

LUCIANO SACRAMENTO DE OLIVEIRA

**ANÁLISE DOS ESTÁGIOS INICIAIS DA CORROSÃO DO AÇO-CARBONO E
AÇO PATINÁVEL EXPOSTOS EM AMBIENTE MARINHO-INDUSTRIAL E
RURAL**

Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica

VITÓRIA

Julho de 2002

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e irmãos por estarem
sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Marcelo Camargo Severo de Macêdo e Rogério Silveira de Queiroz.

Ao Fundo de Apoio à Ciência e Tecnologia da Prefeitura Municipal de Vitória – FACITEC/PMV – pelo apoio financeiro de uma bolsa de estudos por 24 meses.

À Samarco Mineração S/A pela viabilização da aquisição do material de amostragem e por todo apoio logístico necessário à pesquisa de campo.

Ao Departamento de Química da UFES pela permissão à utilização de laboratórios para análises químicas.

Aos técnicos Antonio Augusto Lopes Marins e Emanuel José Bassani Muri pelo auxílio à realização das análises químicas.

Ao Departamento de Física da UFES pela utilização do Laboratório de Magnetometria e Efeito Mössbauer, especialmente ao Prof. Dr. Carlos Larica que contribui com importantes informações relativas à espectroscopia Mössbauer.

Ao Dr. José Flávio Marcelino Borges da Universidade Estadual de Ponta Grossa pelas medições pela espectroscopia Mössbauer.

Ao Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos da Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

Aos professores e secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Modelos matemáticos para a corrosão em função de parâmetros ambientais.....	38
Tabela 2.1 – Composição química dos tipos de aço selecionados.....	40
Tabela 3.1 – Parâmetros meteorológicos para os locais de amostragens.....	50
Tabela 3.2 – Concentrações de poluentes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nos locais de amostragem.....	52
Tabela 3.3 – Resultados da análise de variância para as concentrações de PTS (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) medidas na Usina 1 e no Pátio B.....	54
Tabela 3.4 – Resultados da análise de variância para as concentrações de Cl (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) medidas na Usina 1 e no Pátio B.....	54
Tabela 3.5 – Resultados da análise de variância para as concentrações de SO_4^{-2} (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) medidas na Usina 1 e no Pátio B.....	55
Tabela 3.6 – Resultados da difratometria de raios-x e da espectroscopia Mössbauer.....	57
Tabela 3.7 – Frações relativas das fases determinadas pela espectroscopia Mössbauer para as amostras de aço expostas por 1,5 mês e 4 meses.....	58
Tabela 3.8 – Parâmetros Mössbauer obtidos nos ajustes dos espectros à temperatura ambiente.....	58
Tabela 3.9 – Perda de espessura em mm para as amostras testadas.....	66
Tabela 3.10 – Taxa de corrosão em mm/ano para as a amostras testadas.....	67

Tabela 3.11 – Regressões lineares para os dados de perda de espessura do aço ASTM A36.....	69
Tabela 3.12 – Regressões lineares para os dados de perda de espessura do aço ASTM A242.....	70
Tabela 3.13 – Coeficientes da equação da perda de espessura em função do tempo.....	71
Tabela 3.14 – Resultados das análises de variância entre as perdas de espessura do aço ASTM A36 e do aço ASTM A242 expostos na Usina 1.....	76
Tabela 3.15 – Resultados das análises de variância entre as perdas de espessura do aço ASTM A36 e do aço ASTM A242 expostos no Pátio B.....	76
Tabela 3.16 – Resultados das análises de variância entre as perdas de espessura do aço ASTM A36 e do aço ASTM A242 expostos em Fradinhos.....	77
Tabela 3.17 – Resultados de regressões lineares múltiplas com dados da Usina 1 e do Pátio B.....	83
Tabela 3.18 – Resultados dos melhores ajustes obtidos com a regressão linear múltipla dos dados da Usina 1 e do Pátio B.....	93
Tabela 3.19 – Resultados dos melhores ajustes obtidos com a regressão linear múltipla dos dados de Fradinhos e da Usina 1.....	103

