

**CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS DE CORROSÃO DE AÇO CARBONO E
AÇO PATINÁVEL SUBMETIDOS A ENSAIO ACELERADO DE CORROSÃO E
ENSAIO DE INTEMPERISMO"**

**Renato Altobelli Antunes
IPEN/CNEN-SP**

**Isolda Costa
IPEN/CNEN-SP**

**6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos
22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão
Salvador-Bahia
19 a 21 de agosto de 2002**

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

SINOPSE

O objetivo deste trabalho foi a caracterização dos produtos de corrosão de dois tipos de aço: aço carbono e aço patinável. Foram realizados ensaios de intemperismo em três estações e um ensaio acelerado, em laboratório. O ensaio acelerado consistiu da exposição a ciclos alternados de duração de uma semana cada, entre períodos de exposição à luz ultravioleta e condensação, e períodos de exposição ao ensaio de névoa salina (ASTM B-117), e assim sucessivamente, até o final do ensaio, num total de mais de 1300 horas de exposição.

Os ensaios de intemperismo foram realizados em três locais do estado de São Paulo, característicos de três atmosferas distintas: na COSIPA, em Cubatão (atmosfera industrial), no Alto da Serra, também em Cubatão (região com elevada umidade) e no centro da cidade de São Paulo (atmosfera urbana). O período total de exposição foi de 9 meses.

A identificação dos produtos de corrosão, formados seja pelo ensaio acelerado ou pelos ensaios de intemperismo, foi realizada por duas técnicas distintas: espectroscopia Raman e difração de raios-X. Os resultados mostraram a presença de lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4) como os componentes mais frequentes.

Palavras-chave: corrosão atmosférica, produtos de corrosão, ensaio acelerado

1. INTRODUÇÃO

A identificação da camada de óxidos formada sobre um metal, bem como a compreensão de seus mecanismos de formação, são um importante fator para o desenvolvimento e a melhoria dos materiais, em relação à sua resistência contra a corrosão.

Os aços patináveis contêm elementos de liga como cobre, cromo e silício que conferem maior resistência à corrosão, quando se compara este material com o aço carbono comum (1).

Diversos autores já estudaram os produtos de corrosão formados sobre aço carbono comum e aço patinável, em diferentes atmosferas (2-9), utilizando, para isto, difração de raios-X e espectroscopia Raman. As principais fases de óxidos relatadas são lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4). A lepidocrocita é, normalmente, o produto de corrosão inicial e, conforme o tempo de exposição às intempéries é mais longo, ocorre sua transformação em goetita. A transformação de lepidocrocita para magnetita prevalece em ambientes marinhos (2,8).

O objetivo deste trabalho foi a identificação dos componentes da camada de óxidos formada sobre corpos-de-prova de aço carbono comum e aço patinável, expostos à corrosão atmosférica por períodos de até 9 meses, em três atmosferas distintas (elevada umidade, industrial e urbana) do estado de São Paulo. Além deste locais, os corpos-de-prova de ambos os materiais também foram submetidos a um ensaio acelerado envolvendo exposição a ciclos alternados entre períodos de exposição à luz ultravioleta e condensação, e períodos de exposição ao ensaio de névoa salina (ASTM B-117), comparando os resultados com a identificação obtida da exposição ao intemperismo. As técnicas utilizadas para a caracterização dos produtos de corrosão foram difração de raios-X e espectroscopia Raman.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados dois tipos de aço: aço carbono comum e aço carbono patinável. A composição química de ambos é vista na tabela 2.1. A análise foi realizada segundo a norma NGP 360006, num equipamento ICP Optima 3000DV/ Leco Cs444. Os corpos-de-prova são placas de dimensões 150mmx100mm. Houve necessidade de cortar algumas placas nas dimensões de 150mmx75mm para a realização dos ensaios acelerados, envolvendo o ensaio de luz ultravioleta/condensação, no equipamento UVCON.

