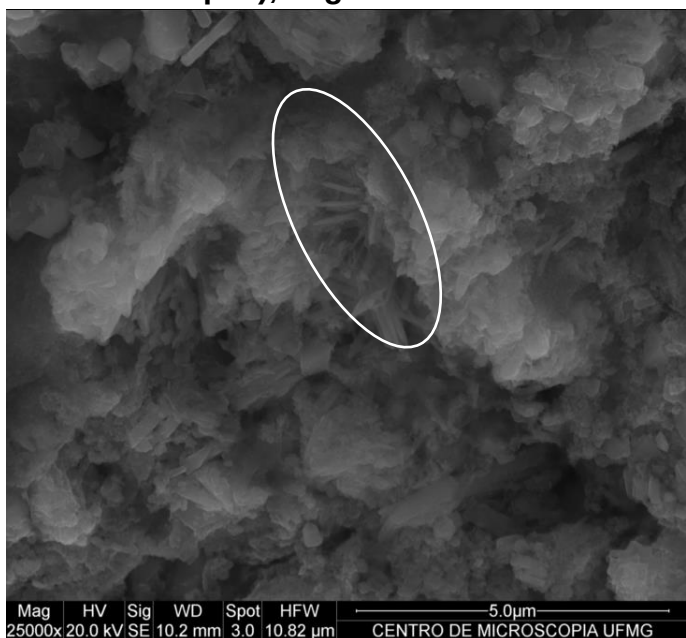
As imagens das amostras sujeitas ao ensaio acelerado por 67 e 135 horas apresentaram indicações sugestivas da presença da fase akaganeita, notando-se a presença de cristais com formações do tipo de “charutos” (*cigar-shaped crystals*) (MORCILLO, et al., 2011), com diâmetro e comprimento aproximados de 200nm x 800nm (Figura 74) e cristais menores de formato acicular com diâmetro e comprimento na ordem de 50nm x 500nm, conforme a Figura 75 (CHEN e DAVID, 1999; GLOTCH e KRAFT, 2008; PATERSON e TAIT, 1977). Figura 76 apresenta espectro de EDS de elementos químicos compatíveis com o produto da corrosão da Figura 74. As imagens das Figuras 77 e 78, referentes ao ensaio de 200 horas, com formações de placas planas são indicativas de serem da fase magnetita Fe_3O_4 (ANTUNES, 2002). As imagens das Figuras 79 e 80 apresentam formações circulares planas de cristais muito pequenos, com diâmetros na ordem de 50 a 100nm, sugestivos também de serem da fase Fe_3O_4 (ILONA et al., 2009; MORAES, 2013; ACUÑA, 2007). A Figura 81 apresenta espectro de EDS indicando a presença de elementos químicos compatíveis com a formação de óxidos e/ou hidróxidos de ferro da Figura 79. A imagem da Figura 80 destaca regiões de formações compactas, mas também, áreas de depressões e descontinuidades na camada de corrosão, com aberturas na ordem de até 1 μm . As Figuras 82 e 83 mostram imagens com aumento respectivamente de 10000 e 50000 vezes, onde são vistas várias descontinuidades com aberturas entre 1 e 3 μm , grande poro com formato aproximadamente redondo, dimensão em torno de 2 μm .

Figura 74 – Imagem de aglomerados de cristais no formato de “charutos” (em destaque dentro da elipse), sugestivos da formação de grãos de akaganeita



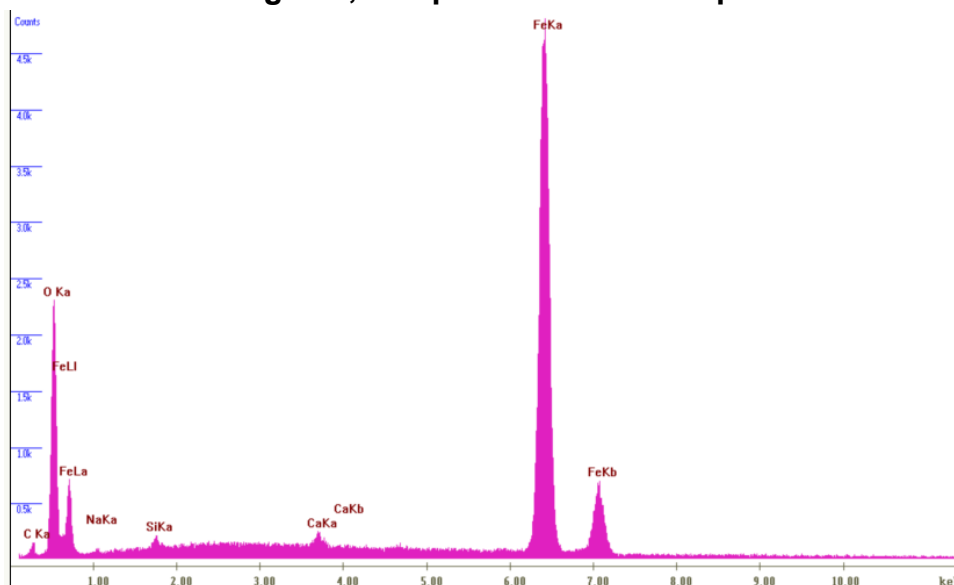
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 75 – Imagem de MEV mostrando vários cristais com formações aciculares (em destaque dentro da elipse), sugestivas de serem da fase akaganeita



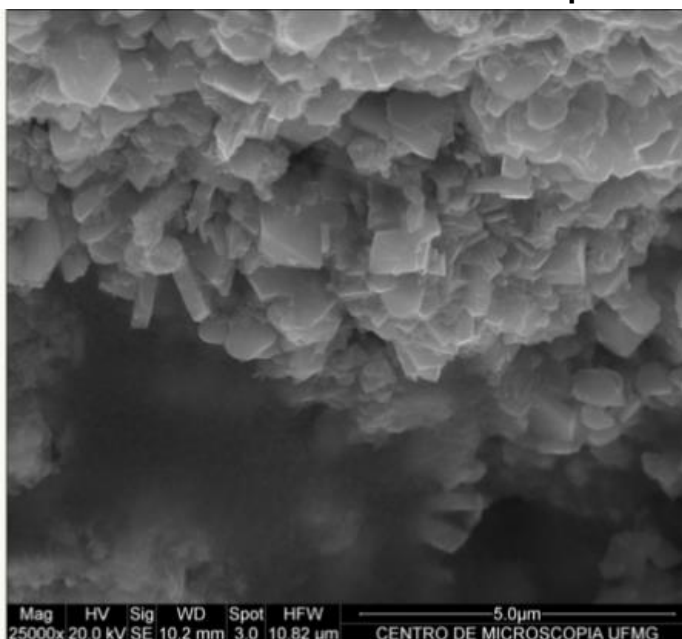
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 76 – Análise por EDS feita sobre cristal de formato do tipo “charuto” (ponto indicado pela seta na imagem da Figura 74, indicando a predominância de ferro e oxigênio, compatível com a fase β -FeOOH)



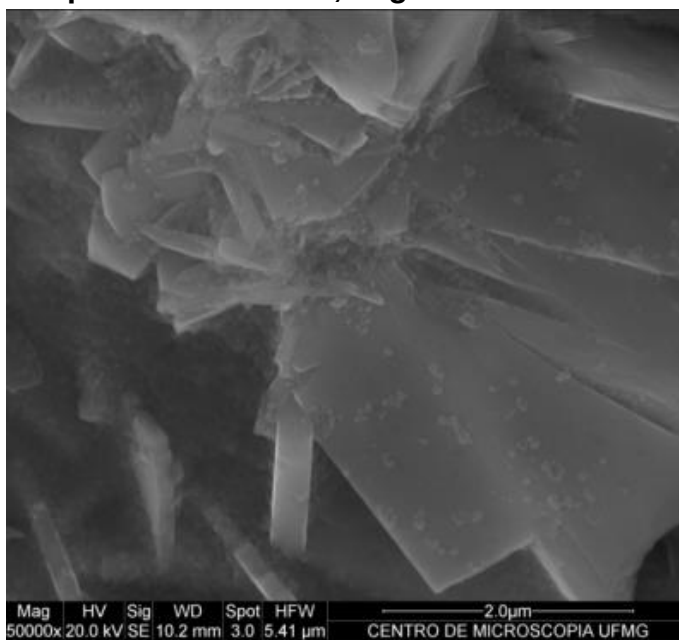
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 77 – Imagem de cristais com ampliação de 25000 vezes, apresentando formações achatadas, sugestivas de serem da fase magnetita. Na parte inferior aparecem grandes vazios e descontinuidades no produto de corrosão



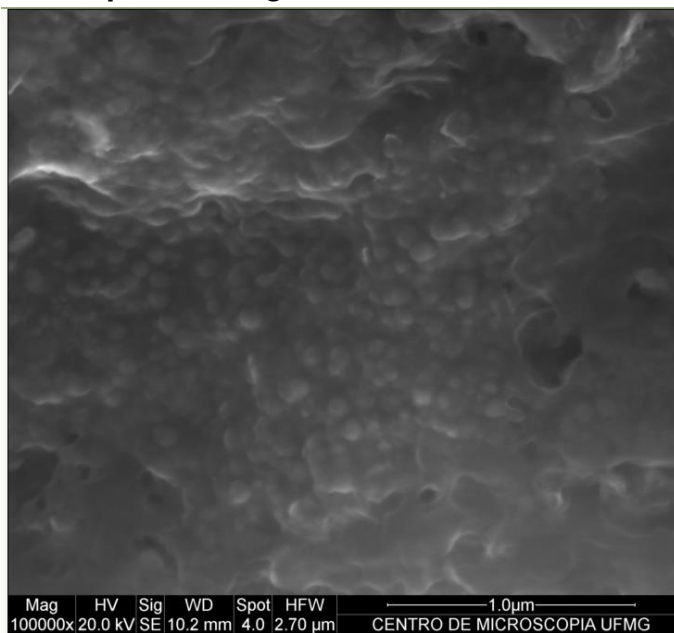
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 78 – Imagem com ampliação de 50000 vezes, mostrando cristais com formações planas achatadas, sugestivas da fase magnetita



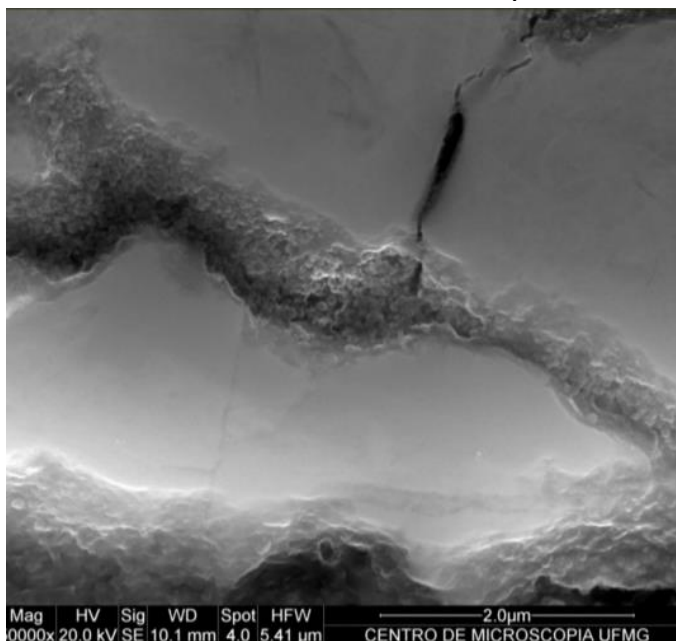
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 79 – Imagem com ampliação de 100.000 vezes, identificando grande quantidade de cristais muito pequenos (vários na ordem de 50 a 100nm), redondos e planos, sugestivos de serem da fase Fe_3O_4



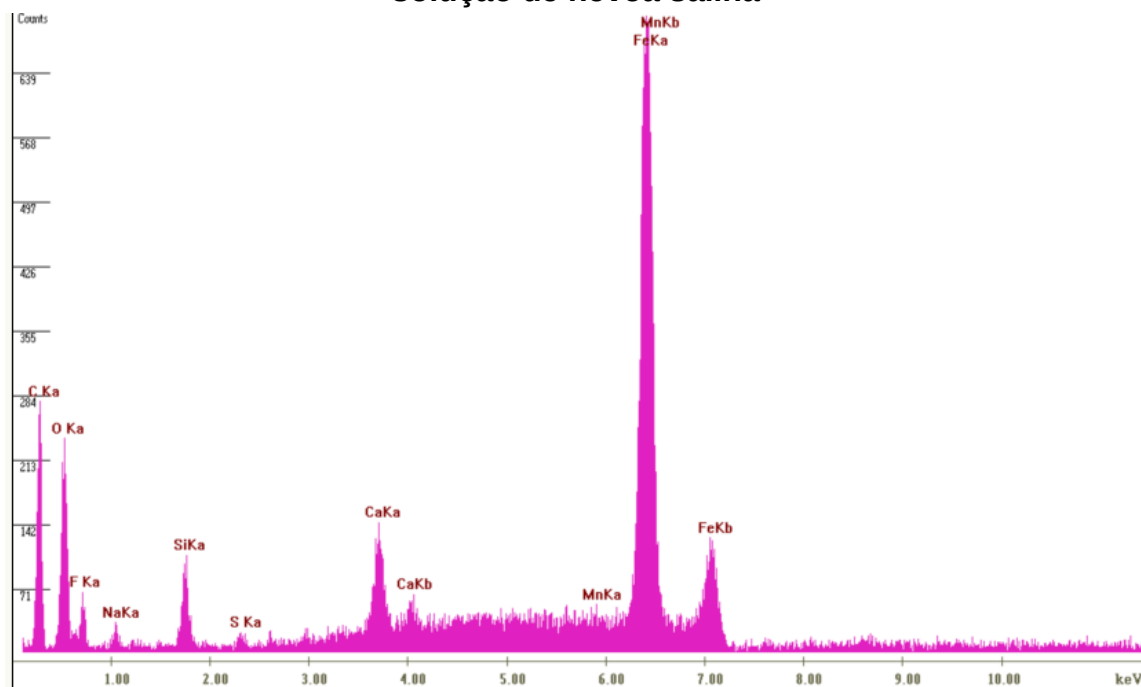
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 80 – Imagem mostrando descontinuidades na camada de corrosão, com aberturas na ordem de até 1 µm. Em destaque muitos cristais com formações planas circulares, com diâmetros em torno de 50nm, indicativas da fase magnetita



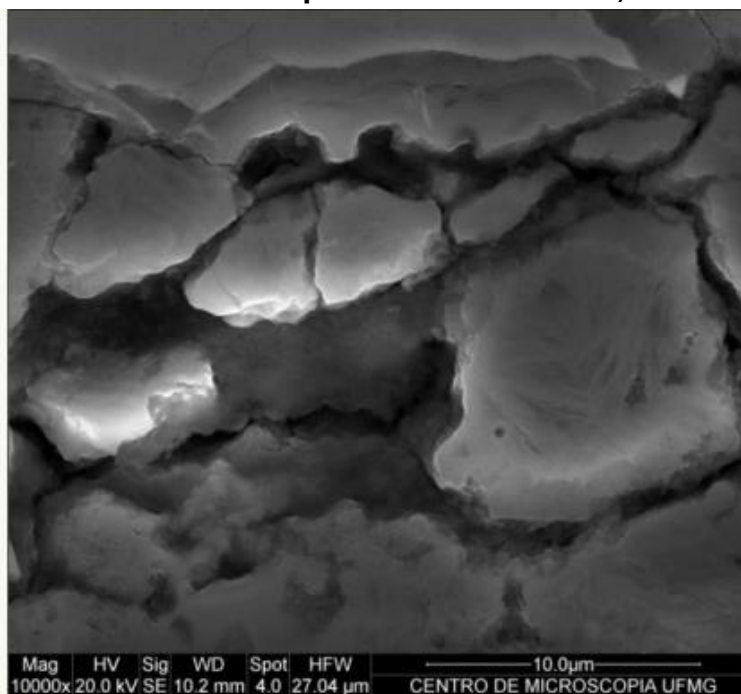
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 81 – Análise por EDS feita em ponto central da imagem da Figura 79, com indicações dos elementos Fe, O, C,F, Na, Si, S, Ca, Mn, indicativos da presença de óxido de ferro e de traços de alguns elementos da matriz do substrato e da solução de névoa salina



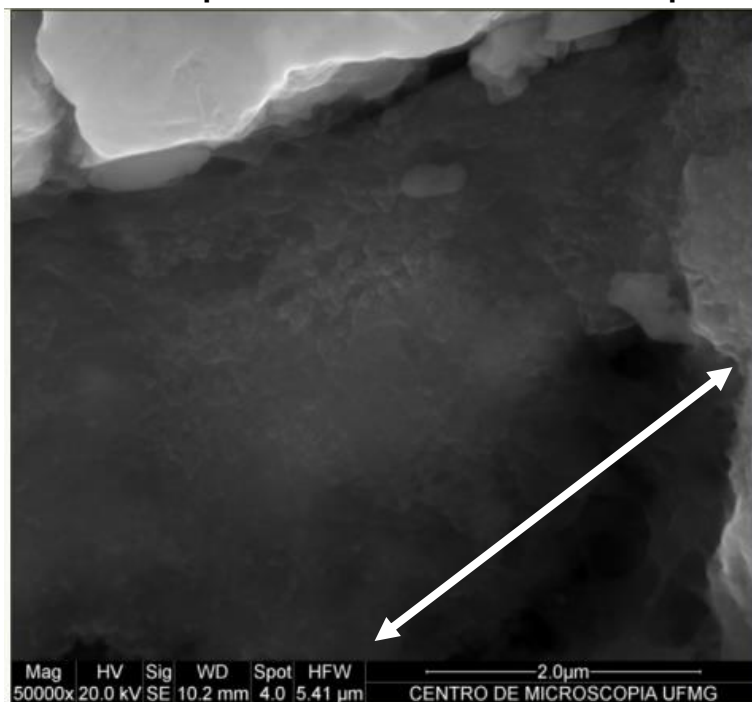
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 82 – Imagem com ampliação de 10000 vezes, mostrando poros e descontinuidades na camada do produto de corrosão, na ordem de 1 a 3µm



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 83 – Imagem com ampliação de 50000 vezes, mostrando grande poro de formato aproximadamente redondo de 3µm

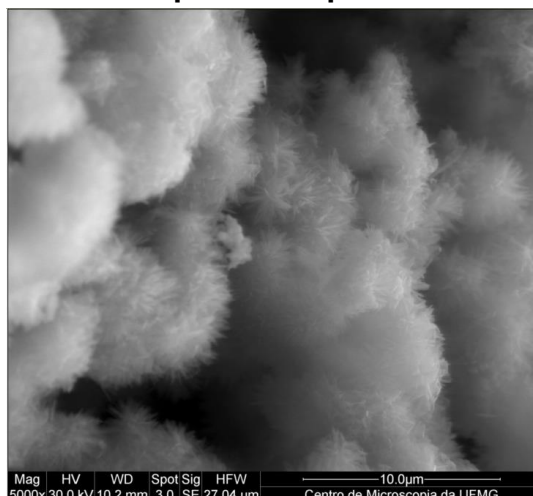


Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.2 Análise por MEV-FEG-EDS nas amostras do ensaio semi acelerado

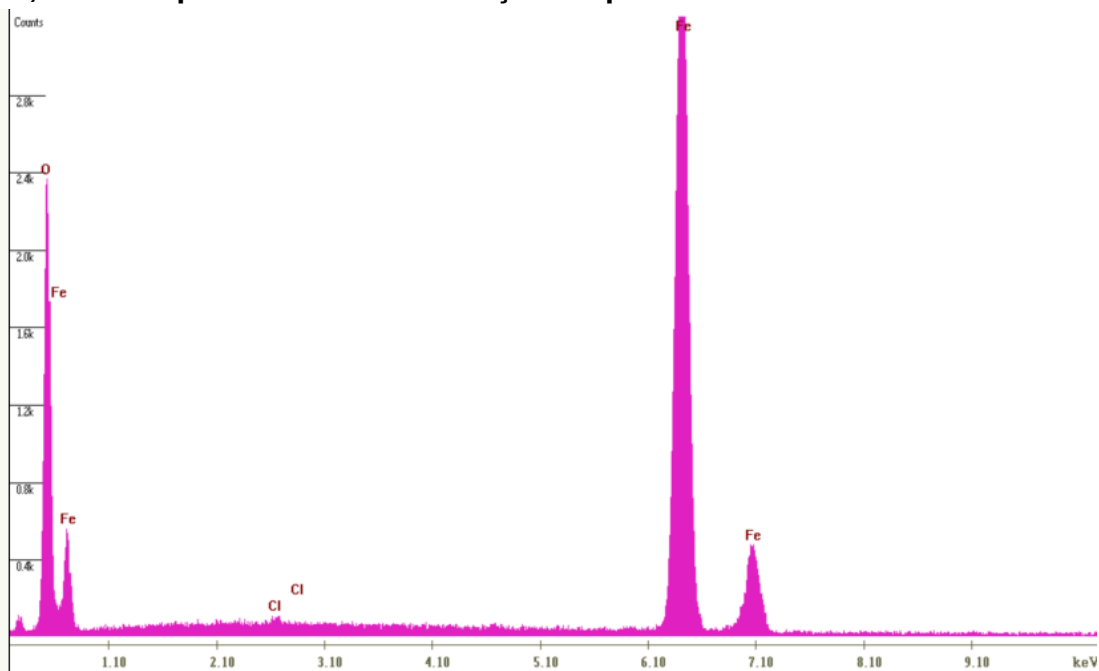
Os resultados desta análise foram adquiridos com o feixe de elétrons incidindo na superfície do produto de corrosão, ou seja, são representativos das primeiras camadas do mesmo, a partir da superfície. As imagens são de amostra exposta primeiramente por 750 horas em laboratório e depois, levada ao campo para mais seis meses de exposição no ambiente natural de orla marítima. A Figuras 84, 88 e 89 apresentam imagens com morfologia indicando aglomerados de “bolas de algodão”, sugestivas da presença da fase akaganeita, ou mesmo de goetita, contudo, a possibilidade maior é que seja de akaganeita, devido a presença de cloro, confirmada pela análise por EDS indicada na Figura 85 (MORCILLO et al., 2011). A morfologia de formações aciculares nas imagens das Figuras 90 e 91 é indicativa da fase akaganeita (CHEN e DAVID, 1999; GLOTCH e KRAFT, 2008; PATERSON e TAIT, 1977). A morfologia apresentada na imagem da Figura 86, com formações de cristais alongados, mas com espessuras relativamente mais finas do que a largura, caracterizando cristais do tipo “ripa”, é sugestiva da presença da fase lepidocrocita (GLOTCH e KRAFT, 2008). Espectros de análise por EDS indicaram a presença de elementos químicos compatíveis com a formação de óxidos e/ou hidróxidos de ferro, conforme as Figuras 85 e 87.