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Taxas de corrosão do aço em função da umidade relativa.....	21
Figura 1.2 – Taxa de corrosão instantânea relativa durante ciclos de molhamento e secagem.....	22
Figura 1.3 – Efeito da concentração de SO ₂ sobre a taxa de corrosão do aço-carbono em sítios noruegueses.....	24
Figura 1.4 – Taxa de corrosão em função da concentração de sais marinhos em vários sítios da Nigéria.....	25
Figura 1.5 – Influência da distância do mar na taxa de corrosão do aço-carbono.....	26
Figura 1.6 – Diagrama de equilíbrio potencial – pH para o sistema Fe-SO ₃ -H ₂ O a 25°C	27
Figura 1.7 - Esquema da superfície de corrosão no sítio de sulfato no aço.....	30
Figura 2.1 – Mapa do Espírito Santo.....	41
Figura 2.2 – Corpos-de-prova expostos no Pátio.....	41
Figura 2.3 – Estação de exposição atmosférica na Usina 1.....	45
Figura 3.1 – Amostras de aço ASTM A36 expostas por 60 dias na Usina 1.....	49
Figura 3.2 – Amostras de aço ASTM A36 expostas por 60 dias no Pátio B.....	49
Figura 3.3 – Precipitação pluviométrica na região da Samarco medida de 21/04/2001 a 21/08/2001.....	51

Figura 3.4 – Difratoograma de raios-x do aço ASTM A36 exposto em Fradinhos por 4 meses.....	59
Figura 3.5 – Difratoograma de raios-x do aço ASTM A242 exposto em Fradinhos por 4 meses.....	60
Figura 3.6 – Espectro Mössbauer para o aço ASTM A36 exposto por 4 meses no Pátio B	62
Figura 3.7 – Espectro Mössbauer para o aço ASTM A242 exposto por 4 meses no Pátio B.....	62
Figura 3.8 – Espectro Mössbauer para o aço ASTM A36 exposto por 4 meses na Usina 1.....	64
Figura 3.9 – Distribuição de campos magnéticos hiperfinos usada no ajuste do espectro Mössbauer para o aço ASTM A36 exposto por 4 meses na Usina 1.....	64
Figura 3.10 – Espectro Mössbauer para o aço ASTM A242 exposto por 4 meses na Usina 1.....	65
Figura 3.11 – Distribuição de campos magnéticos hiperfinos usada no ajuste do espectro Mössbauer para o aço ASTM A242 exposto por 4 meses na Usina 1.....	65
Figura 3.12 – Perda de espessura em função do tempo para as amostras de aço ASTM A36 expostas na Usina 1.....	72
Figura 3.13 – Perda de espessura em função do tempo para as amostras de aço ASTM A242 expostas na Usina 1.....	73
Figura 3.14 – Perda de espessura em função do tempo para as amostras de aço ASTM A36 expostas no Pátio B.....	73

Figura 3.15 – Perda de espessura em função do tempo para as amostras de aço ASTM A242 expostas no Pátio B.....	74
Figura 3.16 - Perda de espessura em função do tempo para as amostras de aço ASTM A36 expostas em Fradinhos.....	74
Figura 3.17 – Perda de espessura em função do tempo para as amostras de aço ASTM A242 expostas em Fradinhos.....	75
Figura 3.18 – Comparação da perda de espessura em função do tempo para os dois tipos de aço expostos na Usina 1.....	79
Figura 3.19 – Comparação da perda de espessura em função do tempo para os dois tipos de aço expostos no Pátio B.....	79
Figura 3.20 – Comparação da perda de espessura em função do tempo para os dois tipos de aço expostos em Fradinhos.....	80
Figura 3.21 – Dispersão dos resíduos para a regressão efetuada inicialmente para o aço ASTM A36 exposto em área industrial.....	84
Figura 3.22 – Verificação da distribuição dos resíduos segundo uma distribuição normal de probabilidade para a regressão efetuada para o aço ASTM A36 em área industrial..	85
Figura 3.23 – Efeito da concentração de cloretos sobre a taxa de corrosão calculada pela equação proposta para o aço ASTM A36 exposto em área industrial.....	86
Figura 3.24 – Efeito da concentração de sulfatos sobre a taxa de corrosão calculada pela equação proposta para o aço ASTM A36 exposto em área industrial.....	86
Figura 3.25 - Efeito da interação entre os cloretos e os sulfatos sobre a taxa de corrosão calculada pela equação proposta para o aço ASTM A36 exposto em área industrial.....	87

