

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE-FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**ANÁLISE DO FENÔMENO CORROSIVO DOS AÇOS ASTM A572 E AHSS 750WP
EM CONDIÇÕES SIMILARES À ESTRUTURA METÁLICA DO DIQUE SECO DO
ESTALEIRO RIO GRANDE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LUCIANO LEÃO DUARTE

RIO GRANDE, RS

2022

LUCIANO LEÃO DUARTE

**ANÁLISE DO FENÔMENO CORROSIVO DOS AÇOS ASTM A572 E AHSS 750WP
EM CONDIÇÕES SIMILARES À ESTRUTURA METÁLICA DO DIQUE SECO DO
ESTALEIRO RIO GRANDE**

Dissertação de mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica da
Universidade Federal do Rio Grande-FURG
como requisito para obtenção do título de
“Mestre em Engenharia Mecânica” – Área
de Concentração: Engenharia de
Fabricação

Orientador: Prof. Dr. José Henrique
Alano

RIO GRANDE, RS

2022

Ficha Catalográfica

D812a Duarte, Luciano Leão.

Análise do fenômeno corrosivo dos aços ASTM A572 e AHSS 750WP em condições similares à estrutura metálica do dique seco do Estaleiro Rio Grande / Luciano Leão Duarte. – 2022.

92 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rio Grande/RS, 2022.

Orientador: Dr. José Henrique Alano.

1. Corrosão 2. Aço Patinável 3. Estaca Prancha 4. Produtos de Corrosão 5. Perda de Massa I. Alano, José Henrique II. Título.

CDU 621

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec



Ata nº 1/2022 da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos dez dias do mês de fevereiro de dois mil e vinte e dois, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, às nove horas, online via web conferência, a que se submeteu o mestrando **Luciano Leão Duarte**, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa engenharia de soldagem e materiais, com o seguinte título: **ANÁLISE DO FENÔMENO CORROSIVO DOS AÇOS ASTM A572 E AHSS 750WP EM CONDIÇÕES SIMILARES À ESTRUTURA METÁLICA DO DIQUE SECO DO ESTALEIRO RIO GRANDE**. Referendado pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores: José Henrique Alano, Luciano Volcanoglo Biehl e Guilherme Kurz Maron. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

1. José Henrique Alano: Aprovado _____
2. Luciano Volcanoglo Biehl: Aprovado _____
3. Guilherme Kurz Maron: Aprovado _____

Foi concedido um prazo de 30 dias para o candidato efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora (anexo) e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. A ata foi lavrada e vai assinada pelos membros da Comissão.

Assinaturas:

Documento assinado digitalmente
gov.br José Henrique Alano
Data: 10/02/2022 11:26:49-0300
Verifique em <https://verificador.itl.br>

1. _____
CPF: 036.950.749-57

Documento assinado digitalmente
gov.br Luciano Volcanoglo Biehl
Data: 10/02/2022 11:30:11-0300
Verifique em <https://verificador.itl.br>

2. _____
CPF: 575.195.100-00

Guilherme Kurz Maron

3. _____
CPF: 030.949.350-10

Luciano Leão Duarte: _____

Luciano Leão Duarte

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Obirajar Cardoso Duarte e Leomar Leão Duarte
(in memoriam), à minha esposa Luciene Bassols
Brisolara e ao meu filho Rafael Brisolara Duarte.*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço à Universidade Federal do Rio Grande (FURG), pelo acolhimento e conhecimento adquirido durante o mestrado.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPMEC), pela dedicação à missão de ensinar.

Ao Prof. Dr. José Henrique Alano, pela orientação, disponibilidade, didática e apoio durante o período de estudo.

Ao Prof. Dr. Luciano Biehl, pelo apoio no decorrer do curso e pela atenção sempre disponibilizada a cada aluno durante o mestrado.

Ao Estaleiro Rio Grande (ERG), por autorizar o estudo em suas instalações, tornando possível a realização deste trabalho.

Ao Diretor Operacional do ERG Ricardo Ávila, ao Coordenador de Manutenção e Infraestrutura Rodrigo Freitas, ao Supervisor de Meio Ambiente Antonio Gomes Jr e à Técnica de Meio Ambiente Rafaela Rodrigues, pelo apoio durante as atividades desenvolvidas no estaleiro.

À ArcelorMittal, pelo fornecimento de material para os ensaios e pelo apoio através do fomento de projetos de pesquisa.

À CAPES, pelo apoio a pesquisa científica e pela bolsa de estudos recebida.

À Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), por autorizar a realização de alguns ensaios em seus laboratórios.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da FURG, por proporcionar um ambiente moderno, qualificado e acolhedor para a pesquisa científica em nossa região.

RESUMO

Neste trabalho foi realizada uma comparação quanto à resistência ao fenômeno corrosivo em condições similares às encontradas no dique seco do Estaleiro Rio Grande, entre o aço ASTM A572 e um novo aço patinável de alta resistência desenvolvido pela ArcelorMittal designado de AHSS 750WP. Foram realizados ensaios com o intuito de verificar as taxas de corrosão dos referidos materiais e os produtos de corrosão formados em imersão no lençol freático coletado in situ e em uma solução de 3,5% de NaCl. Ao final foi demonstrado que os dois aços obtiveram as mesmas taxas de corrosão nos dois meios. No entanto, o AHSS 750WP formou produtos de corrosão com maior probabilidade de oferecer algum efeito mais protetivo quando comparado ao ASTM A572. Isto devido à formação de γ -FeOOH no AHSS 750WP que demonstrou uma morfologia mais compacta, promovendo uma barreira mais eficiente entre o eletrólito e o substrato do material. Já o ASTM A572 formou predominantemente magnetita proporcionando uma camada muito craquelada. Além disso, a presença dos elementos Cu, Cr e Ni nos produtos de corrosão do AHSS 750WP sugere a formação de uma camada de produtos de corrosão com maiores características protetivas se imerso por um período maior de tempo.

Palavras-chave

Corrosão, Aço Patinável, Estaca Prancha, Produtos de Corrosão, Perda de Massa

ABSTRACT

In this work, a comparison was made, regarding the resistance to the corrosive phenomenon under conditions similar to those found in the dry dock of the Rio Grande Shipyard, between ASTM A572 steel and a new high-strength, weathering steel developed by ArcelorMittal designated as AHSS 750WP. Tests were carried out with the purpose of verifying the corrosion rates of these materials and the corrosion products formed in immersion in the groundwater collected in situ and in a 3.5% NaCl solution. In the end, it was demonstrated that the two steels obtained the same corrosion rates in both media. However, AHSS 750WP formed corrosion products that are more likely to offer some more protective effect when compared to ASTM A572. This is due to the formation of γ -FeOOH in the AHSS 750WP, which demonstrated a more compact morphology, promoting a more efficient barrier between the electrolyte and the material's substrate. ASTM A572 predominantly formed magnetite providing a very cracked layer. Furthermore, the presence of the elements Cu, Cr and Ni in the corrosion products of AHSS 750WP suggests the formation of a layer of corrosion products with greater protective characteristics if immersed for a longer period of time.

Keywords:

Corrosion, weathering steel, Sheet Piling, Corrosion Products, Loss of Mass

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação da resistência à corrosão entre estacas pranchas fabricadas com aço da série blue e aços carbono [6].	22
Figura 2. Canal de acesso ao super porto do Rio Grande. Fonte: Google Earth.	26
Figura 3. Fuligem no Estaleiro Rio Grande oriunda de empresa vizinha. Fonte: próprio autor.	27
Figura 4. Magnitude da perda de espessura conforme as áreas de marés [5].	29
Figura 5. Áreas com maior ataque corrosivo na direção horizontal. Adaptado de [15].	30
Figura 6. Comparação de perda de espessura entre as almas internas e externas de perfís U [17].	31
Figura 7. Parede de estacas pranchas na costa oeste sueca com corrosão severa [18].	32
Figura 8. Mecanismo de corrosão com transferência de elétrons para bactéria redutora de sulfato [20].	34
Figura 9. Resistência à polarização em função do nível de carbono obtido por polarização linear [23].	36
Figura 10. Ensaios de impedância eletroquímica em cupons expostos a meios com diferentes concentrações de carbono orgânico em períodos de 3 (a e a') e 7 (b e b') dias [23].	38
Figura 11. Circuito elétrico equivalente representativo dos ensaios de impedância eletroquímica [23].	38
Figura 12. Difusão de cátions Me^{2+} para o eletrólito e de ânions Cl^{-} para o substrato durante o processo de formação de pite. Adaptado de [25].	41
Figura 13. Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando em (a) a formação de pites rasos no corpo de prova exposto ao meio de água do mar simulada e em (b) pites profundos no corpo de prova exposto à atmosfera marinha simulada. Adaptado de [27].	42
Figura 14. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva mostrando a concentração de Cl na parte interna da camada de produtos de corrosão. Adaptado de [27].	43
Figura 15. Mecanismo de formação de pites em meio de água produzida em campo de petróleo com a presença de IOB e SRB. Adaptado de [28].	44

Figura 16. Fluxograma do procedimento experimental.	45
Figura 17. Parâmetros geométricos das amostras para o cálculo da área exposta. .	48
Figura 18. (A) micrografia do aço ASTM A572 e (B) micrografia do AHSS 750WP. .	53
Figura 19. Difrátograma do aço ASTM A572 (A) e AHSS 750WP (B) mostrando picos característicos de ferro alfa conforme ficha cristalográfica PDF 6-696.	53
Figura 20. Difrátograma dos produtos de corrosão coletados in situ.	55
Figura 21. Difrátograma dos produtos de corrosão formados em imersão na solução de NaCl. Em A resultado referente ao aço ASTM A572 e em B ao AHSS 750WP. ...	56
Figura 22. (A) Morfologia dos produtos de corrosão nas estacas pranchas do dique seco e (B) morfologia típica de corrosão localizada sob a camada dos produtos de corrosão.	57
Figura 23. Imagens de MEV dos produtos de corrosão coletados in situ.	59
Figura 24. Produtos de corrosão formados após 724 horas de imersão. Amostras 9, 10, 11 e 12 (ASTM A572) e 13, 14, 15 e 16 (AHSS 750WP).	60
Figura 25. Em A amostras do aço ASTM A572 no momento da imersão e em B após 24 horas. Em C amostras do AHSS 750WP no momento da imersão e em D após 24 horas.	61
Figura 26. Micrografia das camadas de corrosão formadas em imersão por 724 horas. (A) ASTM A572 em NaCl, (B) ASTM A572 no lençol freático, (C) AHSS 750WP em NaCl e (D) AHSS 750WP no lençol freático.	62
Figura 27. Imagens de MEV das amostras dos aços ASTM A572 (A) e AHSS 750WP (B e C) que foram imersas em solução de 3,5% de NaCl. Em D a região onde foi detectado Cr e Cu. E e F mostra o EDS dos dois filmes observados no AHSS 750WP.	65
Figura 28. Em A imagem de MEV da seção transversal do AHSS 750WP após imersão por 724 horas. Em B resultados do EDS em linha desta região demonstrando a presença de Cr, Cu e Ni.	66
Figura 29. Imagens de MEV das amostras dos aços ASTM A572 (A) e AHSS 750WP (B, C e E) que foram imersas no lençol freático. Em D as regiões que correspondem as imagens B e C.	68
Figura 30. Taxa de corrosão média obtida em ensaio de perda de massa após 724 horas de imersão.	70

Figura 31. Curvas de polarização potenciodinâmica do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP. Ensaio realizado utilizando como eletrólito solução de 3,5% de NaCl e lençol freático coletado in situ.....	71
Figura 32. Curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP com respectivo circuito equivalente. Ensaio realizado utilizando como eletrólito solução de 3,5% de NaCl e lençol freático coletado in situ.	73
Figura 33. Referências por estrato.....	79
Figura 34. Referências por Qualis.....	80
Figura 35. Referências por data.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns aços utilizados para fabricação de estacas pranchas. Adaptado de [2].	20
Tabela 2. Ocorrência de sais nos oceando em percental em peso [7].	23
Tabela 3. Salinidade de alguns mares e oceânos. Adaptado de [7].	23
Tabela 4. Dados de salinidade do canal de acesso ao superporto do Rio Grande. Adaptado de [13].	25
Tabela 5. Parâmetros de curvas de polarização potenciodinâmica para cupons de aço carbono no.....	37
Tabela 6. Características dimensionais e de massa das amostras do ensaio de perda de massa.....	47
Tabela 7. Composição química dos materiais (% em peso).	52
Tabela 8. Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica.	71
Tabela 9. Resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.	72

LISTA DE ABREVIATURAS

ALWC – Corrosão Acelerada por Água Baixa (do inglês, *accelerated low water corrosion*)

ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês, *American Society for Testing and Materials*)

EPS – Substâncias Poliméricas Extracelulares (do inglês, *extracellular polymeric substances*)

IOB – Bactérias Oxidantes de Ferro (do inglês, *Iron Oxidizing Bacteria*)

LF – Lençol Freático

MAMA – Maré Astronômica Mais Alta

MAMB – Maré Astronômica Mais Baixa

MAMP – Maré Alta Média de Primavera

MBMP – Maré Baixa Média de Primavera

PH – Potencial de Hidrogênio

SA – Enzimas de Ativação de Sulfato (do inglês, *Sulfate Activation*)

SOB – Bactérias Oxidantes de Enxofre (do inglês, *Sulphur-oxidizing Bacteria*)

SR – Enzimas Redutoras de Sulfato (do inglês, *Sulfate Reducing*)

SRB – Bactérias Redutoras de Sulfato (do inglês, *Sulfate Reducing Bacteria*)

SU – Proteínas de Captação de Sulfato (do inglês, *Sulfate Uptake*)

TC – Taxa de Corrosão

TCP – Temperatura Crítica de Pite.

LISTA DE SÍMBOLOS

HCO_3^- - Íons de Ácido Carbônico

SO_4^{2-} - Íons De Sulfato

α -FeOOH - Goethita

β_a - Declive de Tafel da Reta de Polarização Anódica

β_c - Declive de Tafel da Reta de Polarização Catódica

β -FeOOH - Akaganeita

Cl - Cloro

Cl^- - Íon de Cloro - Cloreto

CPE_{dl} - Capacitância da Dupla Camada

CPE_f - Capacitância do Filme

Cr^{3+} - Íon de Cromo

E_{ca} - Potencial de Circuito Aberto

E_{corr} - Potencial de Corrosão

Fe - Ferro

Fe^{2+} - Íons de Ferro

γ -FeOOH - Lepidocrocita

H – Hidrogênio

HS^- - Íon Bissulfeto

I_{corr} - Corrente de Corrosão

NO_x - Óxidos de Nitrogênio

O - Oxigênio

OH^- - Hidroxila

Q_{dc} - Capacitância da Dupla Camada

Q_f - Capacitância dos Produtos de Corrosão

R_{eS} - Resistência do EletrólitoDa Solução

R_F - Resistência do Filme

R_f - Resistência da Camada dos Produtos de Corrosão

R_p - Resistência de Polarização

R_s - Resistência da Solução

R_{tcct} - Resistência à Transferência de Carga

SO_x - Óxidos de Enxofre

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVO GERAL.....	18
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	ESTACAS PRANCHAS PARA ESTRUTURAS MARÍTIMAS	20
2.2	CORROSÃO DE ESTRUTURAS DE AÇO EM AMBIENTES MARÍTIMOS..	22
2.2.1	Corrosão em Cortinas de Estacas Prancha.....	27
2.2.2	Corrosão Microbiológica em Estruturas Portuárias	32
2.2.3	Corrosão por Pites em Ambientes marítimos	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	ENSAIO DE PERDA DE MASSA	45
3.1.1	Preparo das Amostras	46
3.1.2	Limpeza das Amostras Após Imersão	47
3.1.3	Obtenção das taxas de Corrosão	47
3.2	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	48
3.2.1	Ensaio de Polarização Potenciodinâmica (PP).....	49
3.2.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	49
3.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS AÇOS E PRODUTOS DE CORROSÃO.....	49
3.3.1	Microscopia Óptica	49
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	50
3.3.3	Espectroscopia de Emissão Óptica	50
3.3.4	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)	50
3.3.5	Difração de Raios-X.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	52
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO.....	54
4.2.1	Composição dos Produtos de Corrosão Coletados In Situ	54
4.2.2	Composição dos Produtos de Corrosão Formados em Imersão	55
4.2.3	Morfologia dos Produtos de Corrosão Coletados In Situ	56
4.2.4	Morfologia dos Produtos de Corrosão Formados em Imersão	59

4.2.4.1	Produtos de Corrosão Formados na Imersão em 3,5% de NaCl.....	62
4.2.4.2	Produtos de Corrosão Formados na Imersão no Lençol Freático	66
4.3	TAXAS DE CORROSÃO	68
4.3.1	Taxas de Corrosão Obtida por Ensaio de Perda de Massa.....	68
4.3.2	Taxa de Corrosão Obtida por Ensaio Eletroquímicos	70
5	CONCLUSÕES	74
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
7	REFERÊNCIAS.....	76
7.1	REFERÊNCIAS NOMINAIS	76
7.2	REFERÊNCIAS POR ESTRATO.....	79
7.3	REFERÊNCIAS POR QUALIS	80
7.4	REFERÊNCIAS POR DATA.....	81
	APÊNDICE.....	82

1 INTRODUÇÃO

O estudo do fenômeno corrosivo em áreas marítimas onde estão localizadas instalações e terminais portuários ganha cada vez mais importância para a manutenção e garantia operacional destes empreendimentos. Conhecer como a corrosão se desenvolve em determinadas estruturas e equipamentos e qual sua potencialidade de agressividade, sem dúvida, possibilita tomadas de decisões em tempo hábil, o que evita perdas por paradas não programadas e por eventos não desejados. Dessa forma, obtêm-se maior segurança operacional, uma vez que as paradas de produção indesejadas são minimizadas. Também proporciona maior segurança para os operadores, já que os riscos de acidentes são reduzidos. E esse conjunto, finalmente, proporciona uma convergência para reflexos positivos para a segurança das instalações e para sustentabilidade econômica do negócio.

Um estudo realizado nos Estados Unidos da América (EUA) Li, X., Zhang, D. e outros [1] relatou que os custos relacionados à corrosão são da ordem de seis centavos para cada dólar do produto interno bruto americano. E, quando extrapolado para o resto do globo, esse custo atinge cifras no montante de quatro trilhões de dólares americanos. Sendo assim, como é sabido que regiões marítimas estão entre as mais afetadas pelos efeitos do fenômeno corrosivo, é possível inferir que boa parte das perdas com custos relacionados à corrosão no contexto mundial estão relacionadas às atividades marítimas e portuárias.

Com base neste contexto, a cidade do Rio Grande, no Rio Grande do Sul, onde está localizado o único porto marítimo do estado que abriga um distrito industrial com indústrias químicas, terminais de grãos, de containers e estaleiros, apresenta condições favoráveis para o estudo da resistência de materiais à agressividade do fenômeno corrosivo. No dique seco do Estaleiro Rio Grande é possível observar uma ação corrosiva bem desenvolvida com a formação de uma espessa camada de produtos de corrosão que se formou ao longo de mais de dez anos. Por isso, esta estrutura foi escolhida para o estudo de caso realizado neste trabalho.

Para a edificação deste equipamento foi escolhido como método construtivo a cravação de estacas pranchas formando cortinas metálicas atirantadas com uma viga de coroamento na parte superior. Como as estacas estão em contato direto com o solo e o lençol freático em uma superfície, e com a atmosfera e um filme de

água proveniente do lençol freático em outra, é esperada a ocorrência de uma ação corrosiva severa.

Sendo assim, realizar um estudo do fenômeno corrosivo nesta estrutura nas condições típicas deste local e similares às de serviço possui grande relevância pois ao avaliar o seu desenvolvimento pode obter-se informações que contribuam na escolha de materiais e/ou métodos de proteção de novos empreendimentos na região. E, também, oferece a oportunidade de proceder comparação do material utilizado com outros em desenvolvimento com características de maior resistência à corrosão e desempenho mecânico. Como é o caso do novo aço da ArcelorMittal avaliado neste trabalho e aqui denominado apenas de AHSS 750WP.

Portanto, ao analisar o desenvolvimento da ação corrosiva no aço ASTM A572, que é um material similar ao S430 GP das cortinas de estacas pranchas do dique seco, e o AHSS 750WP, é possível obter informações que podem ter grande relevância para projetos futuros. Cabe ainda ressaltar que o estudo desenvolvido é referente ao fenômeno corrosivo que ocorre na superfície das estacas que ficam expostas à atmosfera e ao lençol freático que flui pela conexão das estacas. Já a superfície em contato com o solo e com o lençol freático não foi possível avaliar devido não ser possível o acesso a esta região da estrutura.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento relacionado à corrosão dos aço ASTM A572 e do AHSS 750WP em condições similares às encontradas nas cortinas de estacas-prancha que formam a estrutura das paredes do dique do Estaleiro Rio Grande.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estimar a agressividade do meio através da comparação das taxas de corrosão obtidas em ensaios eletroquímicos e de perda de massa utilizando amostras de um aço similar ao das estacas pranchas das paredes do dique seco (ASTM A572) e do AHSS 750WP.
- Identificar os produtos de corrosão coletados in situ e formados durante imersão avaliando sua composição e aspectos morfológicos.

- Verificar se há possibilidade dos produtos de corrosão coletados in situ e os formados durante a imersão proporcionarem algum efeito protetivo.
- Averiguar se no meio há indícios da presença de agentes com capacidade de ocasionar fenômenos corrosivos induzidos por micro-organismos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ESTACAS PRANCHAS PARA ESTRUTURAS MARÍTIMAS

Estacas pranchas são perfis metálicos fabricados utilizando o processo de laminação a quente ou a frio que são largamente usados em obras de estruturas marítimas pelo mundo. Os materiais empregados são em geral aços carbono estruturais manufaturados seguindo os padrões estabelecidos em diversas normas. Dessa forma, estas estacas apresentam vários graus de resistência, o que permite que ao projetar tenha-se uma gama de opções para que se possa selecionar o mais adequado às características da estrutura desejada. Na Tabela 1, são mostrados alguns materiais com suas propriedades mecânicas e composição química que são utilizados na confecção destes perfis estruturais.

Tabela 1. Alguns aços utilizados para fabricação de estacas pranchas. Adaptado de [2].

Aço	Propriedades Mecânicas			Composição Química				
	Tensão Mínima de Escoamento (MPa)	Tensão Mínima de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
Padrão Europeu EN 10248								
S270GP	270	410	24	0,27	-	-	0,055	0,055
S390GP	390	490	20	0,27	0,6	1,7	0,05	0,05
S430GP	430	510	19	0,27	0,6	1,7	0,05	0,05
S460GP	460	550	17	0,27	0,6	1,7	0,04	0,04
Grau de Aço Resistente à Corrosão para Uso Marinho								
Blue 320	320	440	23	0,27	0,6	1,7	0,05	0,05
Blue 355	355	480	22	0,27	0,6	1,7	0,05	0,05
Blue 390	390	490	20	0,27	0,6	1,7	0,05	0,05
Padrão Norte Americano ASTM A572								
Grau 50	345	450	21	0,23	0,4	1,35	0,04	0,05
Grau 60	415	520	18	0,26	0,4	1,35	0,04	0,05
Padrão Alemão								
St52-3	355	490	20	0,24	0,55	1,6	0,045	0,045
Padrão Chinês								
Q235	235	375	38	0,2	0,3	0,7	0,045	0,045
Q690	690	770	14	0,18	0,6	2	0,03	0,025

Estas estacas são utilizadas tanto para estruturas temporárias, como o caso de ensecadeiras em obras em meio à água, quanto para definitivas, como paredes metálicas de diques secos em estaleiros. Em estruturas definitivas um aspecto importante que não pode ser negligenciado, é o fenômeno corrosivo que ocorre em função do ambiente a que estiver exposta. Como exemplo temos as paredes do dique seco do Estaleiro Rio Grande, que, de acordo com Peotta, R. [3], foram escolhidas estacas pranchas laminadas a quente com o aço S430GP do padrão europeu EN 10248. Neste projeto, a estimativa da perda de espessura das paredes para um período de 35 anos foi realizada através da metodologia contida na norma Eurocode 3 - Design of steel structures - Part 5: Piling. Com base nesta, foi definida a não utilização de proteção anticorrosiva, pois de acordo com a interpretação da norma no tempo previsto para a vida útil do empreendimento não ocorreria perda de espessura em função da corrosão que representasse risco estrutural, European Committee for Standardization [4].

Mas também existem estacas pranchas confeccionadas com materiais que apresentam maior resistência ao ataque corrosivo em ambientes marinhos, como é o caso da série blue, que é menos afetada pelo fenômeno corrosivo principalmente na zona de baixa-mar. É importante destacar que é justamente nesta região onde estudos apontam que ocorrem perdas mais severas de espessura devido à corrosão, James, M. N. e Hattingh, D. G. [5]. Os aços denominados como blue possuem em sua formulação de acordo com ArcelorMittal [6], 1,5 % de cromo e 0,65% de alumínio o que difere este produto dos demais lhe conferindo maior capacidade de resistência à corrosão. Na Figura 1 é mostrada a comparação entre estacas fabricadas com aços da série blue e aços carbono quanto ao desempenho de resistência à corrosão quando imersas em ambientes marinhos.

Embora, novos materiais sejam desenvolvidos com maior resistência à corrosão, sistemas de proteção também podem ser avaliados quanto a sua necessidade de aplicação, para que seja alcançado um maior tempo de vida útil para a estrutura. Alguns fabricantes indicam a utilização de técnicas de proteção por barreira (revestimentos) ou proteção catódica (galvânica ou corrente impressa), e, também, em alguns casos a combinação dos dois sistemas protetivos levando em consideração o meio que está em contato cada superfície da estaca.

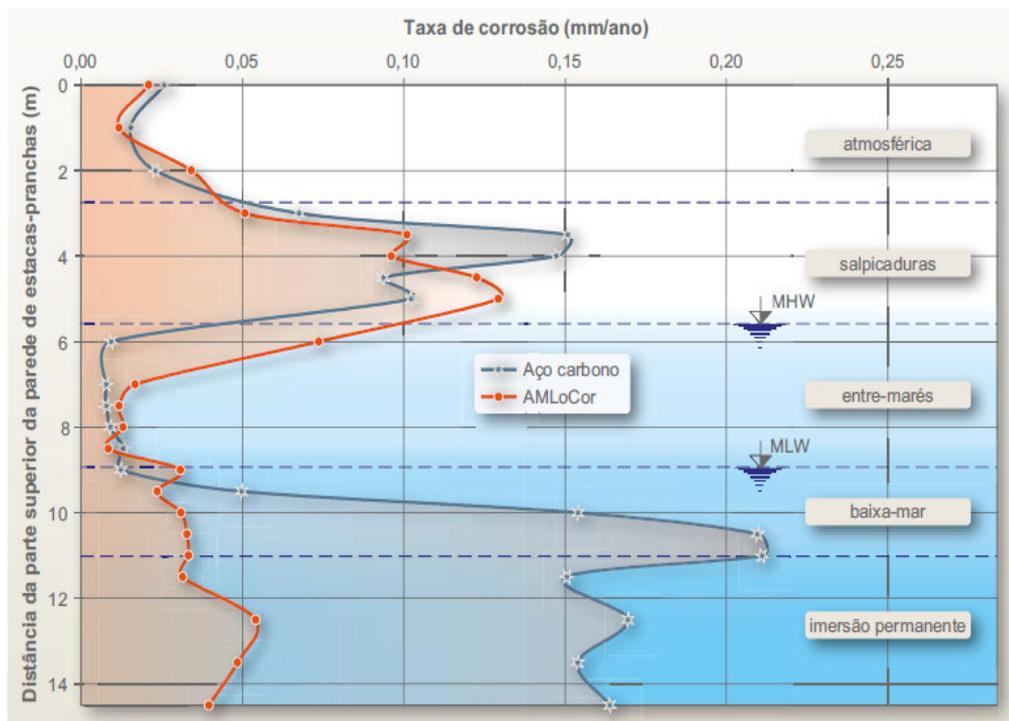


Figura 1. Comparação da resistência à corrosão entre estacas pranchas fabricadas com aço da série blue e aços carbono [6].