Tabela 2.1 – Composição química dos aços utilizados

| Tipo de Aço | Teor (% em peso) | | | | | | | |
|-------------|------------------|-------|-------|--------|------|-------|-------|--------|
| | C | S | Al | Cu | Mn | P | Si | Cr |
| Carbono | 0,037 | 0,009 | 0,062 | <0,005 | 0,27 | 0,020 | 0,011 | <0,005 |
| Patinável | 0,056 | 0,007 | 0,017 | 0,26 | 0,59 | 0,023 | 0,23 | 0,52 |

Os corpos-de-prova foram desengraxados com tetracloreto de carbono e jateados com SINTERBALL (granulometria 40-70 μm) até o padrão de acabamento Sa 2 1/2, de acordo com a norma SIS SS 055900 (10). Para os ensaios de campo, foram expostos nove corpos-de-prova de cada aço, num total geral de dezoito. Foram programadas retiradas periódicas de um corpo-de-prova de cada aço para 1, 2, 3, 6 e 9 meses de exposição. Para os ensaios acelerados (ciclos de luz ultravioleta/condensação combinados com exposição à névoa salina), foram utilizados dois corpos-de-prova sem pintura, um de cada aço, os quais foram retirados após 1340 horas de ensaio para análise e caracterização dos produtos de corrosão.

Foram realizados três ensaios de campo, em três locais distintos: em Cubatão-SP, na COSIPA (atmosfera industrial), também em Cubatão-SP, no Alto da Serra (região de umidade elevada) em uma área pertencente à Empresa Metropolitana de Águas e Energia (EMAE) e no centro da cidade de São Paulo, na sede da Empresa Paulista de Transmissão de Energia Elétrica (EPTE), na rua Paula Souza (atmosfera urbana).

A exposição dos corpos-de-prova foi realizada segundo ASTM G50-76 (11). O ensaio acelerado consistiu na exposição dos corpos-de-prova ao ensaio de Névoa Salina (ASTM B-117) (12) alternado com o ensaio em câmara UVCON (ASTM G-53-88) (13). Os corpos-de-prova permaneceram uma semana em cada câmara de ensaio, UVCON e Névoa Salina, num total de 170 horas em cada uma, aproximadamente. Foram colocados dois corpos-de-prova, um de cada aço, para caracterização dos produtos de corrosão. Ao final deste tempo, os corpos-de-prova eram transferidos manualmente de uma câmara para outra.

No ensaio em câmara UVCON, os corpos-de-prova foram expostos a ciclos de 4 horas de exposição à luz ultravioleta (8 lâmpadas UVA, 340 nm) e 4 horas de condensação de umidade, alternadamente. No ciclo de radiação ultravioleta, a temperatura de ensaio foi de $60 \pm 1^\circ\text{C}$. No ciclo de condensação, a temperatura foi de $50 \pm 1^\circ\text{C}$. O vapor de água que condensava sobre a superfície dos corpos-de-prova foi obtido com vaporização de água deionizada.

No ensaio ASTM B-117, os corpos-de-prova foram expostos a uma névoa contínua de solução 5% (P/P) de NaCl com pH na faixa de 6,5 a 7,2 e uma temperatura de $35 \pm 2^\circ\text{C}$.

O ensaio teve uma duração total de 1340 horas, aproximadamente, sendo 670 horas na câmara UVCON e 670 horas na câmara de névoa salina.

A identificação dos produtos de corrosão foi feita por difração de raios-X e espectroscopia Raman. Para a primeira técnica foi utilizado um difratômetro Rigaku, modelo DMAX-2000, utilizando radiação Cu $K\alpha$. Os difratogramas foram obtidos

diretamente da superfície das amostras, no caso dos ensaios de campo, e do pó raspado da superfície, no caso do ensaio acelerado (os produtos de corrosão formados eram muito soltos e quebradiços o que tornou inviável a realização das análises diretamente sobre a superfície das amostras). No caso da espectroscopia Raman, foi utilizado um microscópio Raman Renishaw (Sistema 3000), contendo um microscópio metalúrgico marca Olympus e um detector CCD (600x400 pixels). As amostras foram excitadas com radiação de 632,8 nm a partir de um laser He-Ne, resfriado a ar, com uma potência de 35 mW. Foi utilizada uma lente de 80X para focalizar o laser sobre as amostras. Como esta técnica não exige preparação das amostras, como o corte em dimensões menores para fixação em algum suporte, todas as análises foram realizadas diretamente sobre a superfície dos corpos-de-prova, tanto para os ensaios de campo como para o ensaio acelerado.