Figura 84 – Morfologia com indicações da formação de “bolas de algodão”, sugestivas de que sejam da fase akaganeita, o que é reforçado com a presença de Fe, O e Cl na análise por EDS apresentada na Figura 85



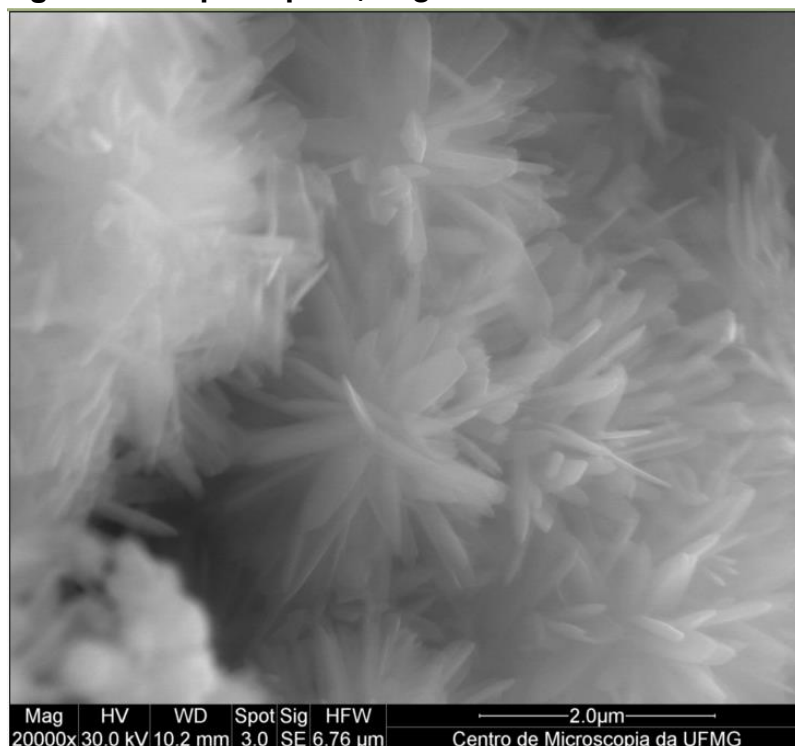
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 85 – Análise por EDS no centro da imagem da Figura 84. Os elementos Fe, O e Cl, são compatíveis com a formação de produto de corrosão em meio salino



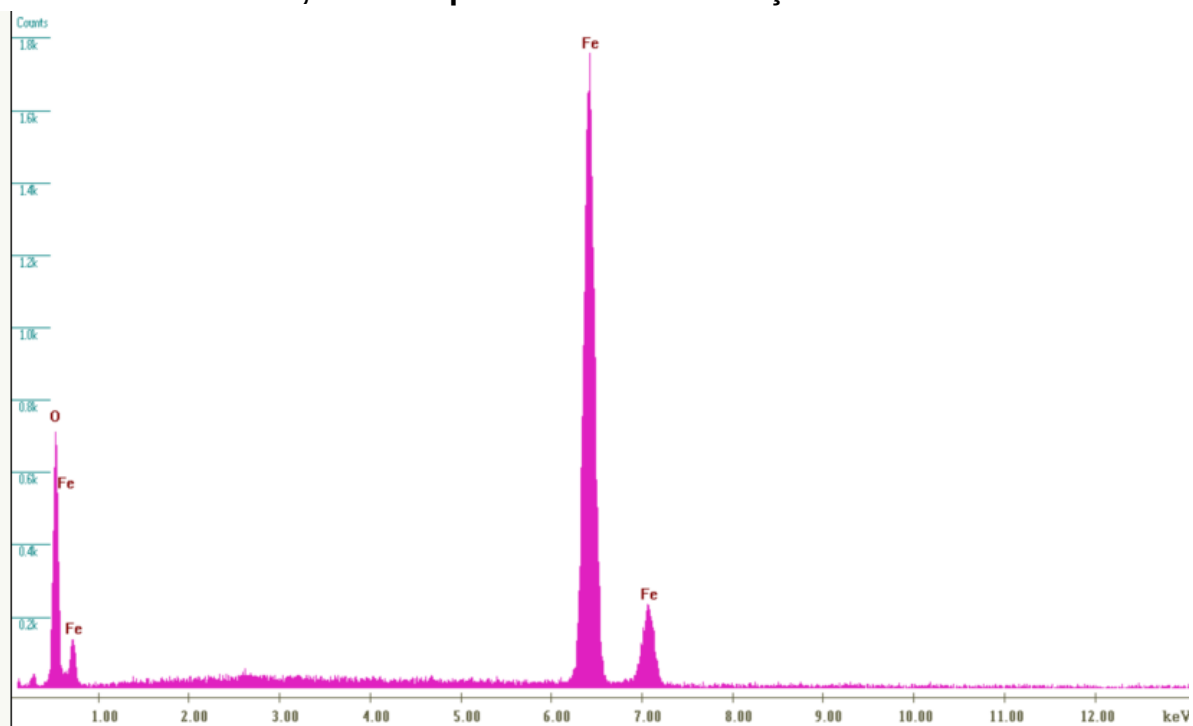
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 86 – Micrografia com ampliação de 20000 vezes, identificando morfologia de cristais alongados do tipo “ripas”, sugestivas de serem da fase lepidocrocita



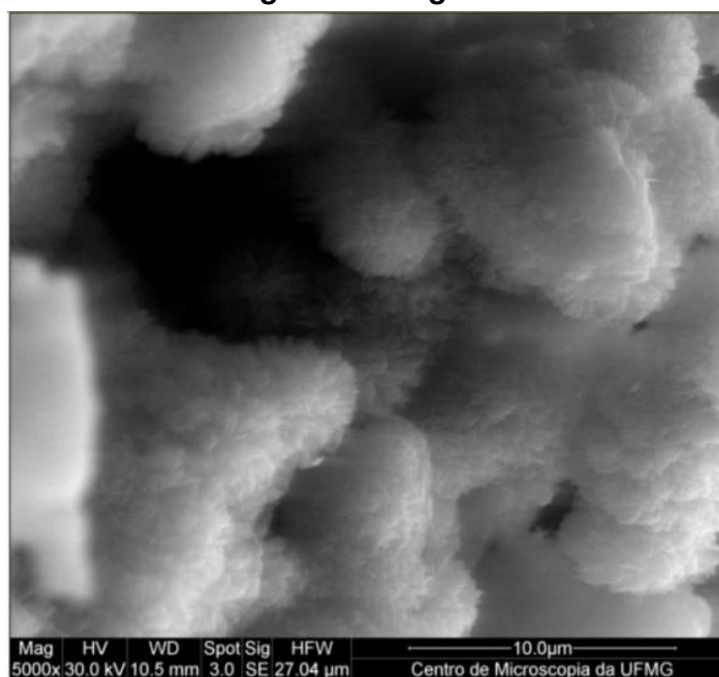
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 87 – Análise por EDS feita no centro da imagem da Figura 86. Os elementos Fe e O, são compatíveis com a formação de hidróxido de ferro



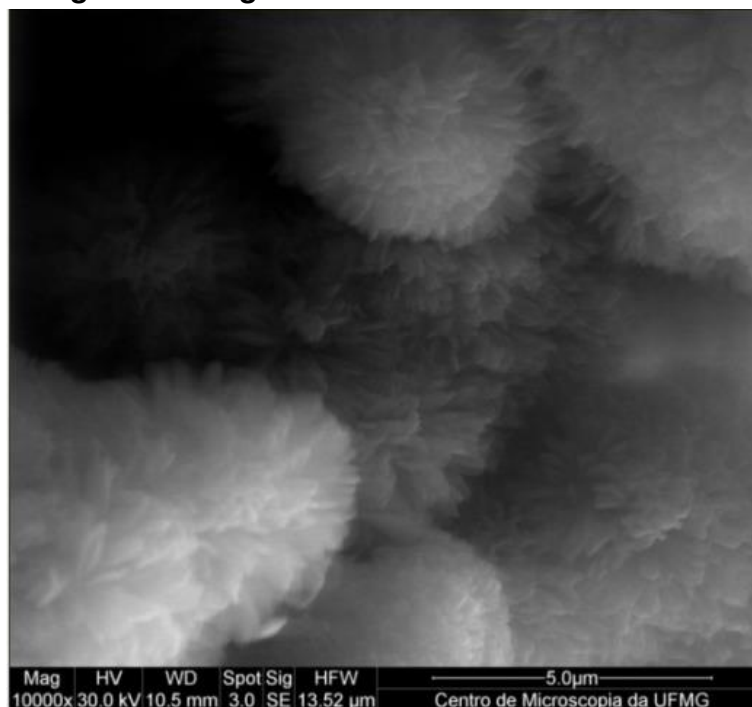
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 88 – Morfologia de “bolas de algodão”, sugestiva de ser da fase akaganeita ou goetita



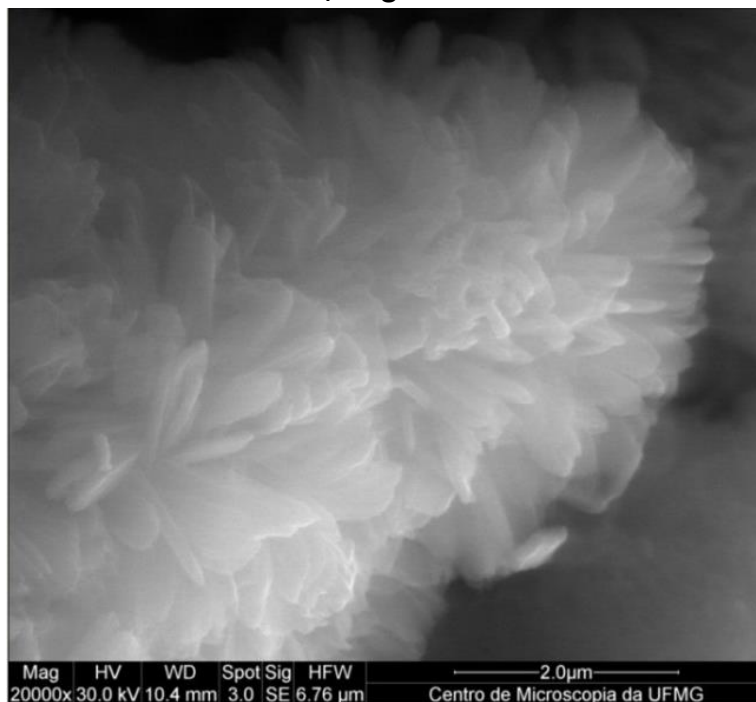
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 89 – Morfologia de “bolas de algodão”, sugestiva de ser da fase akaganeita ou goetita – aumento de 10000 vezes



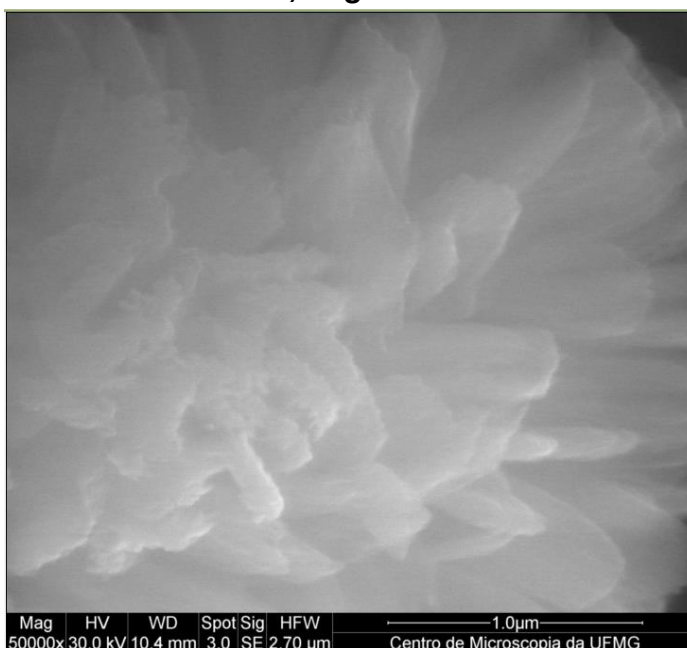
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 90 – Micrografia com ampliação de 20000 vezes, identificando morfologia com cristais em formato acicular, sugestivos de serem da fase akaganeita



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 91 – Micrografia com ampliação de 50000 vezes, identificando morfologia com cristais em formato acicular, sugestivos de serem da fase akaganeita



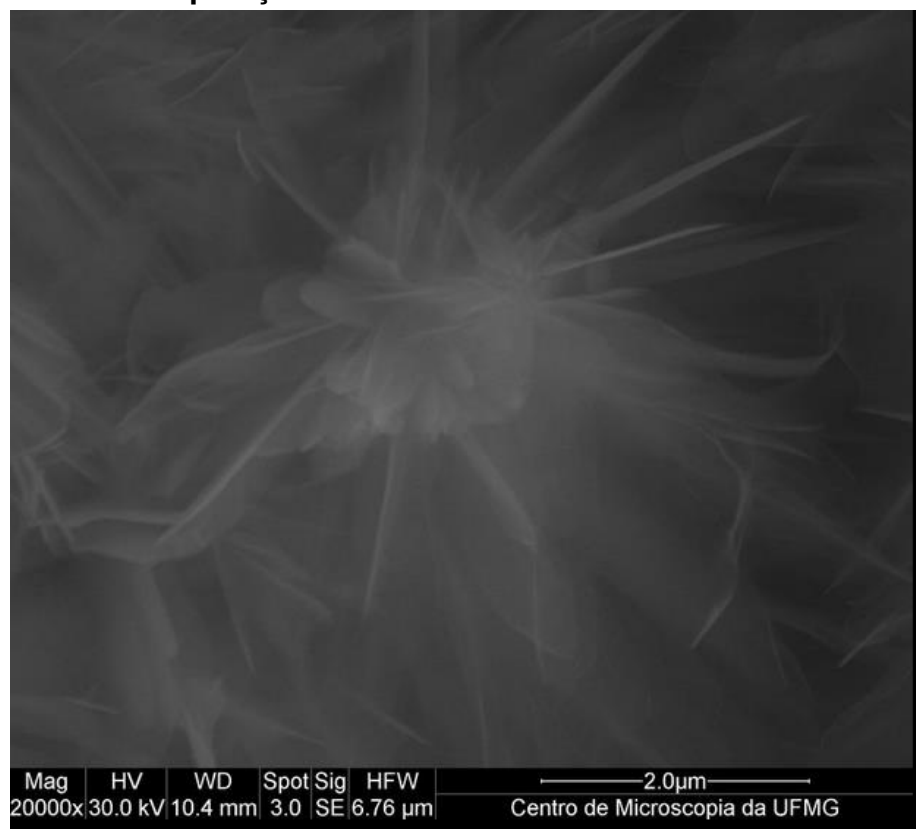
Fonte: Elaborado pelo autor

4.6.3 Análise por MEV-FEG-EDS nas amostras do ensaio não acelerado

As análises de imagens permitiram indicação de fases e aspectos dimensionais, como tamanho de cristais e porosidades. Todas as imagens foram feitas com o feixe de elétrons incidindo sobre a superfície da camada de corrosão. As amostras foram colocadas no ambiente de orla marítima por um, três e seis meses. Quanto a exposição de amostras por um mês num ambiente de orla marítima, a Figura 92 apresenta micrografia de cristais com morfologia apresentando “estrutura florida”, sugestiva de que seja da fase lepidocrocita (MORCILLO et al., 2011). A Figura 93 indica morfologia de “bolas de algodão”, podendo estar evidenciando a presença da fase akaganeita (MORCILLO et al., 2011). A Figura 94 e Figura 95 apresentam imagens com aumento de 5000 e 50000 vezes de ampliação e ambas não apresentam configurações que permitam associação com a formação de cristais, sugerindo que o material nas regiões observadas possa contar também com a presença de fases amorfas. Quanto aos resultados da exposição por três meses, a Figura 96 mostra imagem de cristais com formato alongado tipo “ripa” (GLOTCH e KRAFT, 2008), indicativos da possibilidade de serem da fase lepidocrocita e pela Figura 97, apareceram formações aciculares

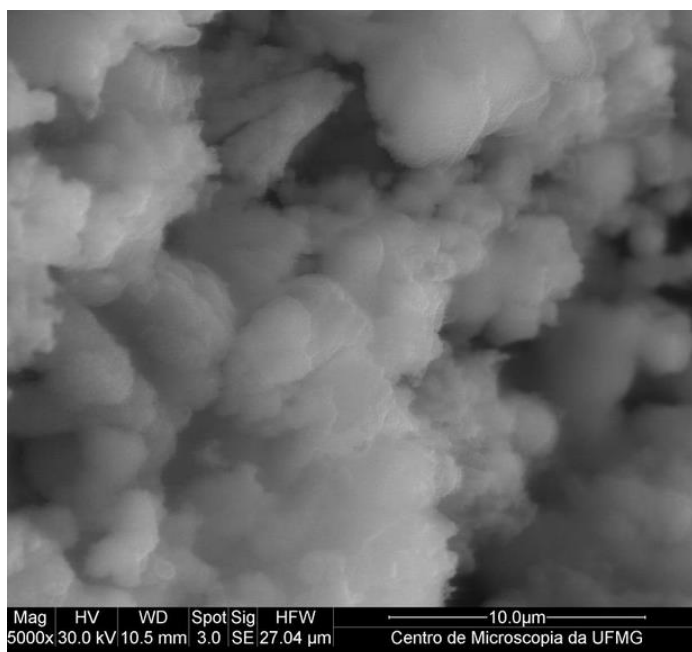
indicativas da fase akaganeita (SHAO et al., 2005). A Figura 98 permite visualizar micrografia de material supostamente amorfo, devido à dificuldade de identificar a presença de formações cristalinas. Um poro na camada de corrosão, com diâmetro aproximado de 700nm também pode ser visto na Figura 98, referente a corpo de prova que foi exposto durante três meses em orla marítima. No ensaio com seis meses no campo, foi detectada também estrutura bem compacta do material, como na Figura 99, indicativa da presença de material amorfo, contudo, a imagem da Figura 100 evidencia a presença dois poros com diâmetros aproximados de 2 μ m. De uma maneira geral, nos ensaios de campo, as micrografias identificaram estruturas mais compactas nas formações de óxidos, ou seja, aparentemente mais densas do que nos ensaios acelerados.

Figura 92 – Morfologia com indicações da formação de cristais com finas placas em “estruturas floridas”, sugestivas de que sejam da fase lepidocrocita. Ensaio de exposição em orla marítima durante um mês



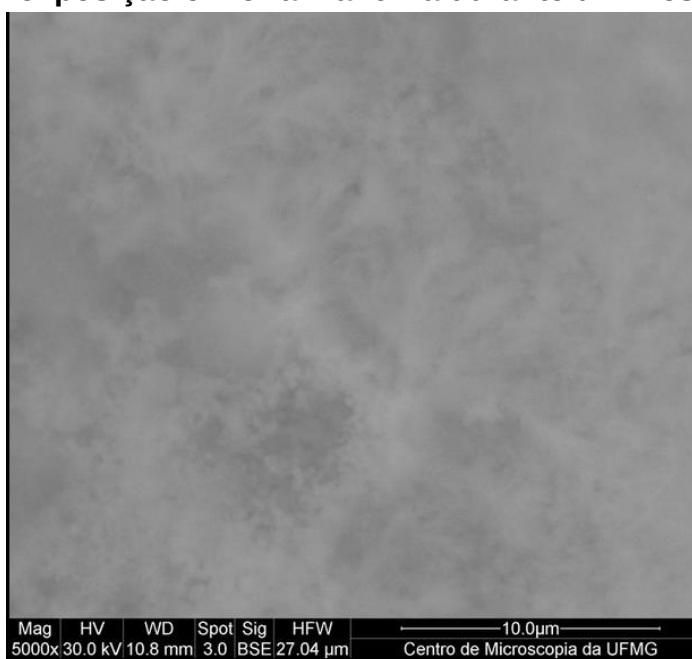
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 93 – Morfologia com indicações da formação de “bolas de algodão”, sugestivas de que sejam da fase akaganeita. Ensaio de exposição em orla marítima durante um mês



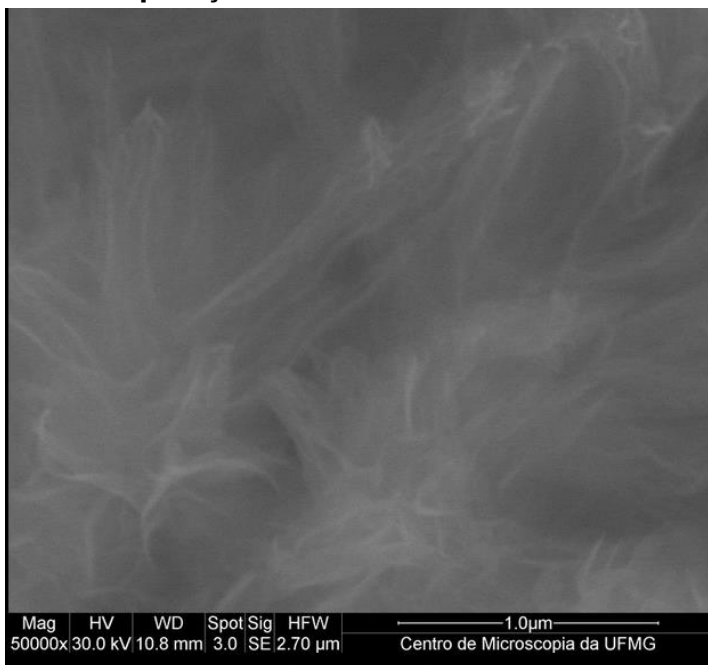
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 94 – Micrografia com aumento de 5000 vezes. As formações se apresentam indefinidas, sendo indicativas da presença de material amorfo. Ensaio de exposição em orla marítima durante um mês