2.2 CORROSÃO DE ESTRUTURAS DE AÇO EM AMBIENTES MARÍTIMOS

Perfis de aço possuem grande utilização em todo mundo na construção de estruturas portuárias e de diques secos de estaleiros localizados em ambientes marinhos, pois agregam grande rapidez na execução das obras e também apresentam vantagem econômica devido ao menor custo de construção proporcionado. Mas há uma questão de grande relevância que não pode ser negligenciada neste tipo de material estrutural, que é o fenômeno corrosivo que invariavelmente irá ocorrer em maior ou menor magnitude dependendo de vários fatores, pois o aço em ambientes marinhos, sempre terá presente as condições favoráveis à corrosão. E isso acontece, porque a água salgada é um excelente eletrólito devido à presença do cloreto de sódio e de outros sais. A Tabela 2 mostra a ocorrência dos principais sais encontrados nos oceanos, onde podemos verificar que o cloreto de sódio (NaCl) com 77,8% é o sal mais presente.

Tabela 2. Ocorrência de sais nos oceando em percental em peso [7].

Sal	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaSO ₄	K ₂ SO ₄	CaCO ₃	MgBr ₂
% de ocorrência	77,8	10,9	4,7	3,6	2,5	0,3	0,2

A magnitude do efeito corrosivo da água do mar pode ser comparada de acordo com a sua salinidade, podendo esta ser constante em oceanos ou variar em mares interiores. Na Tabela 3, é mostrada a salinidade de alguns mares e oceanos, onde pode ser visto que em um mesmo mar, como no caso do Mar Cáspio, dependendo de suas características geográficas, pode apresentar diferenças consideráveis em sua concentração salina o que tem influência direta na sua capacidade de favorecer o efeito corrosivo em estruturas metálicas marítimas, Gentil, V. [7].

Tabela 3. Salinidade de alguns mares e oceânos. Adaptado de [7].

Sal	Atlântico	Pacífico	Mediterrâneo	Vermelho	Cáspio	Cáspio (Golfo de Karabaguz)
% de Salinidade	3,54	3,49	3,7 – 3,9	>4,1	1,0 – 1,5	16,4

Quanto maior for a concentração de sal na água, mais potencializada estará a reação eletroquímica de corrosão, pois o eletrólito terá uma maior condutividade facilitando o deslocamento dos íons, o que favorece a reação de oxidação do ferro, que é o maior elemento constituinte do aço, e, também, a de redução do oxigênio dissolvido na água. Evans, em 1920, demonstrou, através da experiência da gota salina, o mecanismo eletroquímico presente na corrosão do ferro em meios aquosos de acordo com as seguintes reações, Wolyneec, S. [8]:



Pela equação da reação catódica, podemos observar que a concentração de oxigênio dissolvido na água é um fator importante para a magnitude da ocorrência do fenômeno corrosivo em meios aquosos, pois sua presença em maior ou menor quantidade irá definir um número maior ou menor de reações ao longo do tempo, o

que exercerá influência direta na taxa de corrosão do material. Shifler, D. A. [9], relata que em zonas marítimas são observadas altas taxas de corrosão nas áreas de respingos e que estas são consideradas como regiões aeradas.

De acordo com Wiener, M. S. e Salas, B. V. [10], a reação eletroquímica em uma corrosão marinha depende principalmente da salinidade e do teor de oxigênio dissolvido na água. Os sais aumentam a condutividade e os íons de cloreto também afetam o filme de óxido formado diminuindo a passividade, o que leva à corrosão localizada em pites e frestas principalmente em materiais que formam camadas passivadoras. Mas não só a salinidade e a concentração de oxigênio dissolvido na água em ambientes marinhos são as únicas variáveis que influenciam o processo corrosivo, existem fatores que também assumem grande relevância dependendo das características locais. Terminais portuários, docas, atracadouros, estaleiros e demais equipamentos também estão expostos a efluentes de cidades, a águas lacustres e ao crescimento da fauna e flora que podem agregar uma alta carga de material orgânico, podendo favorecer a ocorrência da corrosão microbiológica nestas estruturas pela presença de bactérias redutoras de sulfato (SRB – do inglês, sulfate reducing bacteria).

Outro fator também a ser considerado é que, em geral, estas estruturas estão localizadas em distritos industriais e cidades do seu entorno que podem gerar efluentes que exercem influência nas características das águas. Podem alterar sua temperatura, o seu PH, contaminar com metais pesados, adulterar a sua composição química e até mesmo o seu movimento pode ser modificado, Zampieri, B.D.B, Costa Andrade, V. e outros [11]. A construção de barreiras, cais, quebra-mares e outras estruturas podem interferir modificando o regime de salinidade local devido à alteração da dinâmica de entrada e saída das águas marinhas em portos marítimos abrigados em foz de rios ou de lagunas.

Fatores climáticos devem ser considerados, pois chuvas com altos índices pluviométricos podem diluir as águas internas onde existem portos abrigados alterando sua composição. Já os ventos ditam o regime de entrada e saída destas o que pode também alterar suas características, através da diluição modificando sua salinidade e concentração dos demais compostos. A umidade relativa do ar também tem grande influência nos fenômenos corrosivos, pois em níveis baixos, menores que 50%, a corrosão eletroquímica é pouco provável, com 60% ela pode ser lenta, mas com valores acima de 70% o processo torna-se acelerado Gentil, V. [7].

Na Tabela 4, onde estão dados de monitoramento ambiental do canal de acesso ao Super Porto do Rio Grande, pode ser vista grande variação da salinidade em função do vento, sendo que, quando ocorre a direção sudeste, o maior índice é alcançado. Isto acontece devido à entrada da água do oceano atlântico para a lagoa dos patos o que provoca o aumento da concentração salina na região do estuário. Pereira, N., Campos, B.R. e outros [12], dizem que fatores climáticos afetam diretamente a salinidade do estuário da lagoa dos patos, sendo a região da barra a que possui a maior variabilidade que é influenciada principalmente pelo regime de ventos deste local.

Tabela 4. Dados de salinidade do canal de acesso ao Superporto do Rio Grande. Adaptado de [13].

Parâmetro	Profundidade	1	2	3	4
Mês / Ano		Fevereiro 2011	Junho 2011	Julho 2011	Outubro 2011
Estação de Amostragem		7	7	7	7
Hora		10:48	11:05	10:23	11:05
Latitude		32 05,982	32 05,982	32 05,982	32 05,982
Longitude		52 06,026	52 06,026	52 06,026	52 06,026
Salinidade	Superfície	31,4	3,6	0,7	17,9
	Meio	-	-	-	-
	Fundo	32,8	3,0	0,5	23,0
Direção do Vento		SE	NE	NE	E

Pode ser vista na Figura 2 uma imagem de satélite da região do estuário da lagoa dos patos, no município do Rio Grande, onde estão localizadas diversas empresas do distrito industrial e terminais marítimos. Na imagem, a diferença entre a coloração da água da lagoa dos patos e do oceano atlântico mostra um grande volume de sedimentos oriundos do estuário.



Figura 2. Canal de acesso ao super porto do Rio Grande. Fonte: Google Earth.

Não só as estruturas de aço que estão imersas em água no ambiente marítimo estão sujeitas aos efeitos ambientais responsáveis pelo surgimento dos processos corrosivos. Emissões industriais e a névoa salina oriunda destes ambientes têm a capacidade de atingir as demais estruturas que fazem parte de terminais portuários e estaleiros e que não estão em contato direto com a água ou que estão apenas em alguns momentos. O dique seco do Estaleiro Rio Grande é um exemplo típico, pois fica submerso apenas poucos dias a cada 2 ou 3 anos.

Estas emissões atmosféricas não devem ser desprezadas, pois podem gerar deposição em estruturas metálicas que em contato com a umidade pode formar compostos ácidos que exercem ação corrosiva sobre o aço. Em locais industrializados, segundo Wiener, M. S. e Salas, B. V.[10], as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono CO_2 em conjunto com partículas de sais e aliados a alta umidade local, são grandes responsáveis pela aceleração do fenômeno corrosivo com capacidade de iniciar e agravar processos de degradação de estruturas metálicas.

Uma grande quantidade de fuligem que precipitou no Estaleiro Rio Grande é mostrada na Figura 3, oriunda da atividade industrial da região. Estas partículas, mesmo sendo inertes para o metal, possuem grande capacidade de adsorção de gases presentes na atmosfera como o CO_2 , que em conjunto com a umidade relativa do ar, pode formar compostos corrosivos. Além disso, esta emissão ainda pode proporcionar o efeito corrosivo pela aeração diferencial ocasionada pela deposição de material sobre as superfícies, Askey, A., Lyon, S.B. e outros [14].



Figura 3. Fuligem no Estaleiro Rio Grande oriunda de empresa vizinha. Fonte: próprio autor.

Outro agente corrosivo importante em ambientes marítimos é a névoa salina que provoca a deposição de partículas de sal nas estruturas e que em conjunto com a umidade relativa do ar, normalmente alta nestes locais, formam sobre a superfície um filme de eletrólito muito concentrado com capacidade de promover uma severa ação corrosiva. Um fator importante que também deve ser considerado é o regime de ventos, pois dependendo da sua direção e velocidade ocorrerá uma maior ou menor exposição de estruturas e equipamentos à atmosfera salina, Shifler, D.A. [9].

2.2.1 Corrosão em Cortinas de Estacas Prancha

Estacas pranchas são perfis estruturais utilizados na forma de cortinas metálicas largamente empregadas na construção de estruturas de portos, estaleiros, contenções, atracadouros e outros empreendimentos marítimos. Tais perfis são fabricados com diversas geometrias e espessuras podendo ser montados em diversas configurações de acordo com as características do projeto.

A técnica de construção usando estacas pranchas tem grande utilização em obras de estruturas marítimas, porque agrega grande agilidade no processo. Normalmente resulta em considerável diminuição no tempo e custo final da obra, proporcionando que os empreendimentos entrem em produção em menor prazo o que possibilita o retorno mais rápido do capital investido.

A corrosão de estruturas de aço em ambientes marinhos, onde estão em imersão permanente, de acordo com James, M. N. e Hattingh, D. G. [5], sofre influência de diversos fatores como temperatura, presença de nutrientes (orgânicos e inorgânicos), composição da água, nível de oxigênio dissolvido, salinidade e poluentes. Por isso, embora o efeito corrosivo apresente características muito similares em diversos lugares, deve sempre ser observado de acordo com cada local específico, pois é dependente de muitas variáveis que podem levar a resultados diferentes de acordo com as características de cada caso.

Um fato que tem sido observado em relação às regiões afetadas pelo efeito corrosivo em estacas pranchas é que este fenômeno não provoca a perda de espessura de forma homogênea, mas sim, de acordo com os níveis de marés de cada local. Como vemos na Figura 4, James, M. N. e Hattingh, D. G. [5] demonstram que existem duas zonas onde a ação da corrosão promove a maior perda de espessura em estruturas de aço imersas em ambientes marinhos, sendo elas: a zona de respingos, localizada logo acima da maré astronômica mais alta (MAMA ou HAT – do inglês, highest astronomical tide), e a outra localiza entre a maré baixa média de primavera (MBMP ou MLWS – do inglês, mean low water spring tide) e a maré astronômica mais baixa (MAMB ou LAT – do inglês, lowest astronomical tide). Sendo esta última a que apresenta maiores níveis de perda de espessura sendo classificada como a zona de corrosão acelerada por água baixa (CAAB ou ALWC – do inglês, accelerated low water corrosion).

Portanto, em projetos de estruturas nestes ambientes, tanto a área acima da maré astronômica mais alta, quanto à zona de corrosão acelerada por água baixa constituem o maior interesse dos projetistas para o cálculo da sobre-espessura do material em função das taxas de corrosão destas áreas.

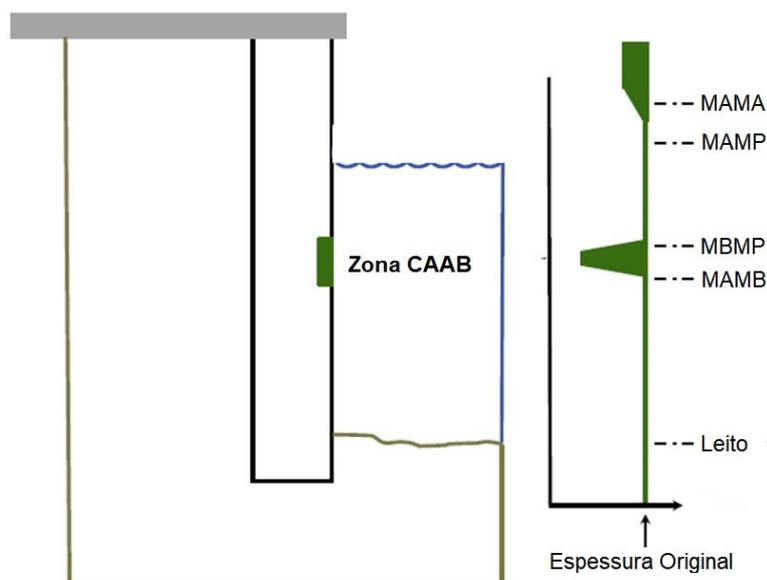


Figura 4. Magnitude da perda de espessura conforme as áreas de marés [5].

A diferença que ocorre na zona de respingos em relação às outras áreas que apresentam uma menor taxa de perda de espessura como resultado da corrosão, acontece porque nesta região ocorre a deposição de sais devido às partículas de água salgada. Dessa forma, o sal depositado em conjunto com a alta umidade do local forma um eletrólito muito concentrado em uma região com grande disponibilidade de oxigênio, havendo, portanto, condições muito favoráveis à reação eletroquímica de oxidação do ferro e de redução do oxigênio.

Já o fenômeno corrosivo que acontece na zona de corrosão acelerada por água baixa, que pode se estender até o leito marinho, tem origem microbiológica e apresenta taxas de perdas de espessura muito altas podendo alcançar valores de até 1 mm ao ano. Este fato, segundo James, M. N. e Hattingh, D. G. [5], se deve às bactérias redutoras de sulfato que ocasionam a corrosão anaeróbica de longo prazo, e que se caracteriza pela formação de biofilmes que podem ter ação protetora ou corrosiva dependendo da espessura do filme formado. Biofilmes aderentes com baixa espessura tendem a ter uma ação protetora, porém, os com maior espessura e menos aderentes que possuem falhas na cobertura, podem ocasionar corrosão localizada acelerada com sua taxa diretamente relacionada à quantidade de nutrientes presentes no meio.

Melchers, R. E., Jeffrey, R. J. e outro [15], relatam que estacas pranchas apresentam um padrão de diferenciação vertical quanto aos efeitos corrosivos.

Sendo os mais intensos verificados na zona de corrosão acelerada por água baixa, que, quando observados em uma linha horizontal na zona de ALWC, é evidenciado que a corrosão não acontece de forma homogênea ao longo desta faixa. Nas estacas pranchas de perfil U é observado que as áreas com maior ação corrosiva estão localizadas na alma sendo este efeito é constatado com maior severidade nas externas. Já nos perfis Z o maior efeito corrosivo é verificado nos cantos e nos flanges conforme demonstra a Figura 5.

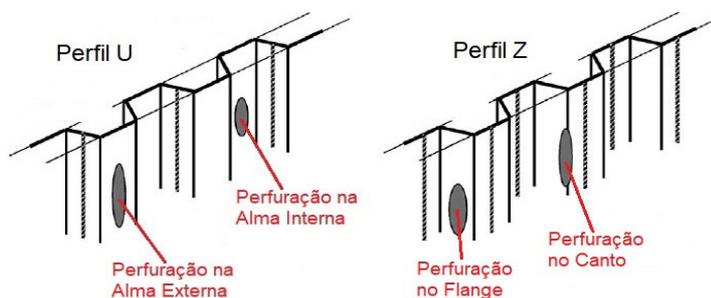


Figura 5. Áreas com maior ataque corrosivo na direção horizontal. Adaptado de [15].

Tendo em vista que na zona de ALWC as condições para o desenvolvimento da corrosão microbológica são homogêneas ao longo do plano horizontal, não há razões para se acreditar que a diferença do efeito corrosivo que acontece em regiões deste plano esteja relacionada diretamente a fatores microbológicos.

Em seu trabalho, Melchers, R. E., Jeffrey, R. J. e outro [15], concluem que ocorre uma forte influência de fatores metalúrgicos nas regiões da zona de ALWC mais afetadas, uma vez que, nestes locais, estão presentes defeitos e segregações de determinados elementos provocando diferenças de composição localizadas. Aços mais antigos, laminados a frio, segregam nas referidas regiões maiores quantidades de carbono, fósforo, manganês e enxofre em comparação com materiais mais modernos laminados a quente, que apresentam um melhor controle no processo de fabricação, mas que, também, apresentam certo grau de segregação possibilitando a existência da corrosão localizada. Ainda, Zhang, Z., Xu, S. e outro [16], também concluíram, que aços submetidos a processos de conformação a frio gerando partes encruadas pela deformação, apresentam efeitos corrosivos mais severos nestas regiões.

Ao comparar o efeito corrosivo nas almas dos perfis tipo U, Schoefs, F., Boéro, J. e outro [17], observaram que o efeito corrosivo na zona de ALWC que

ocorre nas almas mais externas, apresentaram corrosão mais severa com uma média maior de perda de espessura quando comparadas com as mais internas. Isso pode ser visto na Figura 6, e esta diferença é atribuída ao fato das almas que estão localizadas na região mais externa estarem sujeitas a uma maior aeração devido à dinâmica das correntes. A abrasão pelo contato com partículas sólidas presentes na água também tem sua contribuição neste fenômeno.

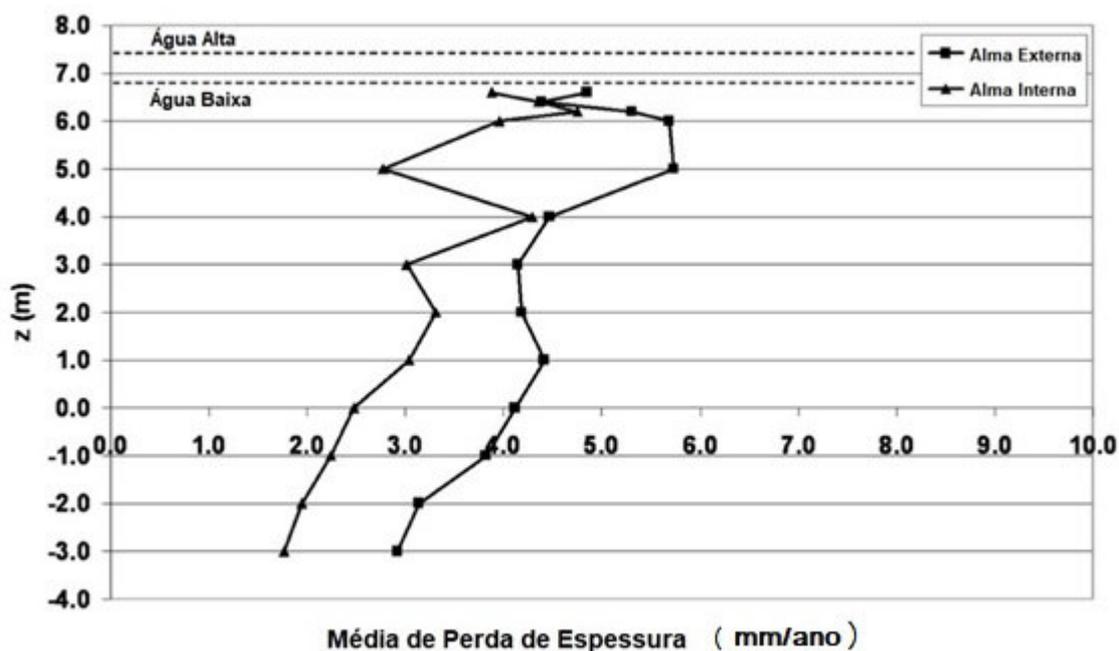


Figura 6. Comparação de perda de espessura entre as almas internas e externas de perfis U [17].

Na Figura 7, é possível observar a severidade do processo corrosivo ocorrido nas almas externas na cortina de estacas prancha em um cais localizado na costa oeste da Suécia, ficando evidente, que as regiões com maior perda de espessura estão situadas nas almas mais externas dos perfis tipo U, Wall, H. [18]

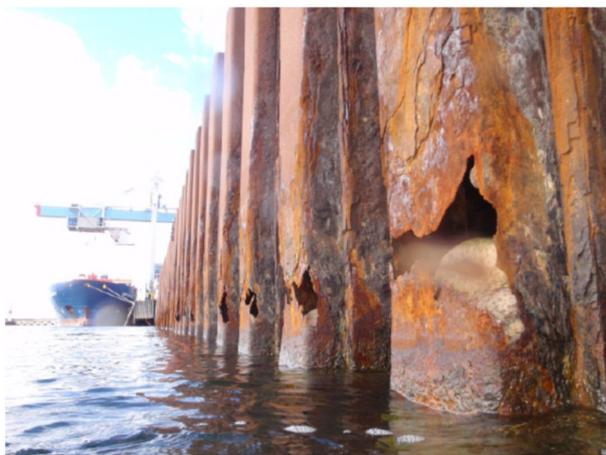


Figura 7. Parede de estacas pranchas na costa oeste sueca com corrosão severa [18].

2.2.2 Corrosão Microbiológica em Estruturas Portuárias

O fenômeno corrosivo no aço pode ter várias causas, e uma com grande ocorrência em diversos seguimentos, é a que está relacionada a micro-organismos, e que dá origem a chamada corrosão microbiológica. Ela tem como principal causador, bactérias, mas também, em alguns casos, é originada por fungos e algas. Tais agentes podem ser encontrados na água do mar, em águas de arrefecimento de equipamentos, em emissões de esgotos, em ambientes lacustres, solos com presença de material orgânico ou que contenham sulfatos, sulfetos, fosfatos ou enxofre provenientes de resíduos industriais ou da existência natural destes elementos, Gentil, V. [7].

Na existência de um metal em imersão onde estejam presentes micro-organismos causadores de corrosão microbiológica, surge a possibilidade de formação de biofilme na ordem das seguintes etapas: adsorção à superfície metálica do material orgânico presente na água iniciando a formação do biofilme. Após, há a deposição de bactérias sésseis (bactérias que aderem à superfície), e, em seguida, inicia-se por estas, a formação de biofilme composto por polímeros extracelulares que as protegem de condições adversas do meio inclusive lhes conferindo resistência a alguns biocidas. E, finalmente, se houver nutrientes na quantidade necessária, as bactérias se multiplicam ocasionando o aumento do biofilme, o que favorece a aderência de outros agentes como fungos e algas [7].

Os biofilmes formados nos processos microbiológicos podem ter ação protetora ou corrosiva dependendo de diversos fatores que influenciam sua

formação e lhe atribuem determinadas características químicas e morfológicas. Liu, H., Gu, T. e outros [19], realizaram um estudo sobre a influência das substâncias poliméricas extracelulares (EPS – do inglês, *extracellular polymeric substances*) produzidas por bactérias oxidantes de ferro (IOB – do inglês, *iron oxidizing bacteria*) na formação de biofilme. No trabalho constataram que culturas de IOB cultivadas por 7 dias e com concentrações diferentes de EPS produzem resultados distintos quanto a ação corrosiva ou protetiva. Para meios corrosivos com baixa e alta concentração (24 mg.L^{-1} e 1200 mg.L^{-1}), o efeito demonstrado foi o corrosivo, já para média (240 mg.L^{-1}) obteve-se um biofilme compacto com capacidade de proporcionar proteção ao aço. Também relatam em seu trabalho que as bactérias redutoras de sulfato possuem um comportamento mais conhecido quanto a formação de biofilmes apresentando resultados diferentes a dos formados pelas IOB em relação a concentração de EPS: baixa concentração promove efeito de proteção, alta, estimula a corrosão.

O mecanismo corrosivo gerado por bactérias redutoras de sulfato é mostrado em estudo realizado por Venzlaff, H., Enning, D. e outros [20] e pode ser visto na Figura 8, que demonstra a transferência direta de elétrons para o micro-organismo. Enquanto íons de Fe^{2+} são dissolvidos e passam para o eletrólito, elétrons são transferidos para enzimas redutoras de sulfato (SR – do inglês, *sulfate reducing*) da bactéria que os utiliza no processo. O sulfato presente no meio, SO_4^{2-} , através de proteínas de captação (SU – do inglês, *sulfate uptake*), ingressa na célula sendo ativado na sequência por enzimas de ativação (SA – do inglês, *sulfate activation*) para que possa ocorrer a redução pelas SR que liberaram para o meio sulfeto de hidrogênio (H_2S). Havendo no eletrólito ânions HCO_3^- e o H_2S liberado, ambos reagem com os íons Fe^{2+} formando carbonato de ferro e sulfeto de ferro que aderem na superfície metálica formando um filme semiconductor o que garante a continuidade das reações e dos processos metabólicos dos micro-organismos.

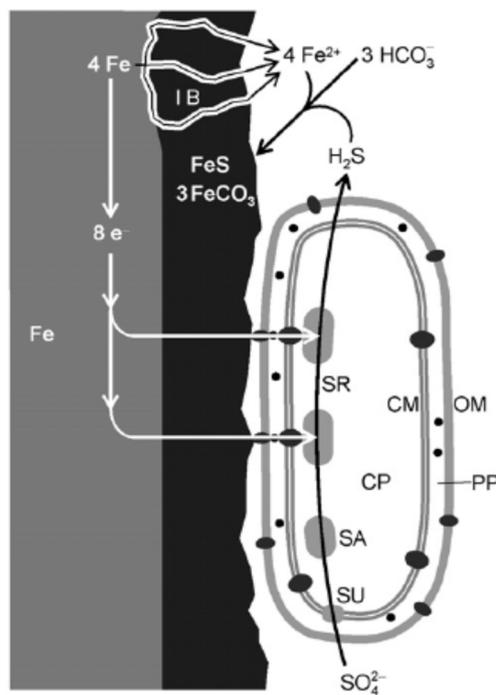


Figura 8. Mecanismo de corrosão com transferência de elétrons para bactéria redutora de sulfato [20].

Em estruturas de portos marítimos a corrosão microbiológica é um fator de atenção em estacas de aço utilizadas para a construção de cais e atracadouros, onde taxas de perda de espessura mostram-se severas na região onde encontra-se a ALWC. Nesta área, o dano pelo efeito corrosivo pode variar de 0,3 a 1 mm/ano, enquanto, que nas demais, estima-se que a perda fique em torno de 0,05 mm/ano. Beech, I. B. e Campbell, S. A. [21], realizaram um trabalho onde avaliaram a influência de bactérias redutoras de sulfato e bactérias oxidantes de enxofre (SOB – do inglês, *sulphur-oxidizing bacteria*) no fenômeno corrosivo que ocorre na zona de corrosão acelerada por água baixa em estacas de aço do cais de um porto no sul da Inglaterra. Ensaio eletroquímico de polarização linear, com eletrodos confeccionados de materiais iguais aos das estacas, utilizando como eletrólito apenas água do mar, apresentaram uma taxa de perda de espessura de 0,054 mm/ano. Já quando, no eletrólito estavam presentes bactérias SRB e SOB oriundas de sedimentos locais, a taxa alcançada mostrou-se superior em nove vezes chegando a 0,518 mm/ano o que demonstrou de forma conclusiva a influência da ação biológica no processo corrosivo na região da zona de ALWC. Também foram obtidas imagens com microscopia eletrônica de varredura que comprovaram a formação de biofilmes e a existência de pites nestes locais.