3. RESULTADOS

3.1 Espectroscopia Raman

Para todas as amostras analisadas, sem exceção, foram observadas, com auxílio do microscópio acoplado ao equipamento Raman, regiões amarelas, vermelhas e pretas. A metodologia de ensaio foi estabelecida da seguinte maneira: para a região amarela, por exemplo, foram gravados três espectros por amostra, sendo um próximo a uma borda, outro no centro e um terceiro próximo à outra borda da amostra. O mesmo procedimento foi adotado para as regiões vermelhas e pretas, somando um total de nove espectros para cada amostra: três de regiões amarelas, três de regiões vermelhas e três de regiões pretas. Os resultados mostrados são os espectros médios de cada região, para cada amostra.

Em relação às amostras submetidas aos ensaios de campo, os compostos identificados na camada de óxidos, em todas as amostras, tanto de aço carbono como de aço patinável, para os três locais de exposição (Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza) foram lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4). Isto se repetiu para todos os períodos de exposição avaliados (1, 2, 3, 6 e 9 meses). Como a caracterização por espectroscopia Raman foi pontual, buscando regiões de determinadas colorações (amarelas, vermelhas e pretas), não se pode fazer uma análise quantitativa das fases encontradas. No entanto, foi possível, justamente devido à caracterização ter sido feita ponto a ponto, associar a coloração dos óxidos, observada com o microscópio, às fases encontradas na camada. Foi verificado, então, que os óxidos de coloração vermelha apresentavam espectros Raman típicos de lepidocrocita (γ -FeOOH). Esta característica já foi relatada em outro trabalho (14). A figura 3.1 mostra um exemplo deste tipo de espectro, para a amostra de aço comum, exposta na estação atmosférica Alto da Serra, por seis meses. Os picos intensos em 250 cm^{-1} (mais intenso) e 385 cm^{-1} são característicos da lepidocrocita, segundo resultados publicados por diversos autores (15-19). Os óxidos de coloração amarela apresentaram espectros com bandas típicas de uma mistura de lepidocrocita (250 cm^{-1} e 385 cm^{-1}) e goetita. A goetita tem seu pico mais intenso em 386 cm^{-1} , o qual é bem próximo ao valor do segundo pico mais intenso da lepidocrocita, e o segundo pico mais intenso por volta de 300 cm^{-1} (15-19), o que

permite diferenciar seu espectro do da lepidrocita. A figura 3.2 mostra um espectro típico das regiões amarelas, obtido da amostra de aço patinável, retirada da estação Alto da Serra, com seis meses de exposição. Os óxidos de coloração preta, por sua vez, apresentaram espectros Raman com bandas de magnetita, em 670 cm^{-1} e 550 cm^{-1} , além de bandas de lepidrocita e goetita. A magnetita é um óxido preto (14) e sua presença, em regiões com esta coloração, era esperada. A figura 3.3 mostra um espectro Raman típico de regiões pretas, da amostra de aço carbono retirada estação COSIPA, com dois meses de exposição.

Para todos os períodos de exposição (1, 2, 3, 6 e 9 meses), foram observados espectros com estes comportamentos. Isto se repetiu para todas as amostras, sem distinção entre o aço carbono e o aço patinável ou entre as estações atmosféricas (Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza).