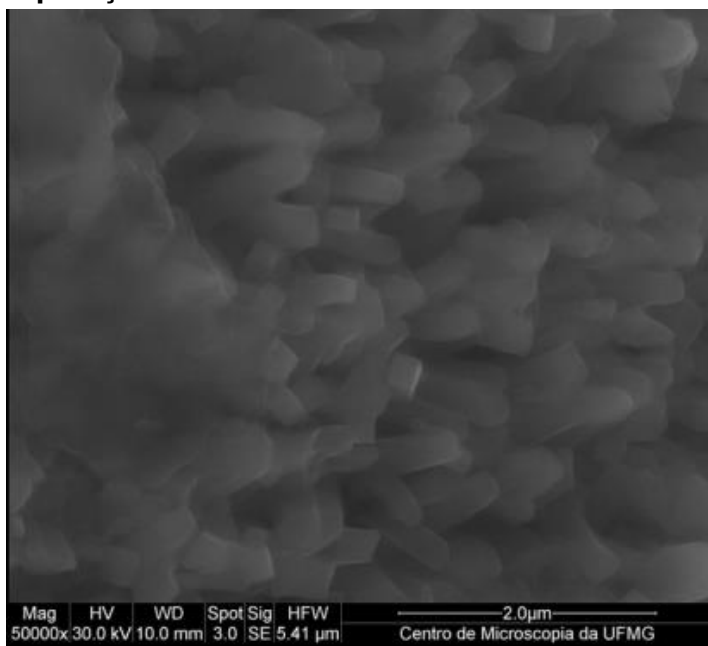
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 95 – Micrografia com aumento de 50000 vezes. As formações se apresentam indefinidas, sendo indicativas da presença de material amorfo. Ensaio de exposição em orla marítima durante um mês



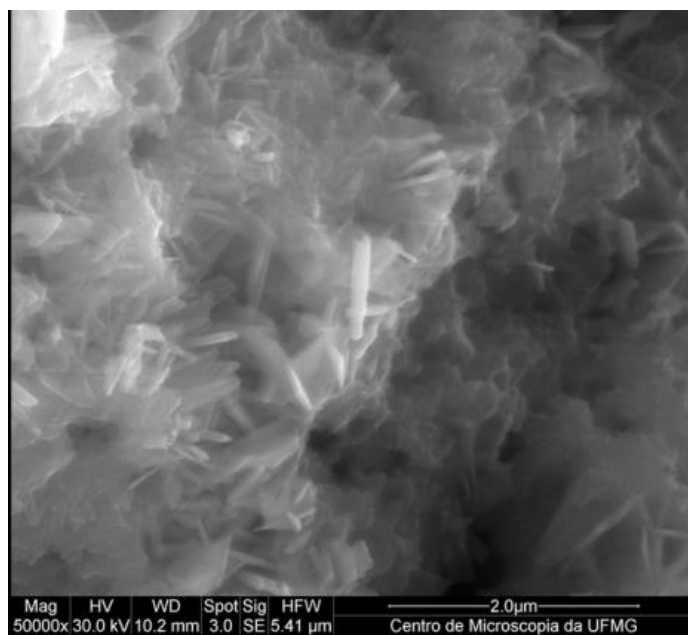
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 96 – Morfologia com indicações de várias formações de cristais alongados e seção do tipo “ripa”, sugestivos de que sejam da fase lepidocrocita. Ensaio de exposição em orla marítima durante três meses



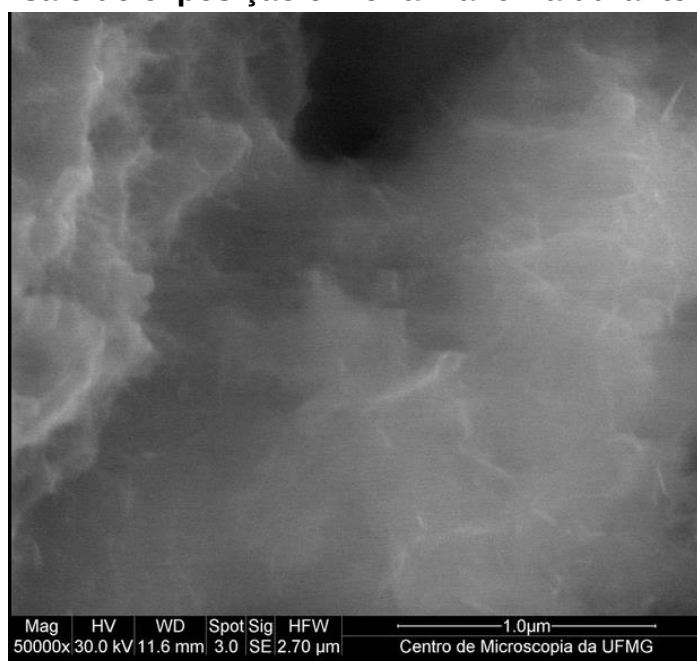
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 97 – Morfologia com indicações de algumas formações de cristais aciculares, sugestivos de que sejam da fase akaganeita. Ensaio de exposição em orla marítima durante três meses



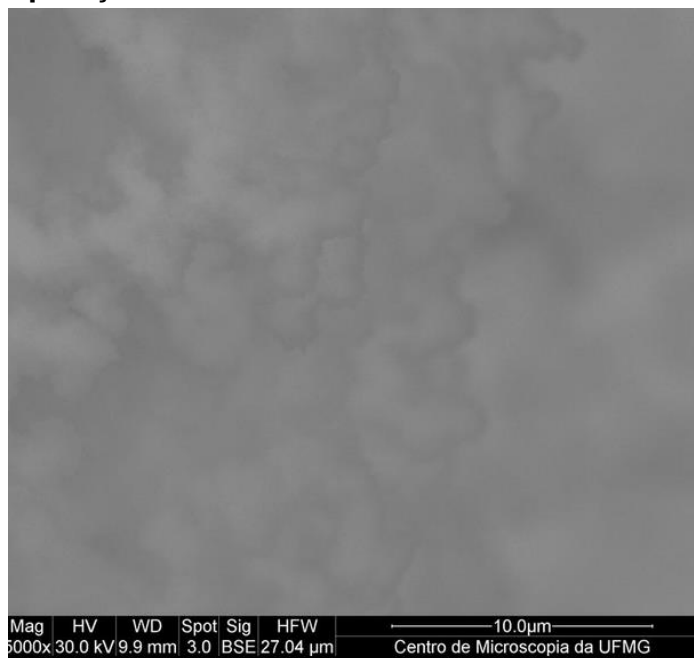
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 98 – Micrografia com aumento de 50000 vezes, mostrando poro de formato redondo e diâmetro próximo de 700nm (na posição central superior). As formações se apresentam indefinidas, sendo indicativas da presença de material amorfo. Ensaio de exposição em orla marítima durante três meses



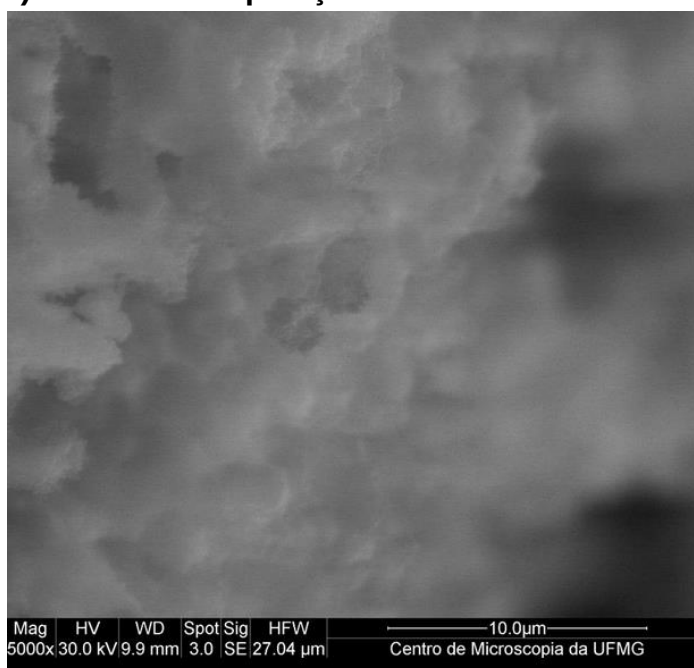
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 99 – Micrografia com aumento de 5000 vezes. As formações se apresentam indefinidas, sendo indicativas da presença de material amorfo. Ensaio de exposição em orla marítima durante seis meses



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 100 – Micrografia com aumento de 5000 vezes, mostrando dois poros de formato aproximadamente redondo com diâmetro em torno de 1 μm (na posição da lateral direita). Ensaio de exposição em orla marítima durante seis meses



Fonte: Elaborado pelo autor

4.7 Discussão geral dos resultados

Para análise dos resultados da identificação das fases nos vários ensaios no produto de corrosão, foi necessário considerar os mecanismos eletroquímicos de transformação de fases durante o processo corrosivo. As condições de análise foram a de um ambiente atmosférico não poluído quimicamente, matriz metálica rica em ferro, filme de água ativado com névoa salina (cloreto de sódio) como eletrólito, gás O_2 como oxidante, além de considerações sobre a alternância dos ciclos molhado e seco.

4.7.1 Associação dos resultados de caracterização com os mecanismos eletroquímicos

Os resultados de CEMS/TMS, MET, DRX, MEV-FEG-EDS devem ser analisados de forma associada e conforme a posição e significado dos dados na formação do produto de corrosão. Por meio de CEMS foram analisadas as fases na região superficial do produto de corrosão até uma profundidade máxima na ordem de 2000 Å. Invariavelmente foi detectada no produto de corrosão a fase $\beta FeOOH$, tanto no ensaio acelerado, quanto no não acelerado. A análise por TMS feita no material de uma película que desprende-se da parte superior do óxido, gerado no ensaio acelerado durante 250 horas, apresentou resultado convergente com CEMS, indicando somente a fase $\beta FeOOH$. Empregando-se o MET em regiões na seção transversal das amostras, a fase magnetita foi detectada em todos os ensaios acelerado, semi-acelerado e não acelerado, sendo identificada também a fase $\beta FeOOH$ somente em um caso, na amostra de ensaio não-acelerado exposta por três meses no ambiente de uma orla marítima. Foi evidenciado pela análise por MET que nas regiões amostradas na seção transversal, a formação cristalina foi diferente da superfície, pois por CEMS, a única fase encontrada foi $\beta FeOOH$ e por MET na seção transversal do produto de corrosão, foi encontrada a fase Fe_3O_4 com presença significativa. Assim, presença de $\beta FeOOH$ na amostra de três meses, sugere que a sua localização na camada do produto de corrosão amostrado seja também de região mais próxima da sua superfície. Os resultados de DRX pelo método do pó em todas as amostras submetidas aos ensaios acelerado, semi-acelerado e não acelerado (neste último caso, a DRX não foi através

do pó, mas com radiação incidente sobre a superfície da camada de corrosão), apresentaram a fase Fe_3O_4 , sugerindo que sua quantidade foi majoritária na maioria dos ensaios e com proporções menores de αFeOOH e βFeOOH , compatível com o resultado de MET e CEMS/TMS, que repercutiram a avaliação de todo o volume do filme e/ou de sua sub superfície.

Somente apareceram poucos picos nos ensaios de DRX (um ou no máximo dois em cada ensaio), sugerindo a presença minoritária da fase γFeOOH na formação dos óxidos e hidróxidos, sendo que na análise por CEMS, ela não foi identificada; esta informação é importante para denotar a pouca ou nenhuma influência de poluição química no ambiente de exposição dos corpos de prova. Acrescente-se que em nenhum dos espectros de EDS nas amostras expostas no campo, foi identificado elemento sugestivo da existência de poluente químico industrial ou urbano. Por outro lado, a ampla presença de βFeOOH é indicativa da natureza do ambiente rico em NaCl, tanto nos ensaios acelerados como não acelerados. Nos estudos morfológicos e químicos feitos por MEV-FEG-EDS, as imagens e elementos químicos encontrados foram compatíveis com as fases caracterizadas nas análises por CEMS, TMS, DRX e MET.

De forma geral, os ensaios indicaram a presença de fases cristalinas e amorfas. Os resultados de MET e MEV-FEG são restritos a pequenas regiões e não representam a realidade do volume do produto de corrosão, contudo, os resultados de DRX apresentaram indicações sugestivas de que a cristalinidade foi maior nos ensaios acelerados em laboratório (estimadas na ordem de 85%) do que no campo (estimadas na ordem de 70%). Naturalmente, o grau de amorfismo seria na ordem de 15% e 30%, respectivamente. Uma das explicações pode ser a maior temperatura do ensaio acelerado (35°C), enquanto que no campo, a temperatura média foi de 24°C, considerando que o aumento da temperatura induz a uma maior energia de ativação, favorecendo a cristalinidade (BEZERRA et al., 2009; GALVÃO et al., 2010; LETICHEVSKY et al., 2006). Outra possível explicação, contudo não comprovada, seria a possibilidade de que a camada mais porosa observada no produto de corrosão viesse a aumentar a cristalinidade, em função de proporcionar maior facilidade de difusão do oxigênio até regiões mais próximas do substrato, promovendo a oxidação do Fe e a

formação de fases cristalinas (contudo, podem surgir também fases amorfas), conforme mecanismo de corrosão explicado no item 4.7.1.1. Quanto mais descontinuidades houver no produto de corrosão, mais retardada será a formação do efeito de barreira, proporcionado pelo mesmo. Estudos posteriores para definição da influência de porosidades na camada do produto de corrosão no índice de cristalinidade são recomendados.

De uma maneira geral, nos ensaios de campo, as micrografias identificaram estruturas mais compactas nas formações de óxidos, ou seja, aparentemente mais densas do que nos ensaios acelerados, o que dificulta a permeação do oxigênio pela camada de corrosão para continuação do processo corrosivo. Isto sugere uma possível presença do efeito de barreira mais eficiente para inibir a corrosão do que no ensaio acelerado em laboratório. Algumas observações que colaboram para esta dedução são:

- a) a maior aderência do produto de corrosão ao substrato, observada através da maior resistência do mesmo ao trabalho mecânico de raspagem dos óxidos e hidróxidos, possivelmente devido a uma camada mais compacta, o que impediu a preparação de material para a técnica de DRX através do pó.
- b) A menor quantidade de porosidades e outras descontinuidades com aberturas na ordem de $1\mu\text{m}$ nas amostras do ensaio não acelerado, enquanto que nas do regime acelerado, apresentaram-se em grande quantidade com aberturas de até $3\mu\text{m}$.

Por meio de algumas imagens feitas pelo MET, uma informação importante foi a avaliação das direções cristalográficas na região da interface substrato-óxido com espessura na ordem de $40\text{ \AA}$ em amostra exposta por 200 horas no ensaio acelerado. Após esta finíssima região, as direções cristalográficas mudaram, em relação àquelas predominantes na interface. Além das indicações de policristalinidade próximo da interface, os resultados sugeriram que o material do substrato não induz a formação cristalina dos óxidos, seguindo uma textura a partir do mesmo. Esta informação é importante do ponto de vista da ocupação superficial do substrato pelos cristais resultantes da corrosão, pois a diferença de orientação dos grãos adjacentes produz um empacotamento dos átomos menos eficiente no contorno dos grãos, favorecendo a

difusão atômica (CALLISTER, 2007; PADILHA, 2000; NAM et. al., 2013). Lacunas que podem surgir na interface substrato-óxido podem ser essenciais na difusão do oxigênio, cujo raio atômico é da ordem de 60 picômetros. Isto sugere que o efeito de barreira pode ter dependência das variações aleatórias nas direções cristalográficas na formação do produto de corrosão, próximo à interface substrato-óxido. O estudo de uma possível textura aleatória (falta de textura) em todo o filme de óxido é sugerida como trabalho futuro empregando-se a técnica de EBSD.

Baseado em tudo o que foi exposto, a caracterização de fases evidenciou claramente Fe_3O_4 , com presença significativa na seção transversal e em todo o volume do produto de corrosão, mas que em nenhum momento, foi detectada no ensaio de superfície por meio de CEMS. Isto suporta que na distribuição de fases, a camada externa tem a predominância daquelas com sítios para o átomo de Fe com maior número de oxidação, no caso Fe^{3+} (FeOOH) e que Fe_3O_4 se forma como produto da redução destas fases, no caso, com a composição de Fe^{2+} e Fe^{3+} . A seguir será feita a análise dos mecanismos eletroquímicos, associados à formação do efeito de barreira, que dão suporte ao posicionamento das fases no produto de corrosão. As indicações são de que a camada é iniciada a partir do substrato com a fase FeOOH , mas que ao continuar o processo corrosivo, ocorre a redução da mesma, junto ao substrato, formando Fe_3O_4 , com FeOOH se restringindo às posições mais próximas da superfície.

4.7.1.1 Mecanismos eletroquímicos

A camada de produto da corrosão é formada inicialmente a partir da dissolução e difusão do oxigênio da atmosfera no filme aquoso. Em seguida o oxigênio é reduzido a íons hidroxila (OH^-) na superfície metálica, ao mesmo tempo em que o elemento Fe da matriz metálica é oxidado a Fe^{2+} . Os elétrons gerados na área anódica se deslocam pelo próprio condutor metálico do material para alimentar a reação catódica. Os íons ferrosos reagem com as hidroxilas para formar o hidróxido de ferro III. Será explicado também, que posteriormente, íons férricos podem ser reduzidos para a formação de íons ferrosos.

Anodos e catodos são determinados e distribuídos nos materiais em função de fatores como heterogeneidades de composição química, microestrutura, diferenças de

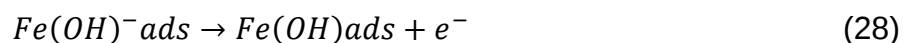
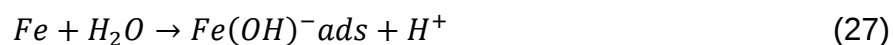
temperatura, concentração e velocidade dos eletrólitos, tensões residuais, etc. A meia reação eletroquímica pode ser simplificada conforme a reação proposta na Equação (25).



Onde M é um metal qualquer que é oxidado e n é número de elétrons cedidos pelo metal para formar íons. No caso da reação de dissolução ou oxidação do Fe nos sítios anódicos, ela se apresenta conforme a Equação (26).



Uma explicação para o mecanismo de ocorrência da reação anódica da Equação 25, envolvendo uma matriz metálica na presença de um filme de água foi dada por Heusler e Bockris, citados por Morcillo (2011). A reação ocorre associando átomos de Fe com molécula de água, conforme as Reações (27) a (30).



Na região catódica, a reação de redução ocorrerá sempre de forma balanceada com a reação anódica, equilibrando sempre o número de elétrons ganhos e cedidos entre elas. O principal elemento oxidante na corrosão atmosférica, o oxigênio, dependerá de estar disponível para ser reduzido na reação de oxirredução. Ele dependerá de conseguir permear o filme do eletrólito e difundir-se no produto de corrosão para se habilitar como elemento oxidante. Quando isso não é totalmente

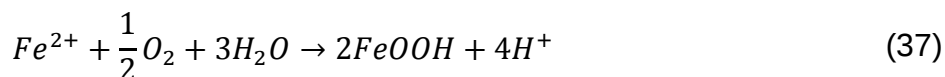
possível, espécies férricas já formadas no produto de corrosão competem com o oxigênio se reduzindo no lugar do mesmo. Logo, há dois tipos de reações catódicas básicas, que ocorrem em ambientes neutros ou também alcalinos, citadas nas Equações (31) e (32).



Segundo Pannoni (2007), outras possibilidades existem para a ocorrência de reações catódicas e para citar outras duas, tem-se as Equações (33) e (34) com a redução respectivamente do hidrogênio e oxigênio em meios ácidos.



Desta forma, as reações iniciais são (HAJJ et al, 2013; PANNONI, 2007):

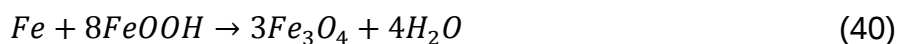
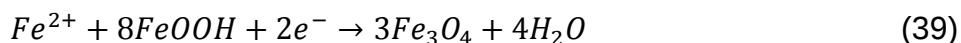


A fase FeOOH pode se apresentar nas variações de α FeOOH (goetita), β FeOOH (akaganeita) e γ FeOOH (lepidocrocita). Nos ambientes ricos em cloretos, como é o caso da exposição em região marítima, é frequentemente encontrada a fase β FeOOH

(akaganeita) no produto de corrosão. A fase FeOOH pode aparecer com a formação amorfa de hematita hidratada, conforme a Reação (38).



O produto de corrosão se forma em posição intermediária entre os sítios anódicos e catódicos, conforme a Figura 101. Com a formação do produto de corrosão sobre a matriz metálica, os sítios ativos onde ocorrem a oxidação do ferro a íon ferroso diminuem. Dois fenômenos contribuem para isso: primeiramente a dificuldade do oxigênio difundir-se através da camada de corrosão e depois, a dificuldade de sua permeação através da camada de eletrólito. O modelo de Evans e Taylor (1972) concluiu que no regime molhado, com a dificuldade do oxigênio difundir-se através do grande volume de água dentro dos poros na camada do produto da corrosão, a dissolução anódica do Fe é balanceada pela redução catódica do Fe^{3+} presente na camada do produto de corrosão. Assim, tem-se as seguintes Reações (39) e (40)

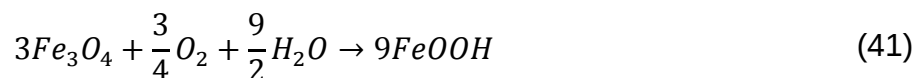


Nota-se pelas reações, a formação da fase magnetita e que ela é possível apenas enquanto existir a disponibilidade do hidróxido 8FeOOH para cumprir a função de oxidante.