Os autores também observam fatores importantes que podem ser utilizados como indicadores da existência de corrosão provocada por organismos, sendo os seguintes:

- Espessura e morfologia dos produtos da corrosão;
- PH dos os produtos da corrosão;
- Presença de algas e invertebrados;
- Teor de carbono orgânico, hidrogênio e oxigênio nas camadas incrustantes;
- Ocorrência da combinação de bactérias SOB e SRB em produtos da corrosão.

O intervalo médio entre marés e a quantidade de carbono total presente na água do mar, também são citados como fatores a serem observados, pois em estruturas de portos afetados por corrosão microbológica, estes possuem níveis maiores quando comparados aos não afetados.

Além dos ambientes marinhos, águas subterrâneas profundas também podem conter micro-organismos que em condições anóxicas possuem a capacidade de promover a corrosão microbológica em ligas de aço carbono. É o que mostra o trabalho realizado por Rajala, P., Carpén, L. e outros [22] ao analisar este fenômeno em um depósito de resíduos radioativos em Olkiluoto na Finlândia situado a uma profundidade de 100 metros. Onde foi visto, que neste ambiente, determinados agentes microbológicos se beneficiam do aço carbono e dos produtos da corrosão proporcionando o aumento do número de bactérias e também o aparecimento de novas espécies. O experimento mostrou que no início eram detectadas apenas bactérias da família *thermodesulfovibrio* na água oriunda do depósito, e que ao passar do tempo, com a presença do aço carbono, houve o aumento do número e da diversidade dos micro-organismos. A SRB *deltaproteobacteriana* foi detectada e se tornou a mais dominante sendo encontrada na água de incubação, no biofilme e na superfície do aço.

Nas amostradas de águas subterrâneas onde foram realizadas incubações na presença de aço carbono a colônia de bactérias foi mais diversificada e o número de agentes 100 vezes mais abundante quando comparadas as que não continham o referido aço. Também foi visto que a temperatura possui influência na diversidade das colônias e que a formação dos depósitos de produtos de corrosão ocorrem na superfície do metal.

A corrosão microbiológica acelerada nestas condições, tem grande relevância, porque com a degradação do material em função da solubilidade dos íons metálicos pode ocorrer a liberação de núclídeos para o lençol subterrâneo causando contaminação por material radioativo.

Dou, W., Liu, J. e outros [23], realizaram um trabalho onde compararam a corrosão microbiológica no aço carbono causada por SRB da espécie *desulfovibrio vulgaris*. Neste experimento, realizaram ensaios eletroquímicos com culturas destes micro-organismos, onde foi utilizado como fonte de carbono orgânico lactato e citrato com as seguintes concentrações no meio: 0%, 1%, 20%, 50% e 100%. Na Figura 9, pode ser observado o resultado de resistência à polarização (R_p) utilizando a técnica polarização linear. Tendo em vista que, R_p é inversamente proporcional à taxa de corrosão, o cupom que foi submetido ao teste onde a fonte de carbono orgânico no eletrólito estava em 20% foi o que apresentou a maior taxa de corrosão, já o que tinha concentração de 100%, apresentou a menor. Eles relatam, como causa, que no percentual de 20% as bactérias tiveram que substituir o lactato e o citrato pelo ferro elementar do aço como fonte de elétrons para a atividade de redução de sulfato que ocorre neste processo. Já na concentração de 0% a corrosão não ocorreu devido à grande perda de micro-organismos motivada pela falta de carbono.

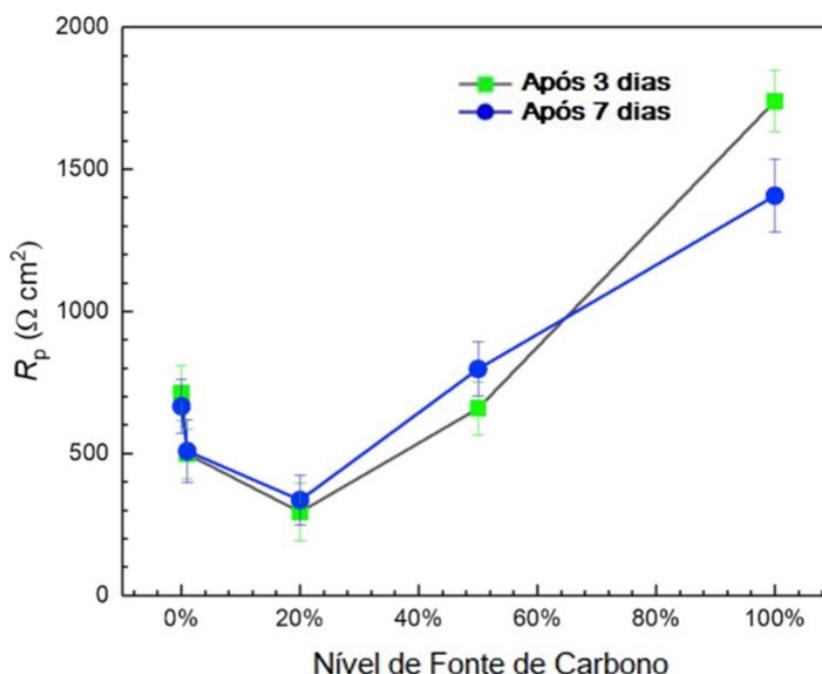


Figura 9. Resistência à polarização em função do nível de carbono obtido por polarização linear [23].

Na Tabela 5 pode ser visto que a densidade de corrente de corrosão teve seu maior valor quando o percentual da fonte de carbono está em 20%, o que corrobora com os resultados obtidos através dos ensaios de polarização linear.

Tabela 5. Parâmetros de curvas de polarização potenciodinâmica para cupons de aço carbono no meio com diferentes concentrações de fonte de carbono [23].

Fonte de Carbono	I_{corr} (A cm^{-2})	E_{corr} (V) vs. SCE	β_a (V dec^{-1})	β_c (V dec^{-1})
0%	1.3×10^{-4}	-0,60	0,40	-0,12
1%	2.5×10^{-4}	-0,64	0,32	-0,20
20%	4.0×10^{-4}	-0,63	0,55	-0,12
50%	7.9×10^{-5}	-0,71	0,90	-0,29
100%	1.6×10^{-5}	-0,71	0,84	-0,06

A técnica de impedância eletroquímica também foi utilizada neste estudo e foram apresentados resultados com representações de Nyquist e de Bode, que podem ser vistas na Figura 10, onde em (a) e (a') estão os resultados para um período de 3 dias e (b) e (b') para o de 7 dias. Em (a) e (b) os gráficos de Nyquist demonstram que o cupom exposto a fonte de carbono com concentração de 100% apresentou um diâmetro de semi-círculo bem maior quando comparado aos expostos a concentrações menores, sendo que, o de menor diâmetro foi observado na concentração de 20%. Neste método um diâmetro menor de semi-círculo representa uma menor resistência à corrosão. Já em (b) e (b'), os diagramas de bode também confirmam os resultados, até então obtidos, pois uma magnitude de impedância mais baixa corresponde a uma taxa de corrosão mais alta.

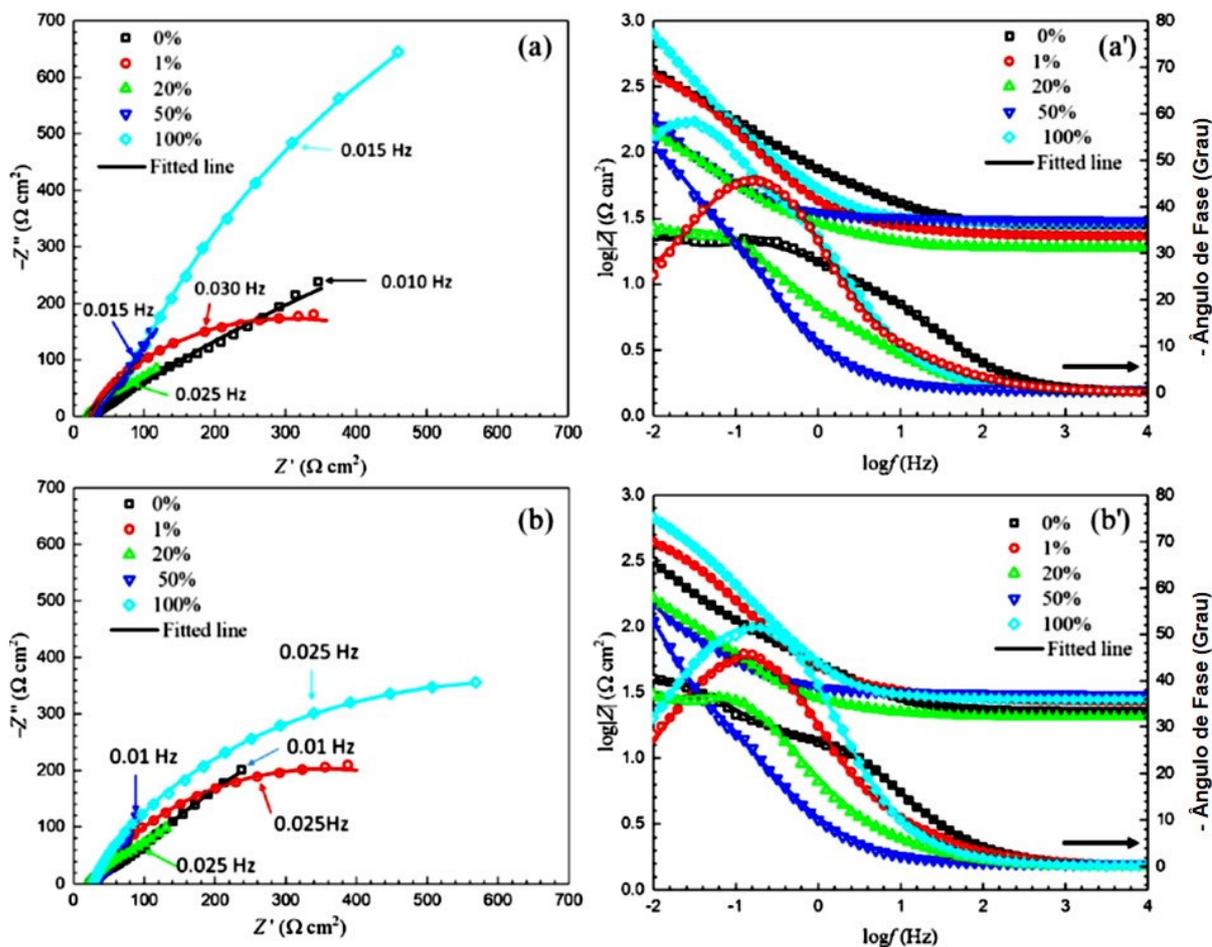


Figura 10. Ensaio de impedância eletroquímica em cupons expostos a meios com diferentes concentrações de carbono orgânico em períodos de 3 (a e a') e 7 (b e b') dias [23].

O circuito equivalente que representa o ensaio de impedância eletroquímica mostrado na Figura 10 está demonstrado na Figura 11 onde R_s significa a resistência da solução, R_f é a resistência do filme gerado que é composto pelo biofilme e produtos de corrosão, R_{ct} a resistência à transferência de carga, CPE_{dl} que é a capacitância de dupla camada e CPE_f simboliza a capacitância do filme.

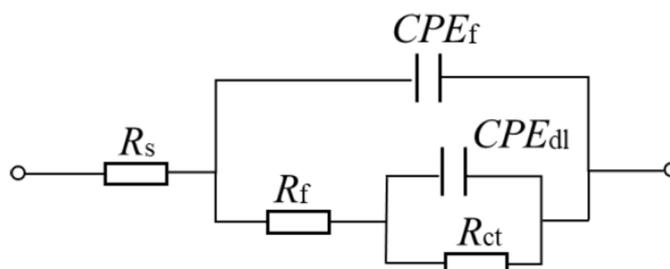


Figura 11. Circuito elétrico equivalente representativo dos ensaios de impedância eletroquímica [23].

Um trabalho efetuado por Vastra, M., Salvin, P. e outro [24] com o objetivo de estudar o efeito corrosivo no aço S355 em ambiente amazônico, foi realizado com a utilização de cupons em imersão na zona de ALWC em água salobra de um rio da região. Foram realizadas avaliações ao longo de 50 dias com os seguintes intervalos: 10, 20, 30, 40 e 50 dias. As análises ao longo do tempo mostraram que houve mudança na classe de bactéria dominante no biofilme formado. Inicialmente as beta-proteobactérias se mostraram predominantes, mas foram suplantadas pelas alfa-proteobactérias em um período de 50 dias. Essa mudança teve como consequência a perda da resistência da transferência de carga que no início era de $41,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e diminuiu para $20,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ promovendo um aumento na taxa de corrosão de 0,13 mm/ano para 0,27 mm/ano. Ainda foi observado, que a classe delta-proteobactérias onde estão grande parte das SRB, não apresentou variação durante o período de avaliação pois as fases iniciais da ALWC ocorrem de forma aeróbica, o que não é favorável às bactérias redutoras de sulfato anaeróbicas que necessitam de um maior tempo de imersão para que possam se desenvolver.

2.2.3 Corrosão por Pites em Ambientes Marítimos

A corrosão puntiforme, ou corrosão por pite, geralmente está presente em metais formadores de filmes passivos como o aço inoxidável e o alumínio, mas outros materiais como o aço carbono também podem sofrer esse tipo de fenômeno corrosivo. O pite apresenta a morfologia de pequenos pontos com cavidades de profundidade maior que o diâmetro. Essa é uma forma de corrosão localizada que pode iniciar-se na superfície externa do metal ou internamente o que impossibilita sua identificação visual.

De acordo com Marcus, P., Maurice, V. e outro [25], os contornos de grãos de filmes passivos policristalinos são regiões com menor resistência à transferência de íons. Estes locais apresentam maior probabilidade de ocorrência da difusão de cátions Me^{2+} do substrato para o eletrólito conforme pode ser visto na Figura 12 (a) onde é mostrado a formação de um vazio logo abaixo da camada de óxido passivo. O que ocasiona a sua ruptura e o início da formação do pite com imediata repassivação local caso não haja a existência de íons Cl^- . Já a Figura 12 (b) mostra o processo de formação de pite quando há no eletrólito a presença de íons de Cl^- que se difundem para o substrato onde reagem com cátions e precipitam partículas

que tensionam o filme e provocam sua ruptura. Neste caso, a repassivação será dificultada e só acontecerá se os íons OH^- estiverem na quantidade adequada para vencer a competição com os íons Cl^- pela adsorção na superfície do metal. Outra possibilidade de formação de pites é pela dissolução de íons passivados nas regiões de contornos de grãos da camada de óxido. Isso ocasiona a perda de espessura do filme passivo expondo o substrato depois de um determinado tempo onde também a presença ou não de Cl^- será um fator importante para a ocorrência da repassivação.

Não só as características de contorno de grão do filme passivo podem ser determinantes para a ocorrência da corrosão por pites. Frankel, G. S. [26], relata que outros fatores contribuem para este fenômeno. Inclusões de sulfeto de manganês (MnS) geralmente são associadas à formação de pites em aços inoxidáveis. Os sulfetos se oxidam formando ácidos e sulfatos, e, também, sofrem dissolução ocasionando a formação de sulfeto de hidrogênio (H_2S) que é um gás ácido com ação corrosiva. Além disso, a presença de enxofre dissolvido pode diminuir o potencial e a energia de ativação para a dissolução do aço inoxidável na presença de cloreto o que inibe a repassivação. A temperatura também tem um papel importante, pois acima da temperatura crítica de pite (TCP), esta ocorre em potenciais bem abaixo do potencial de ruptura do filme passivo. Com o aumento da temperatura e da concentração de cloreto também ocorre a diminuição do potencial de corrosão. Portanto, não somente as condições favoráveis a dissolução do filme ou a difusão de íons nos limites intergranulares da camada do óxido passivo, determinam a formação de pites, outros fatores também estão relacionados ao surgimento e ao crescimento deste tipo de corrosão localizada.

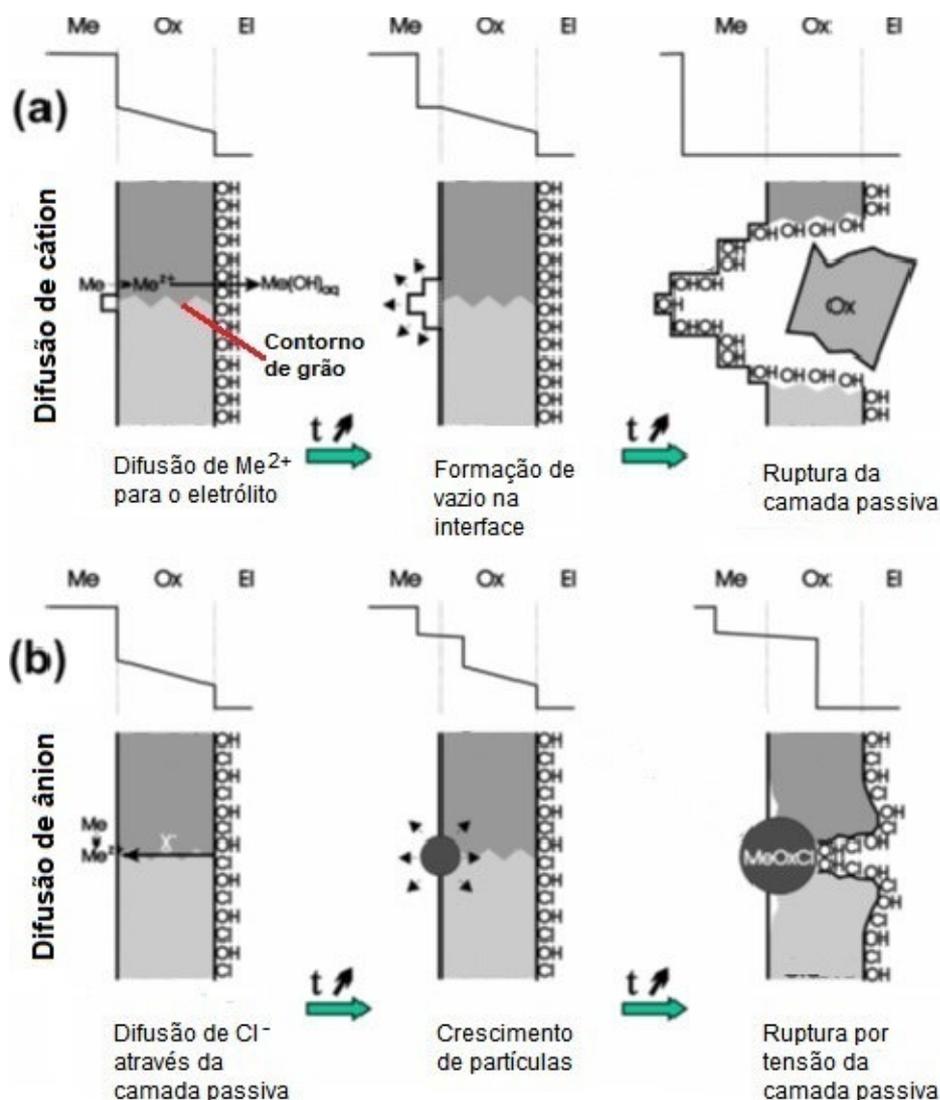


Figura 12. Difusão de cátions Me^{2+} para o eletrólito e de ânions Cl^- para o substrato durante o processo de formação de pite. Adaptado de [25].

A ocorrência de pites no processo de formação de trincas por corrosão sob tensão foi demonstrada por Wu, W., Hao, W. e outros [27] em estudo realizado com o aço bainítico de alta resistência e baixa liga E690. Este trabalho foi realizado com a exposição deste material aos ambientes simulados de água do mar e atmosfera marinha.

O ensaio realizado com a exposição ao meio simulado de atmosfera marinha (névoa salina) mostrou que houve a formação de um filme irregular e aderente na superfície do aço com alta taxa de transferência de oxigênio para o substrato de forma localizada. Também foi observada a acidificação local com a presença de hidrogênio ocasionando a dissolução anódica e a fragilização proporcionando a

formação de pites profundos concentradores de tensões como mostrado na Figura 13 (b).

Já no ensaio realizado simulando a imersão em água do mar verificou-se a formação de um filme fino e pouco aderente o que favoreceu a prevalência da corrosão uniforme sobre a localizada. Isso deve-se as condições com pouca variabilidade do eletrólito que proporciona uma transferência de oxigênio lenta e a maior solubilidade dos produtos de corrosão gerados. Assim, não é favorecida a ocorrência de pontos distintos onde o fenômeno corrosivo seria mais intenso em relação ao resto da superfície o que diminui a possibilidade da formação de pites profundos, mas ainda ocorrem pites rasos conforme Figura 13 (a). Também foi visto que o Cl^- se concentra mais na superfície externa da camada de ferrugem o que contribui para um menor índice de acidez e diminuição da difusão de hidrogênio no aço.

Neste trabalho, pôde ser visto que o ambiente de atmosfera marinha apresenta maior suscetibilidade à ocorrência de trincas em aços bainíticos de alta resistência e baixa liga do que o meio da água do mar. E, também, que a formação de pites profundos originam pontos concentradores de tensões antecedendo o surgimento de trincas.

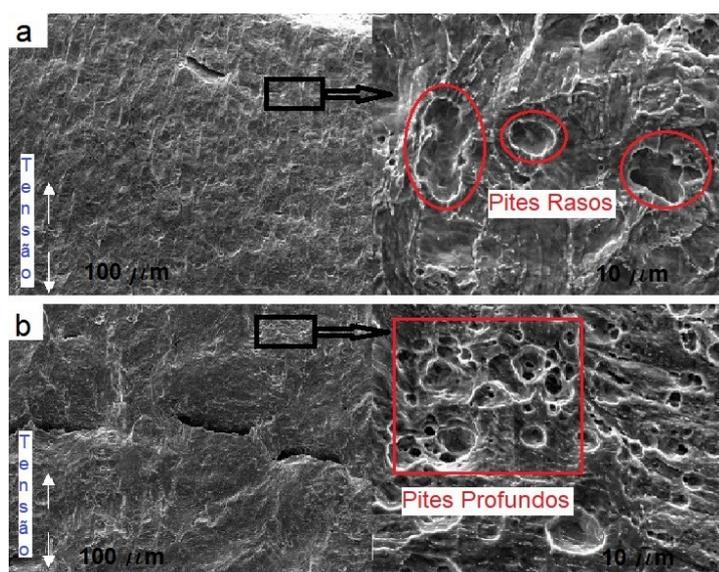


Figura 13. Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando em (a) a formação de pites rasos no corpo de prova exposto ao meio de água do mar simulada e em (b) pites profundos no corpo de prova exposto à atmosfera marinha simulada. Adaptado de [27].

Outro fator importante que foi mostrado é que no ensaio atmosférico, onde ocorre a alternância entre ambiente úmido e seco devido a variabilidade da umidade relativa, há uma maior concentração de íons agressivos na camada de produtos de corrosão, com destaque para o Cl⁻, conforme pode ser observado na Figura 14.

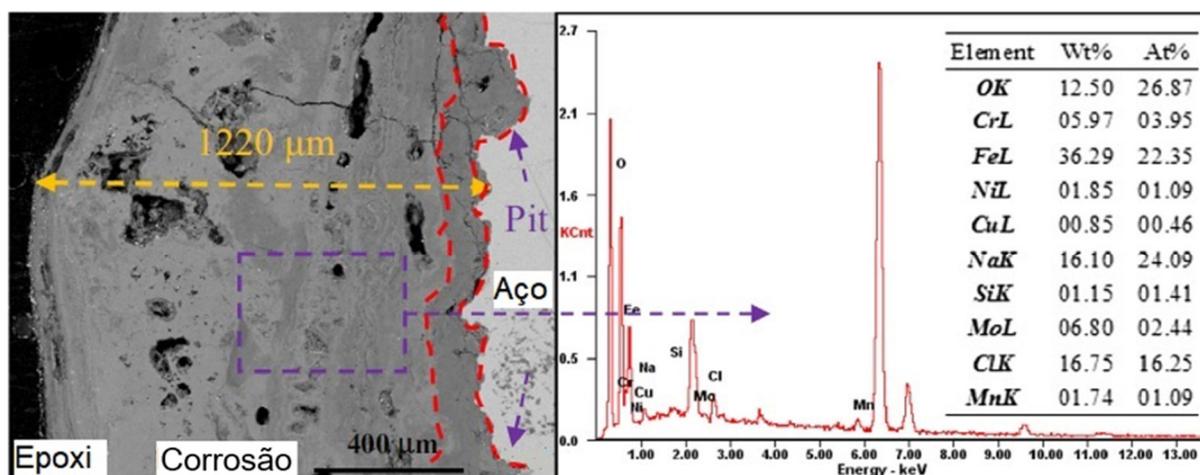


Figura 14. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva mostrando a concentração de Cl na parte interna da camada de produtos de corrosão. Adaptado de [27].

Já a influência da presença no meio de SRB e IOB, quanto à corrosão por pites, foi objeto de estudo de Liu, H., Fu, C. e outros [28], que analisaram o fenômeno corrosivo no aço carbono Q235 utilizando água produzida de um campo de petróleo na China. Foi mostrado por eles que estes agentes microbiológicos quando presentes de forma concomitante provocam um efeito sinérgico causando a formação de pites com um maior grau de severidade.

Foi demonstrado que em um primeiro momento os micro-organismos SRB e IOB se fixam na superfície do aço e logo após inicia-se uma grande deposição de óxidos de ferro que são produzidos pelo metabolismo dos IOB. Paralelamente, também ocorre a formação de biofilme com EPS pelos SRB e IOB. E, finalmente, é gerado sob o biofilme um ambiente anaeróbico propício a concentração local de SRB que provocam dissolução localizada formando pites como é visto na Figura 15. Também ocorre a oxidação de íons Fe²⁺ formando Fe³⁺ ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$) pelo IOB, o que em conjunto com o S²⁻ oriundo do metabolismo da SRB, reage com outros íons Fe²⁺ ($\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$) promovendo a aceleração da dissolução do ferro com a consequente formação de pites.

Também foi visto que a concentração de oxigênio dissolvido (4,2 mg/L em média) foi um fator importante para a ação combinada entre o IOB e SRB. Pois, assim, foi possível a ação das IOB na oxidação do ferro e a ocorrência de uma região anaeróbica sob o filme o que favoreceu o desenvolvimento da SRB.

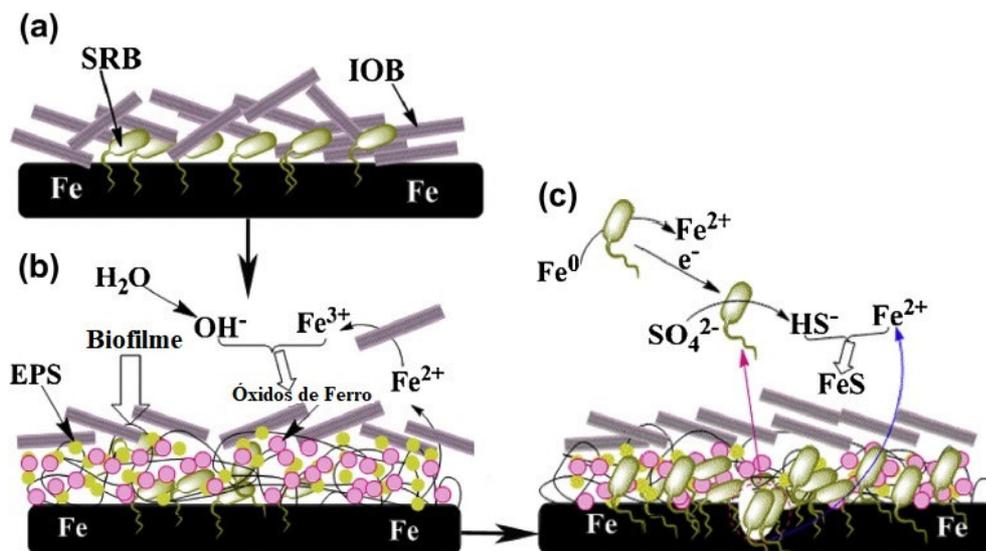


Figura 15. Mecanismo de formação de pites em meio de água produzida em campo de petróleo com a presença de IOB e SRB. Adaptado de [28].