Em relação às amostras submetidas ao ensaio acelerado, também foram observadas regiões vermelhas, amarelas e pretas. Os espectros típicos destas regiões foram os mesmos obtidos com as amostras submetidas à exposição atmosférica, ou seja, lepidrocita, nas regiões vermelhas (ver figura 3.1), goetita e lepidrocita nas regiões amarelas (ver figura 3.2) e magnetita, goetita e lepidrocita, nas regiões pretas (ver figura 3.3). As regiões pretas, no entanto, estavam presentes com uma quantidade significativamente maior na superfície das amostras, tanto de aço carbono como de aço patinável, em relação às regiões amarelas e vermelhas. Nas amostras submetidas a ensaios de campo, as regiões de coloração vermelha, ao contrário, estavam presentes em quantidade muito superior às demais (amarelas e pretas). Isto pode ser uma indicação de que a magnetita é a fase majoritária presente na camada de óxidos das amostras submetidas ao ensaio acelerado e que a lepidrocita é majoritária nas amostras submetidas aos ensaios de campo.

3.2 Difração de raios-X

Foi utilizado o sistema JCPDS (20) para identificação dos óxidos presentes, pelas posições de suas distâncias interplanares e as intensidades relativas de cada fase. Uma característica comum a todos os difratogramas obtidos, para as amostras submetidas à exposição atmosférica, tanto de aço comum como de aço patinável, é a presença majoritária de lepidrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e maghemita hidratada ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$). Também foram observadas linhas de reflexão correspondentes à hematita (Fe_2O_3) em várias amostras. A akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$) foi encontrada em algumas amostras de aço patinável que ficaram em exposição na estação ambiental da COSIPA. Sua presença também foi verificada nas amostras submetidas ao ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina.

Em muitas amostras foi observada a presença de magnetita (Fe_3O_4) ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). As linhas de reflexão destes óxidos são muito próximas e, apenas por difração de raios-X, é difícil precisar qual está presente: se apenas magnetita, apenas maghemita ou uma mistura dos dois. Por espectroscopia Raman, não foram observadas bandas relativas à maghemita e foram observadas bandas referentes à magnetita em várias

amostras. Deste modo, é mais provável que as linhas de reflexão encontradas nos difratogramas sejam da magnetita e não da maghemita, embora esta fase possa estar presente em pequenas quantidades, que não foram detectadas com espectroscopia Raman. Na análise dos dados obtidos, foi assumida apenas a presença de magnetita.

Na tabela 3.1 são mostrados os dados de difração de raios-X obtidos para o tempo de exposição de 3 meses para as amostras de aço comum e de aço patinável, expostas na estação atmosférica da COSIPA e também para as amostras de aço comum e patinável submetidas ao ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina. São mostradas apenas as linhas de reflexão mais intensas de cada um dos componentes encontrados, em cada amostra.

Tabela 3.1 – Dados de difração de raios-X das amostras de aço carbono e aço patinável expostas por 3 meses na estação da COSIPA e das amostras de aço carbono e aço patinável submetidas ao ensaio UVCON alternado com névoa salina.

| Ensaio | Aço Carbono | | | Aço Patinável | | |
|--------------------|-------------|--|------------------|---------------|--|------------------|
| | d (Å) | Fase | I/I ₀ | d (Å) | Fase | I/I ₀ |
| COSIPA | 2,47 | γ -FeOOH | 100 | 2,47 | γ -FeOOH | 100 |
| | 2,36 | γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O | 32 | 3,32 | β -FeOOH | 72 |
| | 4,18 | α -FeOOH | 16 | 2,69 | α -FeOOH | 46 |
| | 2,97 | Fe ₃ O ₄ | 14 | 2,35 | γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O | 46 |
| | 1,37 | Fe ₂ O ₃ | 14 | 1,60 | Fe ₃ O ₄ | 20 |
| UVCON/névoa salina | | | | 1,37 | Fe ₂ O ₃ | 14 |
| | 2,52 | Fe ₃ O ₄ | 100 | 2,52 | Fe ₃ O ₄ | 100 |
| | 4,20 | α -FeOOH | 31 | 4,21 | α -FeOOH | 22 |
| | 6,27 | γ -FeOOH | 12 | 3,35 | β -FeOOH | 16 |
| | 3,35 | β -FeOOH | 8 | 6,28 | γ -FeOOH | 12 |