As micrografias da Figura 79 e Figura 80 apresentam morfologias de cristais, sugestivas da formação de magnetita dentro de descontinuidades internas no produto de corrosão no regime acelerado. Como são cristais muito pequenos, é possível que o ambiente encontrado dentro da descontinuidade mostrada na Figura 80, possa apresentar-se propício para ocorrência da redução do produto de corrosão no lugar do oxigênio, conforme a Equação (40). Para cumprir-se esta condição, alguma restrição à passagem total ou parcial do oxigênio deveria ocorrer no seu caminho de acesso ao substrato, o que pode ser por meio de algum estrangulamento ou mesmo, existindo caminho muito tortuoso para seu deslocamento até o substrato. Hoerlé et al. (2004)

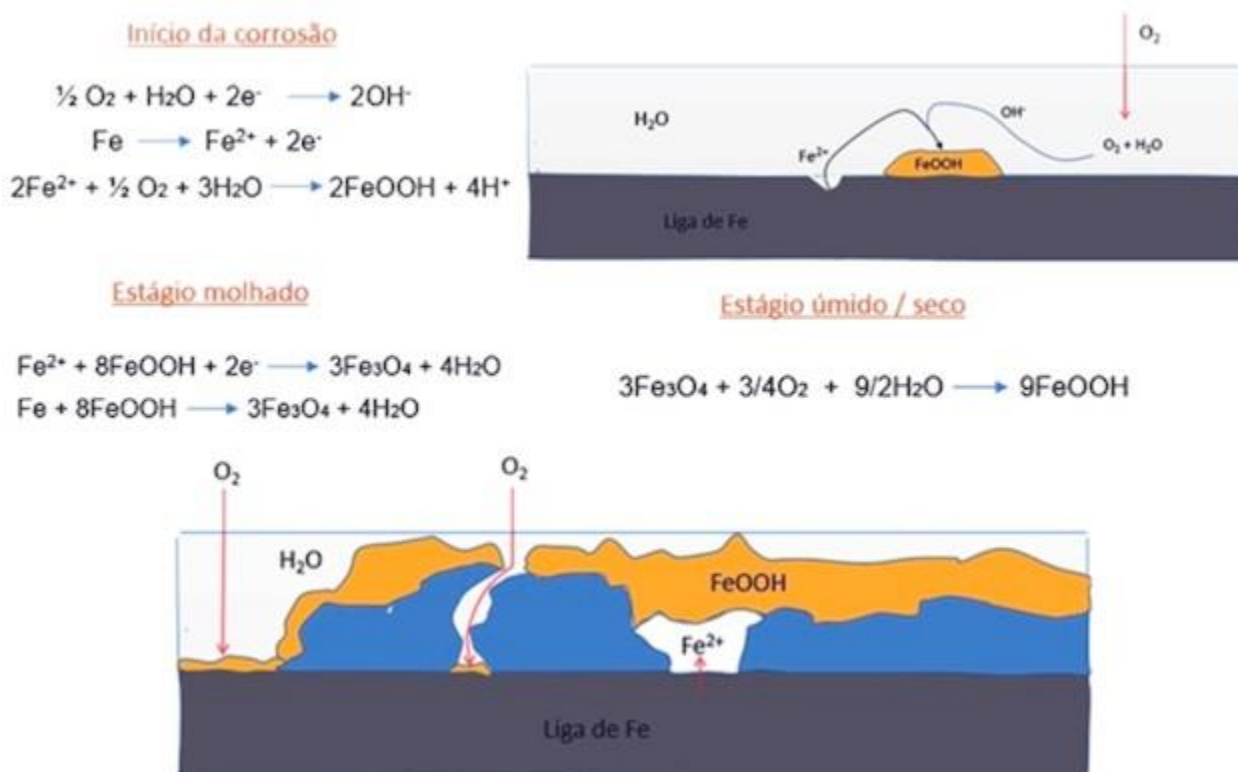
sugerem que tais poros dificultadores dos deslocamentos teriam largura de ordem nanométrica.

Após a secagem parcial dos poros da estrutura, o oxigênio consegue difundir-se dentro da camada do produto de corrosão e oxidar a magnetita. O produto desta nova reação será novamente um hidróxido de ferro, conforme a Equação (41).



Com a repetição dos ciclos molhado e seco, ocorre novamente a redução da fase FeOOH e oxidação da Fe₃O₄ (Figura 101).

Figura 101 – Mecanismo de corrosão do ferro e formação de fases



Fonte: Elaborado pelo autor

Há modelos refinados para análise da formação de fases nos estágios molhado e seco, que preveem a redução do produto de corrosão em formas dopadas do mesmo,

mantendo-se a mesma estrutura cristalográfica da fase, antes de ser reduzida, mas tornando-se, esta fase dopada, eletricamente condutora. No estágio molhado, como o oxigênio disponível não pode ser reduzido na camada de corrosão, por não ser totalmente condutora, e o mesmo ter dificuldades de atravessá-la, bem como o filme de eletrólito, para acessar pequenas áreas na superfície do substrato, uma possibilidade é a redução, por exemplo de $\gamma\text{-FeOOH}$ em uma forma de $\gamma\text{-Fe.OH.OH}$ (lepidocrocita dopada). Esta lepidocrocita dopada é condutora e faz a ponte elétrica entre o substrato e o produto de corrosão, podendo surgir até um limite enquanto a concentração de dopagem de Fe^{2+} nos interstícios for menor que 2 a 4%, ponto a partir do qual, forma-se Fe_3O_4 (HOERLÉ et al, 2004). Durante o estágio molhado, é a própria camada do produto de corrosão que é responsável pela corrosão, com a dissolução anódica do Fe sendo balanceada pela redução da $\gamma\text{-FeOOH}$ dentro da mesma. No estágio úmido, uma grande área catódica se forma coberta pela $\gamma\text{-Fe.OH.OH}$; então o oxigênio pode reduzir-se na pequena área do metal em contato com o eletrólito na base dos poros e a reação de redução ocorre na grande área catódica formada pela $\gamma\text{-FeOOH}$ reduzida, mesmo que as áreas anódicas e catódicas estejam desacopladas. É importante citar que o caminho eletrônico pela Fe.OH.OH permite o acoplamento das fases anódicas e catódicas.

Durante a secagem, a espessura do eletrólito decresce até polarizar a camada de produto de corrosão para potenciais mais positivos, permitindo oxidação de espécies ferrosas, proporcionando que a $\gamma\text{-FeOOH}$ seja regenerada da $\gamma\text{-Fe.OH.OH}$ pela reação reversa, assim permitindo outro ciclo (HOERLÉ et al., 2004). Os referidos mecanismos suportam que a fase FeOOH surja na base dos poros, antes da formação do efeito de barreira pelo produto da corrosão, após o qual, FeOOH é convertida em Fe.OH.OH e Fe_3O_4 , sendo que posteriormente Fe.OH.OH volta a se transformar em FeOOH na superfície do produto da corrosão.

As Equações (40) e (41) são viáveis termodinamicamente para corrosão atmosférica, considerando que proporcionam reações espontâneas, do ponto de vista energético, pois as transformações de reagentes em produtos apresentam saldo negativo da energia livre de Gibbs. A Tabela 4 apresenta esta avaliação, conforme a

Equação (42), onde ΔG_f° indica a variação da energia livre de Gibbs para formação dos reagentes e produtos puros.

$$\Delta G^\circ(\text{reação}) = \sum \Delta G_f^\circ(\text{produtos}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{reagentes}) \quad (42)$$

Tabela 4 – Análise da variação da energia livre de Gibbs em reações

Compostos	ΔG_f° (kcal/mol)	Referência	$\Delta G^\circ(\text{reação})$ (kcal/mol) a 25°C
Fe	Zero	Majzian J. (2003)	Equação (40)
βFeOOH	-117,18		$\text{Fe} + 8\gamma\text{FeOOH} \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
γFeOOH	-114,85		$\Delta G^\circ(\text{reação}) = -35,5$
Fe_3O_4	- 242,3	Gentil (2003)	Equação (41)
H_2O	- 56,75		$3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{3}{4}\text{O}_2 + \frac{9}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\gamma\text{FeOOH}$
O_2	Zero		$\Delta G^\circ(\text{reação}) = -51,4$

Fonte: Dados de MAJZIAN (2003) e GENTIL (2003). Cálculos e tabela feitos pelo autor.

4.7.2 Associação da análise de fases com o limite de barreira

No ensaio acelerado, com exceção do resultado de CEMS para 67 horas de exposição, que indicou a presença de duas fases: a liga de Fe do substrato e βFeOOH , invariavelmente houve identificação da fase βFeOOH como fase única na superfície do filme de óxidos nos ensaios de 135, 250, 500, 750 e 1000hs. Estes resultados são indicativos de que até 67 horas de ensaio, a reação de redução do oxigênio nos sítios catódicos estava sendo suficiente para equilibrar a reações de oxirredução, indicando que o efeito de barreira à difusão do oxigênio ainda não havia iniciado. Outra conclusão, é que a detecção da presença do substrato da liga de Fe no espectro de CEMS indicou que o produto de corrosão esteve com espessura menor que 2000Å em até 26% do volume do filme. Dentro do mesmo raciocínio, sinais sugestivos da formação incompleta de um sexteto com campo magnético de 33 Tesla na amostra de 135 horas apontaram para a possibilidade do efeito de barreira, proporcionado pelo próprio produto da corrosão, estar iniciando com tempo de ensaio próximo de 135 horas e da espessura de parte da camada de corrosão encontrar-se com valor em torno de 2000Å. Associando estes resultados de CEMS com os demais nas amostras com mais

tempo de ensaio: 250, 500, 750 e 1000 horas, nos quais não foi mais detectada a presença do substrato, é dedutível que no experimento realizado, a resistência à difusão de oxigênio, ou seja, o efeito de barreira, para ele reduzir-se nos sítios catódicos, iniciou-se entre valor superior a 67 e próximo de 135 horas de exposição no ambiente do ensaio acelerado, rico em NaCl, e que a espessura do filme ao iniciar o efeito de barreira esteve em torno de 2000Å.

É bastante claro que a presença da fase Fe_3O_4 , significativa na seção transversal e em todo o volume da camada de produto de corrosão, não tendo sido detectada no ensaio de superfície por espectroscopia Mössbauer, ratifica a distribuição de fases em que a camada externa tem a predominância daquelas com maior número de sítios para o átomo de Fe com maior índice de oxidação, no caso Fe^{3+} (FeOOH) e que Fe_3O_4 se forma como produto da redução destas fases, no caso, com a composição de Fe^{2+} e Fe^{3+} , convergindo com o modelo de equações químicas estudado. Desta forma, a magnetita tem tendência a se localizar nas regiões internas do filme e mais próximas do substrato de Fe. Exceção se faz quando o efeito barreira, proporcionado pelo próprio produto de corrosão, ainda não foi iniciado, situação em que FeOOH estará presente junto ao substrato, conforme a Figura 101

Sinais da presença de αFeOOH em proporções menores podem ocorrer, ou mesmo de γFeOOH , mas em ambientes ricos em cloretos, é maior a possibilidade da ocorrência de βFeOOH (MORCILLO et al., 2011).

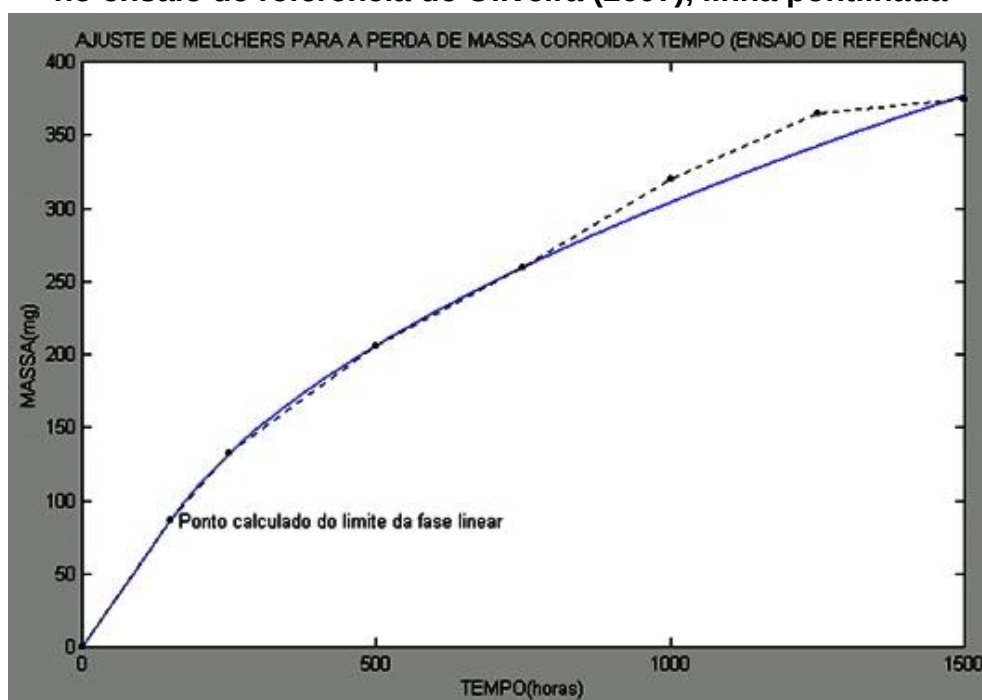
As discontinuidades identificadas no produto de corrosão empregando-se a análise por MEV-FEG, como porosidades e outras aberturas de até 3µm, devem ser também associadas com a possibilidade de difusão do oxigênio através da camada de produto de corrosão, pois certamente influenciam nos mecanismos de corrosão, na formação de fases e no estabelecimento do fenômeno do efeito de barreira. Estas discontinuidades permitem que o oxigênio possa difundir-se com menos dificuldade até chegar ao substrato e oxidar átomos de ferro. Algumas aberturas poderiam permitir a difusão de oxigênio até o substrato, contudo, diante de possíveis filmes espessos de eletrólito, o mesmo poderia ter dificuldade de chegar até todos os possíveis sítios de Fe. Neste caso, é dedutível que se forme magnetita a partir da redução do próprio produto de corrosão (PANNONI, 2007; EVANS, 1972). Com relação aos resultados dos

ensaios não acelerados, as amostras expostas por um, três e seis meses, apresentaram somente a fase βFeOOH , por meio do ensaio de CEMS, indicando que o filme de corrosão estava com espessura superior a $2000\text{\AA}$. Associando os resultados de CEMS com os de DRX sobre a superfície do filme, que identificaram presença significativa de Fe_3O_4 , pode-se afirmar que o efeito de barreira, proporcionado pelo produto de corrosão, já estava iniciado desde a exposição durante um mês na orla marítima. Os resultados de caracterização das fases na amostra do ensaio semi acelerado, pelo mesmo motivo dos resultados do regime não acelerado, também indicaram que a camada de produto de corrosão estava com o regime de barreira iniciado, visto que a sua superfície com a fase βFeOOH estava com indicação de estar com espessura superior a $2000\text{\AA}$, além da presença significativa de Fe_3O_4 , observada pela análise por DRX, na avaliação volumétrica da camada, empregando-se a técnica do pó.

4.7.3 Associação da análise de fases com ensaios de perda de massa

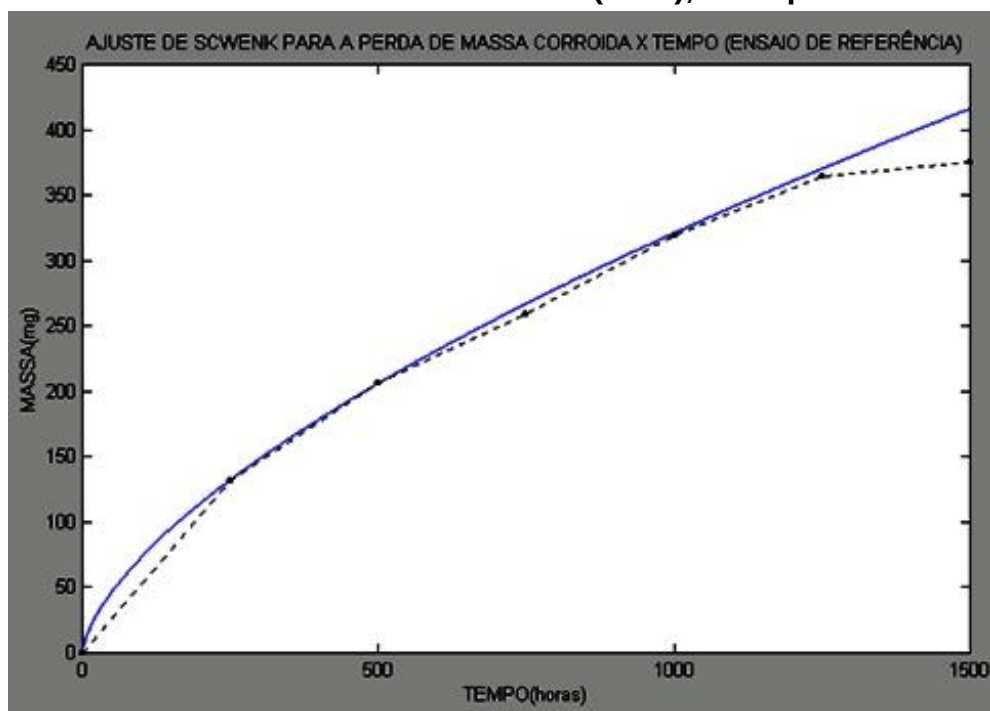
Em pesquisa prévia na dissertação de mestrado (OLIVEIRA, 2007), foi feita determinação da curva de perda de massa ajustada em função do tempo, $m(t)$, para o mesmo ensaio acelerado de referência, objeto desta tese ($T=35^\circ\text{C}$, UR=saturada, CSU=360 ciclos/ano e salinidade com diluição de 5% em massa de NaCl). A curva do ensaio de referência foi levantada e comparada com a de outros dois pesquisadores: Melchers (2003) e Benarie (1986). Os gráficos das Figuras 102 e 103, juntamente com a Tabela 5, apresentam a proximidade dos resultados das três pesquisas e a melhor convergência entre 250 e 500 horas, para um ensaio que foi realizado em até 1500 horas de exposição.

Figura 102 – Gráfico de uma função, segundo Melchers (2003), ajustada para $m(t)$ no ensaio de referência de Oliveira (2007), linha pontilhada



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 103 – Gráfico de uma função, segundo Benárie (1986), ajustada para $m(t)$ no ensaio de referência de Oliveira (2007), linha pontilhada



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 5 – Comparação de valores de perda de massa em função do tempo
Ensaio acelerado com exposição em meio com 5% em massa de NaCl**

t (horas)	Perda de massa (mg)				
	Pesquisa atual	Melchers (2003)		Benarie (1986)	
		massa (mg)	Diferença	massa (mg)	Diferença
250	132,2	132,2	Zero	132,2	Zero
500	206,0	206,0	Zero	206,0	Zero
750	259,5	259,6	+0,04%	267,0	+2,89%
1000	319,9	303,9	-5,00%	321,0	+0,34%
1250	364,4	342,5	-6,01%	370,3	+1,62%
1500	374,9	377,2	+0,61%	416,1	+10,99%

Fonte: Elaborado pelo autor

A linha pontilhada dos gráficos indica os resultados da pesquisa de 2007, sendo que as linhas contínuas são dos dois pesquisadores já citados. As Equações dos três modelos (43) a (45) estão indicadas a seguir:

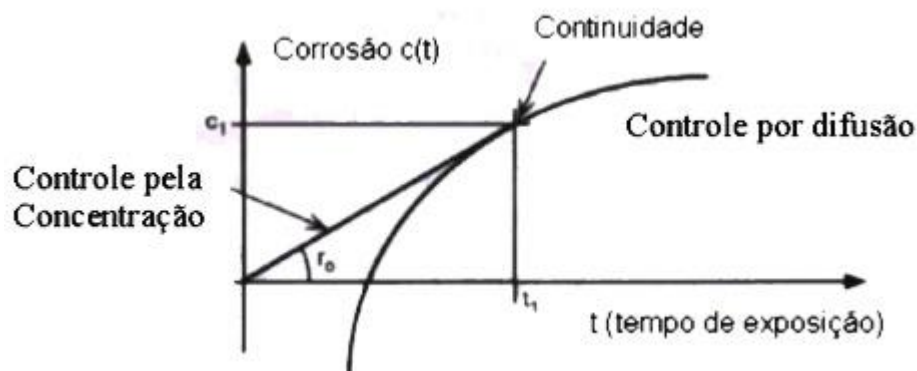
$$m(t) = -1,41 \times 10^{-4}t^2 + 0,45t + 10,13 \text{ (Oliveira, 2007)} \quad (43)$$

$$m(t) = [2(At + B)]^{0,5} \text{ (Melchers, 2003)} \quad (44)$$

$$\Delta m = At^B \text{ (Benarie, 1986)} \quad (45)$$

Considerando que no ensaio acelerado houve convergência de valores entre a pesquisa atual com as de Melchers e Benarie, nos tempos de 250 e 500 horas, para uma fase do processo corrosivo em que a taxa de corrosão é decrescente, foi calculado o ponto limite, a partir do qual, o processo corrosivo inicia seu regime de taxa decrescente. Como foi citado no Capítulo 1, é admitido por vários autores, com algumas considerações, um modelo de simplificação em que a primeira etapa do processo apresenta taxa de corrosão constante (fase 1), sucedida por uma etapa em que a taxa de corrosão é decrescente (fase 2). Considerando a já citada convergência entre as três pesquisas e por uma conveniência matemática, foi tomada a Equação (18) de Melchers como referência para cálculo do ponto limite e de conexão entre as duas etapas, conforme a Figura 104.

Figura 104 – Continuidade entre as fases 1 (taxa de corrosão constante) e 2 (taxa de corrosão decrescente)



Fonte: adaptado de Melchers (2003)

Considerando a modelagem da fase de corrosão inicial, envolvendo o uso de uma função linear, é feita a conexão da origem com a Equação (46). Como não é esperado que haja descontinuidade na função, uma transição da corrosão total $c(t)$ pode ser admitida como sendo igual a taxa de corrosão instantânea $dc(t)/dt$ no ponto de limite.

Pelo modelo de Melchers (2003), tem-se que:

$$c(t) = [2(At + B)]^{0,5}, \text{ onde } c = c_1 \quad (46)$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d[2(At + B)]^{0,5}}{dt} \quad (47)$$

logo,

$$\left. \frac{dc}{dt} \right|_{t=t_1} = r_0 = \frac{A}{[2(At + B)]^{0,5}} \Big|_{t=t_1} = \frac{A}{c}, \text{ onde } c = c_1 \quad (48)$$

$$c_1 = \frac{A}{r_0} \quad (49)$$

$$c_1 = [2(At_1 + B)]^{0,5} = \frac{A}{r_0} \quad (50)$$

ou

$$[2(At_1 + B)]^{0,5} \cdot [2(At_1 + B)]^{0,5} = \frac{A^2}{r_0^2} \quad (51)$$

$$\frac{[2(At_1 + B)]^{0,5} \cdot [2(At_1 + B)]^{0,5}}{A} = \frac{A}{r_0^2} \quad (52)$$

Da Equação (52), deduz-se que:

$$\frac{[2(At_1 + B)]^{0,5}}{A} = \frac{1}{r_0^2} \quad (53)$$

logo,

$$\frac{[2(At_1 + B)]^{0,5}}{r_0} = \frac{A}{r_0^2} \quad (54)$$

Novamente, associando com as igualdades da equação (48), tem-se que:

$$\frac{t_1 \cdot c_1}{c_1} = \frac{A}{r_0^2} \quad (55)$$

Finalmente,

$$t_1 = \frac{A}{r_0^2} \quad (56)$$

Em função da Tabela 5, em que se tem pares de c_1 e t_1 , originados de dados experimentais, as constantes para a Equação (46) podem ser calculadas da seguinte maneira:

Tem-se para $c_1 = 132,2$ que $t_1 = 250$ e para $c_1 = 206$ que $t_1 = 500$, duas variáveis (A e B) e duas equações, logo, pode-se montar um sistema a partir da Equação (58).

$$c_1 = [2(At_1 + B)]^{0,5} \quad (57)$$

assim,

$$\begin{cases} 132,2 = [2(A \cdot 250 + B)]^{0,5} \\ 206 = [2(A \cdot 500 + B)]^{0,5} \end{cases} \quad (58)$$

Resolvendo o sistema acima, tem-se que: $A = 49,92$ e $B = -3742$.