Como pode ser observado, a literatura relata alguns mecanismos de corrosão aos quais estruturas metálicas estão expostas em ambientes marítimos sendo as estacas pranchas um dos principais perfis de aço utilizados na construção de portos, atracadouros e diques secos de estaleiros. Portanto, o estudo de fenômenos corrosivos com a formação de pites, com a influência de micro-organismos e demais variáveis próprias de cada local, constitui um fator relevante para a correta avaliação dos projetos de engenharia das referidas estruturas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos propostos neste trabalho foi definida uma metodologia de análise considerando a situação encontrada no local para a definição dos ensaios que foram realizados. Para tal, além de amostras de produtos de corrosão coletadas in situ, foi utilizado um aço similar ao das estacas pranchas e um novo aço patinável de alta resistência desenvolvido recentemente pela ArcelorMittal (ArcelorMittal AHSS 750WP – 700Y750T HR) que neste trabalho foi designado como AHSS 750WP. A Figura 16 mostra um fluxograma do procedimento experimental executado.

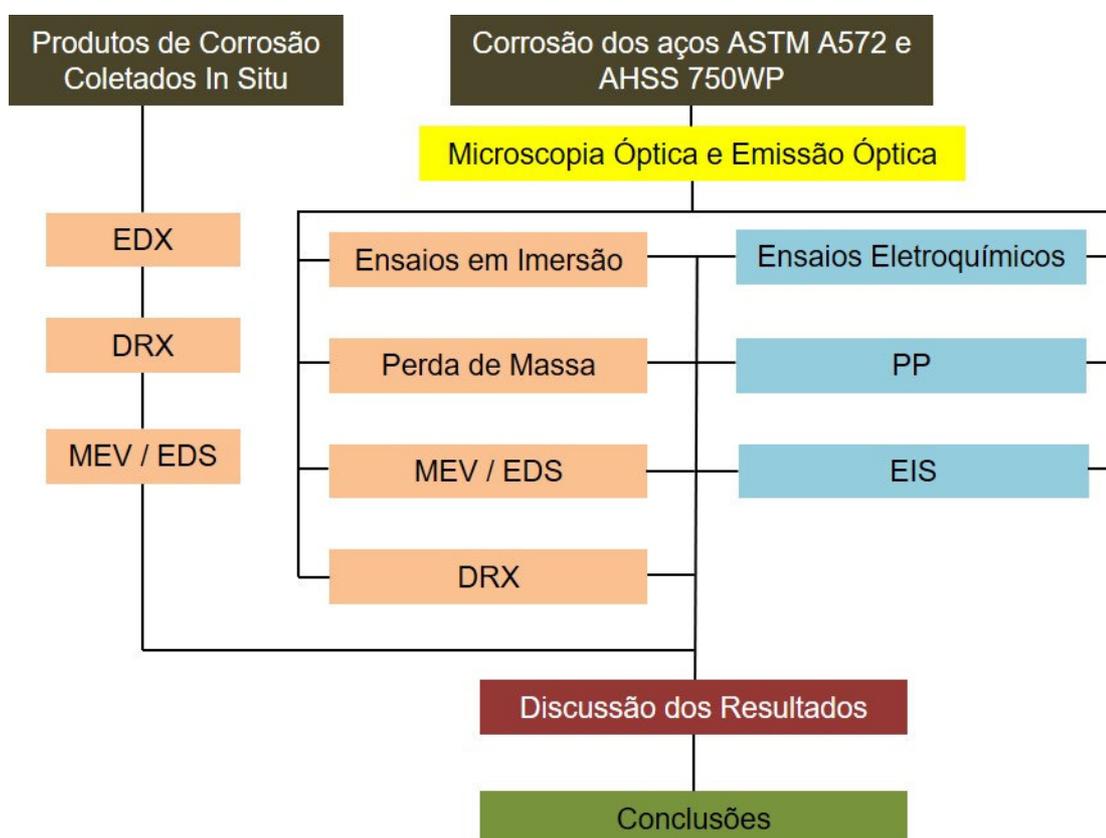


Figura 16. Fluxograma do procedimento experimental.

3.1 ENSAIO DE PERDA DE MASSA

Neste ensaio, amostras dos aço ASTM A572 e do AHSS 750WP com dimensões de 16 mm x 34 mm x 3 mm e com um furo de 3 mm de diâmetro na parte

superior foram submetidas a imersão em uma solução de 3,5% de NaCl e em água do lençol freático coletada in situ. O período de imersão foi de 724 horas.

Foram utilizados como recipientes 4 frascos erlenmeyer de 1 litro contendo 750 ml de eletrólito onde as amostras foram imersas da seguinte forma: no frasco número 1, foram colocadas as amostras 1, 2, 9 e 10 do aço ASTM A572 imersas em uma solução de 3,5% de NaCl. No número 2, foram colocadas as amostras 3, 4, 11 e 12 do aço ASTM A572 imersas no lençol freático coletado in situ. No número 3, foram colocadas as amostras 5, 6, 13 e 14 do AHSS 750WP em uma solução de 3,5% de NaCl. E no número 4, foram colocadas as amostras 7, 8, 15 e 16 do AHSS 750WP imersas em água coletada do lençol freático.

As amostras com numeração de 1 a 4, cujo material é o aço ASTM A572, e as de 5 a 8, que são do AHSS 750WP, foram utilizadas para a avaliação da perda de massa. Já as com numeração de 9 a 12 do aço ASTM A572 e com 13 a 16 do AHSS 750WP, foram utilizadas após o tempo de imersão para análise dos produtos de corrosão formados.

As amostras foram imersas ficando suspensas nos recipientes com a utilização de fios de nylon contendo uma etiqueta numerada para identificação. Os frascos foram fechados para evitar evaporação dos eletrólitos e também eventual contaminação.

3.1.1 Preparo das Amostras

As características dimensionais das amostras foram obtidas através de processo de usinagem. Em seguida, as amostras foram lixadas em lixadeira manual metalográfica com lixa até a granulometria 600 para a obtenção do acabamento das superfícies expostas. Após, suas dimensões foram obtidas utilizando-se um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm. Para a verificação da massa inicial foi utilizada uma balança semianalítica com resolução de 0,001 gramas apresentando os valores que estão contidos na Tabela 6.

Tabela 6. Características dimensionais e de massa das amostras do ensaio de perda de massa.

Amostras	Largura (cm)	Altura (cm)	Espessura (cm)	Diâmetro do Furo (cm)	Área Exposta (cm ²)	Massa (g)	Massa Específica (g/cm ³)
1	1,573	3,380	0,282	0,327	13,55	11,459	7,77
2	1,574	3,383	0,283	0,327	13,58	11,473	7,74
3	1,567	3,385	0,283	0,339	13,53	11,451	7,76
4	1,575	3,363	0,288	0,328	13,57	11,593	7,72
5	1,587	3,489	0,291	0,327	14,16	12,226	7,73
6	1,578	3,487	0,291	0,331	14,08	12,204	7,74
7	1,584	3,484	0,284	0,332	14,04	11,907	7,72
8	1,564	3,510	0,290	0,338	14,05	12,047	7,69

3.1.2 Limpeza das Amostras Após Imersão

Após o tempo de imersão, as amostras com a numeração de 9 a 16 foram segregadas e mantidas com o produto de corrosão gerado durante o período. As outras numeradas de 1 a 8 foram submetidas a processo de limpeza eletroquímica de acordo com ASTM G1 [29]. Sendo assim, foram adotados os requisitos constantes no item E.1.1 da Tabela A2.1 da referida norma como segue: polarização catódica das amostras com uma corrente de 150 A/m² utilizando como ânodo um eletrodo de aço inoxidável 316L de 25 x 81 x 3 mm por um período de 30 minutos. Como eletrólito foi utilizada uma solução contendo 75 g de hidróxido de sódio, 25 g de sulfato de sódio e 75 g de carbonato de sódio dissolvidos em 1000 ml de água destilada. Para a polarização, foi utilizada uma fonte Maynuo modelo M8811.

Após a limpeza, as amostras foram pesadas novamente para quantificar a perda de massa ocorrida tanto nas amostras expostas à solução de 3,5% de NaCl quanto à água do lençol freático coletada in situ.

3.1.3 Obtenção das taxas de Corrosão

Para a obtenção das taxas de corrosão, foi utilizada metodologia de acordo com ASTM G31 [30] que apresenta a seguinte fórmula para cálculo:

Taxa de Corrosão = $(K \times W) / (A \times T \times D)$, onde:

K = constante ($8,76 \times 10^4$ mm / por ano);

T = tempo de exposição em horas;

A = área exposta em cm^2 ;

W = perda de massa em g;

D = densidade em g/cm^3 .

Para o cálculo da área exposta ao eletrólito (A), foi utilizada a seguinte fórmula com os parâmetros geométricos demonstrados na Figura 17:

$$A = (2(L.C) + E(2(L+C)) + E.\pi . D) - 2.\pi (D/2)^2$$

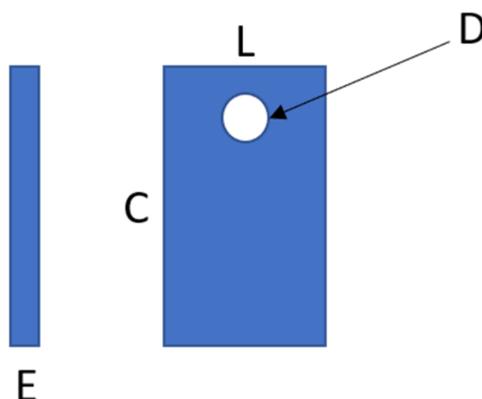


Figura 17. Parâmetros geométricos das amostras para o cálculo da área exposta.

3.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Para os ensaios eletroquímicos, foi montada uma célula de 250 ml utilizando como eletrólitos o lençol freático coletado in situ e uma solução de 3,5% de NaCl. O objetivo da utilização da solução de 3,5% de NaCl foi realizar a comparação do potencial agressivo do lençol freático com um meio padrão que é reconhecidamente muito agressivo.

Utilizou-se como eletrodos de trabalho amostras do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP expondo uma superfície circular com diâmetro de 11,3 mm (1 cm^2). O contra eletrodo usado foi uma folha de platina de 5 mm X 5 mm e o eletrodo de referência foi o de prata-cloreto de prata $\text{Ag}/\text{AgCl} - \text{KCl } 3 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os eletrodos de trabalho foram construídos soldando-se um fio condutor flexível de cobre com seção de 2,5 mm² em uma das faces. Logo após, foi realizado o embutimento com resina de poliéster utilizando como molde tubo de PVC com diâmetro interno de 22 mm. Em seguida, foi efetuado o preparo da superfície exposta do eletrodo através de lixamento até a lixa de granulometria 600.

3.2.1 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica (PP)

Para este ensaio foi utilizado um potenciostato da marca Ivium, com o qual, inicialmente, foi obtido o potencial de circuito aberto (E_{ca}) dos eletrodos de trabalho em relação ao de referência nos distintos meios. Logo após, foi estabelecida uma faixa de varredura com 250 mV_{Ag/AgCl} acima e 250 mV_{Ag/AgCl} abaixo do E_{ca} com intervalo de 1mV/s. Este experimento foi executado para a obtenção dos potenciais de corrosão em amostras expostas ao lençol freático e a solução contendo 3,5% de NaCl.

3.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada com o objetivo de determinar o valor da resistência de polarização, para comparação com os resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica e, também, obter os valores de outras variáveis como a capacitância da dupla camada e a resistência do eletrólito. O ensaio foi executado no potencial de circuito aberto dentro de uma faixa de frequência de 10⁻¹ a 10⁴ Hz com amplitude de 10 mV. O equipamento utilizado foi um potenciostato da marca Ivium. Foi utilizada a representação gráfica de Nyquist para a visualização e análise dos resultados.

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS AÇOS E PRODUTOS DE CORROSÃO

3.3.1 Microscopia Óptica

Com objetivo de realizar a caracterização dos materiais empregados para a confecção das amostras utilizadas nos ensaios, foram analisadas imagens obtidas

através de microscopia óptica. Para tal, foi utilizado o microscópio metalográfico Olympus modelo GX51. Também, através desta técnica, foi observada a seção transversal das amostras após imersão onde foi possível verificar a espessura da camada de corrosão formada.

As amostras do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP foram lixadas em lixadeira metalográfica manual até a lixa de granulometria 2500 e após foram polidas com alumina utilizando-se a granulometria de 1 μm e 0,5 μm . Logo após o polimento, foi realizado o ataque químico sob imersão em nital 2% por um tempo de 10 segundos para a mostra do aço ASTM A572. O ataque químico para o AHSS 750WP foi realizado com o reagente marshall através de imersão por 15 segundos.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a caracterização da morfologia dos produtos de corrosão das amostras coletas in situ e do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP após o período de imersão. Já a espectroscopia de energia dispersiva teve por objetivo a identificação dos elementos químicos presentes nos produtos de corrosão. O equipamento utilizado foi o Jeol, JSM - 6610LV, com microsonda de EDS, do Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

3.3.3 Espectroscopia de Emissão Óptica

Para a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes no aço ASTM A572 e no AHSS 750WP, foi realizado o ensaio de espectroscopia de emissão óptica utilizando o equipamento modelo Foundry-Master Pro da marca Oxford.

3.3.4 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)

Para este ensaio foi utilizado o espectrômetro de raios-X por energia dispersiva Rayny EDX-720, da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), onde

foram analisadas amostras de produtos de corrosão coletados nas estacas pranchas do dique seco. Também foram avaliadas amostras de um produto branco coletado no mesmo local. Estas análises elementares foram realizadas em 6 canais com amostra sólida em porta amostra de polipropileno.

3.3.5 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para a análise das fases que compõem a microestrutura do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP, sendo ensaiadas as amostras A572DRX do aço ASTM A572 e ADRX do AHSS 750WP. Os produtos de corrosão das amostras 10DRX,11DRX,13DRX e 15DRX que ficaram em imersão por 724 horas e da ISDRX que foi coletado in situ, também foram analisados utilizando DRX para a caracterização de suas fases. O equipamento utilizado foi o Bruker D8 Advance do Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), sendo utilizado nos ensaios um intervalo angular de 10° a 120° .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Na Tabela 7 pode ser vista a composição química do AHSS 750WPSTM A572 e do Aço A obtida através do ensaio de espectrometria de emissão óptica dos materiais utilizados neste trabalho.

Tabela 7. Composição química dos materiais (% em peso).

ASTM A572									
Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
98,30	0,0926	1,30	0,1440	0,0123	0,0028	0,0300	0,0012	0,0046	0,0233
Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb	Sn	B	Ca
0,0026	0,0148	0,0363	0,0045	<0,0010	<0,0075	0,0050	0,0036	<0,0003	>0,0078
Zr	Bi	As	N	Sb	CE				
<0,0015	<0,0050	<0,0010	0,0111	<0,0010	0,3410				
AHSS 750WP									
Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr+Ni	Cu	Al	
97,07	>0,02	>1,25	>0,35	>0,04	0,0057	>0,17	>0,2	>0,04	
Co	Nb+Ti+V+Ni+Mo								
0,0100	>0,023								

Na Figura 18, estão apresentadas as micrografias do aço ASTM A572 (A) e do AHSS 750WP (B). Em A, pode ser vista uma microestrutura típica de um aço normalizado com grãos equiaxiais com a ferrita sendo representada por regiões cinzas claras e a perlita por tons mais escuros totalizando 7,16% das fases. O percentual da perlita foi obtido através da análise da imagem com a utilização do Software ImageJ.

Em B, pode ser vista uma microestrutura refinada de ferrita e cementita com grãos equiaxiais da matriz de ferrita levemente deformados no sentido da laminação sugerindo algum grau de encruamento. A cementita pode ser observada como uma fina fase dispersa com a possibilidade de haver a precipitação de carbonetos de nióbio.

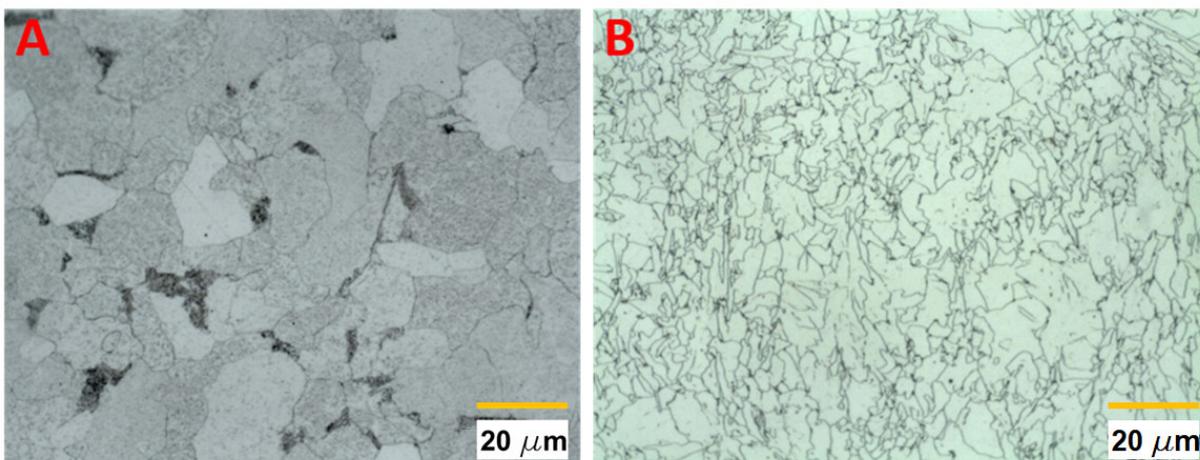


Figura 18. (A) micrografia do aço ASTM A572 e (B) micrografia do AHSS 750WP.

Já o ensaio de DRX realizado nas amostras A572DRX e ADRX, demonstrou difração com picos (planos 111, 200, 211, 220 e 310) e intensidade característicos de ferro α de acordo com a ficha cristalográfica PDF 6-696. Com tal resultado, para ambos os aços, foi possível verificar em conjunto com o já observado nas micrografias, que a ferrita é a fase com grande predominância nos materiais utilizados. Demais fases presentes não foram possíveis de serem detectadas pois não apresentaram difração com intensidade que possibilitasse a visualização de picos característicos. O gráfico mostrando as difrações pode ser visto na Figura 19.

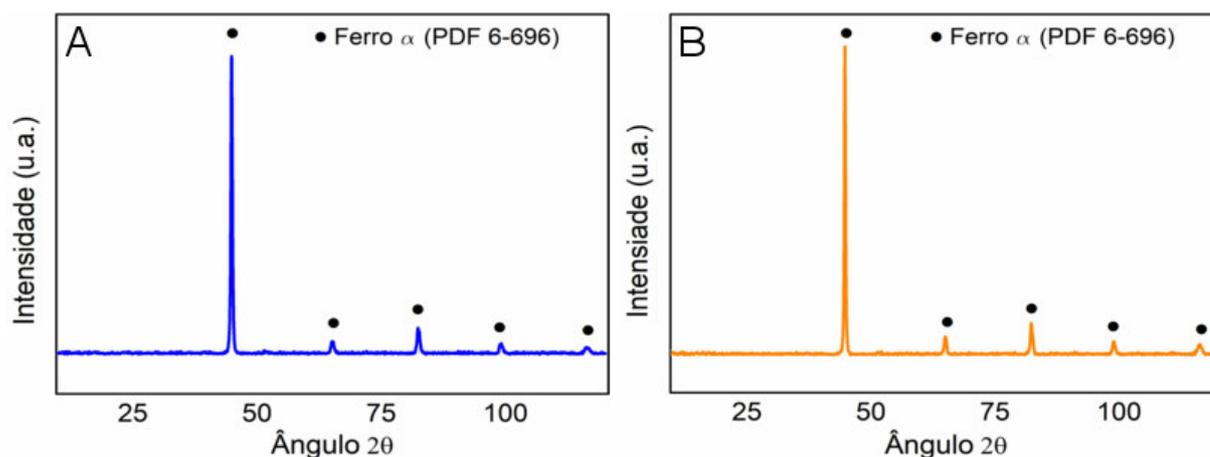


Figura 19. Difratoograma do aço ASTM A572 (A) e AHSS 750WP (B) mostrando picos característicos de ferro alfa conforme ficha cristalográfica PDF 6-696.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO

4.2.1 Composição dos Produtos de Corrosão Coletados In Situ

Foram analisadas amostras dos produtos de corrosão presentes nas estacas pranchas das paredes do dique seco através de ensaio de EDX sendo identificado 96% de Fe (ferro), 1,2% de Mn (manganês) e 1,4% de Cl (cloro) não sendo detectado enxofre (S). A presença deste elemento poderia indicar a formação de sulfato de ferro (FeS), o que seria um indício de uma possível ação de bactérias redutoras de sulfato com conseqüente corrosão microbiologicamente induzida.

Um outro produto de cor branca também foi encontrado no local junto ao produto de corrosão das estacas pranchas, que sendo analisado, foi quantificado com mais de 99% de cálcio (Ca). A presença de Ca no local provavelmente está relacionada ao carbonato de cálcio contido no lençol freático conforme demonstrado em relatório de monitoramento de águas subterrâneas realizado pelo estaleiro em seis poços de monitoramento de acordo com ABG Ambiental [31]. Neste produto, também não houve detecção do elemento S assim não permitindo encontrar indícios que corroborem a hipótese de o mecanismo de corrosão estar relacionado com corrosão microbiologicamente induzida por bactérias redutoras de sulfato através do ensaio de EDX.

Com os resultados do ensaio de DRX, como pode ser visto na Figura 20, foi possível identificar difrações com picos característicos do óxido magnetita (Fe₃O₄) e do hidróxido lepidocrocita (γ -FeOOH) nos produtos de corrosão. Outra fase também pode ser identificada como calcita (carbonato de cálcio), o que provavelmente é originado pelo contato com a substância de cor branca encontrada junto aos produtos de corrosão.

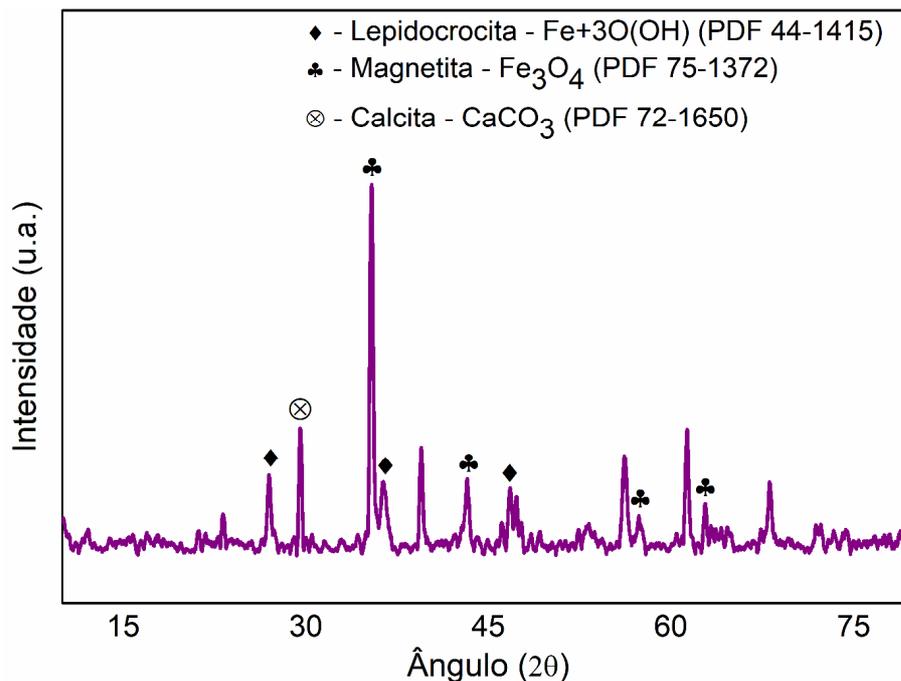


Figura 20. Difratoograma dos produtos de corrosão coletados in situ.

4.2.2 Composição dos Produtos de Corrosão Formados em Imersão

Na Figura 21, podem ser vistos os resultados dos ensaios de DRX que foram realizados nas amostras do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP após imersão em uma solução de 3,5% de NaCl por um período de 724 horas. A Figura 21 A, que é referente ao aço ASTM A572, apresenta difrações com picos característicos do ferro presente no substrato e, também, do óxido magnetita. Já, em relação ao AHSS 750WP, a Figura 21 B, além do ferro contido no substrato, mostra a detecção das fases γ -FeOOH e cromita ($\text{Fe}+2\text{Cr}_2\text{O}_4$) que é um óxido duplo de ferro e cromo pertencente ao grupo dos espinélios assim como a magnetita, Colás,V., González-Jiménez, J.M. e outros [32]. Ainda no ensaio do AHSS 750WP foi observado um pico característico de um hidróxido de cromo ($\text{Cr}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4+2\text{H}_2\text{O}$).

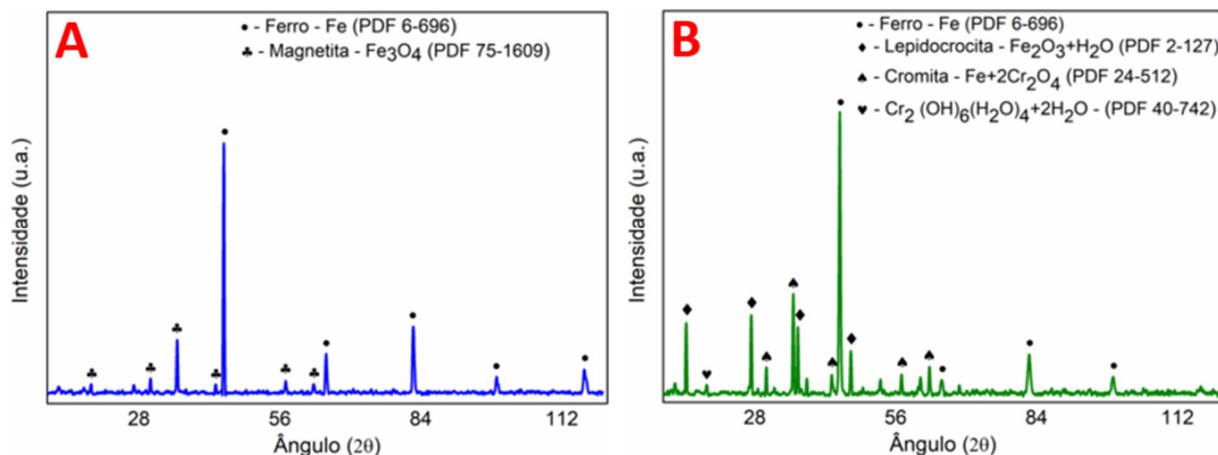


Figura 21. Difratoograma dos produtos de corrosão formados em imersão na solução de NaCl. Em A resultado referente ao aço ASTM A572 e em B ao AHSS 750WP.