Analisando os dados mostrados na tabela 3.1, pode ser observado que a amostra de aço carbono retirada da estação da COSIPA, apresenta a lepidocrocita como fase majoritária, com a linha de reflexão mais intensa em 2,27 Å, seguida pela maghemita hidratada com reflexão em 2,36 Å, goetita, com reflexão em 4,18 Å, na amostra de aço carbono e 2,69 Å, na de aço patinável, magnetita, com reflexão em 2,97 Å e hematita com reflexão em 1,37 Å. Para a amostra de aço patinável, as fases identificadas foram as mesmas. O único componente presente na amostra de aço patinável, que não foi encontrado no aço carbono é a akaganeíta, com reflexão em 3,32 Å. Sua presença foi verificada em todas as amostras de aço patinável, expostas na estação da COSIPA, para todos os períodos de exposição atmosférica avaliados, exceto para o sexto mês. Nenhuma amostra retirada das estações Alto da Serra e Paula Souza apresentou linhas de reflexão da akaganeíta. Esta fase é tipicamente formada em atmosferas com elevado teor de cloretos (2). Segundo dados ambientais encontrados na literatura (14), a atmosfera da estação da COSIPA apresenta uma concentração de cloretos elevada, em comparação com as estações Alto da Serra e Paula Souza. A identificação positiva da akaganeíta nas amostras que ficaram em exposição na COSIPA, portanto, é um resultado coerente, assim como sua ausência em todas as amostras expostas nas estações Alto da Serra e

Paula Souza. Todas as amostras submetidas aos ensaios de campo apresentaram resultados de difração de raios-X muito semelhantes aos mostrados na tabela 3.1, para a amostra de aço comum, exposta na estação da COSIPA. Para todos os tempos de exposição, nos três locais de ensaio, os resultados são similares. A única diferença verificada foi a presença da akaganeíta apenas nas amostras de aço patinável expostas na estação da COSIPA (para todos os períodos de exposição) e sua ausência em todas as outras amostras, seja de aço carbono ou patinável.

O ensaio acelerado não mostrou uma boa correlação com os resultados obtidos para os ensaios de campo. Como pode ser visto na tabela 3.1, tanto o aço carbono como o aço patinável apresentam a magnetita como fase majoritária, com reflexão mais intensa em 2,52 Å, seguida por goetita, com reflexão mais intensa em 4,20 Å, lepidocrocita, com reflexão em 6,28 Å e akaganeíta, com reflexão em 3,35 Å. Não foram encontradas linhas de reflexão referentes a hematita e maghemita hidratada, dois componentes que haviam sido identificados em todas as amostras submetidas à exposição atmosférica (para todos os períodos de exposição, nos três locais de ensaio), tanto de aço carbono como de aço patinável. A akaganeíta é um componente típico de atmosferas contendo elevado teor de cloretos (2), portanto sua presença nas amostras submetidas ao ensaio acelerado era esperada devido ao ciclo de ensaio na câmara de névoa salina. Nenhuma das amostras ensaiadas por exposição ao intemperismo apresentou a magnetita como componente principal. A lepidocrocita sempre aparece como fase majoritária, em todos os difratogramas das amostras provenientes dos ensaios de campo, enquanto nas amostras submetidas ao ensaio acelerado, ela aparece com intensidade muito menor (ver tabela 3.1).