Da Equação (50), deduz-se que:

$$r_0 = \frac{A}{c_1} = \frac{A}{\sqrt{2(At_1 + B)}} \quad (59)$$

Assim, observa-se da Equação (56), a Equação (60).

$$r_0 = \sqrt{\frac{A}{t_1}} \quad (60)$$

Associando as Equações (59) e (60), têm-se:

$$\sqrt{\frac{A}{t_1}} = \frac{A}{\sqrt{2(At_1 + B)}} \quad (61)$$

$$\frac{A}{t_1} = \frac{A^2}{2(At_1 + B)} \quad (62)$$

$$A^2 t_1 + 2AB = 0 \Rightarrow t_1 = \frac{-2AB}{A^2} \quad (63)$$

$$t_1 = \frac{-2B}{A} \quad (64)$$

Finalmente,

$$t_1 = \frac{-2(-3742)}{49,92} = 150 \text{ horas} \quad (65)$$

Assim,

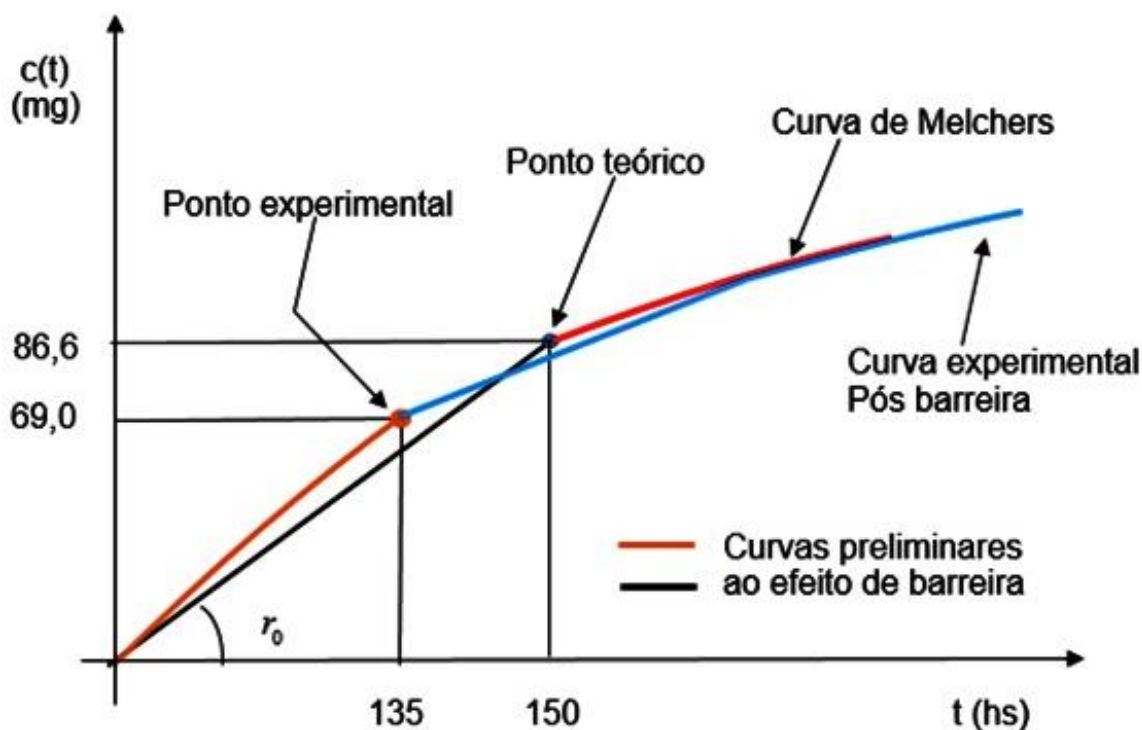
$$c_1 = [2(49,92 \cdot 150 - 3742)]^{0,5} = 86,6 \text{ mg} \quad (66)$$

Desta maneira, o par ordenado limite entre as duas fases, sendo o indicativo teórico para o início da proteção por barreira será: $(c_1, t_1) = (86,6\text{mg}, 150 \text{ horas})$.

O tempo de 150 horas foi calculado por meio de um modelo simplificado de taxa constante (regime linear de perda de massa) para limite da primeira etapa do processo corrosivo, antes de se iniciar o efeito de barreira. Considerando que os resultados empíricos do comportamento da perda de massa foram associados a ensaio acelerado com as mesmas variáveis (ensaio de referência) do utilizado para caracterização de fases e avaliação do efeito de barreira, pode-se também fazer uma associação dos resultados. Desta forma, pela análise de fases, o efeito de barreira iniciou-se com tempo entre 67 e próximo de 135 horas, enquanto que, pela pesquisa anterior de perda de massa, o mesmo foi calculado como sendo de 150 horas.

Admitindo o tempo experimental de 135 horas para início do efeito de barreira, conforme sugerido no ensaio de CEMS, os dois pontos (teórico e experimental) são destacados na Figura 105.

Figura 105 – Gráfico ilustrativo da indicação dos pontos teórico e experimental do limite de barreira. Ensaio acelerado em meio com 5% em massa de NaCl



Fonte: Elaborado pelo autor

A curva de Melchers foi ajustada rigorosamente aos pontos correspondentes aos tempos de 250 e 500 horas, sendo nestes pontos, as curvas experimental de Oliveira (2007) e de Melchers (2003) totalmente coincidentes. Nota-se pela Figura 105, um pequeno deslocamento entre a curva experimental e o ponto teórico de Melchers no tempo de 150 horas. Esta diferença no eixo da perda de massa está calculada pela Equação (67).

$$c(t = 150) \text{ Equação (46)} - m(t = 150) \text{ Equação (43)} = 86,6\text{mg} - 75,2\text{mg} = 11,4\text{mg} \quad (67)$$

Como dito anteriormente, a conexão da origem com o ponto teórico cuidou para que houvesse continuidade entre as funções, através de uma reta tangente à curva de Melchers. A continuidade das funções de pré e pós barreira, ocorreu através de equacionamento garantindo a mesma taxa de corrosão no ponto de conexão das mesmas. Em relação ao ajuste de Melchers, não é possível, outro ponto de conexão que não seja o calculado com as referidas premissas. Como o tempo experimental do

início da formação de barreira foi antecipado de 150 para 135 horas, o ponto de conexão entre as funções através do ponto experimental foi deslocado do ponto teórico, conforme indicado na Figura 105. As respectivas taxas de corrosão nos pontos teórico (Equação (68)) e experimental (Equações (69) e (70)) foram calculadas.

$$\left. \frac{dm(t)}{dt} \right|_{\frac{A}{[2(At + B)]^{0,5}}} \bigg|_{t=150} = \frac{49,92}{[2(49,92 \cdot 150 - 3742)]^{0,5}} = 0,58 \text{mg/hora} \quad (68)$$

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{d(-1,41 \cdot 10^{-4}t^2 + 0,55t + 21,53)}{dt} \quad (69)$$

$$\frac{dm(t)}{dt} = -2,82 \cdot 10^{-4}t + 0,455 = -2,82 \cdot 10^{-4} \cdot (135) + 0,55 = 0,417 \text{mg/hora} \quad (70)$$

O ponto teórico apresentou taxa de corrosão 38% maior que no ponto experimental.

Nota-se que, caso a conexão da origem até o ponto experimental seja feita também por meio de uma reta, a taxa instantânea no ponto de união segundo uma função linear é dada pela Equação (71).

$$\frac{dm(\text{linear})}{dt} = \frac{m_{\text{experimental}}}{t_{\text{experimental}}} = \frac{69}{135} = 0,51 \text{mg/hora} \quad (71)$$

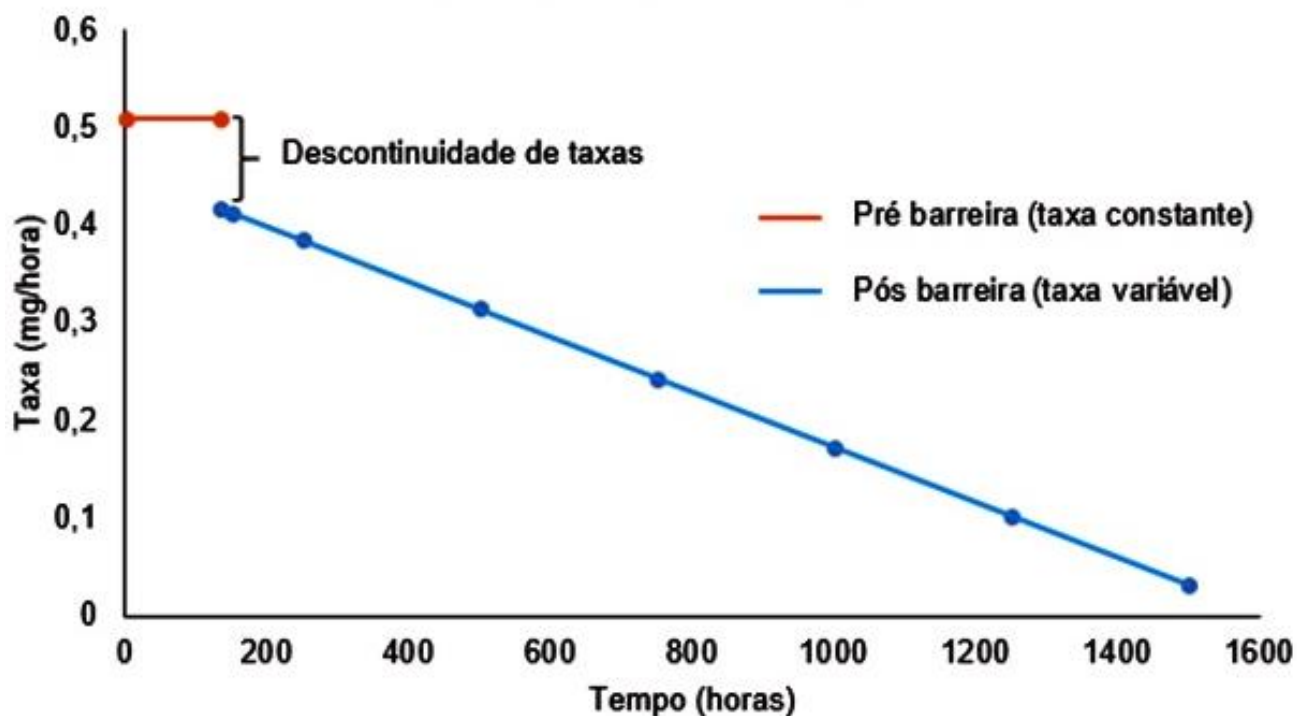
Como a taxa instantânea no ponto de conexão pertencente à curva experimental já foi calculada através pela Equação (70), a razão de taxas no limite de encontro dos dois regimes (pré e pós barreira) será:

$$\frac{\frac{dm(\text{linear})}{dt}}{\frac{dm}{dt}} = \frac{0,51 \text{mg/h}}{0,417 \text{mg/h}} = 122\% \quad (72)$$

Logo, a taxa no regime linear seria 22% maior do que aquela que ocorreria no primeiro instante, após iniciado o regime de barreira. Derivando as funções $m(t)$, tem-se

a velocidade (taxa) de corrosão ao longo dos dois estágios do processo. O gráfico da Figura 106 apresenta a descontinuidade de taxas nos regimes de pré e pós barreira, considerando a fase pré barreira, estabelecida por uma função linear e de taxa constante.

Figura 106 – Gráfico com taxas (constante e variável) de corrosão antes e após o início do efeito de barreira. Pode ser vista a descontinuidade no limite de barreira

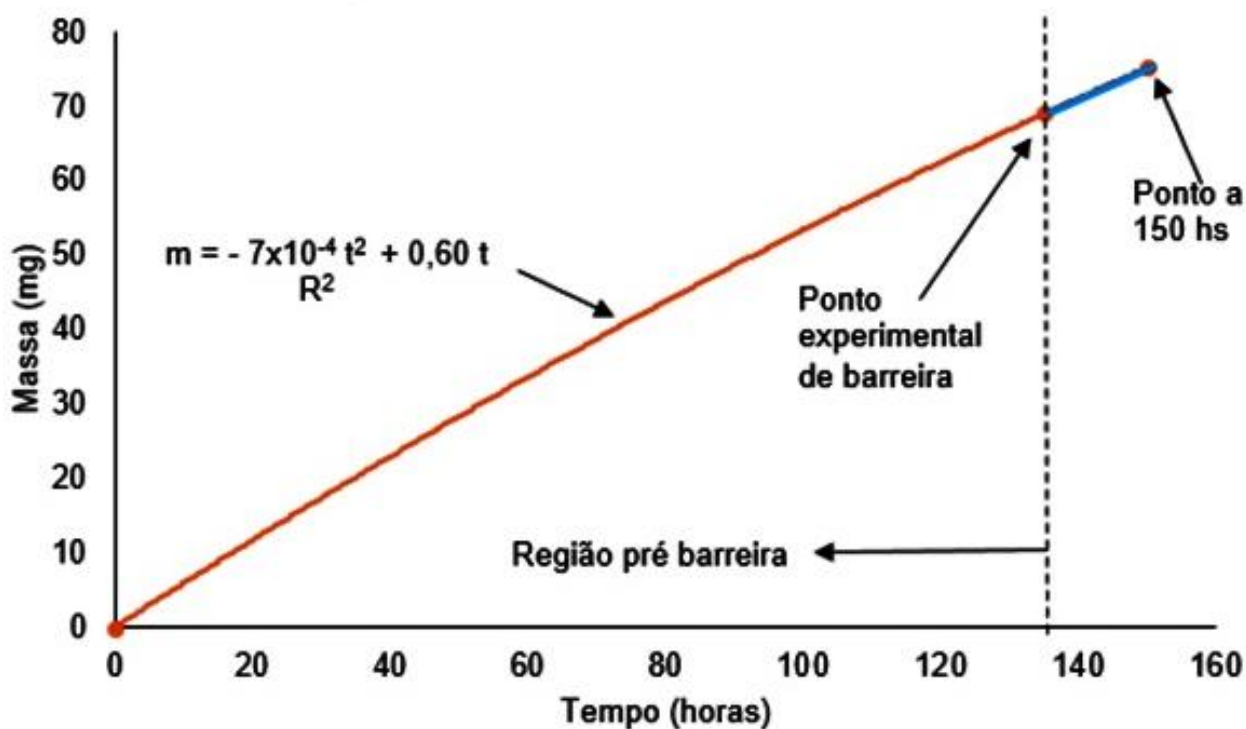


Fonte: Elaborado pelo autor

Desta forma, o regime linear para a etapa preliminar ao efeito de barreira parece se configurar apenas como uma alternativa teórica, valendo como recurso de simplificação para modelagem matemática, pois, certamente, as duas etapas apresentam cinéticas diferentes em qualquer processo de corrosão, sendo que a de pós barreira terá uma taxa normalmente decrescente. Uma conexão linear em um e somente um ponto entre todas as possibilidades, parece improvável em regimes reais de corrosão. Assim, no caso estudado, e provavelmente em todos os casos reais, a função da fase preliminar à de barreira deverá ser não linear, para não incorrer numa conexão com diferentes taxas sob uma brusca e instantânea flexão para se adaptar à sequência do processo corrosivo. O gráfico da Figura 107 apresenta uma função

polinomial ajustada aos três pontos: a origem, o ponto experimental vinculado a 135 horas e o ponto vinculado ao tempo de 150 horas de exposição. Nota-se, no caso, que o coeficiente de determinação (R^2) foi de 100% para o ajuste pelo método dos mínimos quadrados em pontos discretos, conforme descrito por Hoffman (1992).

Figura 107 – Gráfico com ajuste polinomial para a etapa preliminar ao efeito de barreira, definida a partir de três pontos pertencentes ao processo experimental



Fonte: Elaborado pelo autor

Nesta condição, o cálculo da taxa de corrosão no ponto do limite experimental será conforme as Equações (73) e (74).

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{d(-0,0007t^2 + 0,6t)}{dt} \quad (73)$$

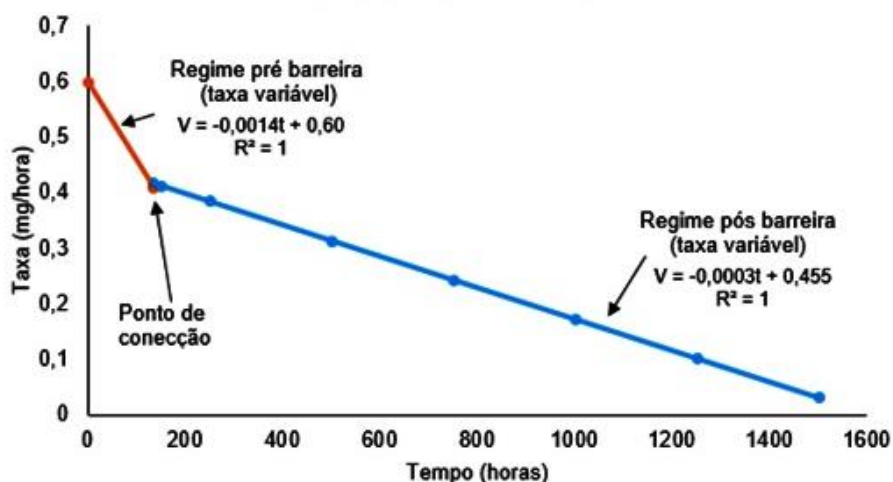
$$\frac{dm(t)}{dt} = -0,0014t + 0,6 = -0,0014 \cdot (135) + 0,60 = 0,411 \text{ mg/hora} \quad (74)$$

Como a taxa no ponto limite da Equação (70) foi encontrada anteriormente, pode ser calculada a nova relação de taxas, considerando um ajuste polinomial não linear, conforme a Equação (75).

$$\frac{\frac{dm(\text{não linear})}{dt}}{\frac{dm}{dt}} = \frac{0,411\text{mg/h}}{0,417\text{mg/h}} = 98,6\% \quad (75)$$

Os resultados são praticamente idênticos, sendo que a diferença de 1,4% pode ser atribuída a pequenas frações de erros nos ajustes matemáticos das funções. O gráfico da Figura 108 mostra que as funções convergem para terem uma mesma taxa de corrosão no ponto de conexão entre as funções. Além disso, revela que apesar da continuidade, os regimes de taxas são bastante diferentes nos dois estágios, o que era totalmente esperado, por se relacionarem com a ausência e com a presença do efeito de barreira, proporcionado pelo produto de corrosão. Estes resultados sugerem que o processo de corrosão antes de se completar o efeito de barreira pode sofrer perturbações no modelo simplificado em que a taxa é linear.

Figura 108 – Gráfico do comportamento de taxas variáveis de corrosão antes e após o ponto do limite de formação do efeito de barreira

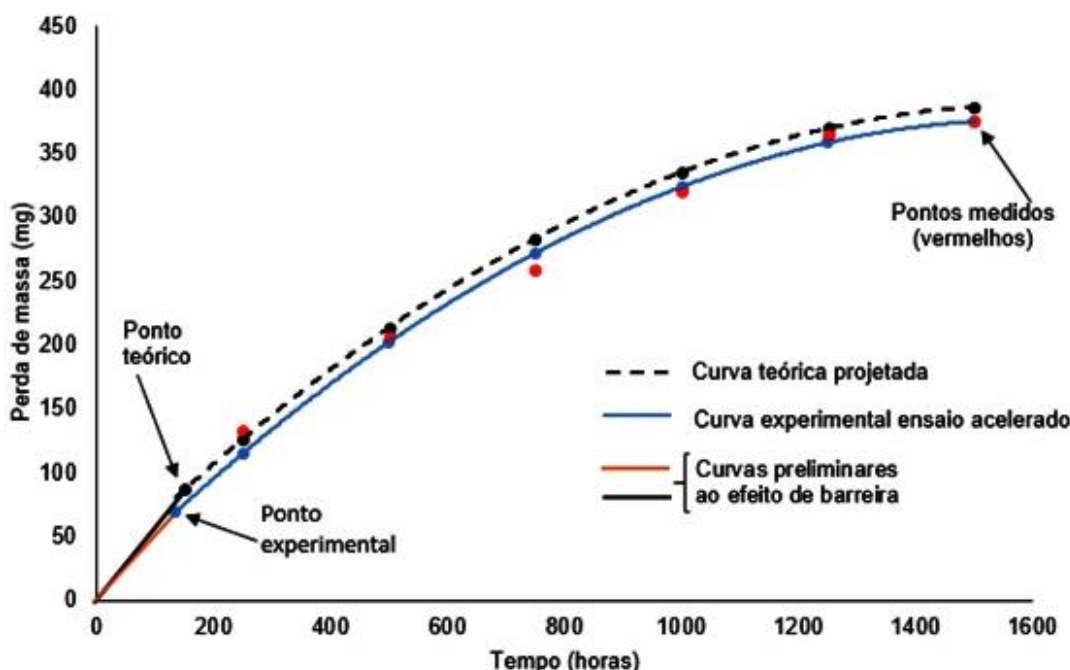


Fonte: Elaborado pelo autor

O gráfico da Figura 109 apresenta curvas comparadas do ensaio acelerado, considerando os dados experimentais e teóricos. Os dados teóricos foram baseados no

início teórico de barreira conforme o método de Melchers (2003); os demais pontos foram projetados corrigindo a curva experimental, adicionando o deslocamento do ponto inicial de barreira em relação ao teórico para todos os pontos da curva. Este procedimento de projeção da curva teórica mantém as mesmas taxas de corrosão da curva experimental.

Figura 109 – Gráfico com curvas do ensaio acelerado, considerando os pontos teórico e experimental de início da formação do efeito de barreira



Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 6 apresenta todos os pontos considerados na análise.