Nas amostras que foram imersas no lençol freático, não foi possível identificar fases na camada de corrosão gerada. Os ensaios de DRX realizados mostraram difrações sem possibilidade de análise. Isso se deve, muito provavelmente, pela formação de produtos de corrosão amorfos que não são possíveis de detecção por esta técnica. Segundo, Morcillo, L., Díaz, I. e outros [33] no aço carbono é provável que ocorra a formação de hidróxido amorfo a partir complexos de Fe (II) após uma rápida desidratação, o que, neste caso, poderia ser o motivo da não detecção no aço ASTM A572. Tal formação pode ter ocorrido durante o processo de retirada e secagem da amostra após o período de imersão. Já no caso do AHSS 750WP, tal situação também pode estar relacionada à formação de hidróxido amorfo, pela transformação de complexos de Fe (II) através da ação catalítica dos elementos Cu e P na superfície metálica.

4.2.3 Morfologia dos Produtos de Corrosão Coletados In Situ

Nas paredes do dique seco do Estaleiro Rio Grande, foi possível observar uma morfologia da ação corrosiva que pode ser caracterizada como corrosão generalizada como pode ser visto na Figura 22 A. Ao longo de mais de 10 anos, formou-se uma espessa camada de produtos oriundos do fenômeno corrosivo com contínuo deslocamento demonstrando pouca aderência dos filmes formados. Ao removê-la, encontrou-se no substrato uma morfologia diferente e muito semelhante ao tipo de corrosão alveolar indicando uma típica situação de ocorrência de corrosão

localizada logo abaixo da camada externa dos produtos de corrosão como pode ser visto na Figura 22 B. Tal morfologia pode estar relacionada aos íons Cl^- oriundos da névoa salina presente no local, tendo em vista, que o ensaio de EDX demonstrou a presença de Cl nos produtos de corrosão coletados in situ. E isto pode ser comparado ao demonstrado no trabalho de Wu, W., Hao, W. e outros [27] onde é relatado que durante ensaio de névoa salina em um aço bainítico houve a formação de um filme irregular e aderente ao substrato proporcionando uma alta taxa de transferência de oxigênio e acidificação de forma localizada.



Figura 22. (A) Morfologia dos produtos de corrosão nas estacas pranchas do dique seco e (B) morfologia típica de corrosão localizada sob a camada dos produtos de corrosão.

Imagens obtidas com MEV, vistas na Figura 23, indicam duas fases distintas nos produtos de corrosão das paredes do dique seco. Uma apresentando uma

morfologia acicular e outra que possui uma forma globular. Comparando com Alcántara, J., Chico, B. e outros [34], foram identificadas como goethita (α -FeOOH) a de formato acicular e como lepidocrocita (γ -FeOOH) a que possui forma globular. A magnetita (Fe_3O_4) que foi identificada através de DRX não foi possível visualizar nestas imagens, muito provavelmente, por estar coberta pelas outras fases. No local, ao observar as estacas pranchas, pode-se notar que uma camada com coloração escura típica de magnetita está presente logo abaixo de camadas marrons e alaranjadas o que pode corroborar tal hipótese.

Um outro hidróxido de ferro muito comum em ambientes marítimos é a akaganeita (β -FeOOH) que não foi possível identificar sua morfologia típica nas imagens obtidas por MEV e nem sua presença através do ensaio de DRX. Mas, mesmo assim, tal fase não pode ter a sua ocorrência descartada em algum período durante a formação dos produtos de corrosão. Pois, de acordo com Hara, S., Kamimura, T. e outros [35], esta fase é muito ativa e na presença de uma certa quantidade de cloreto e umidade ela sofre redução formando magnetita. E tendo em vista que tais condições existem no local, devido a presença da alta umidade e da névoa salina, é muito provável que a magnetita detectada seja oriunda deste processo.

Portanto, como é conhecido que a fase γ -FeOOH também é eletroquimicamente ativa e desempenha uma ação catódica mantendo-se inalterada, é possível sugerir que a espessa camada de produtos de corrosão seja formada basicamente por esta fase e pela magnetita originada pela redução da fase β -FeOOH. E, também, por uma pequena quantidade de α -FeOOH que é inativa, mas que não consegue conferir um efeito protetor ao aço das estacas pranchas por não ser a fase predominante.

Sendo assim, é possível inferir que os produtos de corrosão são formados por uma pequena quantidade de α -FeOOH junto a camada externa de γ -FeOOH e por magnetita em uma camada mais interna que está em contato com o substrato. E como a magnetita possui uma morfologia craquelada e o γ -FeOOH também apresenta uma certa irregularidade e pouca aderência, estas camadas permitem a infiltração do eletrólito não proporcionando um efeito protetor e permitindo a continuidade do fenômeno corrosivo.

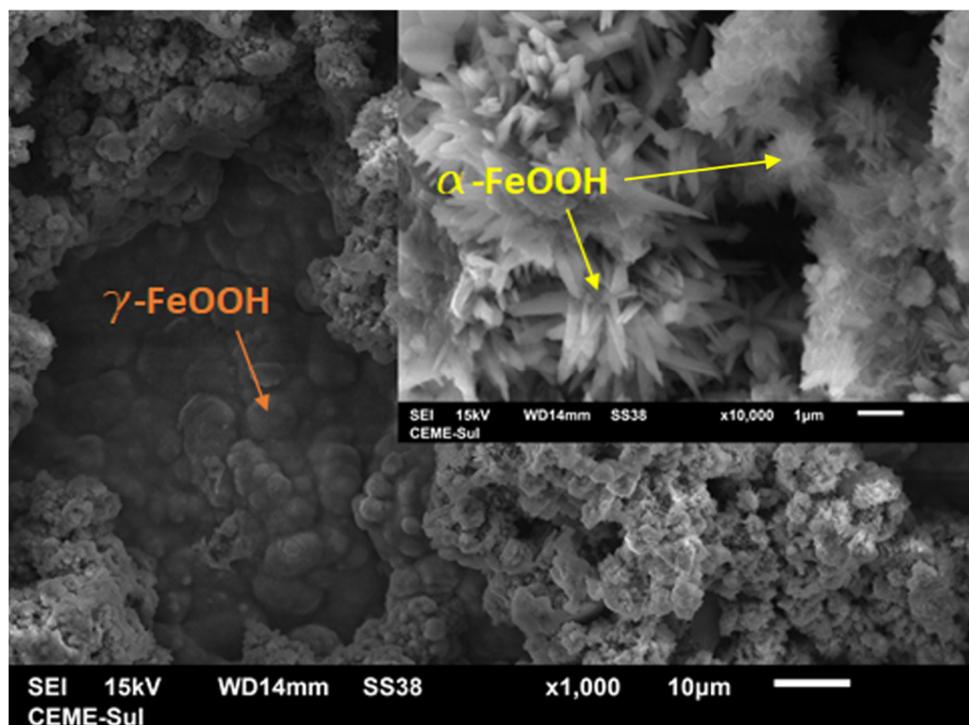


Figura 23. Imagens de MEV dos produtos de corrosão coletados in situ.

4.2.4 Morfologia dos Produtos de Corrosão Formados em Imersão

Na Figura 24, podem ser vistas as amostras 9, 10, 11 e 12, que correspondem ao aço ASTM A572, e as amostras 13, 14, 15 e 16 do AHSS 750WP. Como pode ser observado, as amostras 11, 12, 15 e 16 que estiveram em imersão por um período de 724 horas no lençol freático apresentaram uma formação de produtos de corrosão com morfologia típica de corrosão generalizada. Esta formação mostrou-se muito semelhante em ambos os aços, sendo que, pode ser visto que na amostra 16 ainda ocorreu um visível deslocamento dos produtos de corrosão durante a imersão.

Comparando a Figura 22 A com a Figura 24, observa-se que a coloração mais escura dos produtos de corrosão que estão abaixo das camadas que sofreram deslocamento nas estacas pranchas do dique, também está presente na amostra 16 como pode ser visto na região onde ocorreu o deslocamento. Fato esse, que também foi observado nas amostras 3, 4, 7 e 8 após a pré-limpeza que foi realizada antes da limpeza eletroquímica. Estas amostras também estavam imersas por um período de 724 horas no lençol freático coletado in situ.

A forte semelhança da morfologia dos produtos de corrosão encontrados nas estacas pranchas do dique com os gerados nas amostras durante o período de imersão, sugere que o lençol freático do local possui grande influência no fenômeno corrosivo. Sendo assim, cabe considerar, que por vários anos foi possível observar um filme de água do lençol freático que fluía pela conexão das estacas e recobria a cortina de estacas das paredes. Ainda, em relação às condições locais, é importante destacar que estão presentes outras variáveis (névoa salina e as emissões aéreas do distrito industrial) que podem contribuir para um efeito sinérgico em conjunto com o filme aquoso relatado acelerando o processo corrosivo.

Na atualidade, ainda é possível evidenciar em alguns pontos a presença do lençol freático fluindo pela parede. Mas com o passar do tempo, houve uma grande redução deste fato pois os produtos de corrosão gerados fecharam grande parte dos espaços existentes na conexão das estacas por onde o lençol freático fluía.

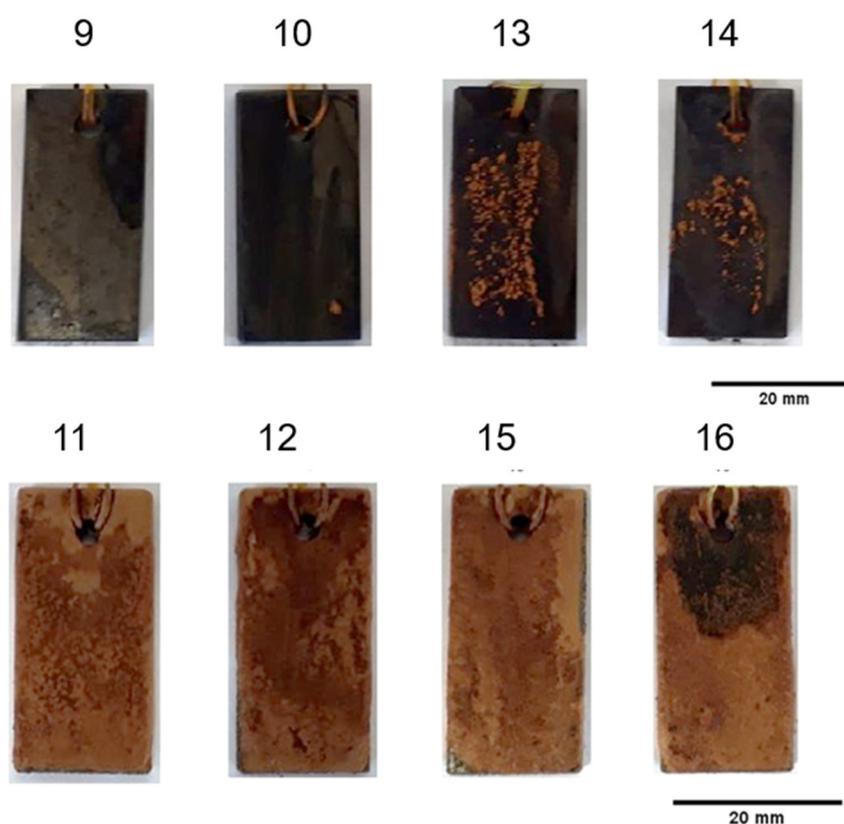


Figura 24. Produtos de corrosão formados após 724 horas de imersão. Amostras 9, 10, 11 e 12 (ASTM A572) e 13, 14, 15 e 16 (AHSS 750WP).

Já as amostras 9, 10, 13 e 14, que foram imersas em uma solução de 3,5% de NaCl, apresentaram uma coloração preta com características de um filme com

menor espessura do que o formado nas amostras que foram imersas no lençol freático. Tal resultado demonstra que grande parte dos produtos formados foram dissolvidos pelo eletrólito, fato esse que foi perceptível já nas primeiras 24 horas de imersão com a mudança da coloração da solução, Figura 25. O eletrólito mudou a sua coloração de incolor para alaranjada com a precipitação de produtos de corrosão no fundo do frasco erlenmeyer o que não foi observado na imersão utilizando o lençol freático logo no início. No caso do AHSS 750WP, com as amostras 13 e 14, o resultado foi análogo ao das amostras 9 e 10 do aço ASTM A572, porém, com uma diferença, pois foi possível verificar que houve uma certa quantidade de produtos de corrosão com coloração alaranjada que permaneceu aderida na superfície das amostras.

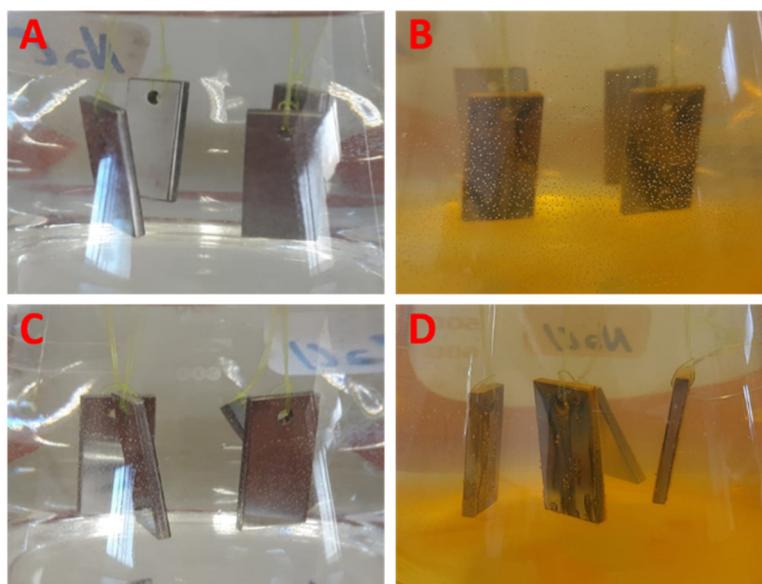


Figura 25. Em A amostras do aço ASTM A572 no momento da imersão e em B após 24 horas. Em C amostras do AHSS 750WP no momento da imersão e em D após 24 horas.

Na Figura 26, pode ser vista a diferença de espessura das camadas de produtos de corrosão formados. Em A e C, é mostrado que as amostras que foram imersas em NaCl formaram camadas com espessuras muito similares, o que sugere não haver influência dos materiais neste processo, mas sim, do meio. Em B e D, são vistas as amostras que foram expostas ao lençol freático onde se pode observar a formação de produtos de corrosão também com espessura análoga entre si, mas muito superior as que estiveram imersas em NaCl. Sendo assim, também não demonstraram diferença em relação aos materiais. Por isso, com base nestes

resultados foi possível inferir que tanto o aço ASTM A572 quanto o AHSS 750WP, quando em imersão, são afetados por processos de ação corrosiva similar quando são expostos ao mesmo meio. Já o fato da grande diferença da espessura das camadas dos produtos de corrosão formados nos distintos meios também corrobora para uma maior dissolução promovida pela solução de NaCl quando comparada ao lençol freático.

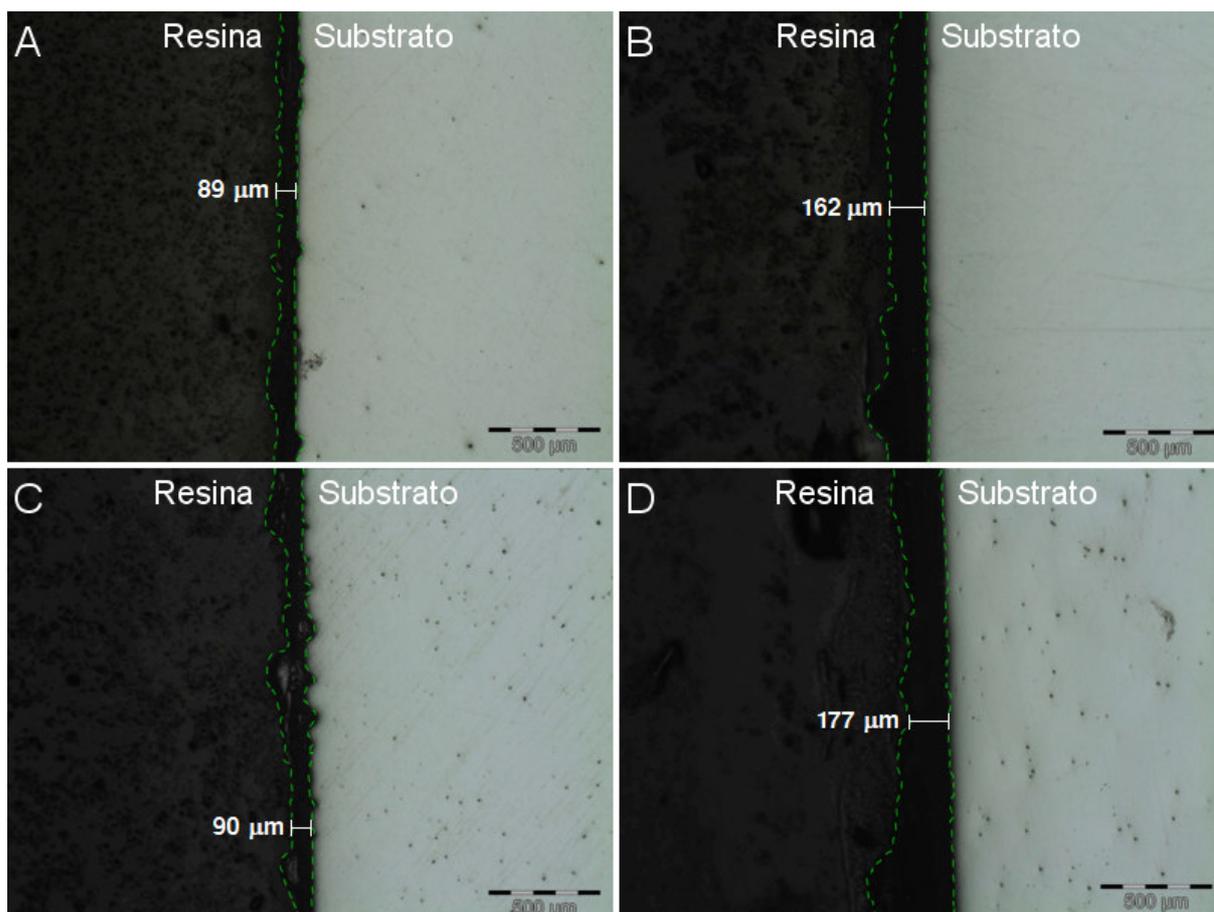


Figura 26. Micrografia das camadas de corrosão formadas em imersão por 724 horas. (A) ASTM A572 em NaCl, (B) ASTM A572 no lençol freático, (C) AHSS 750WP em NaCl e (D) AHSS 750WP no lençol freático.

4.2.4.1 Produtos de Corrosão Formados na Imersão em 3,5% de NaCl

De acordo com Yamashita, M., Nagano, H. e outros [36], os principais produtos de corrosão encontrados em aços patináveis no Japão e Estados Unidos são a goethita substituída com Cr, lepidocrocita, e uma pequena quantidade de maghemita e/ou magnetita.

Ao observar as imagens obtidas por MEV e os resultados do DRX realizado nas amostras que estiveram em imersão na solução de 3,5% NaCl, pode-se verificar que houve a formação de produtos de corrosão diferentes nos aços. No ASTM A572 o DRX demonstrou difrações características de magnetita e do ferro presente no substrato da amostra. Isso demonstra grande afinidade com as imagens do MEV pois estas apresentaram uma morfologia típica da fase também identificada por DRX como pode ser visto na Figura 27 A. Nesta imagem, também é possível ver regiões com trincas no filme o que confere uma cobertura pouco protetora, pois permite o contato do eletrólito com o substrato permitindo a continuidade do processo corrosivo. Ainda é importante ressaltar que durante o período de imersão foi possível observar a formação de outros produtos de corrosão. Estes não se mantiveram aderidos à superfície da amostra com parte se solubilizando na solução e parte precipitando no fundo do erlenmeyer o que não possibilitou a sua identificação.

No AHSS 750WP, além do ferro do substrato, o DRX mostrou difrações com picos característicos de γ -FeOOH, cromita ($\text{Fe}+2\text{Cr}_2\text{O}_4$) que é um óxido misto de cromo e ferro e de um hidróxido de cromo ($\text{Cr}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4+2\text{H}_2\text{O}$). Diferentemente do que ocorreu com o ASTM A572, neste aço, foi possível observar após a imersão, que uma certa quantidade de produtos de corrosão de cor alaranjada ficaram aderidos as amostras. Também foi possível observar de forma visual a formação de dois filmes com características distintas nas amostras do AHSS 750WP. Um apresentando uma coloração escura com superfície irregular e outro mais claro com aspecto mais liso e também menos espesso como pode ser visto na Figura 27 D. Na região mais escura as imagem do MEV, Figura 27 B, mostrou uma morfologia típica de γ -FeOOH não sendo possível evidenciar a presença de α -FeOOH no seu entorno através da imagem. Também não são vistas regiões craqueladas ou trincas o que indica uma camada com características mais protetora do que a observada no ASTM A572.

De acordo com Sun, M., S, Pang, Y. e outros [37] e Morcillo, M., Díaz, I. e outros [38] a formação de α -FeOOH, em aços patináveis, tem grande relevância para a formação de uma camada protetora de acordo com o índice de capacidade protetiva (α/γ^*). Onde α representa a quantidade de α -FeOOH e γ^* o somatório de γ -FeOOH, β -FeOOH e óxidos espinélios (magnetita e maghemita). Quando este

índice é maior que 1 significa que a camada confere alguma proteção quanto à corrosão. Portanto, o fato de não ter sido detectado o α -FeOOH por DRX e MEV no ASTM A572, indica que durante o período de imersão não houve a formação de uma camada aderente com capacidade para proporcionar alguma proteção anticorrosiva.

Na Figura 27 C, é visto uma imagem de MEV referente a região com coloração mais clara apontada na Figura 27 D. Nesta região o ensaio de EDS (Figura 27 F) apontou, diferentemente do que foi apontado pelo EDS (Figura 27 E) na região mais escura da mesma figura, a presença de Cr que é um elemento de liga do AHSS 750WP. De acordo com Diaz, I., Cano, H. e outros [39] na camada de produtos de corrosão mais interna dos aços patináveis, ocorre um enriquecimento de Cr que substitui o Fe em uma nano fase de α -FeOOH anteriormente formada, α -(Fe_{1-x}Cr_x)OOH. Deste processo surge uma camada mais compacta que resulta em uma maior proteção anticorrosiva a longo prazo com uma morfologia similar como a que pode ser vista na Figura 27 C, Lien, L. e Hong, H. [40]. Portanto, como na amostra do AHSS 750WP após a imersão foi detectado por DRX dois compostos de cromo, a cromita e um hidróxido de cromo (Cr₂(OH)₆(H₂O)₄+2H₂O), pode-se dizer que há indícios da formação inicial da referida camada protetiva.

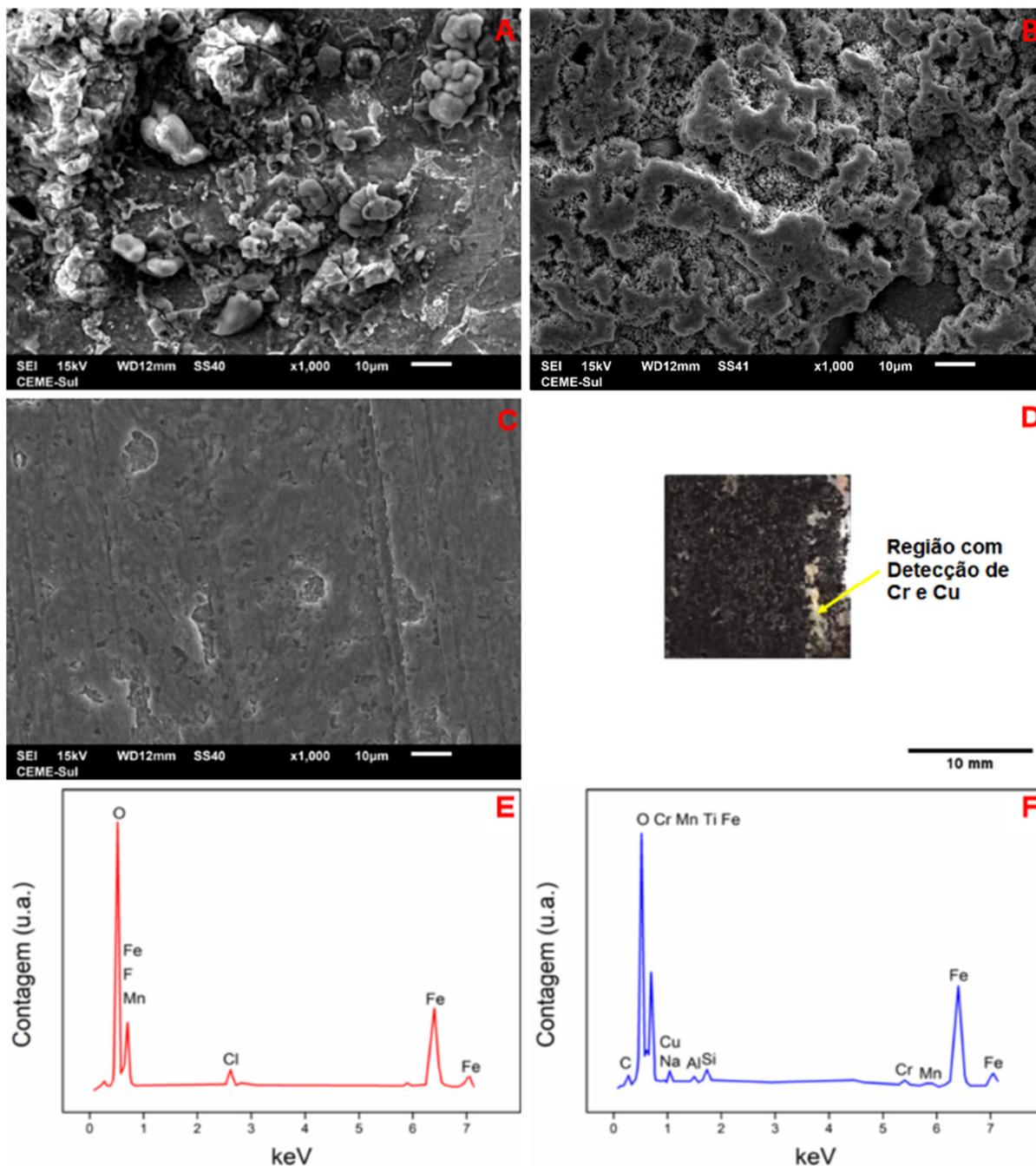


Figura 27. Imagens de MEV das amostras dos aços ASTM A572 (A) e AHSS 750WP (B e C) que foram imersas em solução de 3,5% de NaCl. Em D a região onde foi detectado Cr e Cu. E e F mostra o EDS dos dois filmes observados no AHSS 750WP.

Ao analisar com EDS em linha a camada de produtos de corrosão gerada durante a imersão do AHSS 750WP, pode-se verificar a presença dos elementos Cu e Cr ao longo da espessura formada. Tal resultado pode ser visto na Figura 28. De acordo com Morcillo, L., Díaz, I. e outros [33], ao observar aços patináveis expostos a ciclos de períodos úmidos e secos, ocorre o enriquecimento de cobre na interface entre o metal e o eletrólito diminuindo a dissolução do aço, o que pode ser explicado

pela formação de uma camada passivadora ou por uma camada densa com grande capacidade de recobrimento da superfície. Ainda relatam que o efeito protetivo ocorre durante o período de secagem e que durante a fase úmida a ação corrosiva mantém-se similar a dos aços não patináveis. Em relação ao Cr, também apontam efeito protetivo análogo com a diminuição da reação catódica dos produtos de corrosão durante a fase úmida, o que diminui a formação de estados intermediários de Fe^{2+} dentro da estrutura da $\gamma\text{-FeOOH}$, reduzindo a taxa de redução do oxigênio durante a secagem. Mas, também, expõem que em ambientes salinos o efeito pode ser contrário aumentando a taxa de corrosão devido a hidrólise do Cr^{3+} que ocasiona a queda do PH na superfície metálica.