4. DISCUSSÃO

Com a espectroscopia Raman, a presença majoritária de lepidocrocita, verificada com os resultados de difração de raios-X, foi ratificada. A quantidade de regiões com cobertura de óxidos de coloração vermelha, associada com a lepidocrocita neste trabalho e confirmada em outro trabalho (14), era elevada, para todas as amostras analisadas. Os óxidos de coloração amarela, associados aqui com a presença de goetita, foram encontrados em quantidades bem menores do que os de coloração vermelha. O mesmo se verificou para os óxidos de coloração preta, associados com magnetita. A akaganeíta, identificada nas amostras de aço patinável, da estação da COSIPA, por difração de raios-X, não foi observada nos espectros Raman destas mesmas amostras e sua presença não pôde ser confirmada através desta técnica. A akaganeíta apresenta coloração laranja (14). Nas amostras de aço patinável, da estação da COSIPA, assim como em todas as outras amostras, havia regiões de tonalidades laranja, avermelhadas, porém tais regiões apresentavam sempre espectros característicos de lepidocrocita. A hematita e a maghemita hidratada também não foram verificadas em nenhuma amostra, por espectroscopia Raman. A hematita não é relatada, normalmente, como uma das formas iniciais de produtos de corrosão de aço (2-9) e sua presença não era esperada, nos espectros Raman. Os resultados de difração de raios-X mostram, no entanto, que este componente aparece com pequena intensidade, para todas as amostras. Uma possível explicação para a identificação negativa da hematita, por espectroscopia Raman, é que a

análise por esta técnica foi pontual. As amostras eram visualizadas no microscópio, sempre se observando predominância de regiões vermelhas, com proporções menores de regiões amarelas e pretas. A hematita poderia estar presente em alguma região da superfície das amostras, todavia, como a análise foi pontual e o número de amostras era elevado, não foi possível obter espectros de toda a região superficial analisada. Foram sempre escolhidos nove pontos, conforme descrito no item 2: três de regiões vermelhas, três de regiões amarelas e três de regiões pretas. A intenção desta metodologia de trabalho foi fornecer uma idéia qualitativa geral dos componentes majoritários presentes e não uma análise específica ponto a ponto, o que demandaria um tempo muito longo de uso do equipamento, para cada amostra. Esta mesma explicação pode ser aplicada para todos os outros tempos de exposição, pois não houve diferenças significativas entre os componentes identificados, para nenhum dos períodos avaliados.

Para o ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina, a identificação da camada de óxidos das amostras produziu resultados diferentes dos encontrados para a exposição ao intemperismo. Os resultados mostram influência principalmente do ensaio de Névoa Salina sobre os componentes encontrados na cobertura de óxidos das amostras, tanto de aço comum como de aço patinável. Os resultados de difração de raios-X mostram uma sensível diferença em relação aos ensaios de campo. A hematita e a maghemita hidratada não foram identificadas para as amostras de aço comum e patinável submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina. Estas fases estavam presentes em todas as amostras submetidas aos ensaios de intemperismo. A lepidocrocita está presente com intensidade muito menor nas amostras submetidas ao ensaio acelerado. A fase majoritária é a magnetita, fase que aparecia com intensidade baixa nos difratogramas das amostras submetidas à exposição atmosférica. Alguns autores já publicaram resultados (2,8) relatando a predominância de magnetita em atmosferas marinhas ou com teor muito elevado de cloretos. A goetita está presente com intensidade mais elevada do que nas amostras submetidas aos ensaios de campo. Na literatura, são relatadas transformações $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$ (2,8). Isto pode explicar a pequena intensidade encontrada para as reflexões da lepidocrocita. Não foi realizado um acompanhamento da evolução da camada de óxidos das amostras durante a realização do ensaio acelerado. Foi utilizada apenas uma amostra, retirada somente no final do ensaio. Por isto, não é possível confirmar se estas transformações realmente ocorreram para as amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina. Com espectroscopia Raman, também houve diferenças significativas entre as amostras submetidas aos ensaios de campo e ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina. Estas diferenças não se manifestaram em relação aos componentes identificados para a cobertura de óxidos. Qualitativamente, as fases são as mesmas observadas nas amostras submetidas à exposição atmosférica, ou seja, lepidocrocita, goetita e magnetita. A diferença fundamental ocorre em relação à quantidade dos óxidos de coloração vermelha e preta presentes. Os óxidos de coloração preta predominam, por toda a superfície das amostras, tanto de aço carbono como de aço patinável. Estes óxidos pretos são associados com magnetita e isto confirma os resultados de difração de raios-X, nos quais a magnetita aparece como fase majoritária para os aços carbono e patinável. Do mesmo modo, as regiões de coloração vermelha, associadas com lepidocrocita, estão presentes em quantidade muito inferior às regiões pretas, mostrando a menor frequência desta

fase, em relação à magnetita. Foram, ainda, observadas regiões amareladas, normalmente misturadas com regiões pretas, nas quais se verificou a presença de goetita.