Tabela 6 – Comparação de resultados teórico e experimental

Tempo (h)	Perda de massa (mg)			Comparações (%)	
	a	b	c	$ (b - a)/a $	$ (c - b)/b $
135	80,4	69,0	69,0	14,2%	0,0%
150	86,6	75,2	75,2	13,2%	
250	126,5	115,0	132,2	9,1%	15,0%
500	213,7	202,3	206,0	5,3%	1,8%
750	283,4	272,0	259,4	4,0%	4,6%
1000	335,5	324,1	319,9	3,4%	1,3%
1250	369,9	358,5	364,4	3,1%	1,6%
1500	386,7	375,3	374,9	2,9%	0,1%

(a) Curva com barreira teórica, (b) curva com barreira experimental (c) resultado de medições

Fonte: Elaborado pelo autor

A análise do ensaio não acelerado foi feita com a mesma metodologia do ensaio acelerado. O ajuste dos resultados de medições de perda de massa ao longo de um ano no campo, como parte da pesquisa de dissertação de mestrado, está apresentado pela Equação (76). A Tabela 7 apresenta os valores de perda de massa para cada tempo de exposição no campo. O ajuste conforme o método de Melchers (2003) foi feito para o período de exposição de até 2160 horas, equivalentes a três meses.

$$m(t) = -8.10^{-7}t^2 + 0,0319t \text{ (Oliveira, 2007)} \quad (76)$$

Tabela 7 – Comparação de valores de perda de massa em função do tempo. Ensaio não acelerado com exposição e orla marítima

t (horas)	C(t) = mg (gramas)		(b - a)/a (%)
	Curva ajustada à pesquisa atual (a)	Ajuste de Melchers até 3 meses de exposição (b)	
720	22,6	22,8	0,9 %
920	28,7	30,3	5,6 %
1440	44,3	44,3	Zero
2160	65,2	58,3	10,6 %
2880	85,2		
4320	122,9		
5760	157,2		
7200	188,3		
8640	215,9		

Fonte: Elaborado pelo autor

Tem-se para $c_1 = 22,6$ que $t_1 = 720$ e para $c_1 = 44,3$ que $t_1 = 1440$, logo, as variáveis (A e B) da equação de Melchers (2003) podem ser calculadas através das Equações (77) e (78).

$$c_1 = [2(At_1 + B)]^{0,5} \quad (77)$$

assim,

$$\begin{cases} 22,6 = [2.(A.720 + B)]^{0,5} \\ 44,3 = [2.(A.1440 + B)]^{0,5} \end{cases} \quad (78)$$

Resolvendo o sistema acima, tem-se que: $A = 1$ e $B = -460$.

Reeditando a Equação (64) e tendo-se os valores de A e B pode-se calcular t_1 , pela Equação (79).

$$t_1 = \frac{-2B}{A} \quad (79)$$

Concluindo,

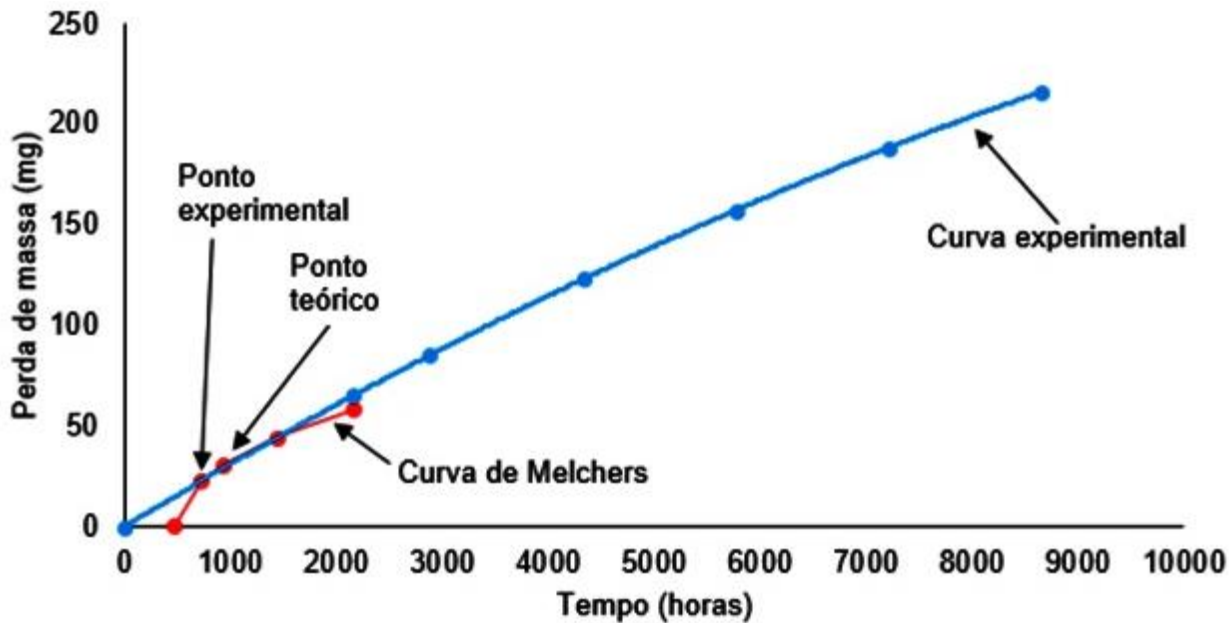
$$t_1 = \frac{-2(-460)}{1} = 920 \text{ horas} \quad (80)$$

Assim,

$$c_1 = [2(920) - 460]^{0,5} = 30,3 \text{ mg} \quad (81)$$

Desta maneira, o par ordenado limite das duas fases, sendo o indicativo teórico para o início da proteção por barreira será: $(c_1, t_1) = (30,3\text{mg}, 920 \text{ horas})$. O gráfico da Figura 110 apresenta as curvas suportadas pelos dados da Tabela 7.

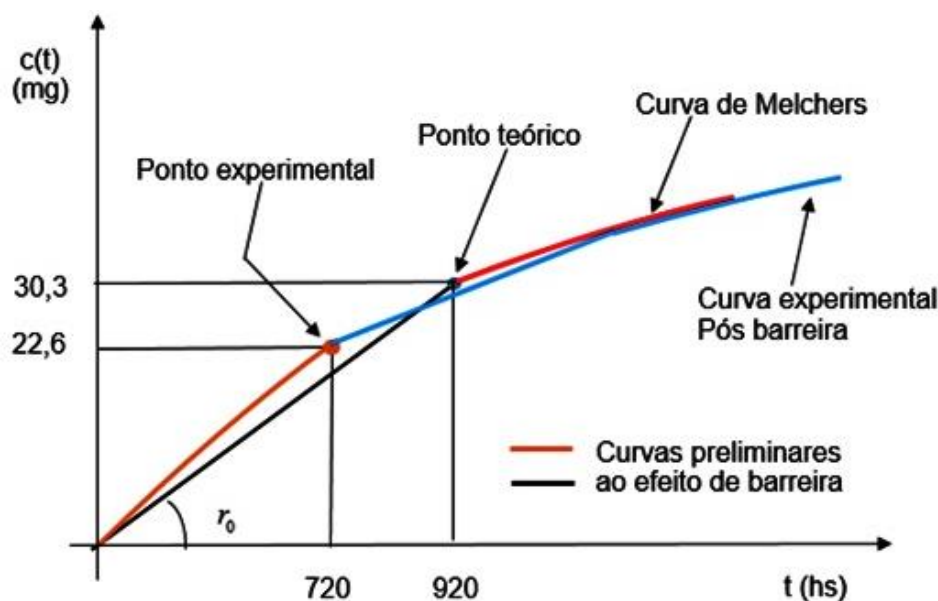
Figura 110 – Gráfico da curva experimental de perda de massa em função do tempo para o ensaio não acelerado em orla marítima e da curva ajustada conforme o método de Melchers (2003) até 2160 horas de ensaio



Fonte: Elaborado pelo autor

Desta maneira, o tempo de limite teórico para início do fenômeno de barreira calculado como sendo de 920 horas, equivale a 38,3 dias de exposição no ambiente de orla marítima. A caracterização de fases por CEMS indicou que o efeito de barreira já havia iniciado antes de 30 dias de exposição. A Figura 111 ilustra a indicação dos pontos teórico e experimental, considerando, para efeito de análise, que o efeito de barreira iniciou-se com 30 dias de exposição.

Figura 111 – Gráfico ilustrativo da indicação dos pontos teórico e experimental do limite de barreira. Ensaio não acelerado em ambiente de orla marítima



Fonte: Elaborado pelo autor

O deslocamento entre a curva experimental e o ponto teórico calculado pelo método de Melchers (2003) no tempo de 920 horas é dado pela Expressão (82).

$$c(t = 920) \text{ Equação (77)} - m(t = 920) \text{ Equação (76)} = 30,3\text{mg} - 28,7\text{mg} = 1,6\text{mg} \quad (82)$$

As respectivas taxas de corrosão nos pontos teórico (Equação (83)) e experimental (Equações (84) e (85)) foram calculadas.

$$\left. \frac{dm(t)}{dt} \right|_{\left[\frac{A}{2(At + B)^{0,5}} \right]_{t=150}} = \frac{1,0}{[2(1,0 \cdot 920 - 460)^{0,5}]} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{mg/hora} \quad (83)$$

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{d(-8.10^{-7}t^2 + 0,0319t)}{dt} \quad (84)$$

$$\frac{dm(t)}{dt} = -1,6.10^{-6}t + 0,0319 = -1,6.10^{-6}(720) + 0,0319 = 0,0307mg/hora \quad (85)$$

O ponto teórico apresentou taxa de corrosão 7,5% maior que no ponto experimental. Nota-se que, caso a conexão da origem até o ponto experimental seja feita também por meio de uma reta, a taxa instantânea no ponto de união segundo a função linear será:

$$\frac{dm(linear)}{dt} = \frac{m_{experimental}}{t_{experimental}} = \frac{22,6}{720} = 0,0314mg/hora \quad (86)$$

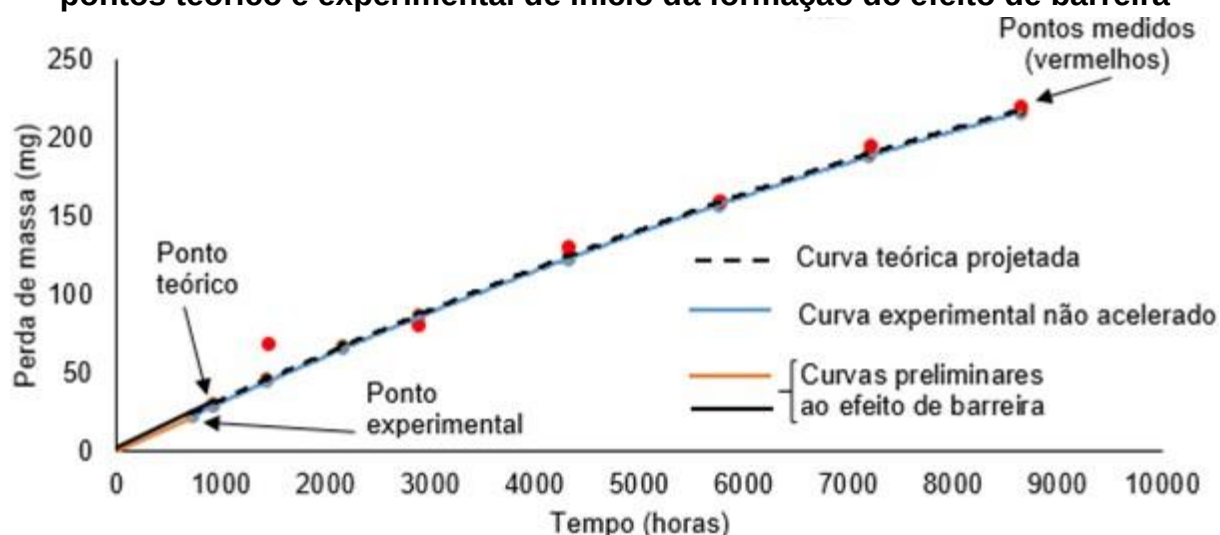
Como a taxa instantânea no ponto de conexão pertencente à curva experimental já foi calculada pela Expressão (86), a razão de taxas no limite de encontro dos dois regimes (pré e pós barreira) será:

$$\frac{\frac{dm(linear)}{dt}}{\frac{dm}{dt}} = \frac{0,0314}{0,0307} = 102,3\% \quad (87)$$

Logo, a taxa no regime linear foi 2,3% maior do que aquela que ocorreria no primeiro instante, após iniciado o regime de barreira. A descontinuidade de aceleração neste caso, foi pequena e bem menor do que no ensaio acelerado.

A Figura 112 apresenta as curvas comparadas do ensaio não acelerado, considerando os limites teórico e experimental para o início de barreira. A curva teórica, indicada na Equação (88) foi projetada corrigindo a curva experimental, adicionando o deslocamento entre os pontos teórico e experimental calculado pela Expressão (82). Este método posiciona a curva experimental sobre o ponto teórico, sem alterar a cinética do processo.

Figura 112 – Gráfico com curvas do ensaio não acelerado, considerando os pontos teórico e experimental de início da formação do efeito de barreira



Fonte: Elaborado pelo autor

$$m(t) = -8.10^{-7}t^2 + 0,0319t + 1,6 \quad (\text{Oliveira, 2007}) \quad (88)$$

A Tabela 8 apresenta todos os pontos considerados na análise.

Tabela 8 – Comparação de resultados teórico e experimental

Tempo (h)	Perda de massa (mg)			Comparações (%)	
	a	b	c	$ (b - a)/a $	$ (c - b)/b $
720		22,6	22,6		0,0%
920	30,3	28,7		5,3%	
1440	45,9	44,3	68,7	3,5%	55,1%
2160	66,8	65,2		2,4%	
2880	86,9	85,2	81,2	2,0%	4,7%
4320	124,5	122,9	130,5	1,3%	6,2%
5760	158,9	157,2	160,3	1,1%	2,0%
7200	189,9	188,2	195,4	0,9%	3,8%
8640	217,6	215,9	220,0	0,8%	1,9%

(a) Curva com barreira teórica, (b) curva com barreira experimental (c) resultado de medições

Fonte: Elaborado pelo autor

Tendo sido avaliadas as taxas de corrosão nos pontos experimentais dos ensaios acelerado e não acelerado, a Expressão (89) indica a razão entre elas, no instante inicial da formação do efeito de barreira nos dois regimes.

$$\frac{\frac{dm(\text{acelerado})}{dt}}{\frac{dm(\text{não-acelerado})}{dt}} = \frac{0,417\text{mg/h}}{0,0307\text{mg/h}} = 13,6 \quad (89)$$

A taxa de corrosão no início do estágio em que predomina o efeito de barreira do produto de corrosão no regime acelerado foi 13,6 vezes maior do que no regime não acelerado, mostrando claramente a distinta cinética existentes nos dois processos. Na pesquisa de dissertação de mestrado, foi determinado que o ensaio acelerado foi 16,4 vezes mais agressivo que o ensaio não acelerado. O resultado da Equação 89 sugere que a perda de massa em processos corrosivos está relacionada com as taxas em que ocorrem no início do estágio em que predomina o efeito de barreira, sendo menores as taxas nos processos menos corrosivos e maiores nos mais corrosivos. Uma taxa de corrosão menor para o início do efeito de barreira em processo que gera menos perda de massa, sugere que essa menor perda é devido a antecipação do efeito de barreira.

A Tabela 9 e o gráfico da Figura 113 indicam os resultados experimentais associados ao ensaio semi-acelerado. A curva do processo semi-acelerado (750 horas no laboratório mais um ano no campo) foi projetada conforme estudos de sensibilidade (S) à variação de T, UR, SLN e CSU. Os pontos experimentais foram indicados no gráfico para comparação com a curva, ajustada conforme a Equação (90).

$$m(t) = 5.10^{-7}t^2 + 0,0516t + 260,63 \quad (90)$$

Tabela 9 – Dados de curvas do ensaio semi-acelerado e pontos medidos

(Continua)

Tempo (h)	Perda de massa (mg)				Comparação (%)
	a	b	c	d	$ (d - c)/c $
0	0				
135	69,0	69,0			
150		80,4			
250		115,0			
500		202,3			
750		272,0	272,0		
1440			282,1	279,8	0,8%
2880			301,4	290,4	3,6%

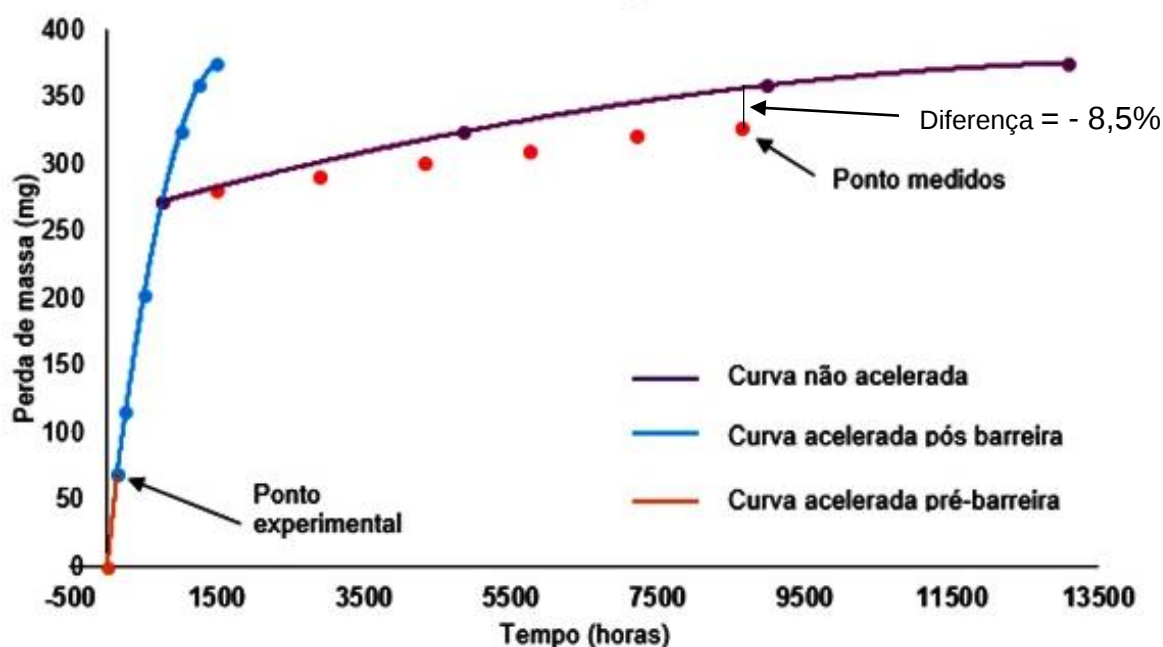
(Conclusão)

Tempo (h)	Perda de massa (mg)				Comparação (%)
	a	b	c	d	$ d - c /c $
4320			318,7	300,2	5,8%
5760			333,9	309,4	7,3%
7200			347,0	320,7	7,6%
8640			358,1	327,5	8,5%

(a) Estágio pré-barreira experimental, (b) acelerado com barreira experimental, (c) não acelerado após 750 horas no laboratório, (d) resultados de medições no campo (pontos vermelhos).

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 113 – Gráfico com curvas do ensaio semi-acelerado a partir de dados experimentais



Fonte: Elaborado pelo autor

Considerando a existência de somente um sistema de medições para levantamento dos pontos experimentais (a exceção ocorreu apenas para a medição do efeito de barreira, que foi indireta, por meio da caracterização de fases), pode ser estimado o erro total do conjunto de medidas em relação às curvas de ajuste dos processos. A Tabela 10 concentra as medições feitas e as variações em relação à curva experimental de cada etapa.

Tabela 10 – Variações dos pontos experimentais em relação às curvas ajustadas em cada processo (%)

Ensaio acelerado							
i	1	2	3	4	5	6	7
	0,0	15,0	1,8	4,6	1,3	1,6	0,1
Ensaio não acelerado							
i	8	9	10	11	12	13	14
	0	55,1	4,7	6,2	2,0	3,8	1,9
Ensaio semi-acelerado							
i	15	16	17	18	19	20	
	0,8	3,6	5,8	7,3	7,6	8,5	
i = sequência de medições							

Fonte: Elaborado pelo autor

O Quadro 1 apresenta a avaliação estatística dos erros ocorridos e a interpretação do mesmo indica que o erro médio comparado com as curvas ajustadas foi de 6,59% e que com 95% de probabilidade, o mesmo estaria em um intervalo de $\pm 5,61\%$ em caso de repetição das experiências em condições idênticas, ficando na faixa de +0,98% a +12,20% (campo de variação de 11,22%). O erro médio na medição dos pontos experimentais relacionados à perda de massa nos corpos de prova expostos no campo, em relação à curva teórica projetada, foi de 5,6% (conforme dados da Tabela 9). Esta variação ficou dentro da faixa estimada e pode ser considerada satisfatória para previsão de curvas para ensaio semi-acelerado, validando o modelo utilizado de previsão de perda de massa em regimes acelerado e não acelerado, estudado na pesquisa de dissertação de mestrado (OLIVEIRA, 2007).