Também, o fato do EDS em linha apontar a presença de Cr na camada de produtos de corrosão, corrobora uma certa possibilidade da formação de $\alpha\text{-FeOOH}$ durante a imersão, pois o enriquecimento deste elemento foi verificado apenas nesta fase no trabalho realizado por Yamashita, M., Nagano, H. e outros [36].

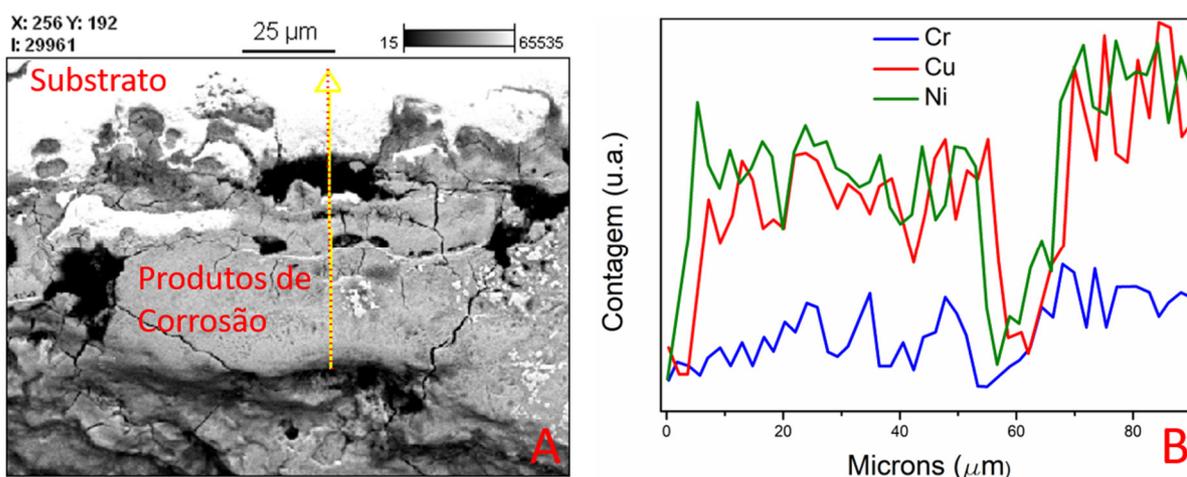


Figura 28. Em A imagem de MEV da seção transversal do AHSS 750WP após imersão por 724 horas. Em B resultados do EDS em linha desta região demonstrando a presença de Cr, Cu e Ni.

4.2.4.2 Produtos de Corrosão Formados na Imersão no Lençol Freático

Na Figura 29, podem ser vistas imagens de amostras obtidas por MEV do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP que ficaram em imersão por um período de 724 horas. Na Figura 29 A, que é referente a amostra do ASTM A572, podem ser observados produtos de corrosão com formações características do óxido de ferro magnetita e $\gamma\text{-FeOOH}$.

Uma formação com morfologia de aspecto similar a algodão, que, de acordo com Alcántara, J., Chico, B. e outros [34], é típica do α -FeOOH, pode ser vista na Figura 29 B, que foi captada da amostra do AHSS 750WP na região indicada na Figura 29 D. Nesta região, é observada visualmente uma textura mais lisa com coloração mais clara quando comparada a outra parte indicada na imagem que corresponde à Figura 29 C. Nesta figura, a morfologia vista se assemelha a grãos de areia o que sugere que os produtos de corrosão formados sejam compostos por γ -FeOOH. Uma imagem com maior magnificação (x5000) obtida da mesma região pode ser vista na Figura 29 E onde é mostrado que a camada dos produtos de corrosão formados possui uma superfície craquelada com a formação generalizada de trincas.

Levando em consideração a magnificação das imagens das Figura 29 A e E, x1000 e x5000, respectivamente, é possível inferir que as trincas no filme gerado durante o período de imersão no aço ASTM A572 possui trincas de maior magnitude em relação às que ocorreram no AHSS 750WP. Sendo assim, ao comparar as imagens obtidas dos dois aços, é possível sugerir que no AHSS 750WP houve a formação de um filme mais compacto com maior capacidade protetiva por auferir uma barreira mais homogênea para o substrato.

Além disso, no AHSS 750WP também foi observado indício do início da formação de α -FeOOH durante a imersão, que como já foi relatado anteriormente, é a fase responsável por conferir a maior proteção aos aços patináveis por ser mais compactada e inativa. A imersão das amostras por um período de 724 horas demonstrou que o aço ASTM A572 e o AHSS 750WP formaram produtos de corrosão com características distintas. Talvez, em um maior tempo de imersão, seja possível observar a formação de maior quantidade de α -FeOOH no AHSS 750WP.

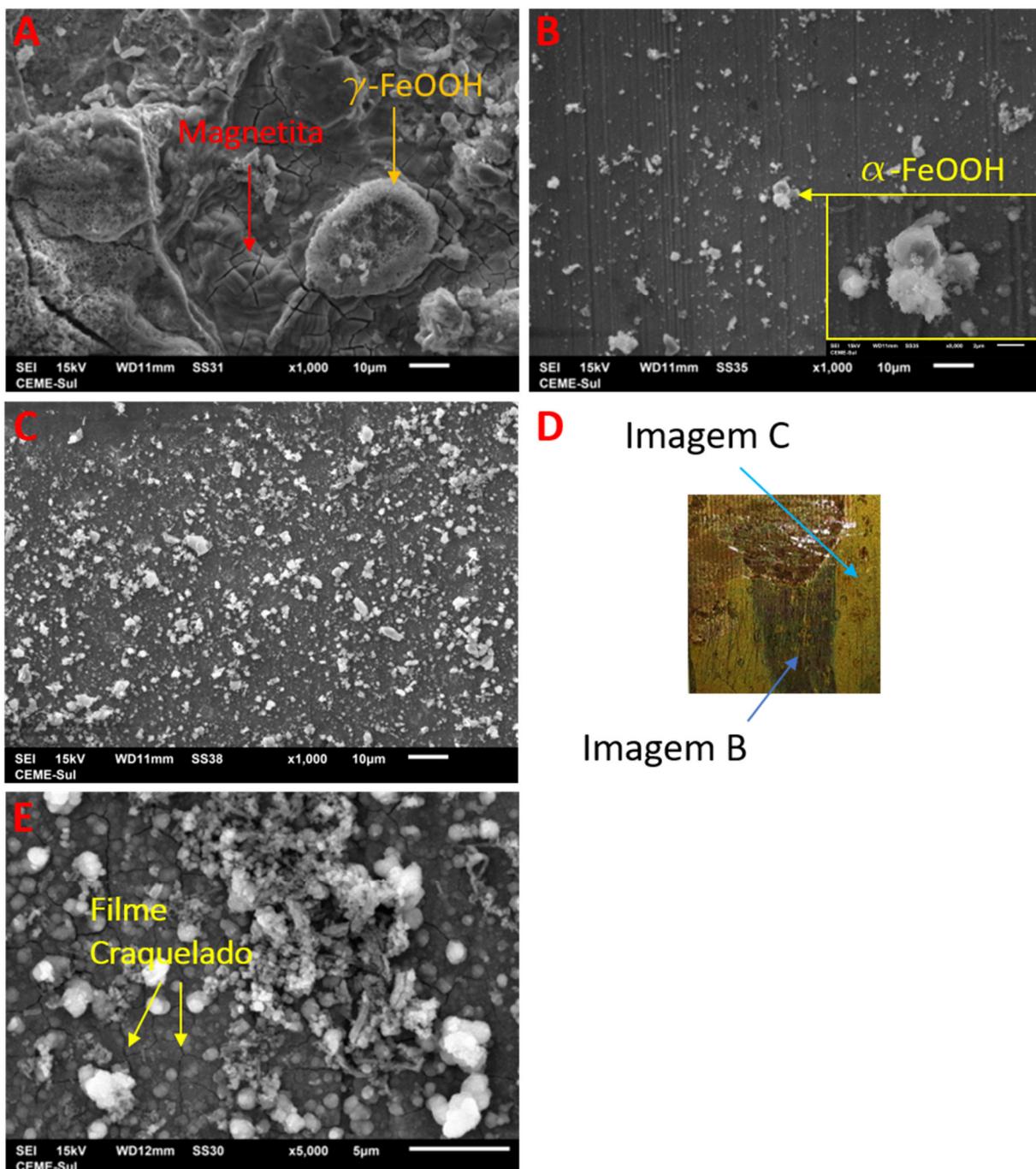


Figura 29. Imagens de MEV das amostras dos aços ASTM A572 (A) e AHSS 750WP (B, C e E) que foram imersas no lençol freático. Em D as regiões que correspondem as imagens B e C.

4.3 TAXAS DE CORROSÃO

4.3.1 Taxas de Corrosão Obtida por Ensaio de Perda de Massa

Após as amostras do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP permanecerem em imersão por 724 horas em dois meios distintos, um sendo uma solução de 3,5% de

NaCl e o outro o lençol freático (LF) coletado junto as estacas pranchas do dique seco, foi possível obter uma taxa média de corrosão. Logo no início, foi possível visualizar que as amostras que estavam imersas na solução de 3,5% de NaCl produziam produtos de corrosão com maior solubilidade no eletrólito quando comparadas com as que estavam em contato com o lençol freático. E isso é observado devido a mudança de coloração da solução para um tom alaranjado já nas primeiras 24 horas. Com base neste fato, poderia se supor que as amostras que estavam expostas ao cloreto estariam sofrendo uma ação corrosiva bem mais severa com uma maior taxa média de corrosão em relação as que estavam em contato com o lençol freático.

No entanto, as taxas médias de corrosão auferidas demonstraram que isso pode não estar correto, pois como pode ser visto na Figura 30 para ambos os aços foram muito similares. Para as amostras dos aço ASTM A572 e do AHSS 750WP imersas na solução de cloreto obteve-se a taxa média de 0,069 mm/ano, já para, as amostras expostas ao lençol freático 0,062 mm/ano. Isso demonstra que os produtos de corrosão formados pela ação do cloreto são mais solúveis e menos aderentes ao substrato, enquanto os gerados pelo contato com o lençol freático ficaram mais aderidos e se solubilizaram menos. Porém, ao que tudo indica, a perda de massa foi similar, porque a diferença das taxas médias de corrosão foi de 10,14% considerando os eletrólitos e os aços envolvidos. Mas quando comparados os materiais em um mesmo eletrólito não houve diferença significativa.

Tendo em vista que o AHSS 750WP, de acordo com o fabricante, foi desenvolvido para ter como um de seus objetivos principais uma maior resistência mecânica, esperava-se que este apresentasse um resultado similar de resistência à corrosão o que já seria satisfatório. Isto porque o AHSS 750WP possui uma microestrutura com grãos mais refinados e uma fina fase dispersa que acarreta um número maior de discordâncias originando mais áreas ativas o que o torna mais suscetível ao fenômeno corrosivo. Também, esse novo material ao ser comparado com taxas de corrosão obtidas por Liu, P., Hu, L. e outros [41] em ensaio de perda de massa com um aço patinável em solução de 3,5% de NaCl obteve a mesma taxa média de corrosão. Esse resultado pode indicar que esse novo aço de alta resistência (AHSS 750WP) apresenta algum nível de proteção que pode ser comparado a materiais desenvolvidos para proporcionar maior resistência à corrosão.

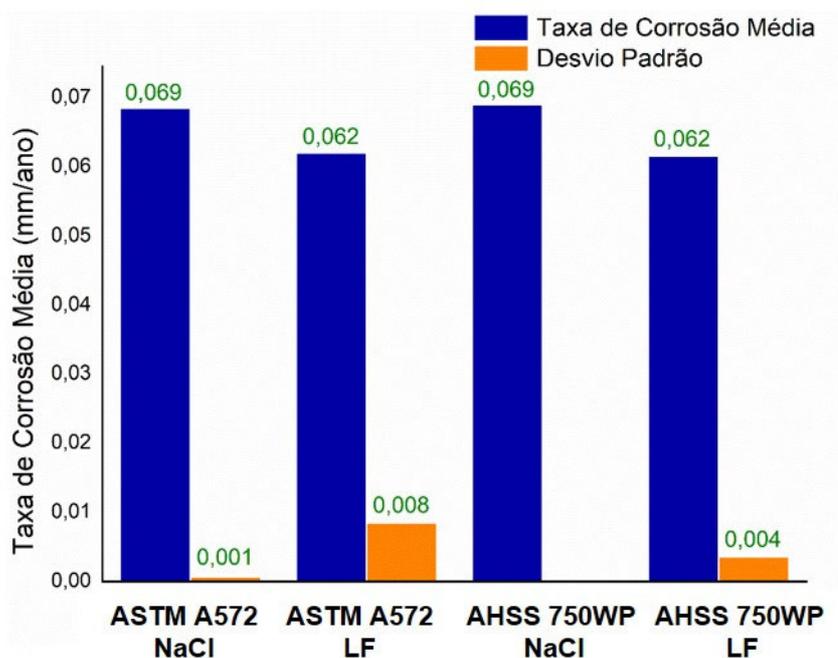


Figura 30. Taxa de corrosão média obtida em ensaio de perda de massa após 724 horas de imersão.

4.3.2 Taxas de Corrosão Obtidas por Ensaios Eletroquímicos

No ensaio de polarização potenciodinâmica, cujos dados podem ser vistos na Tabela 8, foi possível obter os potenciais de corrosão (E_{corr}) pelo método eletroquímico, do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP utilizando como eletrólito a solução de 3,5% de NaCl e o lençol freático coletado in situ. Assim, foi possível observar que o potencial de corrosão dos dois aços, nos distintos meios, foi similar. Porém, o AHSS 750WP no NaCl apresentou um E_{corr} um pouco mais elevado. Tal fato, indica, que este aço pode ser mais nobre que o ASTM A572 o que pode significar que o AHSS 750WP tenha uma maior resistência à corrosão neste eletrólito que é reconhecidamente agressivo. O resultado também sugere que o AHSS 750WP durante a polarização tenha formado algum filme de produtos de corrosão resultando na elevação do (E_{corr}) o que, se também ocorreu no ASTM A572, foi em menor magnitude.

Ainda ao comparar os potenciais de corrosão nos dos dois aços que foram imersos no LF, observa-se que são de mesma magnitude e que, sendo assim, poderia-se inferir que o dois materiais neste meio teriam taxas de corrosão similares. No entanto, o AHSS 750WP devido a sua composição química (Cr, Cu e Ni) e a fase

γ -FeOOH observada após a imersão através de MEV, talvez, se imerso por um maior período, possa formar camadas mais protetivas do que o ASTM A572.

Tabela 8. Resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica.

Material	E_{corr} (V)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)
ASTM A572 NaCl	-0,6454	0,093	0,431
AHSS 750WP NaCl	-0,5340	0,091	1,585
ASTM A572 LF	-0,6548	0,130	0,194
AHSS 750WP LF	-0,6794	0,142	0,488

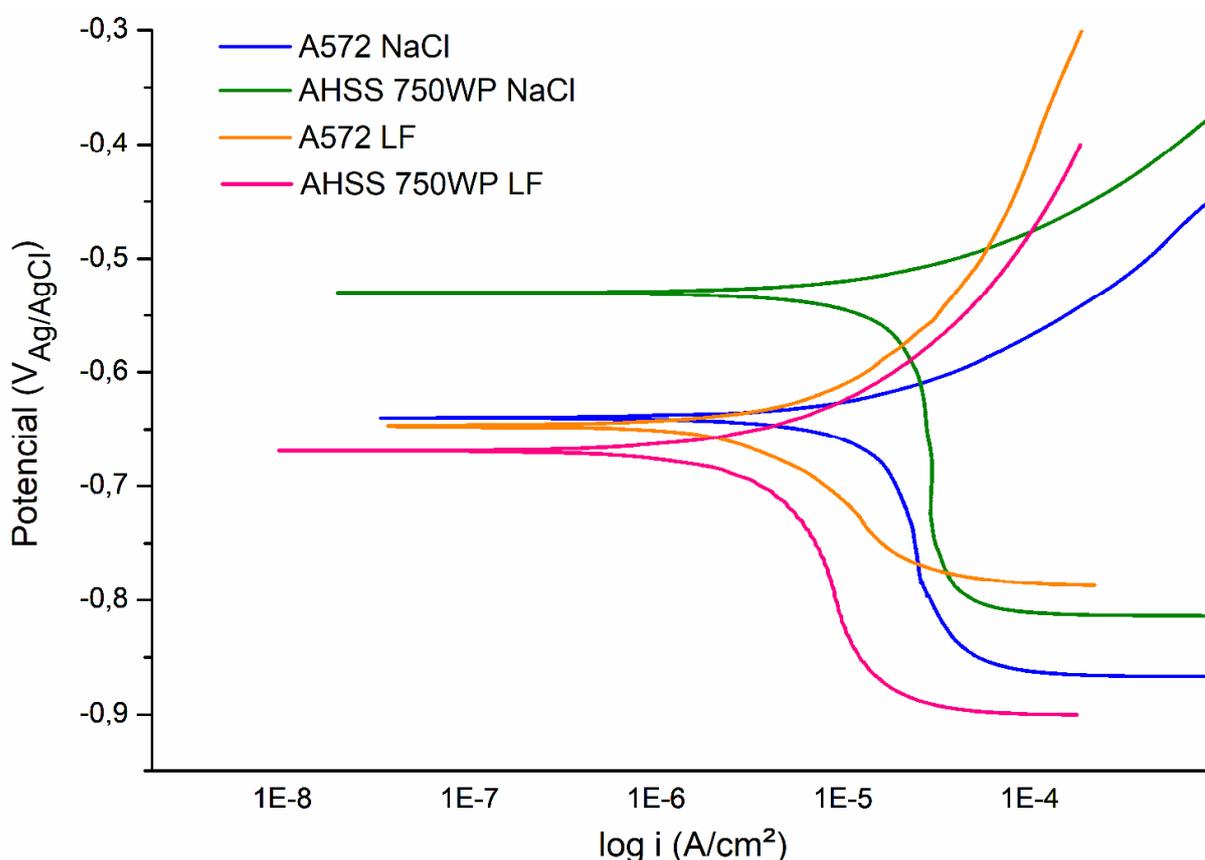


Figura 31. Curvas de polarização potenciodinâmica do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP. Ensaio realizado utilizando como eletrólito solução de 3,5% de NaCl e lençol freático coletado in situ.

Através do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi possível obter a resistência de polarização (R_p) que foi definida como a soma da resistência de um possível filme de óxido formado (R_f) com a resistência a transferência de carga da dupla camada (R_{tc}). Ao observar a R_p dos dois aços nos distintos meios, verificou-se que no ASTM A572 e no AHSS 750WP quando o

eletrólito do ensaio foi o NaCl a R_p obtida foi similar sendo a do AHSS 750WP um pouco maior, porém, ainda de mesma magnitude. Já quando o eletrólito foi o lençol freático a R_p do AHSS 750WP também se manteve maior superando em 21% a do ASTM A572. De acordo com Wang, R., Luo, S. e outros [42], uma maior R_p pode indicar uma maior resistência à corrosão, pois ocasiona a diminuição da I_{corr} , tal fato, que também foi demonstrado no ensaio e que pode ser visto e comparado através dos dados da Tabela 9. Sendo assim, é possível sugerir que o AHSS 750WP, principalmente no ensaio com LF, demonstrou uma maior resistência à corrosão em função de ter apresentado uma maior R_p , e, conseqüentemente, menor I_{corr} .

Tabela 9. Resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

	ASTM A572 NaCl	AHSS 750WP NaCl	ASTM A572 LF	AHSS 750WP LF
R_p ($\Omega.cm^2$)	1032,107	1100,0	4016,5	5062,0
R_e ($\Omega.cm^2$)	7,5	6,7	675,2	779,4
R_f ($\Omega.cm^2$)	26,1	8,0	42,5	1819,0
R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	1006,0	1092,0	3974,0	3243,0
Q_f ($\mu F.cm^{-2}.s^{n-1}$)	912,5	748,6	192,2	400,0
Q_{dc} ($\mu F.cm^{-2}.s^{n-1}$)	405,3	689,8	463,6	203,1

Na Figura 32, estão apresentadas as curvas dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e o circuito equivalente adotado. Ao observar a figura é possível notar que nos ensaios com NaCl as curvas possuem uma curvatura bastante similar, o que não acontece com as do experimento com o LF, o que se mostrou coerente com as R_p auferidas, pois a R_p é representada pelo diâmetro do semicírculo, portanto, quanto maior for, maior será a resistência de polarização. Também a resistência do eletrólito (R_e) pode ser comparada ao observar as curvas, tendo em vista, que esta variável, é representada pela distância entre a origem do gráfico e o ponto inicial da curva. Sendo assim, então vemos que a resistência da solução de cloreto é muito baixa favorecendo o fluxo de corrente. Já os ensaios com o LF mostram curvas com um maior afastamento da origem o que também é condizente com a maior R_e que foi constatada neste meio.

Ainda observando as curvas de impedância, é possível verificar que houve uma grande convergência do modelo de circuito adotado para os ensaios quando

estas são comparadas com as curvas de fitting. E isso indica, que embora as amostras não possuíssem um filme de corrosão pré-formado, ainda assim, em algum momento, ocorreu alguma formação de produtos de corrosão na interface material/eletrólito promovendo uma certa resistência que no modelo é representada por R_f . E a referida resistência apresentou um valor muito superior no ensaio realizado com o AHSS 750WP no LF mesmo quando comparada com a obtida no ASTM A572 no mesmo meio. E isso pode indicar que o AHSS 750WP possa ter uma maior suscetibilidade para formar camadas de produtos de corrosão que ofereçam uma maior resistência à transferência de carga o que desfavorece o fenômeno corrosivo. Já a presença do Q_f no circuito corrobora o surgimento de um efeito capacitivo relacionado aos produtos de corrosão formados. Ainda neste modelo, é possível ver o subcircuito RC formado pela capacitância da dupla camada (Q_{dl}) e pela resistência à transferência de carga da dupla camada (R_{ct}).

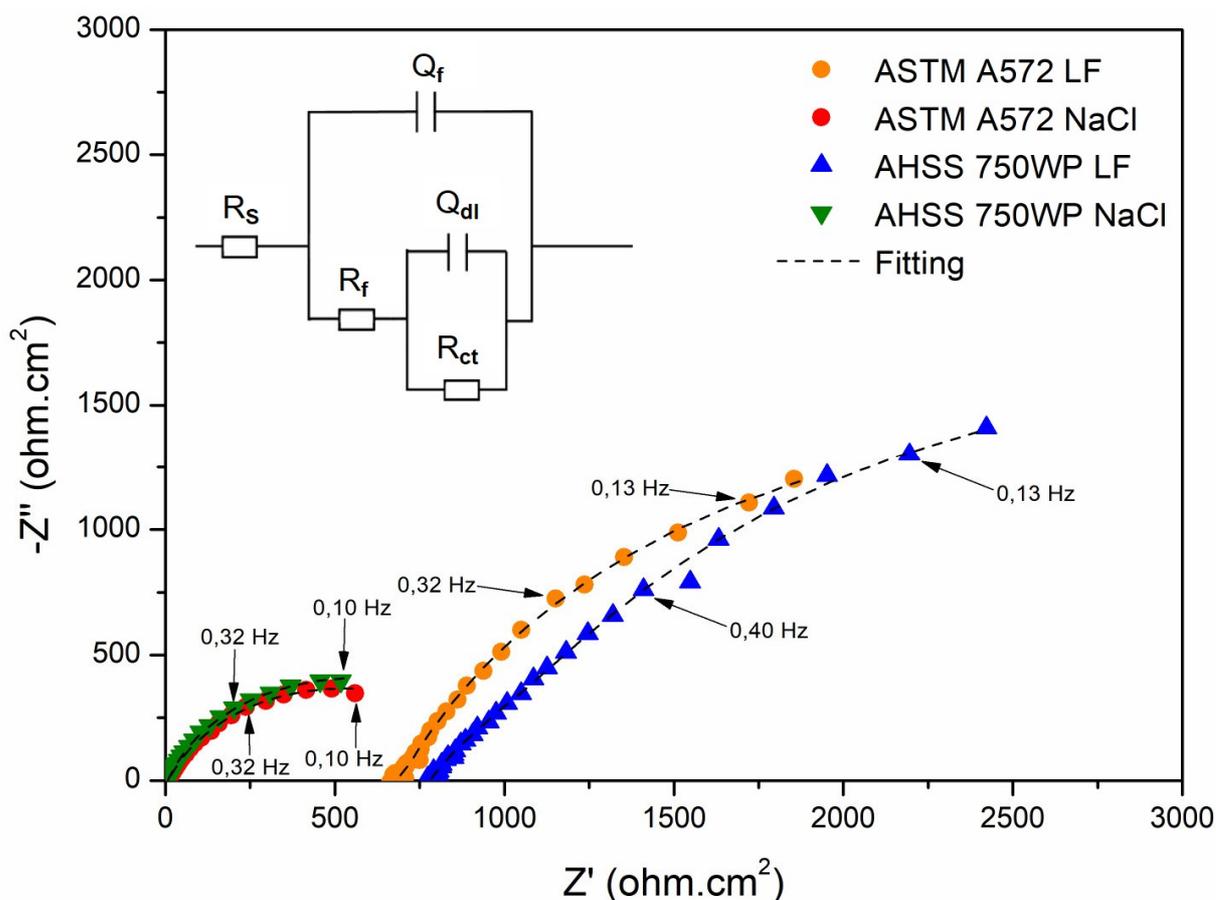


Figura 32. Curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço ASTM A572 e do AHSS 750WP com respectivo circuito equivalente. Ensaio realizado utilizando como eletrólito solução de 3,5% de NaCl e lençol freático coletado in situ.

5 CONCLUSÕES

- Durante o período de imersão, ambos aços apresentaram a mesma taxa de corrosão quando comparados no mesmo meio, porém, apresentando uma taxa um pouco superior (aproximadamente 10%) para a solução de 3,5% de NaCl em relação ao lençol freático. Isso indica que o lençol freático proporciona um meio com relevante agressividade corrosiva para os materiais;
- Em NaCl 3,5%, o aço ASTM A572 apresentou magnetita como componente majoritário nos produtos de corrosão, enquanto o AHSS 750WP formou majoritariamente γ -FeOOH. No lençol freático, a magnetita também foi preponderante no ASTM A572, mas foi possível visualizar a formação de regiões com γ -FeOOH. Já no AHSS 750WP a formação de γ -FeOOH foi dominante sendo possível observar em alguns pontos uma morfologia característica da fase α -FeOOH. Sendo assim, tendo em vista que os produtos de corrosão coletados in situ demonstraram a presença das fases γ -FeOOH e magnetita, é possível sugerir que o aço ASTM A572 formou fases análogas a das amostras do local;
- Ao analisar os aspectos morfológicos dos produtos formados em imersão, pode-se inferir que o aço ASTM A572 formou um filme de produtos de corrosão menos protetivo indicando que se exposto ao um período de tempo maior tende a ter uma maior taxa de corrosão que o AHSS 750WP. Além disso, a presença de Cr, Cu e Ni nos produtos de corrosão do AHSS 750WP, sugerem uma condição propícia para a formação de uma camada protetora em condições adequadas e tempos maiores de exposição;
- Quanto à possibilidade de haver algum mecanismo de corrosão relacionado à corrosão induzida por agentes biológicos, não foi possível encontrar indícios, pois os ensaios de EDX e EDS realizados tanto nas amostras coletadas in situ quanto nas imersas no lençol freático não apontaram elementos que pudessem sugerir tal hipótese.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ciclos alternados secos e úmidos por longos períodos para investigar a formação de α -FeOOH;
- Comparar os resultados com aços comerciais resistentes à corrosão utilizados na fabricação de estacas prancha;
- Acompanhar através de ensaios eletroquímicos as propriedades de proteção em função do tempo de imersão;
- Utilizar outras técnicas de caracterização para caracterizar e quantificar as fases presentes nos produtos de corrosão.
- Realizar um estudo mais aprofundado para investigar o fenômeno corrosivo induzido por micro-organismos em condições similares as da realização do estudo desta dissertação.