5. CONCLUSÕES

Os principais componentes identificados nas camadas de óxidos dos corpos-de-prova submetidos aos ensaios de campo foram lepidocrocita, goetita e magnetita. Para todos os períodos de exposição avaliados, 1, 2, 3, 6 e 9 meses, a fase majoritária, tanto para o aço carbono como para o aço patinável, foi a lepidocrocita, seguida pela goetita e magnetita. A influência do tempo de exposição das amostras não foi importante para a identificação de diferentes fases de óxidos. Isto sugere que, para os estágios iniciais de corrosão atmosférica (inferiores a um ano), não ocorrem transformações significativas na camada externa de óxidos.

A magnetita foi o produto de corrosão majoritário nas amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, tanto de aço carbono como de aço patinável. A goetita foi o segundo componente, enquanto a lepidocrocita estava presente em quantidades pequenas. Isto foi verificado por difração de raios-X e espectroscopia Raman. Estes resultados foram diferentes dos obtidos para as amostras submetidas aos ensaios de campo, em que a lepidocrocita era a fase principal e a magnetita aparecia em pequenas quantidades. Isto indica que o ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina não simula as transformações de fases dos óxidos de ferro ocorridas naturalmente na exposição atmosférica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Panossian, Z., Almeida, N. L., Seixas, F. J., “Corrosão Atmosférica de Metais no Estado de São Paulo”, Boletim 57 – IPT, São Paulo, 1991.
- (2) T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira; “The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature”, *Corr. Sci.*, 14, 1974, pp. 131-149.
- (3) Misawa, T., Yamashita, M., Miyuki, H., Nagano, H.; “Protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion for a quarter of a century”, *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, Vol. 79, No. 1, 1993, pp. 69-75.
- (4) S. J. Oh, D. C. Cook and H. E. Townsend; “Study of the protective layer formed on steels”; *Hyperfine Interactions C3*, 1998, pp.84-87.
- (5) J. F. Marco, M. Garcia, J. R. Gancedo, M. A. Martín-Luengo, G. Joseph; “Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island”, *Corr. Sci.* Vol. 42, 2000, pp. 753-771.
- (6) Raman, A., Razvan, A., Kuban, B., Clement, K. A. and Graves, E., “Characteristics of the Rust From Weathering Steels in Louisiana Bridge Spans”, *Corrosion*, Vol. 42, No. 8, 1986, pp.447-455.
- (7) Oh, S. J., Cook, D. C. and Townsend, H. E., “Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel”, *Hyperfine Interactions*, 112, pp. 59-65, 1998.