Quadro 1 – Variáveis para cálculo de intervalo de confiança das medições

Formulário	Significado	Resultado
$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$	Média de medições da amostra (%)	6,59
$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$	Desvio padrão da amostra (%)	12,00
$\sigma_X = \frac{s}{\sqrt{n}}$	Erro padrão (%)	2,68
$\bar{X} - t_{(\frac{\alpha}{2}, v)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{X} + t_{(\frac{\alpha}{2}, v)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$	Intervalo de confiança (probabilidade de 95%)	$0,98 \leq \mu \leq 12,20$ (ou $\bar{X} \pm 5,61\%$)
v = número de graus de liberdade = (n-1) $t_{(\frac{\alpha}{2}, v)}$ = coeficiente de student (2,093) em função de v e probabilidade $(\frac{\alpha}{2})$ de 95%. n = tamanho da amostra. μ = média estimada de uma população de dados		

Fonte: Elaborado pelo autor

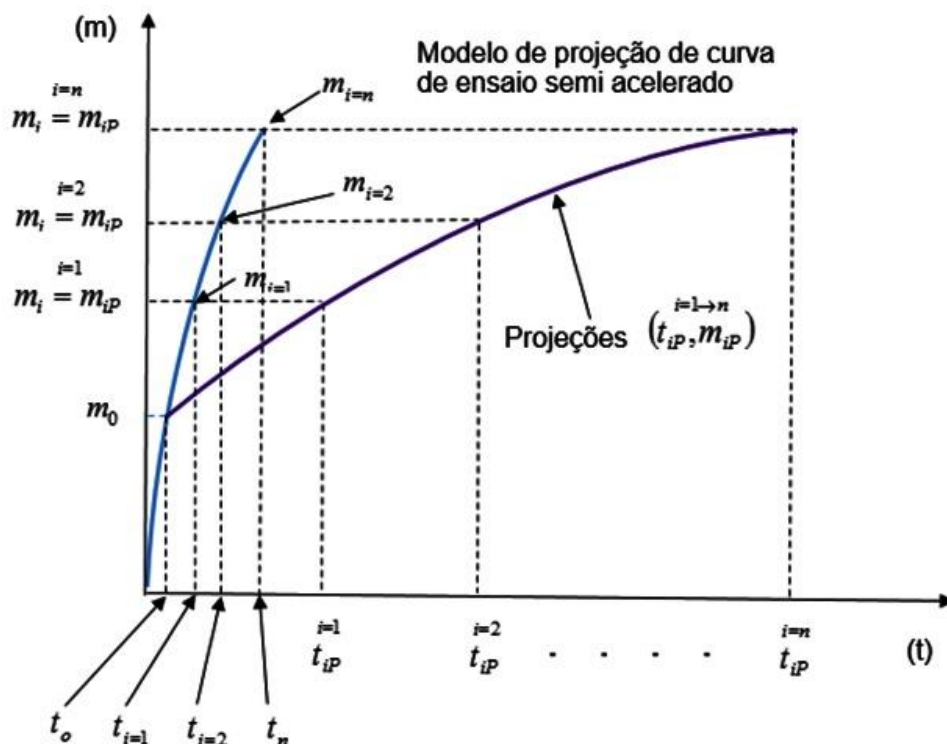
Além de erros relacionados ao sistema de medição, algumas variações fenomenológicas podem justificar a existência da faixa para repetibilidade das medições de perda de massa, bem como na definição do limite de iniciação do efeito de barreira, proporcionado pelo produto de corrosão, por exemplo:

- Variações de temperatura (T), umidade relativa do ar (UR), ciclos de secagem e umedecimento (CSU), relacionados aos momentos e intervalos em que as medições foram feitas, considerando que o fenômeno corrosivo é sensível ao valor destas variáveis. Outras variações climáticas que possam influenciar mais determinada amostra do que outras, por exemplo, lixiviação e influência de ventos, podem alterar os resultados quantitativos.
- Variações de porosidades entre as amostras, cujas formações são fundamentais na definição do efeito de barreira.
- Heterogeneidades químicas e estruturais no material do substrato, como defeitos cristalinos, variações de composição química, tensões residuais e outros fatores, que podem influenciar na formação de pilhas eletroquímicas e consequentemente nas taxas de corrosão.

- d) Possíveis efeitos de bordas (quinas vivas) nos corpos de prova, além de pequenas diferenças no acabamento superficial das amostras, que podem alterar o potencial de corrosão.
- e) O efeito de barreira irá se formar como fenômeno resultante de muitas variáveis, inclusive as citadas anteriormente, justificando as condições de variação da perda de massa e desenvolvimento da cinética, específicas em cada caso, afetando a previsibilidade de fenômenos corrosivos.

A Figura 114 apresenta o modelo para projeção de curvas de ensaio semi-acelerado e não acelerado, a partir de dados experimentais de ensaios acelerados e valor de sensibilidade relativa à corrosão entre dois ambientes (neste caso, definida a partir dos parâmetros de influência T, UR, SLN e CSU).

Figura 114 – Gráfico com ilustração da metodologia de projeção de curvas para ensaios acelerado e não acelerado, a partir de dados experimentais



Fonte: Elaborado pelo autor

A Expressão (91) apresenta o critério para definição dos pares ordenados dos pontos para projeção teórica das curvas, conforme pesquisa de dissertação de

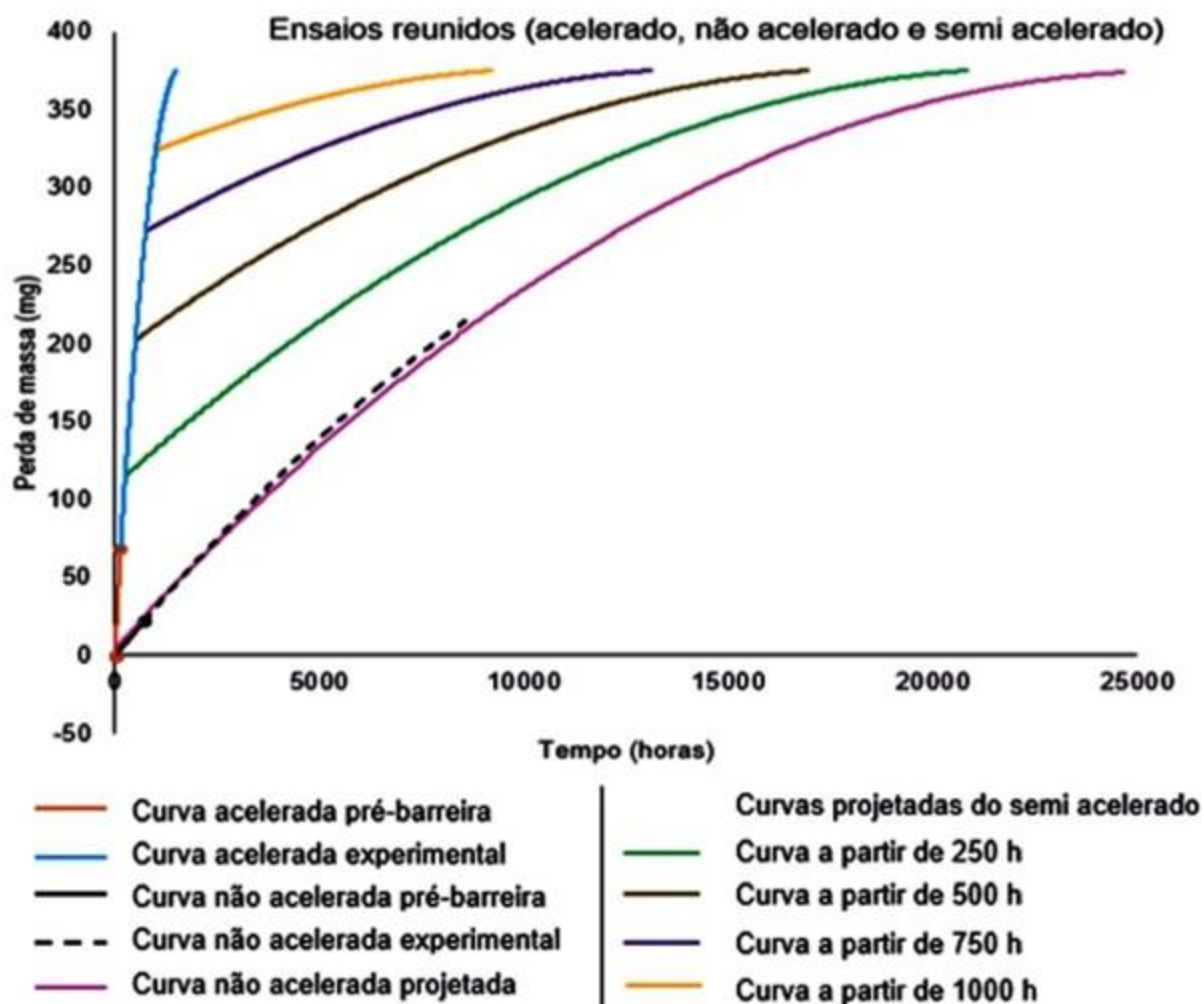
mestrado (OLIVEIRA, 2007). Na mesma expressão, a variável “S” representa a relação de sensibilidade ou de corrosividade entre os ambientes relacionados, sendo que, no caso presente, S=16,45.

$$\left[\begin{pmatrix} i=n \\ t_{iP} \\ i=1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} i=n \\ m_{iP} \\ i=1 \end{pmatrix} \right] = \left[\begin{pmatrix} i=n \\ t_i - t_0 \\ i=1 \end{pmatrix} \cdot S + t_0, \begin{pmatrix} i=n \\ m_i \\ i=1 \end{pmatrix} \right] \quad (91)$$

O gráfico da Figura 115 apresenta várias curvas reunidas, tanto experimentais quanto teóricas (projetadas), conforme o modelo da Expressão (91), para os regimes de corrosão relacionados ao experimento desta pesquisa. Pode ser observado no regime semi-acelerado que na medida em que a etapa de corrosão não acelerada é iniciada a partir de instante com mais tempo de exposição no regime acelerado, as inclinações relativas entre curvas diminuem, indicando a diminuição da cinética dos processos, devido a maior influência do efeito de barreira. Assim, quanto maior for o efeito de barreira, menor será a taxa de corrosão subsequente, pois será maior a tortuosidade do caminho a ser percorrido pelo oxigênio, dificultando cada vez mais a sua difusão para ter acesso ao substrato, com a taxa de corrosão cada vez mais dependente da reação catódica que acontece pelo próprio produto da corrosão. Este fato faz com que o regime cinético durante o processo corrosivo dependa tanto da corrosividade do ambiente quanto do efeito de barreira, proporcionado pela corrosão pré-existente, como acontece no regime semi-acelerado. A taxa instantânea será sempre dependente destas duas condições. Esta é a explicação porque não se pode apenas somar ou associar as duas curvas simplesmente (acelerado e não acelerado); caso fosse assim, o efeito de barreira seria nulo sem nenhuma influência do mesmo, originado da corrosão pré-existente, nas sucessivas taxas de corrosão. Por exemplo, em dois regimes semi-acelerados, sendo um corpo de prova inicialmente exposto por 250 horas em laboratório e outro por 1000 horas; ambos seguem também para exposição no ambiente de campo. Como a corrosão pré-existente ao ambiente de campo, da amostra com 250 horas de exposição, é bem menor do que aquela que é gerada após 1000 horas, as taxas de corrosão no regime não acelerado após a exposição nesses dois

tempos em laboratório, serão muito diferentes, devido ao efeito de barreira ser muito maior no material exposto a 1000 horas. Assim, na segunda etapa do regime semi-acelerado (a etapa não acelerada) ocorre o resultado da interação dos efeitos da corrosividade do ambiente e da barreira pré-existente a partir do instante da troca dos ambientes. A alteração cinética se dá porque mudou o ambiente de exposição, mas, obviamente também, pela influência do efeito de barreira. A metodologia proposta atende estas duas condições, conservando a curva do regime acelerado até o instante da troca dos ambientes, a partir do qual, a cinética no ambiente não acelerado será ajustada pela razão de sensibilidade “S”.

Figura 115 – Gráfico com curvas de ensaios reunidos (acelerado, não acelerado e semi-acelerado)



Fonte: Elaborado pelo autor

4.7.4 Considerações finais

O assunto do efeito de barreira proporcionado pelo produto de corrosão é amplo, e foi dado apenas um primeiro passo, num ambiente de fronteira do conhecimento científico. Espera-se que esta contribuição possa abrir uma porta para que outros pesquisadores possam explorar mais esta área com tão poucas publicações. A crença é que o foco intrínseco, dado por meio da análise de fases e sua organização na camada de corrosão, sem deixar de fazer comparações com experimentos extrínsecos, relacionados a estudos de perda de massa, muito explorados em estudos de corrosão, foi um diferencial importante, por ser inédito no estudo do efeito de barreira proporcionado pelo próprio produto de corrosão. A questão da morfologia das fases do produto de corrosão foi também uma abordagem importante, considerando que as publicações são esparsas sobre a matéria, em se tratando de corrosão atmosférica. Existe uma confiança de que as conclusões alcançadas poderão embasar outros aprofundamentos no conhecimento do controle da corrosão, alimentando futuras teses e dissertações. A maior expectativa é que a evolução do conhecimento do efeito de barreira, possa traduzir-se em medidas preventivas do efeito corrosivo, inspirado pelo mecanismo da natureza, que estabelece o seu próprio limite de barreira à deterioração dos materiais por corrosão. O fenômeno da corrosão é benéfico e necessário em algumas situações, mas cabe ao homem direcionar ações preventivas para muitas situações em que ele é maléfico. Sendo assim, seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) Realizar estudos probabilísticos para tratamento estatístico de medições quantitativas dos limites do efeito de barreira, proporcionado pelo produto de corrosão.
- b) Fazer estudo de textura cristalográfica em camada de corrosão, objetivando avaliar a sua relação com o efeito de barreira à difusão do oxigênio, com a consequente influência nas taxas de corrosão. O uso da técnica de EBSD é recomendado como opção para mapeamento das direções cristalográficas preferenciais.

- c) Identificar a fase $\gamma\text{Fe.OH.OH}$, ou seja, a lepidocrocita dopada, comprovando a sua teórica função de condutor eletrônico através do produto de corrosão.
- d) Estudo da influência de porosidades na camada do produto de corrosão no índice de cristalinidade das fases formadas no mesmo.

5 CONCLUSÕES

- a) Resultados de CEMS e de outras análises feitas na caracterização de fases do produto de corrosão do aço ASTM A36, exposto em ambiente rico em NaCl, no regime acelerado em laboratório, conforme ensaio de referência, associados com mecanismos das reações de oxi-redução, indicaram que a resistência à difusão de oxigênio pela camada de corrosão (efeito de barreira) para oxidar o substrato de ferro, inicia-se entre valor superior a 67 e próximo de 135 horas de exposição. Este valor é menor que o calculado de 150 horas a partir de dados experimentais e sugere que o processo de corrosão preliminar ao efeito de barreira pode sofrer perturbações no modelo simplificado em que a taxa é linear. Além disso, os resultados apontaram que o efeito de barreira pode começar quando a espessura do filme de corrosão é em torno de 2000Å.
- b) Resultados associados das técnicas de CEMS, TMS, DRX, MET, MEV-FEG-EDS indicaram que nos ensaios acelerado, semi-acelerado e não acelerado, realizados em meio rico em NaCl, a fase βFeOOH foi exclusiva na superfície do produto de corrosão e Fe_3O_4 encontrou-se em quantidade significativa no volume da camada. Houve indicações da presença minoritária de αFeOOH e os mecanismos estudados sugeriram que sua posição ocupou regiões mais próximas da superfície da camada. Houve também indícios da presença de fases amorfas em todas as modalidades de ensaios.
- c) Os resultados (a) e (b) suportam que os mecanismos cíclicos de corrosão atmosférica se iniciam na dependência da permeação e concentração de oxigênio para sua redução em ambiente aquoso, antes de iniciar o efeito de barreira. Após iniciado o efeito de barreira, a redução do próprio produto de corrosão, compete com a difusão e redução de oxigênio, para oxidação do substrato. A predominância de fases com nox mais elevado de Fe, na superfície do produto de corrosão, suporta que ocorre reoxidação do mesmo, durante a secagem, com a diminuição da umidade e ação do eletrólito,

ratificando mecanismos de reações químicas de referência utilizadas na análise do efeito de barreira provocado pelo próprio produto de corrosão.

- d) A avaliação morfológica indicou a presença de descontinuidades e porosidades com aberturas de até $3\mu\text{m}$, determinantes na definição dos limites do início do efeito de barreira à difusão de oxigênio na camada de corrosão. Foram identificadas formações arredondadas e planas com diâmetros na ordem de 50nm , características de serem de magnetita. Cristais planos maiores, com dimensões na ordem de $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ foram identificados, também característicos da fase magnetita. Foram identificados cristais aciculares com diâmetros na ordem de 50nm x comprimento de 500nm , característicos de serem da fase akaganeita. A morfologia de cristais alongados no formato tipo “ripa”, além de “estruturas floridas”, foram indicativas da presença da fase lepidocrocita, enquanto que morfologia de “bolinhas de algodão” foram indicativas da presença tanto de akaganeita como de goetita.
- e) A taxa de corrosão no início da formação do efeito de barreira no regime acelerado foi 13,6 vezes maior do que no regime não acelerado, mostrando a distinta cinética entre os dois processos. Isto sugere que a perda de massa em processos corrosivos está diretamente relacionada com as taxas que ocorrem no início do efeito de barreira (taxas menores nos processos menos corrosivos e maiores nos mais corrosivos). Avaliação experimental em regime semi acelerado comprovou que a cinética do processo corrosivo é dependente da interação da corrosividade do ambiente com o efeito de barreira.
- f) Avaliação das direções cristalográficas na região da interface substrato-produto de corrosão, com espessura na ordem de $40\text{\AA}$, indicou que o material do substrato não induziu formação cristalina no produto de corrosão, seguindo uma textura a partir do mesmo. Como esta condição proporciona menor grau de empacotamento dos átomos nos contornos de grãos adjacentes, ela sugere que o início da ocupação superficial pelos cristais, possa permitir a existência de vazios na interface substrato-produto de

corrosão, facilitando a difusão do oxigênio e o seu acesso ao substrato. Isto sugere que o efeito de barreira possa ter dependência de variações nas direções cristalográficas na formação do produto da corrosão, próximo à sua interface com o substrato.

REFERÊNCIAS

ACUÑA. J. C.; ECHEVERRIA, F. E. Síntesis de Óxidos de Hierro Nanoparticulados. **Scientia et Technica**, v. 36, p. 993-998, Pamplona, 2007.

AMEER, M.A; FEKRY, A.M. Corrosion of mild steel by natural product compound. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p.343-349, Giza, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A36**: Standard specification for carbon structural steel. Geneva: ASTM, 2004.

ANTUNES, R. A. **Correlação entre ensaios acelerados e ensaios de campo em corpos-de-prova de aço carbono e aço patinável, sem e com revestimento**, 2002, 226p. Dissertação de mestrado – IPEN / Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

DAGUANO, J.K.M.F. **Biovidros e vitrocerâmicos bioativos do Sistema 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO para aplicações biomédicas: processamento e caracterizações estruturais, mecânicas e biológicas**, 2011, p.68-70. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo. Lorena, Brasil.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO, **Uma abordagem geral sobre corrosão**. Rio de Janeiro: ABRACO, 2006. Disponível em <<http://www.abraco.org.br>> Acesso 05 Janeiro. 2006

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6209**: Materiais metálicos não revestidos: ensaio não acelerado de corrosão atmosférica. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7348**: Pintura industrial – Preparação de superfície com jato abrasivo e hidrojateamento. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8094**: Material metálico revestido e não revestido: corrosão por exposição à névoa salina. Rio de Janeiro: ABNT, 1983.

BAUER, P.; GENIN, J.M.R.; MÖSSBAUER, D.R. Effect Evidence of Chlorine Environments in Ferric Oxyhydroxides from Iron Corrosion in Chlorinated Aqueous Solution. **Hyperfine Interactions**, v. 28(1-4), p. 757-760, Vandoeuvre-Nancy, 1986.

BENARIE M.; LIPFERT, F.L. A general corrosion function in terms of atmospheric pollutant concentration and rain pH. First International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to air Quality. **Atmospheric Environment**, v. 20, p. 1947-1958, Bretigny, France, 1986.

BEZERRA, D. C.; LA MARTIN, J. P.; GOUVEIA, T. R.; COSTA, A. C. F. M.; ARAÚJO, E. M. Compósitos de PA 3/ ferrita NiFe_2O_4 . Parte 1 – Caracterização estrutural e morfológica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v. 4.2, p. 1-11, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2009.

BHATT, S.; RAHMAN, A. R. A.; ARYA, S.K.; BHANSALI, S. Twin-T Oscillator Containing Polymer Coated Parallel Plate Capacitor for Sea Water Salinity Sensing. **Open Journal of Applied Biosensor**, v. 2, p. 57-64, Tampa, USA, 2013.

BOB B. He. **Two – Dimensional X – Ray Diffraction**. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2009.

CALLISTER, W. D. J.; **Materials Science and Engineering – An Introduction**, 70^a ed. New York, John Wiley & Sons, Inc, 2007.

CECHINI, M.A.G. Meios Corrosivos. In.: SIMPÓSIO SUL-AMERICANO DE CORROSÃO METÁLICA, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO, 1971, Rio de Janeiro.

CHEN, M; DAVID, E.N. Chain-of-cubes iron nanoparticles prepared by borohydride reduction of acicular akaganeite particles. Center for Materials for Information Technology, The University of Alabama. **Journal of Applied Physics**, Tuscaloosa, v. 8, p 5504-5506, 1999.

CORVO, F.; MINOTAS, J.; DELGADO, J.; ARROYAVE, C. Changes in atmospheric corrosion rate caused by ions depending on rain regime. **Corrosion Science**, v. 47, p, 883-892, Medellin, 2005.

CROSS, S.R.; WOOLLAM, R.; SHADEMAN, S. SCHUH, C.A. Computational design and optimization of multilayered and functionally graded corrosion coatings. **Corrosion Science**, v. 77, p. 297-307, Cambridge, 2013.

DAGUANO, J.K.M.F. **Biovidros e vitrocerâmicos bioativos do sistema $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ para aplicações biomédicas: processamento e caracterizações estruturais, mecânicas e biológicas**, 2011, p.68-70. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo. Lorena, Brasil.

DANILEWSKY A. Analytics with Scanning Electron Microscopy. Energy Dispersive X-ray Analysis EDX and Electron Back Scatter Diffraction EBSD. 51p. Disponível em: www.krist.uni-freiburg.de/studium/Praktikum/EDX_EBSD_MSc_engl.pdf Acesso em 06/04/2012.

DUANE, H.; BRUCE, L. **Matlab 5, versão para estudantes, guia do usuário, computação, visualização e programação**, São Paulo, Makron Books, 1999.

DUNCAN, J.R. Corrosion in the atmosphere corrosion (Industrial Problems, Treatment and Control Techniques). In: PROCEEDINGS OF 1^a ARABIAN CONFERENCE ON CORROSION, 1984, Kuwait.

DYAR M.D. **Mössbauer Spectroscopy**, Geochemical Instrumentation and Analysis. Department of Astronomy, Mount Holyoke College, South Hadley, Massachusetts, USA, 2013.

EVANS, U, R.; TAYLOR, C. A. J. Mechanism of Atmospheric Rusting. **Corrosion Science**, v. 12, p. 227-246, Cambridge, 1972.

FARRO, N.W.; VELEVA, L.; AGUILAR, P. Copper Marine Corrosion: I. Corrosion Rates in Atmospheric and Seawater Environments of Peruvian Port. **The Open Corrosion Journal**, 2009. v. 2, p.130-138, Merida, 2009.

FERREIRA, T. P. **Preparação e caracterização de materiais híbridos de magnetita/polianilina por polimerização in situ**, 2011. 113p. Dissertação (Mestrado em Ciências moleculares), Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Brasil.

FJELLVAG, H.; GRONVOLD, F.; STOLEN, S.; HAUBACK, B. C. On the Crystallographic and Magnetic Structures of Nearly Stoichiometric Iron Monoxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 124, p. 52-57, Oslo, 1996.