7 REFERÊNCIAS

7.1 REFERÊNCIAS NOMINAIS

- [1] X. Li, D. Zhang, Z. Liu, Z. Li, C. Du, C. Dong, Share Corrosion Data, *Nature*. 527 (2015) 441–442. [papers://dc5b7a66-c191-4125-90d3-2536c98d4438/Paper/p19055](https://doi.org/10.1038/nature13688). Percentil Scopus: 99%.
- [2] Grand Piling, ([s.d.]). <https://www.estacaspranchas.com.br/> (acessado 12 de julho de 2020).
- [3] R. (Engenharia & C.L.. Peotta, MEMÓRIA DE CÁLCULO DIQUE – PAREDES “A” e “B” (Trecho central), 2007.
- [4] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, Eurocode 3 - Design of steel structures - Part 5: Piling Eurocode, 1 (2011).
- [5] M.N. James, D.G. Hattingh, Case studies in marine concentrated corrosion, *Eng. Fail. Anal.* 47 (2015) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.08.013>. Percentil Scopus: 85%.
- [6] ArcelorMittal, Estacas Pranchas Metálicas Laminadas a Quente, (2014).
- [7] V. Gentil, Corrosão, 6º ed, LTC, Rio de Janeiro, 2017.
- [8] S. Wolynec, Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, 1º ed, Edusp, São Paulo, 2013.
- [9] D.A. Shifler, Understanding material interactions in marine environments to promote extended structural life, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2335–2352. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.027>. Percentil Scopus: 93%.
- [10] M.S. Wiener, B.V. Salas, Corrosion of the marine infrastructure in polluted seaports, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 40 (2005) 137–142. <https://doi.org/10.1179/174327805X46931>. Percentil Scopus: 55%.
- [11] B.D.B. Zampieri, V. da Costa Andrade, R.M. Chinellato, C.A.B. Garcia, M.A. de Oliveira, G. Brucha, A.J.F.C. de Oliveira, Heavy metal concentrations in Brazilian port areas and their relationships with microorganisms: can pollution in these areas change the microbial community?, *Environ. Monit. Assess.* 192 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08413-z>. Percentil Scopus: 72%.
- [12] N. PEREIRA, B.R. DE CAMPOS, F. D’INCAO, Estudo Da Salinidade E Sua Relação Com As Frentes Frias E a Pluviosidade No Estuário Da Lagoa Dos Patos, *Atlântica*. 33 (2011) 173–182. <https://doi.org/10.5088/atl.2011.33.2.173>.
- [13] Portos RS, No Title, ([s.d.]). http://www.portosrs.com.br/site/meio_ambiente/consultas_publicas (acessado 3 de maio de 2020).
- [14] A. Askey, S.B. Lyon, G.E. Thompson, J.B. Johnson, G.C. Wood, P.W. Sage, M.J. Cooke, The effect of fly-ash particulates on the atmospheric corrosion of zinc and mild steel, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1055–1081. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90289-S](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90289-S). Percentil Scopus: 93%.
- [15] R.E. Melchers, R.J. Jeffrey, K.M. Usher, Localized corrosion of steel sheet piling, *Corros. Sci.* 79 (2014) 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.038>. Percentil Scopus: 93%.
- [16] Z. Zhang, S. Xu, R. Li, Comparative investigation of the effect of corrosion on the mechanical properties of different parts of thin-walled steel, *Thin-Walled Struct.* 146 (2020) 106450. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2019.106450>. Percentil Scopus: 91%.
- [17] F. Schoefs, J. Boéro, B. Capra, Long-Term Stochastic Modeling of Sheet Pile Corrosion in Coastal Environment from On-Site Measurements, *J. Mar. Sci. Eng.* 8

- (2020) 70. <https://doi.org/10.3390/jmse8020070>. Percentil Scopus: 53%.
- [18] H. Wall, Service life assessment of harbor structures-Case studies of chloride ingress into concrete structures and sheet piling corrosion rates, 2014.
- [19] H. Liu, T. Gu, M. Asif, G. Zhang, H. Liu, The corrosion behavior and mechanism of carbon steel induced by extracellular polymeric substances of iron-oxidizing bacteria, *Eval. Program Plann.* 114 (2017) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.10.025>. Percentil Scopus: 78%.
- [20] H. Venzlaff, D. Enning, J. Srinivasan, K.J.J. Mayrhofer, A.W. Hassel, F. Widdel, M. Stratmann, Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria, *Corros. Sci.* 66 (2013) 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.006>. Percentil Scopus: 93%.
- [21] I.B. Beech, S.A. Campbell, Accelerated low water corrosion of carbon steel in the presence of a biofilm harbouring sulphate-reducing and sulphur-oxidising bacteria recovered from a marine sediment, *Electrochim. Acta.* 54 (2008) 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.084>. Percentil Scopus: 96%.
- [22] P. Rajala, L. Carpén, M. Vepsäläinen, M. Raulio, E. Sohlberg, M. Bomberg, Microbially induced corrosion of carbon steel in deep groundwater environment, *Front. Microbiol.* 6 (2015) 1–13. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00647>. Percentil Scopus: 84%.
- [23] W. Dou, J. Liu, W. Cai, D. Wang, R. Jia, S. Chen, T. Gu, Electrochemical investigation of increased carbon steel corrosion via extracellular electron transfer by a sulfate reducing bacterium under carbon source starvation, *Corros. Sci.* 150 (2019) 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.02.005>. Percentil Scopus: 93%.
- [24] M. Vastra, P. Salvin, C. Roos, MIC of carbon steel in Amazonian environment: Electrochemical, biological and surface analyses, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 112 (2016) 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.05.004>. Percentil Scopus: 87%.
- [25] P. Marcus, V. Maurice, H.H. Strehlow, Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2698–2704. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.047>. Percentil Scopus: 93%.
- [26] G.S. Frankel, Pitting Corrosion of Metals, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2186. <https://doi.org/10.1149/1.1838615>. Percentil Scopus: 87%.
- [27] W. Wu, W. Hao, Z. Liu, X. Li, C. Du, Comparative study of the stress corrosion behavior of a multiuse bainite steel in the simulated tropical marine atmosphere and seawater environments, *Constr. Build. Mater.* 239 (2020) 117903. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117903>. Percentil Scopus: 95%.
- [28] H. Liu, C. Fu, T. Gu, G. Zhang, Y. Lv, H. Wang, H. Liu, Corrosion behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water, *Corros. Sci.* 100 (2015) 484–495. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.023>. Percentil Scopus: 93%.
- [29] ASTM International, Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test, Significance. 90 (1999) 1–9. <https://doi.org/10.1520/G0001-03R11.2>.
- [30] ASTM International G31-71, ASTM DESIGNATION: G31-71(Reapproved 2004) Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of METALS, Annu. B. ASTM Stand. i (2004).
- [31] ABG Ambiental, PROGRAMA DE MONITORAMENTO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTALEIRO RIO GRANDE, (2016).
- [32] V. Colás, J.M. González-Jiménez, W.L. Griffin, I. Fanlo, F. Gervilla, S.Y. O'Reilly,

- N.J. Pearson, T. Kerestedjian, J.A. Proenza, Fingerprints of metamorphism in chromite: New insights from minor and trace elements, *Chem. Geol.* 389 (2014) 137–152. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.001>. Percentil Scopus: 90%.
- [33] M. Morcillo, I. Díaz, B. Chico, H. Cano, D. de la Fuente, Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review, *Corros. Sci.* 83 (2014) 6–31. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.006>. Percentil Scopus: 93%.
- [34] J. Alcántara, B. Chico, J. Simancas, I. Díaz, D. de la Fuente, M. Morcillo, An attempt to classify the morphologies presented by different rust phases formed during the exposure of carbon steel to marine atmospheres, *Mater. Charact.* 118 (2016) 65–78. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.04.027>. Percentil Scopus: 87%.
- [35] S. Hara, T. Kamimura, H. Miyuki, M. Yamashita, Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1131–1142. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.016>. Percentil Scopus: 93%.
- [36] M. Yamashita, H. Nagano, T. Misawa, H.E. Townsend, Structure of Protective Rust Layers Formed on Weathering Steels by Long-term Exposure in the Industrial Atmospheres of Japan and North America, *ISIJ Int.* 38 (1998) 285–290. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.285>. Percentil Scopus: 68%.
- [37] M. Sun, Y. Pang, C. Du, X. Li, Y. Wu, Optimization of Mo on the corrosion resistance of Cr-advanced weathering steel designed for tropical marine atmosphere, *Constr. Build. Mater.* 302 (2021) 124346. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124346>. Percentil Scopus: 95%.
- [38] M. Morcillo, I. Díaz, H. Cano, B. Chico, D. de la Fuente, Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers. Part II: Testing, inspection, maintenance, *Constr. Build. Mater.* 222 (2019) 750–765. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.155>. Percentil Scopus: 95%.
- [39] I. Diaz, H. Cano, D. de la Fuente, B. Chico, J.M. Vega, M. Morcillo, Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity, *Corros. Sci.* 76 (2013) 348–360. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.053>. Percentil Scopus: 93%.
- [40] L.T.H. Lien, H.L. Hong, Characteristics of Corrosion Product Layer Formed on Weathering Steel Exposed to the Tropical Climate of Vietnam, *Mater. Sci. Appl.* 04 (2013) 6–16. <https://doi.org/10.4236/msa.2013.47a1002>.
- [41] P. Liu, L. Hu, X. Zhao, Q. Zhang, Z. Yu, J. Hu, Y. Chen, F. Wu, F. Cao, Investigation of microstructure and corrosion behavior of weathering steel in aqueous solution containing different anions for simulating service environments, *Corros. Sci.* 170 (2020) 108686. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108686>. Percentil Scopus: 93%.
- [42] R. Wang, S. Luo, M. Liu, Y. Xue, Electrochemical corrosion performance of Cr and Al alloy steels using a J55 carbon steel as base alloy, *Corros. Sci.* 85 (2014) 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.023>. Percentil Scopus: 93%.

7.2 REFERÊNCIAS POR ESTRATO

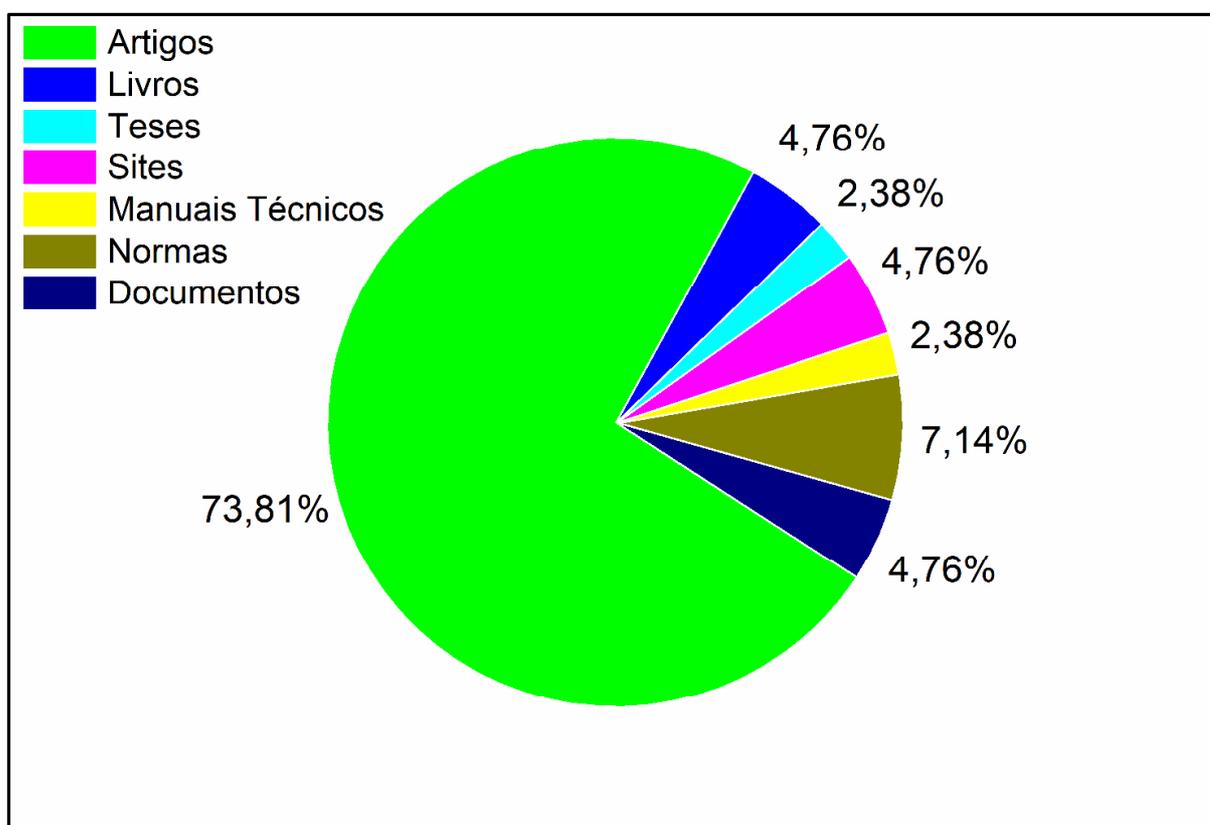


Figura 33. Referências por estrato.

7.3 REFERÊNCIAS POR QUALIS

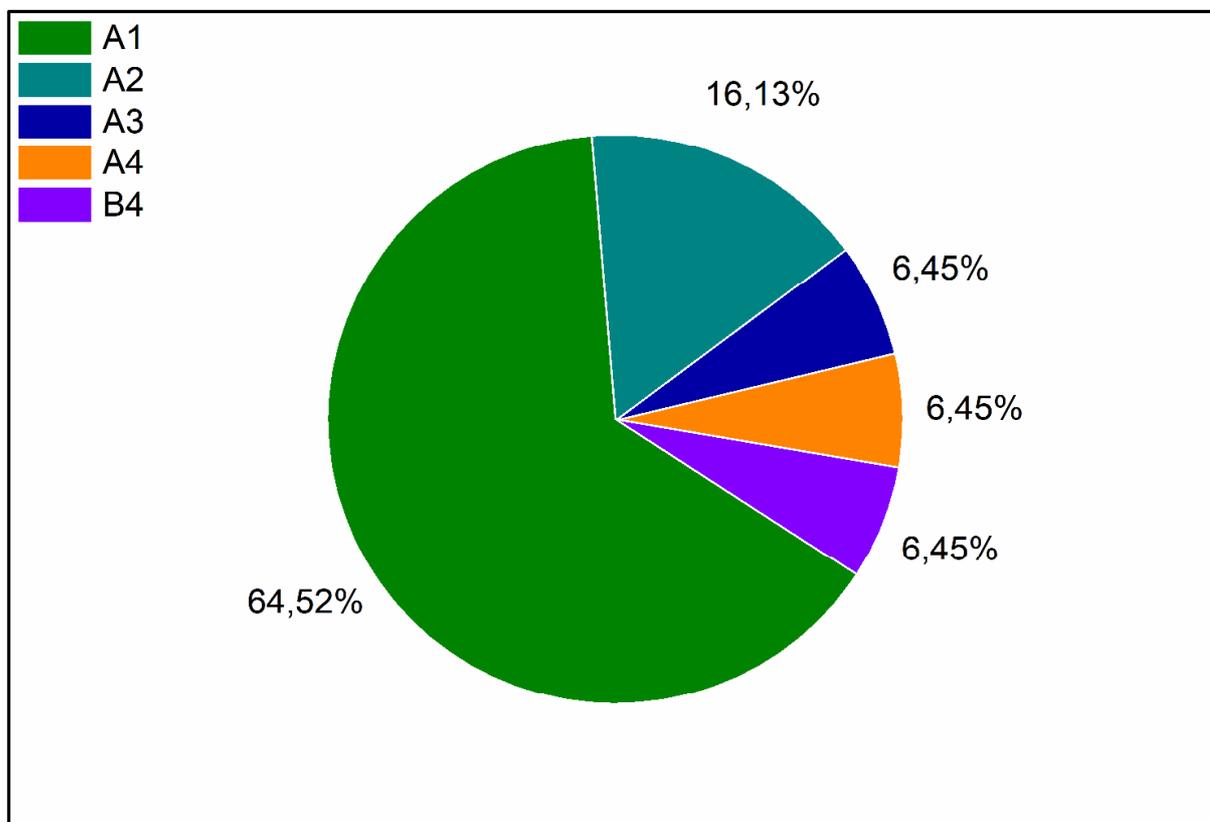


Figura 34. Referências por Qualis.

7.4 REFERÊNCIAS POR DATA

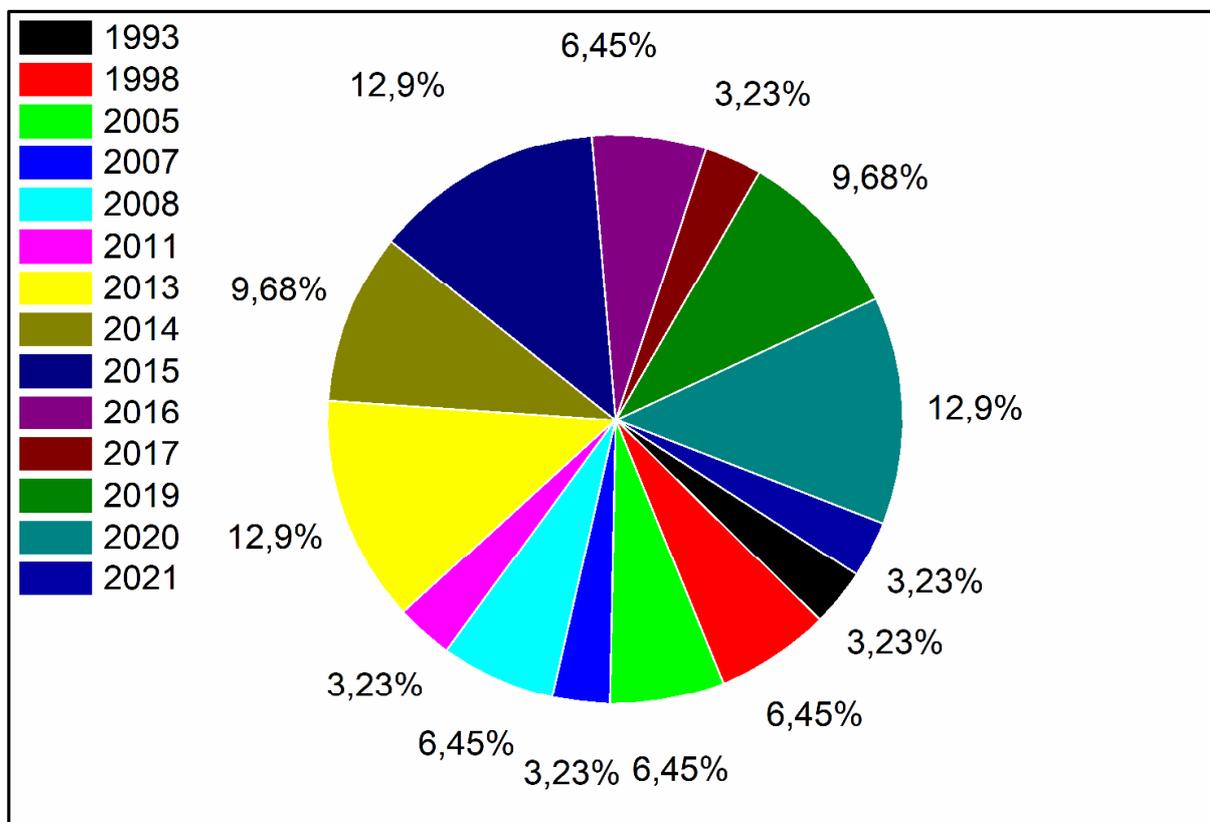


Figura 35. Referências por data.

APÊNDICE

1 Imersão das Amostras

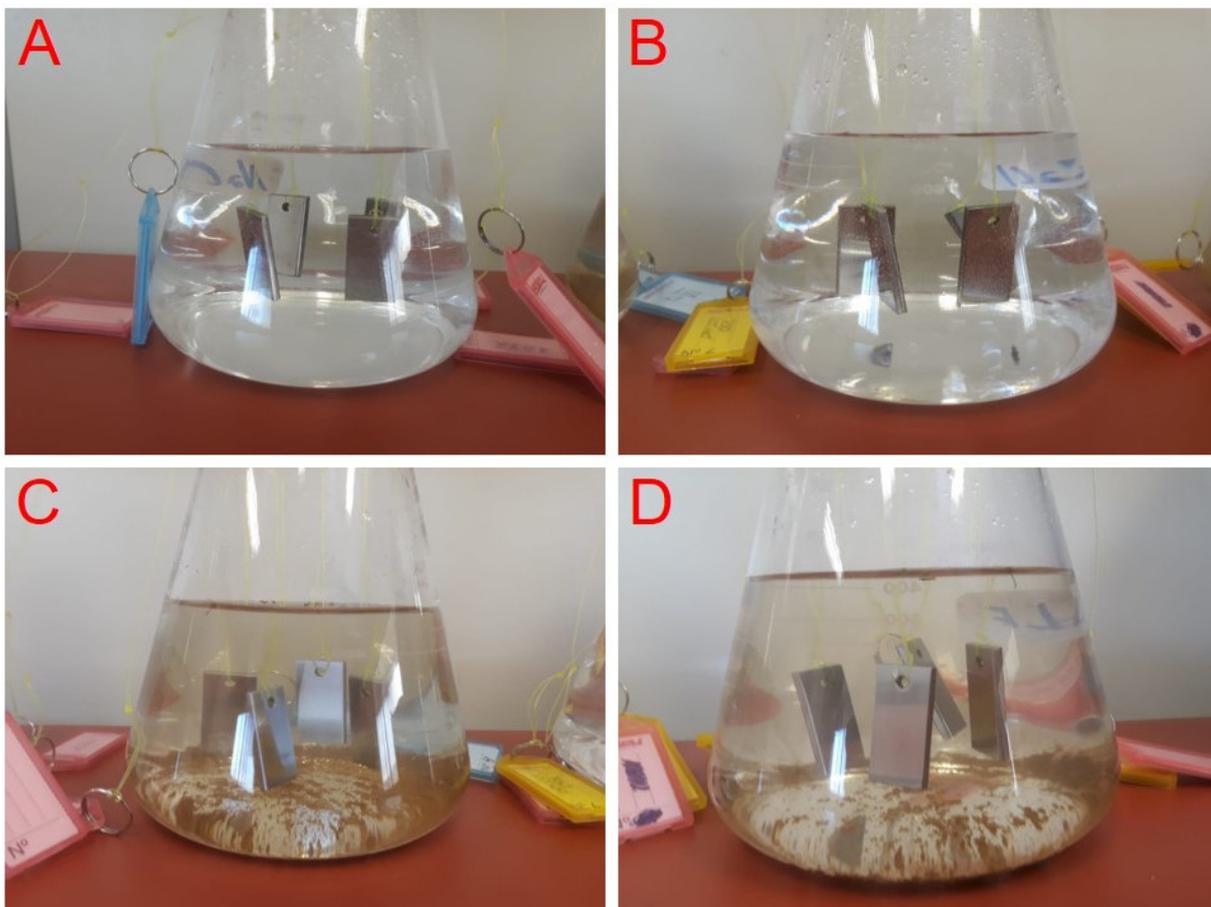


Figura 1. Momento da imersão das amostras. Em A amostras do aço ASTM A572 em solução de 3,5% de NaCl, em B amostras do AHSS 750WP em solução de 3,5% de NaCl, em C amostras do aço ASTM A572 no lençol freático e em D amostras do AHSS 750WP no lençol freático.

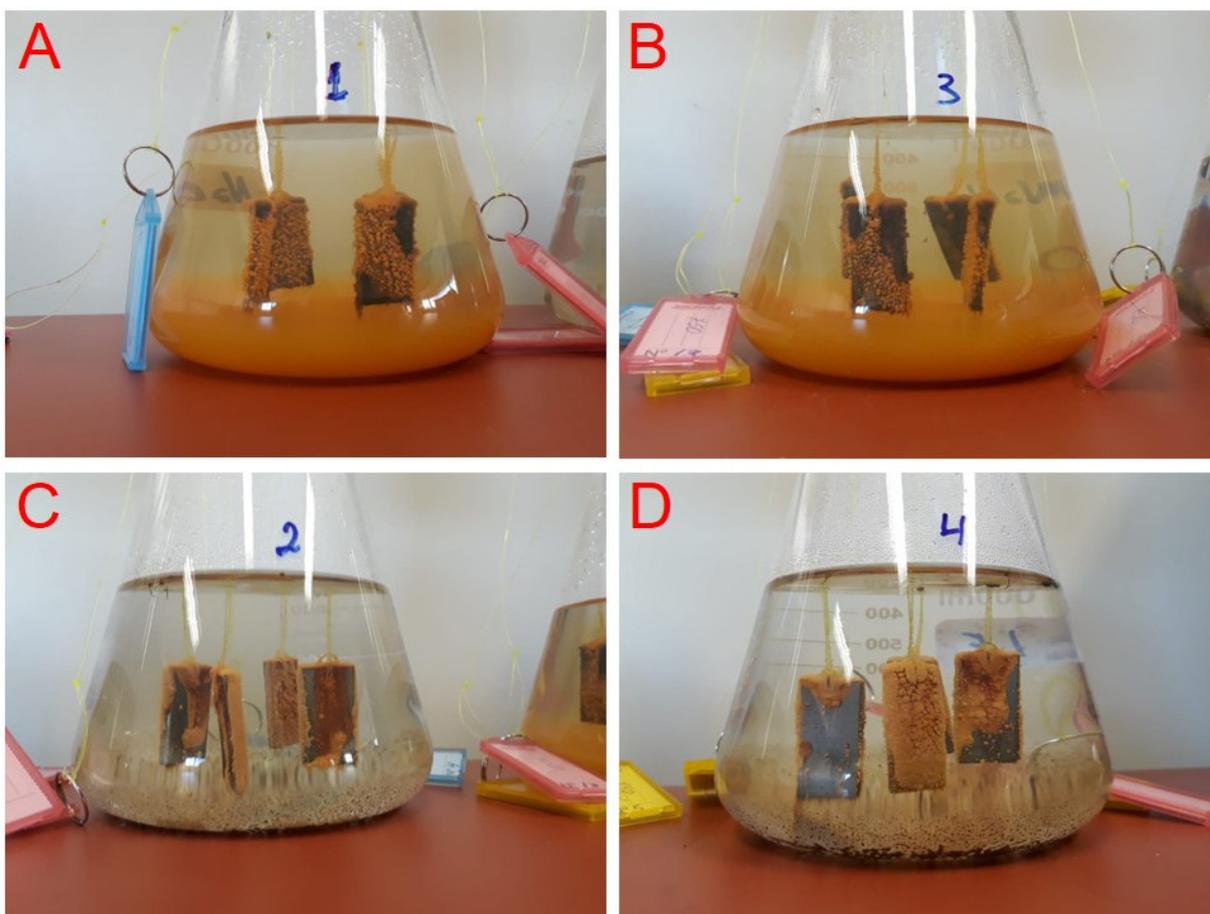


Figura 2. Amostras em imersão após 724 horas. Em A amostras do aço ASTM A572 em solução de 3,5% de NaCl, em B amostras do AHSS 750WP em solução de 3,5% de NaCl, em C amostras do aço ASTM A572 no lençol freático e em D amostras do AHSS 750WP no lençol freático.