- (8) Ronda, M., Gómez, J., Leiva, P., Ruiz, D., Balmayor, M., Navarro, A., Laza, M. and Ibarra, E., "Caracterización de los Productos de Corrosión del Acero Dulce Expuesto en un Ambiente Industrial-Costero Durante un Año", *Corrosão e Proteção de Materiais*, Vol. 16, No. 3, pp. 30-34, 1997.
- (9) Oh, S. J., Cook, D. C., Carpio, J. J., "Characterization of the Corrosion Products Formed on Carbon Steel in a Marine Environment", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 36, No. 2, pp. 106-110, 2000.
- (10) norma ISO 8501 - 1:1998, SIS SS 055900, Edition 3, 1989.
- (11) American Society for Testing and Materials, Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals, Aug. 27, 1976. (ASTM G50-76). In: 2001 Annual Book of ASTM Standards. pp. 206-210.
- (12) American Society for Testing and Materials, Methods of Salt Spray (Fog) Testing, March 29, 1973, (ASTM B117). In: 1973 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, pp. 1-12.
- (13) American Society for Testing and Materials, Standard Practice for Operating Light and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of non-metallic Materials, July 29, 1988. (ASTM G-53-88). In: 1988 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.03, pp. 1088-1092.
- (14) Morcillo, M., Almeida, E., Rosales, B., Uruchurtu, J. y Marrocos, M., "Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica- Parte I – Mapas de Iberoamérica de Corrosividad Atmosférica (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED)", Madrid, 1998.
- (15) Faria, D. L. A., Silva, S. V., Oliveira, M. T., "Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides", *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 28, pp. 873-878, 1997.
- (16) Thierry, D., Persson, D., Leygraf, C., "In-Situ Raman Spectroscopy Combined with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Microanalysis for Studies of Anodic Corrosion Film Formation on Fe-Cr Single Crystals", *J. Electrochem. Society*, Vol. 135, No. 2, pp. 305-310, 1988.
- (17) Ohtsuka, T. Kubo, K. and Sato, N., "Raman Spectroscopy of Thin Corrosion Films on Iron at 100 to 150C in Air, Corrosion", Vol. 42, No. 8, pp. 476-481, 1986.
- (18) Thibeau, R. J., Brown, C. W. and Heidersbach, R. H., "Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron, Applied Spectroscopy", Vol. 32, No. 6, pp. 532-535, 1978.
- (19) Thierry, D., Persson, D., Leygraf, C., Boucherit, N. and Hugot-Le Goff, A., "Raman Spectroscopy of Anodic Corrosion Films Formed on Fe-Mo Alloys in Alkaline Solutions", *Corrosion Science*, Vol. 32, No. 3, pp. 273-284, 1991.
- (20) JCPDS, X-ray Diffraction Data Cards of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

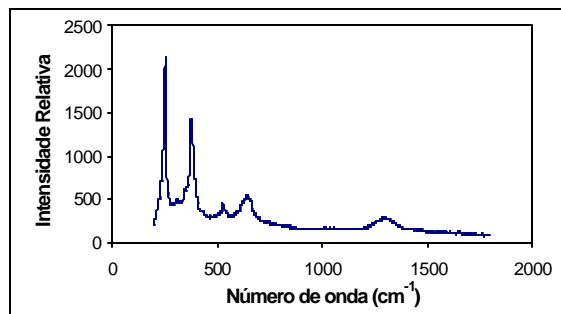


Figura 3.1 – Espectro Raman da amostra de aço comum, exposta na estação Alto da Serra, por seis meses, mostrando bandas características de lepidocrocita (γ -FeOOH).

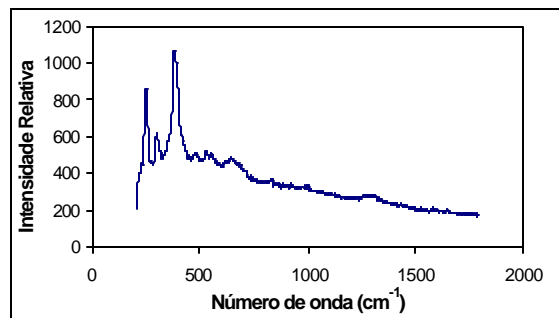


Figura 3.2 - Espectro Raman da amostra de aço comum, exposta na estação Alto da Serra, por seis meses, mostrando bandas características de goetita e lepidocrocita.

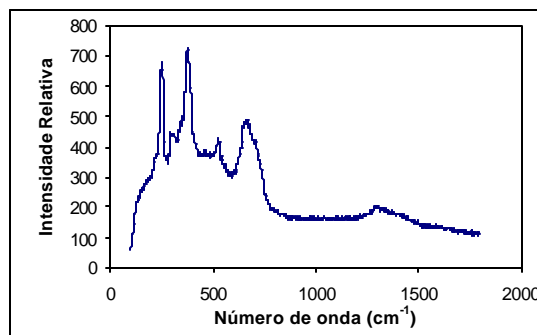


Figura 3.3 – Espectro Raman da amostra de aço comum, exposta na estação COSIPA, por dois meses, mostrando bandas características de magnetita, goetita e lepidocrocita.