Figura 3.26 - Efeito da concentração de PTS sobre a taxa de corrosão calculada pela equação proposta para o aço ASTM A36 exposto em área industrial.....	87
Figura 3.27 - Efeito da temperatura sobre a taxa de corrosão calculada pela equação proposta para o aço ASTM A36 exposto em área industrial.....	88
Figura 3.28 - Dispersão dos resíduos para a regressão efetuada inicialmente para o aço ASTM A242 exposto em área industrial.....	89
Figura 3.29 – Verificação da distribuição dos resíduos segundo uma distribuição normal de probabilidade para a regressão efetuada para o aço ASTM A242 exposto em área industrial.....	89
Figura 3.30 - Efeito da concentração de cloretos sobre a taxa de corrosão calculada pela equação proposta para o aço ASTM A242 exposto em área industrial.....	90
Figura 3.31 - Efeito da concentração de sulfatos sobre a taxa de corrosão calculada pela equação proposta para o aço ASTM A242 exposto em área industrial.....	91
Figura 3.32 - Efeito da concentração de PTS sobre a taxa de corrosão calculada pela equação proposta para o aço ASTM A242 exposto em área industrial.....	91
Figura 3.33 - Efeito da interação entre cloretos e sulfatos sobre a taxa de corrosão calculada pela equação proposta para o aço ASTM A242 exposto em área industrial...	92
Figura 3.34 - Efeito da temperatura sobre a taxa de corrosão calculada pela equação proposta para o aço ASTM A242 exposto em área industrial.....	92
Figura 3.35 – Dispersão dos resíduos para a melhor regressão efetuada para o aço ASTM A36 exposto em área industrial.....	94

Figura 3.36 – Verificação da distribuição dos resíduos segundo uma distribuição normal de probabilidade para a melhor regressão efetuada para o aço ASTM A36 em área industrial.....	95
Figura 3.37 – Efeito da concentração de cloretos sobre a taxa de corrosão calculada pela melhor equação proposta para o aço ASTM A36 em área industrial.....	95
Figura 3.38 – Efeito da concentração de sulfatos sobre a taxa de corrosão calculada pela melhor equação proposta para o aço ASTM A36 em área industrial.....	96
Figura 3.39 – Efeito da interação entre os cloretos e os sulfatos sobre a taxa de corrosão calculada pela melhor equação proposta para o aço ASTM A36 em área industrial.....	97
Figura 3.40 – Dispersão dos resíduos para a melhor regressão efetuada para o aço ASTM A242 exposto em área industrial.....	99
Figura 3.41 – Verificação da distribuição dos resíduos segundo uma distribuição normal de probabilidade para a melhor regressão efetuada para o aço ASTM A242 exposto em área industrial.....	99
Figura 3.42 – Efeito da concentração de sulfatos sobre a taxa de corrosão calculada pela melhor equação proposta para o aço ASTM A242 exposto em área industrial.....	100
Figura 3.43 – Efeito da concentração de cloretos sobre a taxa de corrosão calculada pela melhor equação proposta para o aço ASTM A242 exposto em área industrial.....	101
Figura 3.44 – Efeito da interação entre cloretos e sulfatos sobre a taxa de corrosão calculada pela melhor equação proposta para o aço ASTM A242 em área industrial..	101
Figura 3.45 – Dispersão dos resíduos para a melhor regressão efetuada para o aço ASTM A36 exposto na Usina 1 e em Fradinhos.....	104

Figura 3.46 – Verificação da distribuição dos resíduos segundo uma distribuição normal de probabilidade para a melhor regressão efetuada para o aço ASTM A36 exposto na Usina 1 e em Fradinhos.....	104
Figura 3.47 – Efeito da concentração de SO ₂ sobre a taxa de corrosão calculada pela melhor equação proposta para o aço ASTM A36 exposto na Usina 1 e em Fradinhos.....	105
Figura 3.48 – Efeito da concentração de PTS sobre a taxa de corrosão calculada pela melhor equação proposta para o aço ASTM A36 exposto na Usina 1 e em Fradinhos.....	106
Figura 3.49 – Efeito da interação entre SO ₂ e PTS sobre a taxa de corrosão calculada pela melhor equação proposta para o aço ASTM A36 na Usina 1 e em Fradinhos.....	106
Figura 3.50 – Dispersão dos resíduos para a regressão efetuada para o aço ASTM A242 exposto na Usina 1 e em Fradinhos.....	107
Figura 3.51 – Verificação da distribuição dos resíduos segundo uma distribuição normal de probabilidade para a regressão efetuada para o aço ASTM A242 na Usina 1 e em Fradinhos.....	108
Figura 3.52 – Efeito da concentração de PTS sobre a taxa de corrosão calculada pela equação proposta para o aço ASTM A242 exposto na Usina 1 e em Fradinhos.....	108