FONTANA, M.G. The Eight Forms of Corrosion. In: PROCESS INDUSTRIES CORROSION NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, 1985, Texas, USA.

FURTADO, S.P.F. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**, Belo Horizonte: Imprensa Universitária da Universidade Federal de Minas Gerais, 1981.

GALVÃO, S.B.; JÚNIOR, J.F.T.; MELO, G.N.; SOUTO, K.K.; PASKOCIMAS, C.A. Síntese e propriedades magnéticas de nanopartículas de hexaferrita de bário produzidas pelo método dos percussores poliméricos. In: VI CONGRESSO NACIONAL de ENGENHARIA MECÂNICA (CONEM), 2010, Campina Grande, Paraíba, Brasil.

GARCIA, K.E.; BARRERO, C.A.; MORALES, A.L.; GRENECHE, J.M. Re-interpretación del espectro Mössbauer de la akaganeita. **Revista colombiana de física**, v. 38, n. 4, p. 1511-1514, Medellin, 2006.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos SA, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**, 4^a ed. Rio de Janeiro, Editora LTL-Livros Técnicos e Científicos S.A, 2003.

GLOTCH T, D.; KRAFT, M. D. Thermal transformations of akaganéite and lepidocrocite to hematite: assessment of possible precursors to Martian crystalline hematite. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 35, p 569-581, New York, 2008.

HAAVIK C; STOLEN S; FJELLVAG H; HANFLAND M; HAUSERMANN D. Equation of state of magnetite and its high-pressure modification: Thermodynamics of the Fe-O systems at high pressure. Sample at 0 GPA. **American Mineralogist**, v. 85, p. 514-523, Oslo, Norway, 2000.

HAJJ H. E.; ABDELOUAS, A.; MENDILI, Y.E.I.; KARAKURT, G.; GRAMBOW, B.; MARTIN, C.. Corrosion of carbon steel under sequential aerobic-anaerobic environmental conditions. **Corrosion Science**, v.76, p. 432-440, Nantes, France 2013.

HAZEMANN, J.L.; BERAR, J.F.; MANCEAU, A. Rietveld Studies of the Aluminium-Iron Substitution in Synthetic Goethite. **Materials Science Forum**, v. 79-82, p. 821-826. Paris, 1991.

HIROKI T. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel. **Corrosion Science**. v. 50, p. 1872-1883, Sapporo, 2008.

HOERLÉ, S.; MAZAUDIER, F.; DILLMANN, Ph.; SANTARINI, G. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. Mechanistic modelling of wet-dry cycles. **Corrosion Science**, v. 46, p. 1431-1465, Yvette, 2004.

HOFFMAN, J.D. **Numerical methods for engineers and scientists**. Congress Cataloging-in-Publication Data, New York, p.149, 1992.

HYO On Nam; Il Soon Hwang; Kyu Hwan Lee; Ji Hyun Kim. A first-principle study of the diffusion of the atomic oxygen in nickel. **Corrosion Science**, v.75, p. 248-255, Seoul, 2013.

ILONA, N.; DOROTTYA, C. N.; MIHÁLY, P. Size and shape control of precipitated magnetite nanoparticles. **European Journal of Mineralogy**, v. 21, p. 293-302, Veszprém, Hungary, 2009.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET) – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Relatório de parâmetros ambientais da estação A-745 do INMET na ilha de Moela durante o ano de 2013**.

JUNIOR, M. A. S. **Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro**. 2009. 162p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brasil.

Krimm S.; Tobolsky, A.V. Quantitative x-ray studies of order in amorphous and crystalline polymers. Quantitative x-ray determination of crystallinity in polyethylene. **Journal of Polymer Science**, v.7(1), p. 57-76. New Jersey, 1951.

KUCERA, V.; MATTSSON, E. **Atmospheric Corrosion, in Corrosion Mechanisms**, p. 211-284, New York, USA. F. Mansfeld Ed., Marcel Dekker, Inc, 1987.

LATADO, P.S. **Avaliação da resistência à corrosão de materiais da construção civil**. 1997. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LETICHEVSKY, S.; MANSOLDO, F.R.P.; MORAES, D.D.; SILVA, M.I.P. Efeito da temperatura e tempo de síntese na cristalização da zeólita modernita. In: 29º REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2006, Águas de Lindóia, São Paulo.

LI, S.X.; HIHARA, L. H. Atmospheric Corrosion initiation on Steel from predeposited NaCl salt particles in high humidity atmospheres. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 45, p.49-56, Honolulu, 2010.

MARCO, J.F.; GRACIA, M.; GANCEDO, J.R; MARTIN-LUENGO, M.A.; JOSEPH, G. Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island. **Corrosion Science**, v.42, pp.753-771, Santiago, 2000.

MATTHIESEN, H.; WONSYLD, K. In situ measurement of oxygen consumption to estimate corrosion rates. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, vol 45, p. 350-356, Lyngby, 2010.

MELCHERS, R.E. Mathematical modelling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel. **Corrosion Science**, vol 45, p. 923-940, Callaghan, 2003.

MIGLIERINI, M. Crystallization of nanoperm-type amorphous alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 5093-5096, Olomouc, Czech Republic, 2008.

MORAES, D. A; VARANDA, L.C. Síntese de nanopartículas de magnetita: influência dos percussores de ferro no controle morfológico. In: 36ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2013, Águas de Lindóia, São Paulo.

MORALES L.F.G.; HINRICHS R.; FERNANDES L.A.A. A técnica de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e sua aplicação no estudo de rochas deformadas. **Revista Pesquisas em Geociências**, v. 34(1): p. 19-34, Porto Alegre, 2007.

MORCILLO, M.; FUENTE, D.; DÍAZ I.; CANO H. Atmospheric corrosion of mild steel. **Revista de Metalurgia**, vol 47, p. 426-444, Madrid, 2011.

MURAD, E. Mossbauer and X-ray Data on beta-FeOOH (Akaganeite). **Clay Minerals**, v 14, p. 273-283, 1979.

NAM, H.O.; HWANG, I.S.; LEE, K.H.; KIM, J.H.. A first-principle study of the diffusion of the atomic oxygen in nickel. **Corrosion Science**, v.75, p. 248-255, Seoul, 2013.

OLIVEIRA, E. M. **Resistência à corrosão atmosférica do aço ASTM A-36, revestido com tintas à base de resinas epóxi e poliuretano, exposto nos ambientes de laboratório e em orla marítima**. 2007, 180p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

OLIVEIRA, E.M. e CARNEIRO, J.R.G. LINS, V.F. Evaluation of the atmospheric corrosion resistance of AISI A-36 steel painted with coatings based on epoxy and poly(urethane) resins using semi-accelerated testing. **Journal Coatings Technology and Research**, v. 6 (2); p. 213-219, Belo Horizonte, 2009.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades**, Curitiba, Hemus Livraria Distribuidora e Editora SA, 2000.

PANNONI, F. D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**, 4ª ed. Ouro Branco, Guerdau Açominas, 2007.

PATERSON E.; TAIT, J. M.. Nitrogen Adsorption on Synthetic Akaganeite and its Structural Implications. **Clay Minerals**, v 12, p. 345-352, Aberdeen, 1977.

PEREIRA, A. R. P. **Formação e transformação químico-mineralógica da hematita em um geodomínio do quadrilátero ferrífero, Minas Gerais**. 2010, 78p. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

PEREIRA G. G. **Estudo químico de técnicas de limpeza de peças museológicas em ligas de ferro. Utilização da Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe na caracterização da superfície metálica**. 2006. 127p. Dissertação (Mestrado em Química aplicada ao patrimônio cultural) – Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.

PIRES, M.J.M. Tópicos de física da matéria condensada – Espectroscopia Mössbauer. Unicamp. Site: <<http://www.ifi.unicamp.br/~knobel/FI204/mossbauer.pdf>> Acesso em 09/03/2012.

POST, J. E.; HEANEY, P. J.; VON DREELE, R. B.; HANSON, J. C. Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganeite. **American Mineralogist**, v. 88, p. 782-788, Washington, 2003.

RESENDE, J.E. **Evolução da microestrutura e textura com a temperatura de acabamento de um aço GNO com 1,3%Si**. 2003, 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

ROCHA, M, F. G. **Análise e caracterização do polietileno de ultra-elevado peso molecular para aplicação em prótese total de joelho**. 2006, p.74-77. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

SCHMIDT, W.G. **Desenvolvimento de redes de difração para fotodetectores de infravermelho, baseados em poços quânticos, utilizando o microscópio por feixe de íons**. 2012. 157p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

SEI, J.O.; COOK D.C; TOWNSEND, H.E. Characterization of Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Stell. **Hyperfine Interactions**, v. 112(1-4), pp 59-66, Norfolk, USA, 1998.

SELIM F. A.; WELLS, D.P.; HARMON, J.F.; KWOFIE, J.; ROY, A.K.; WHITE, T.; RONEY, T. Stress Analysis using Bremsstrahlung Radiation. **International Centre for Diffraction Data – Advances in X-ray Analysis**, v. 46, p. 106-111, Las Vegas, 2003.

SHAO, H.F.; Qian, X. F.; YIN, J.; ZHU, Z. K. Controlled morphology synthesis of βFeOOH and the phase transition to Fe_2O_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178 (10), p.3130-3136, Shanghai, China, 2005.

SHU-TAO, W.; SHAN-WU, Y.; KE-WEI, G.; XIN-LAI, H. Corrosion behavior and corrosion products of a low-alloy weathering stell in Qingdao and Wanning. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v.16, p. 58-64, Beijing, 2009.

SILVA, C.R. **Propriedades mecânicas de blendas de polietileno de ultra alto peso molecular**. 2013. 99p. Dissertação (Dissertação em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

STEVENS, J. G.; KHASANOV, A.M.; MILLER, J.W.; POLLAK, H.; LI, Z. **Mössbauer Mineral Handbook. Mössbauer Effect Data Center**, 2^a ed. Carolina at Asheville, The University of North Carolina at Asheville, 2002.

SUÁREZ, L.; HOUBAERT, Y. **Growth and deformation behaviour of oxide scale on steel**. 2007. 266p. Thesis (PhD in Metallurgy Materials) – University de Ghent. Ghent Belgium.

TAMURA, H. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1872-1883, Sapporo, 2008.

TIPLER P.A. **Física para cientistas e engenheiros**, p. 651, v.1, 4^a ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos SA, 2000.

WEILIE Z.; ZHONG L. W.; MAITLAND, T.; SITZMAN, S. **Scanning Microscopy for nanotechnology techniques and applications. Electron backscatter diffraction (EBSD) technique and materials characterization examples**, p.41-75, XIV, New York, Springer, 2006.

WYCKOFF R. W. G. **Crystal Structures**, p. 290-295, v.1, 2^a ed. New York, Interscience Publishers, 1963.

XIAN, Z. C.; LEYGRAF, I.; WALLINDER, O. Atmospheric corrosion of Galfan coatings on steel in chloride-rich environments. **Corrosion Science**, v 73, p.62-71, Stockholm, 2013.

XIAN, Z. C.; LEYGRAF, I.; WALLINDER, O. Selected area visualization by FIB-milling for corrosion-microstructure analysis with submicron resolution. **Corrosion Science**, v 98, p.230-233, Stockholm, 2013.

ZIN I. M.; LYON, S.B.; HUSSAIN, A. Under-film corrosion of epoxy-coated galvanized steel An EIS and SVET study of the effect of inhibition at defects. **Progress in Coatings**, v.52, p 126-135, Lviv, Ukraine, 2005.

APÊNDICE A – DETALHAMENTO DO MODELO DE MELCHERS (2003)

CÁLCULO DA TAXA DE CORROSÃO

Detalhamento completo do modelo de Melchers (2003) para difusão de O_2 na geração do produto da corrosão (Não consta no artigo citado, todos os detalhes das transformações matemáticas, o que foi apenas completado neste apêndice).

a) Modelo para produto de corrosão uniforme para a fase 2 (difusão de O_2)

De acordo com a primeira lei de Fick, tem-se que

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{k_1 C_b}{R} \quad (92)$$

onde:

O_2 = massa transferida de oxigênio.

C_b = concentração de oxigênio na água do mar.

R = Resistência à difusão do oxigênio.

k_1 = constante

Em geral, C_b , R e k_1 são funções da temperatura da água do mar, mas, aqui, isto será ignorado. C_b é o que proporciona a intensidade da difusão do O_2 , que em condições bem aeradas, pode ser considerado constante (será assumido assim). A quantidade de corrosão em função do tempo $c(t)$ é uma função linear com o oxigênio disponível. Desta forma, a equação (92), pode ser escrita como.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{dO_2}{dt} = \frac{k_2}{R} \quad (93)$$

Considerando $\rho(s)$ como a resistência unitária, e, como o produto da corrosão é uniforme, a seguinte avaliação de R é válida.

$$R = \int_0^y \rho(s) ds = \int_0^y k ds = ky \quad (94)$$

Associando (92), (93) e (94), tem-se que,

$$\frac{dc}{dt} = \frac{dO_2}{dt} = \frac{k_1 C_b}{ky} = \frac{k_2}{ky} \quad (95)$$

Tem-se, pela equação (15), que o balanço de massa leva à expressão.

$$y \cdot y_{cp} = \alpha_0 \cdot y_s \cdot c \quad (96)$$

Como $\alpha_0 = 1$, y_s e y_{cp} são constantes, pode-se derivar a expressão em relação ao tempo e concluir que:

$$\frac{dc}{dt} = k \frac{dy}{dt} \quad (97)$$

Relacionando (96) e (97), tem-se que:

$$\frac{k_2}{y} = k \cdot k \frac{dy}{dt} = \frac{k_3 dy}{dt} \quad (98)$$

Pode-se fazer a seguinte integração.

$$\int k_3 y dy = \int k_2 dt \quad (99)$$

Assim, renomeando a constante k_2 por A_0 , tem se que.

$$k_3 \frac{y^2}{2} = A_0 t + B_0 \quad (100)$$

de onde se conclui a expressão definitiva.

$$y = [2(At + B)]^{0,5} \quad (101)$$

- b) Modelo para produto de corrosão não uniforme com a profundidade, mas a densidade aumenta em direção à superfície de corrosão (para difusão de O_2 na fase 2).

O modelo para o aumento de densidade adotado considera o produto de corrosão composto de partículas esféricas. A teoria indica que a resistência ao fluxo é proporcional ao quadrado das tortuosidades do caminho do fluxo. A Figura 10 mostra que a tortuosidade aumenta com a densidade do conjunto de esferas e será assumido também que, aumenta com a compactação do produto da corrosão. Será considerado que y_{cp} aumenta com s (superfície externa do produto de corrosão) da seguinte forma.

$$y_{cp} = k_3 s^n \quad (102)$$

onde, $n \geq 1$ e k_3 é constante.

A resistência unitária que varia com s seria.

$$\rho(s) = [y_{cp}(s)]^m \quad (103)$$

Pode ser feito, então, o seguinte desenvolvimento.

$$R = \int_0^y \rho(s) ds = \int_0^y [y_{cp}(s)]^m ds = \int_0^y k_3 s^{nm} ds = k_3 \frac{y^{nm+1}}{nm+1} \quad (104)$$

O balanço de massa pode ser equacionado da seguinte forma:

$$\alpha_0 \cdot y_s \cdot c = \int_0^y y_{cp}(s) ds = \int_0^y k_3 s^n ds = k_3 \frac{y^{n+1}}{n+1} \quad (105)$$

$$\alpha_0 \cdot y_s \cdot c = k_3 \frac{y^{n+1}}{n+1} \quad (106)$$

$$c = \frac{k_3 y_s}{\alpha_0} \cdot \frac{y^{n+1}}{n+1} \quad (107)$$

Como o primeiro membro $\frac{k_3 y_s}{\alpha_0}$ é constante, pode se derivar c em relação ao tempo, da seguinte maneira.

$$\frac{dc}{dt} = k_4 y^n \frac{dy}{dt} \quad (108)$$

Das expressões (93) e (104), pode se retirar outra expressão para $\frac{dc}{dt}$, qual seja,

$$\frac{dc}{dt} = k_5 \frac{(nm+1)}{y^{nm+1}} \quad (109)$$

Igualando as expressões (108) e (109), tem-se que:

$$k_4 y^n \frac{dy}{dt} = k_5 \frac{(nm+1)}{y^{nm+1}} \quad (110)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_5}{k_4} \frac{(nm+1)}{y^n y^{nm+1}} \quad (111)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_5}{k_4} \frac{y^{n+nm+1}}{(nm+1)} \quad (112)$$

Chamando $\frac{k_5}{k_4} = C_0$, tem-se que

$$dt = C_0 \frac{y^{n+nm+1}}{(nm+1)} dy \quad (113)$$

Integrando-se os dois lados da equação, tem-se que:

$$\int_0^t dt = \frac{C_0}{(nm+1)} \int y^{n+nm+1} dy \quad (114)$$

$$t = \frac{C_0}{(nm+1)} \frac{y^{n+nm+2}}{n+nm+2} + D_0 \quad (115)$$

$$\frac{t - D_0}{C_0} = \frac{y^{n+nm+2}}{(n+nm+2)(nm+1)} \quad (116)$$

$$\frac{t}{C_0} - \frac{D_0}{C_0} = \frac{y^{n+nm+2}}{(n+nm+2)(nm+1)} \quad (117)$$

Renomeando as constantes, tem-se que:

$$\frac{y^{n+nm+2}}{(n+nm+2)(nm+1)} = Ct + D \quad (118)$$

onde C e D são constantes.

Da equação (105), tem-se que:

$$\alpha_0 \cdot y_s \cdot c = k_3 \frac{y^{n+1}}{n+1} \quad (119)$$

sendo $\alpha_0 = 1$ e y_s constante, tem-se que, substituindo C por X ,

$$X = k_6 \frac{y^{n+1}}{n+1} \quad (120)$$

$$y^{n+1} = \frac{X(n+1)}{k_6} \quad (121)$$

$$y = \left[\frac{X(n+1)}{k_6} \right]^{\frac{1}{n+1}} \quad (122)$$

Substituindo (122) em (118), tem-se que,

$$\frac{\left\{ \left[\frac{X(n+1)}{k_6} \right]^{\frac{1}{n+1}} \right\}^{(n+nm+2)}}{(n+nm+2)(nm+1)} = Ct + D \quad (123)$$

Fazendo $G = \frac{(n+nm+2)}{(n+1)}$, tem-se que,

$$\frac{\frac{X^G(n+1)^G}{k_6^G}}{(n+nm+2)(nm+1)} = Ct + D \quad (124)$$

Logo,

$$\frac{X^G(n+1)^G}{(n+nm+2)(nm+1)} = \frac{Ct + D}{k_6^G} \quad (125)$$

Como k_6 , C e D são constantes, tem-se que,

$$\frac{(n+1)^G}{(n+nm+2)(nm+1)} X^G = Et + F \quad (126)$$

onde X é a quantidade de corrosão, anteriormente chamada de C . Nota-se que E e F são constantes. Para o caso em que $m = 1$, a expressão (126) torna-se igual a expressão (101). Este é o caso em que a resistência unitária ao fluxo $\rho(s)$ é diretamente proporcional à densidade do produto da corrosão $y_{cp}(s)$. Para um caso especial em que $m = 3$ e $n = 1$, o resultado obtido será.

$$c(t) = [3(Et + F)]^{\frac{1}{3}} \quad (127)$$

A corrosão instantânea será.

$$\frac{dc(t)}{dt} = \frac{E}{[3(Et + F)]^{\frac{2}{3}}} \quad (128)$$

A taxa média de corrosão será.

$$\frac{c(t)}{t} = \left(\frac{3E}{t^2} + \frac{3F}{t^3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (129)$$

**APÊNDICE B – TABELA DE DADOS PARA CURVAS DE ENSAIOS REUNIDOS
(ACELERADO, NÃO ACELERADO E SEMI ACELERADO)**

Tempo (hs)	massa (mg)									Pontos experi- mentais
	Pré barreira não acelerado	Pré barreira acelerado	Não acelerado (experi- mental)	Não acelerado projetado	Acelerado (experi-mental)	Semi acelerado projetado				
						Tempo de início no laboratório				
						250 hs	500 hs	750 hs	1000 hs	
0	0,0	0,0		0,0						
135		69,0			69,0					
150										
250					115,0	115,0				
500					202,3		202,3			
720	22,6		22,6							
750					272,0			272,0		
920			28,7							
1000					324,1				324,1	
1250					358,5					
1440			44,3							
1500					375,3					
2160			65,2							
2190										279,8
2221				69,7						
2880			85,2							290,4
3630										
4113				115,0						
4320			122,9							
4363						202,3				
4613							272,0			
4863								324,1		
5070										300,2
5113									358,5	
5760			157,2							
6510										309,4
7200			188,2							
7950										320,7
8225				202,0						
8475						272,0				
8640			215,9							
8725							324,1			
8975								358,5		
9225									375,3	
9390										327,5
12338				272,0						
12588						324,1				
12838							358,5			
13088								375,3		
16450				324,1						
16700						358,5				
16950							375,3			
20563				358,5						
20813						375,3				
24675				375,3						

Fonte: Elaborado pelo autor

**ANEXO A – PARÂMETROS AMBIENTAIS: ESTAÇÃO CLIMÁTICA DE MOELA/ SP
VALORES MÉDIOS RELATIVOS A DADOS COLETADOS E REGISTRADOS NO
RELATÓRIO PROT 344/2013 DO INMET.**



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA
7º DISTRITO DE METEOROLOGIA

Atendendo a solicitação de EZIO MACHADO DE OLIVEIRA, fornecemos os dados abaixo:

ESTAÇÃO: MOELA - SP	Latitude: 24° 02' S	Longitude: 46° 15' W
Nº A745	Altitude: 45,00 m	

TEMPERATURA MÉDIA ANUAL DE 2013 (°C)

ANOS	MÉDIA ANUAL
2013	23,6

TEMPERATURA MÁXIMA MÉDIA ANUAL DE 2013 (°C)

ANOS	MÉDIA ANUAL
2013	29,9

TEMPERATURA MÍNIMA MÉDIA ANUAL DE 2013 (°C)

ANOS	MÉDIA ANUAL
2013	21,7

UMIDADE RELATIVA MÉDIA ANUAL DE 2013 (%)

ANOS	MÉDIA ANUAL
2013	71

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA
INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA
7.º DISTRITO
AV. B. DIAS RÓPOLIS N.º 189 - MOEMA
CEP 04263-000 - SÃO PAULO - SP
FONE: 5051-5700



Francielly A. Marquardt
Chefe da SBOMA
CREA: 1700433180

06/01/2014
PROT 344 2013.xls

Fonte:(INMET) INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (2014).