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – American Standard for Testing Materials
G – Goetita
H – Hematita
L – Lepidocrocita
L/G – Lepidocrocita e goetita superparamagnética
M - Maghemita
PTS – Partículas totais em suspensão
UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>	<i>Unidades</i>
a	Área superficial exposta ao ambiente	cm ²
B _{hf}	Campo magnético hiperfino	kOe
[Cl ⁻]	Concentração de íons cloretos	µg/m ³
d	Espaçamento entre planos cristalográficos	Å
δ/Fe	Deslocamento isomérico em relação ao Fe-α	mm/s
Δ	Desdobramento quadrupolar	mm/s
K	Taxa de corrosão	g/m ² /ano, mm/ano
M	Perda de massa	g
P	Perda de espessura, perda de massa por unidade de área	mm, g/m ²
[PTS]	Concentração de partículas totais em suspensão	µg/m ³
[SO ₂]	Concentração de dióxido de enxofre	µg/m ³
[SO ₄ ⁻²]	Concentração de íons sulfatos	µg/m ³
t	Tempo de exposição do aço	ano, mês, hora
T	Temperatura	°C
2θ	Ângulo de varredura	grau
ρ	Massa específica	g/cm ³
λ	Comprimento de onda	Å

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 O PROBLEMA ESTUDADO.....	18
1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
1.2.1. Fundamentos da corrosão atmosférica.....	19
1.2.2. Mecanismo da corrosão atmosférica.....	27
1.2.3. Aço patinável.....	34
1.2.4. Corrosão em função do tempo e de parâmetros ambientais.....	35
2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	40
2.1. SELEÇÃO DAS AMOSTRAS.....	40
2.2. SELEÇÃO DOS LOCAIS DE EXPOSIÇÃO.....	40
2.3. PREPARAÇÃO E EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42
2.4. AMOSTRAGEM DOS POLUENTES ATMOSFÉRICOS.....	42
2.5. ENSAIO DE PERDA DE MASSA DOS AÇOS.....	45
2.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	46
2.7. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	47
2.8. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	47
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
3.1. INSPEÇÃO VISUAL.....	48
3.2. CONDIÇÕES AMBIENTAIS DOS LOCAIS DE ESTUDO.....	50
3.3. ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO.....	56
3.4. ANÁLISE DA PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE AÇO.....	66
3.5. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE FATORES AMBIENTAIS NA CORROSÃO DO AÇO.....	81
4. CONCLUSÕES.....	110
5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

RESUMO

Amostras de aço ASTM A36 e aço ASTM A242 foram expostas por 4 meses em locais de ambiente marinho-industrial e ambiente rural. Foram avaliadas as condições meteorológicas e as concentrações de SO_2 , SO_4^{-2} , Cl^- e PTS dos locais de estudo durante todo o período de amostragem. Os produtos de corrosão foram caracterizados pela difratometria de raios-x e espectroscopia Mössbauer. As amostras expostas no ambiente rural apresentaram $\gamma\text{-FeOOH}$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, enquanto as amostras expostas em ambiente marinho-industrial apresentaram $\alpha\text{-FeOOH}$ e $\gamma\text{-FeOOH}$. As taxas de corrosão e as perdas de espessura foram determinadas a partir de ensaios de perda de massa. A perda de massa do aço ASTM A36 foi maior que a perda de massa do aço ASTM A242 em todos locais de exposição. Foram efetuadas regressões lineares simples para a perda de massa em função do tempo e regressões lineares múltiplas para os equacionamentos das taxas de corrosão em função de parâmetros ambientais para o aço ASTM A36 e para o aço ASTM A242. Foi verificado que os fatores de maior influência para a corrosão das amostras expostas em ambiente marinho-industrial foram os íons Cl^- e SO_4^{-2} . Um possível processo de adsorção competitiva entre estes íons pode ocorrer no referido ambiente. Para as amostras expostas em ambiente rural, foi verificado que os poluentes provavelmente não influem linearmente nas suas taxas de corrosão. Portanto, fatores meteorológicos como umidade devem ter maior importância na corrosão do aço exposto neste ambiente.

ABSTRACT

ASTM A36 and ASTM A242 steel samples were exposed for 4 months in marine-industrial and rural sites. The meteorological conditions and the SO_2 , SO_4^{-2} , Cl^- and TSP concentrations were evaluated during all the research period. The corrosion products were characterized by x-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy. The samples exposed in rural environment showed $\gamma\text{-FeOOH}$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, while samples exposed in marine-industrial environment showed $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\gamma\text{-FeOOH}$. Corrosion rates and thickness losses were determined through mass loss essay. ASTM A36 mass loss was larger than ASTM A242 mass loss. Simple linear regressions were performed for mass loss in function of time and multiple linear regressions were performed in order to produce equations for corrosion rates in function of environmental parameters for ASTM A36 and ASTM A242 steels. It was verified that Cl^- and SO_4^{-2} ions were the more influent factors in corrosion of samples exposed in marine-industrial environment. There must be a competitive adsorption process between Cl^- and SO_4^{-2} ions for marine-industrial environment. For samples exposed in rural environment, it was verified that pollutants probably don't influence linearly their corrosion rates. Therefore, meteorological factors as humidity must be more important to corrosion of steel exposed in this environment.