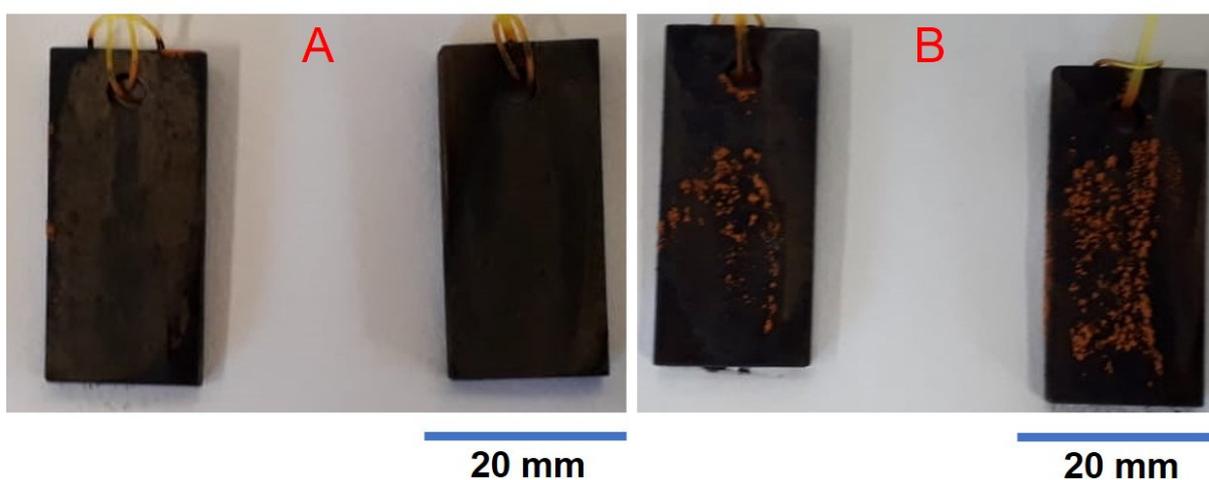


Figura 3. Amostras do ensaio de perda de massa antes da limpeza eletroquímica. Em A amostras do aço ASTM A572 que foi imersa em solução de 3,5% de NaCl e em B amostras do AHSS 750WP que foi imersa em solução de 3,5% de NaCl.

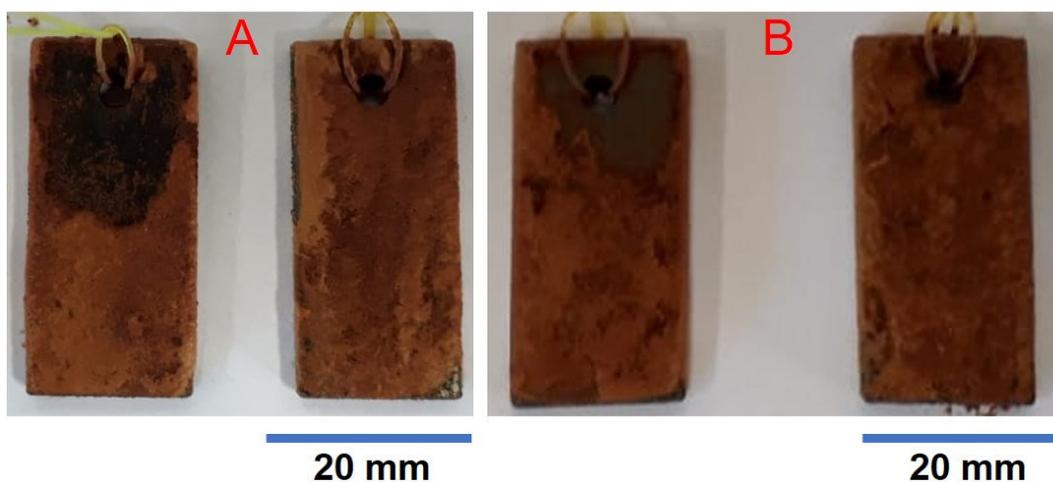


Figura 4. Amostras do ensaio de perda de massa antes da limpeza eletroquímica. Em A amostras do aço ASTM A572 que foi imersa no lençol freático e em B amostras do AHSS 750WP que foi imersa no lençol freático.

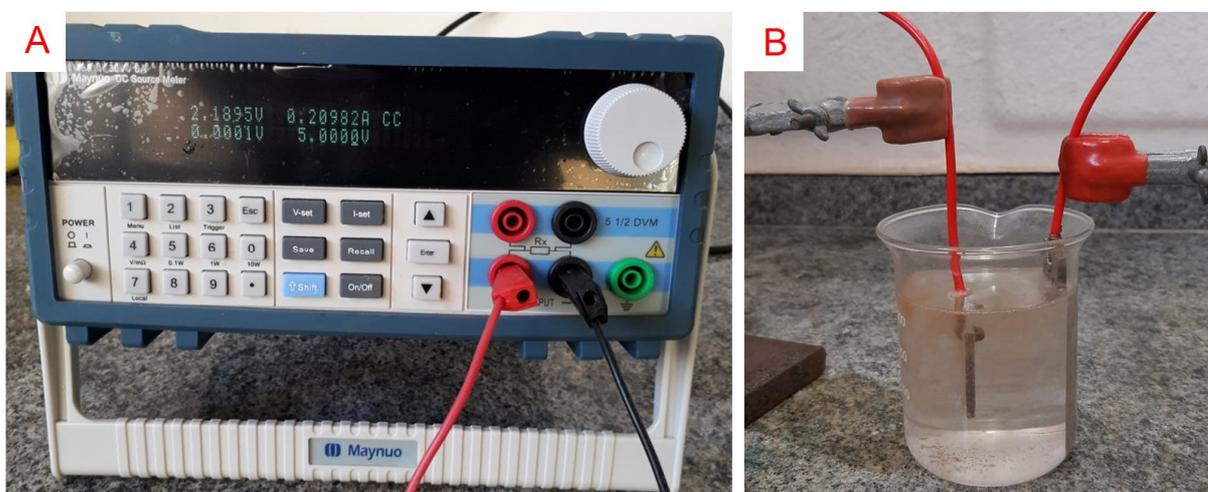


Figura 5. Em A a fonte utilizada para a limpeza eletroquímica e em B a célula montada para a limpeza.

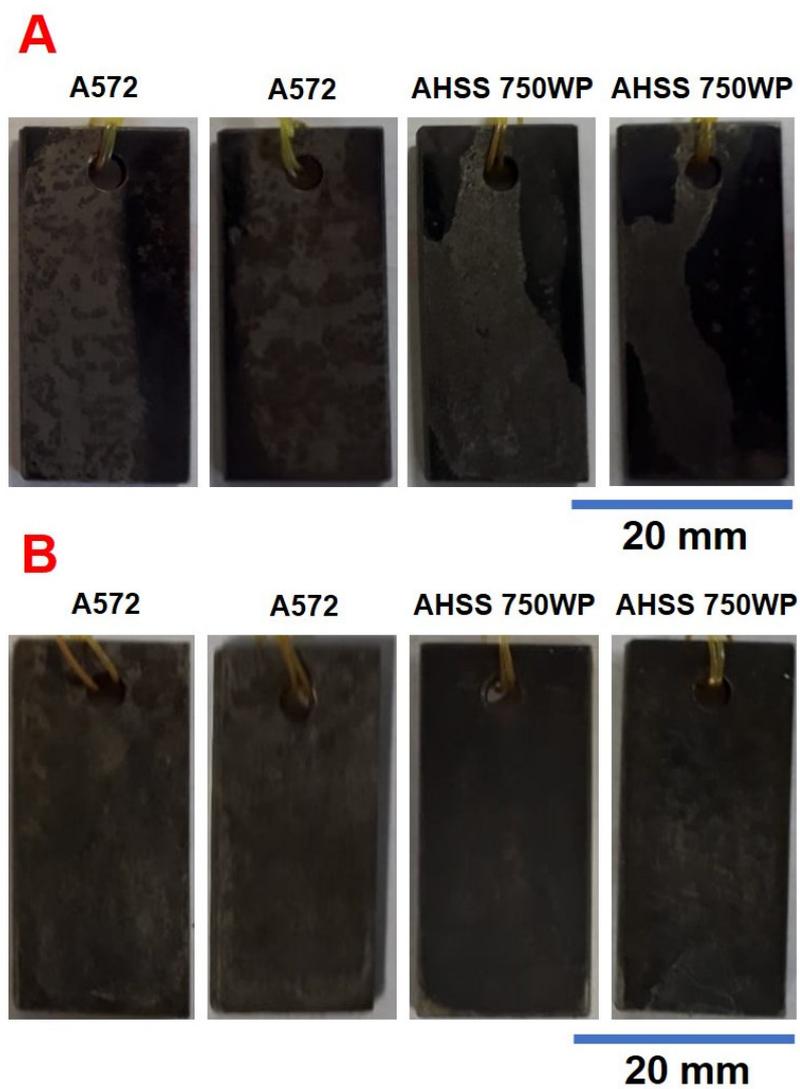


Figura 6. Amostras dos aços após limpeza eletroquímica. Em A as que foram imersas na solução de 3,5% de NaCl e em B as que foram imersas no lençol freático.

Ensaio de Difração de Raios-X (DRX)

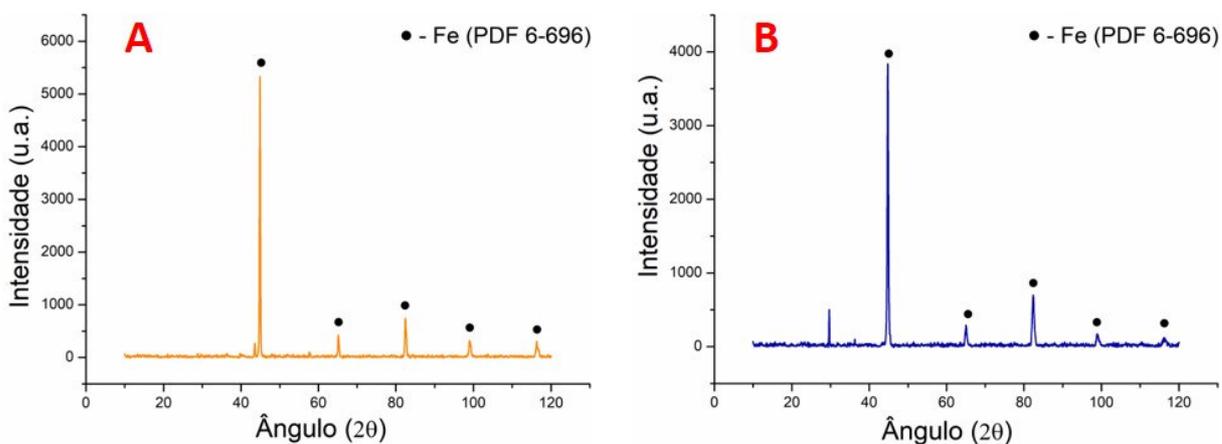


Figura 7. Difratograma das amostras do ASTM A572 em A e em B do AHSS 750WP que foram imersas no lençol freático por 724 horas. Neste ensaio foi possível detectar apenas difrações dos substratos dos materiais não sendo possível identificar os produtos de corrosão.

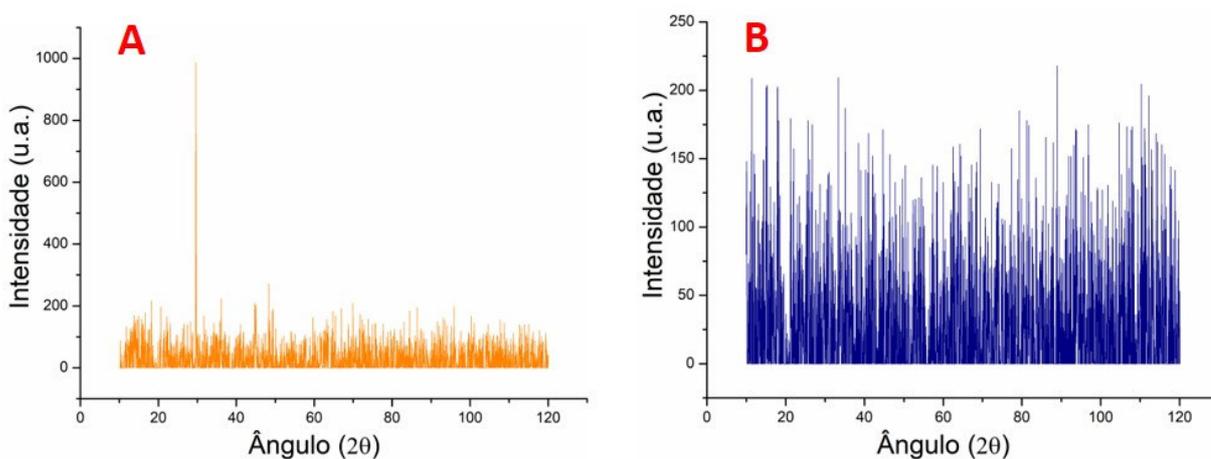


Figura 8. Difratograma dos produtos de corrosão das amostras do ASTM A572 em A e em B do AHSS 750WP que foram imersas no lençol freático por 724 horas. Neste ensaio também não foi possível detectar difrações dos produtos de corrosão formados durante a imersão.

2 Ensaio de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)

Tabela 1. Resultados do ensaio de EDX dos produtos de corrosão coletados in situ.

Elemento	Quantidade (%)
Fe	96,184
Cl	1,401
Mn	1,196
K	0,499
Ca	0,267
Cu	0,229
Cr	0,164
Mo	0,061

Tabela 2. Resultados do ensaio de EDX do produto branco coletado in situ junto as estacas pranchas.

Elemento	Quantidade (%)
Ca	99,056
K	0,605
Sr	0,172
Fe	0,108
Cu	0,056
Zr	0,004

3 Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

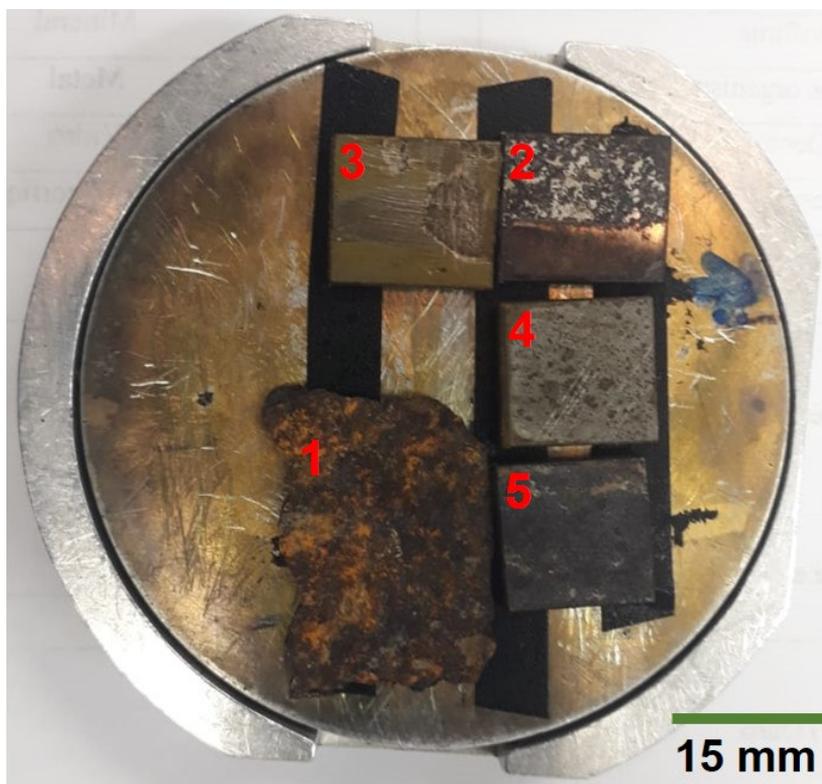


Figura 9. Amostras no porta amostras do MEV. 1 produto de corrosão coletado in situ, 2 aço ASTM A572 que foi imerso em 3,5% de NaCl, 3 AHSS 750WP que foi imerso no lençol freático, 4 aço ASTM A572 que foi imerso no lençol freático e 5 AHSS 750WP que foi imerso em 3,5% de NaCl.

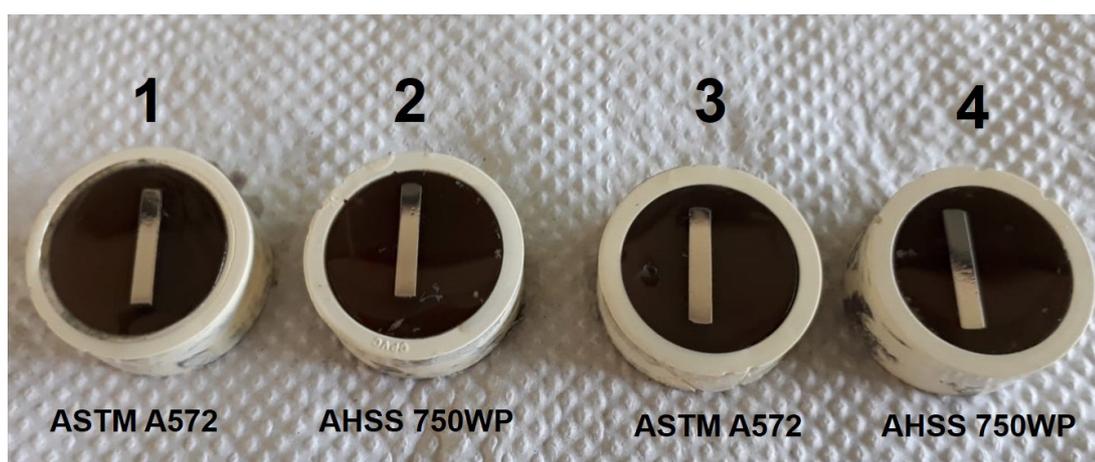


Figura 10. Amostras das seções transversais preparadas para a visualização no MEV. 1 aço ASTM A572 que foi imerso em 3,5% de NaCl, 2 AHSS 750WP que foi imerso em 3,5% de NaCl, 3 aço ASTM A572 que foi imerso no lençol freático e 4 AHSS 750WP que foi imerso no lençol freático.

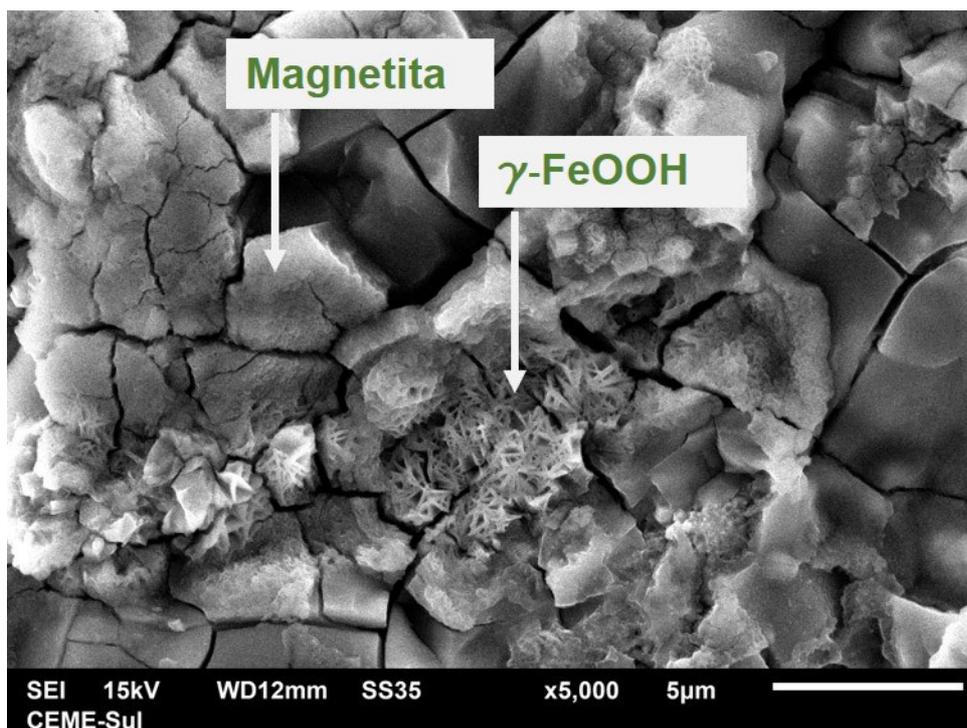


Figura 11. Imagem de MEV do aço ASTM A572 após imersão em 3,5% de NaCl mostrando morfologias típicas de magnetita e lepidocrocita (γ -FeOOH).

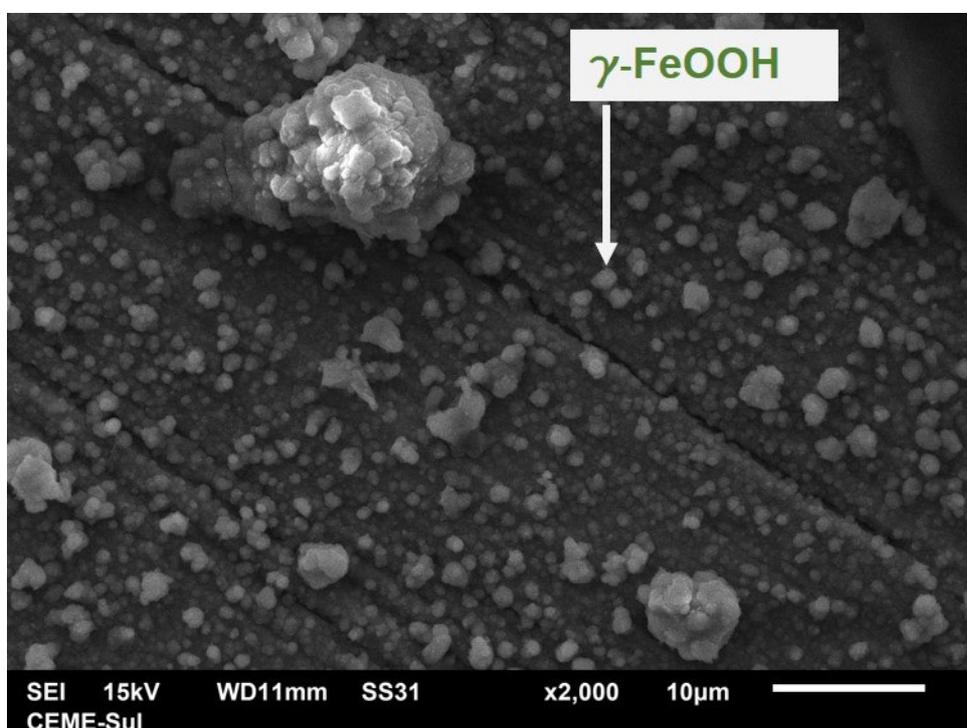


Figura 12. Imagem de MEV do aço ASTM A572 após imersão no lençol freático mostrando morfologia de grãos de areia típica de lepidocrocita (γ -FeOOH).

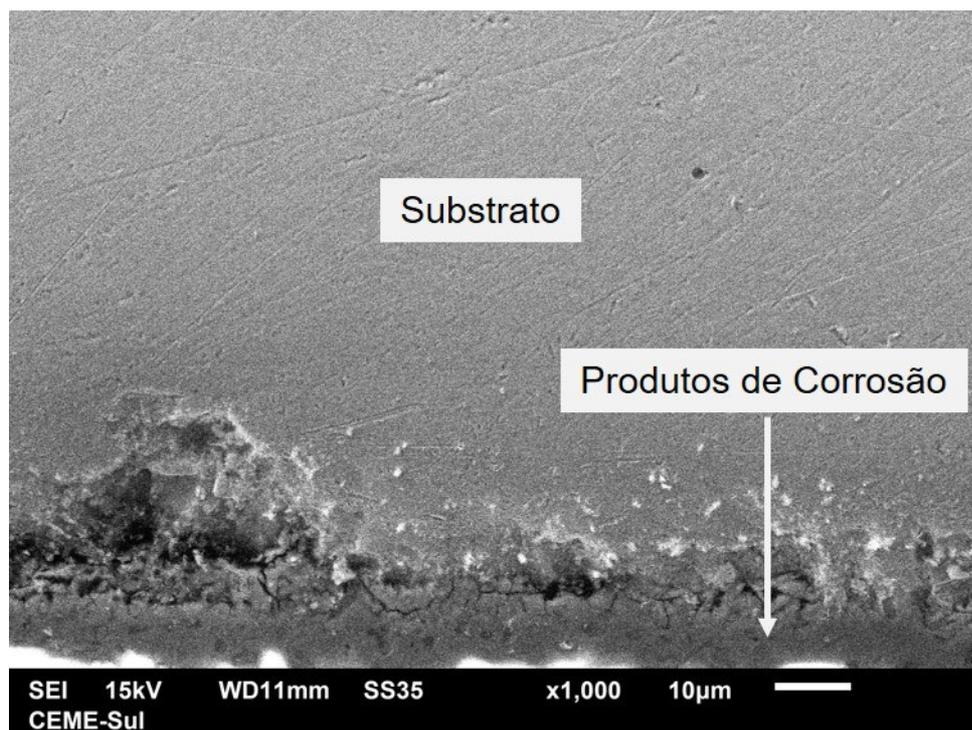


Figura 13. Imagem de MEV da seção transversal do Aço ASTM A572 após o período de imersão de 724 horas no lençol freático.

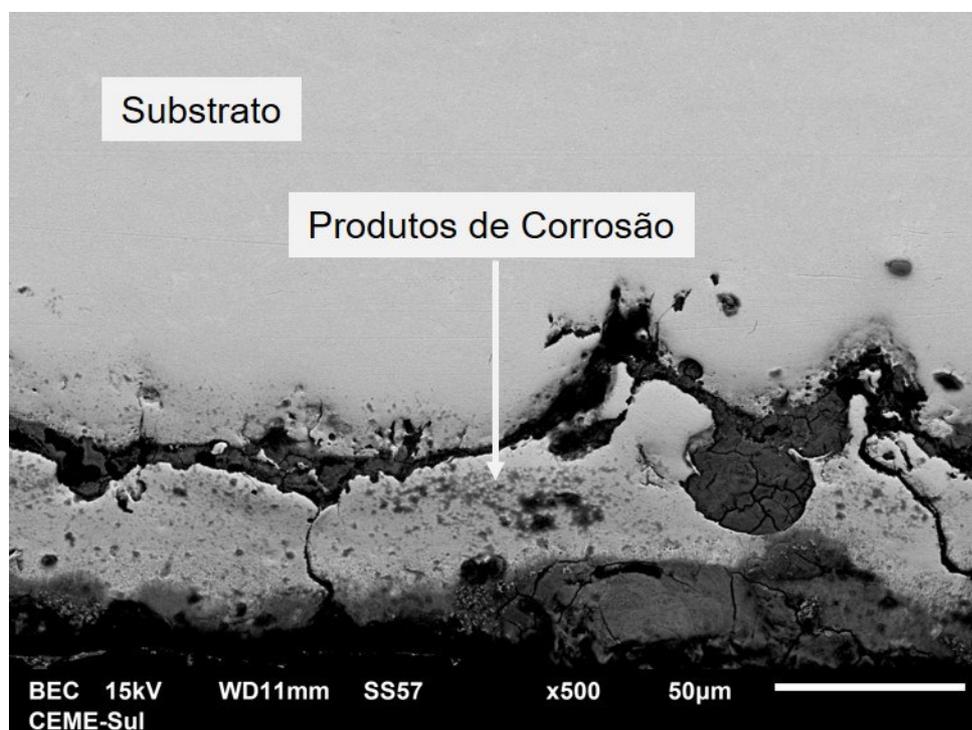


Figura 14. Imagem de MEV da seção transversal do AHSS 750WP após o período de imersão de 724 horas em 3,5% de NaCl.

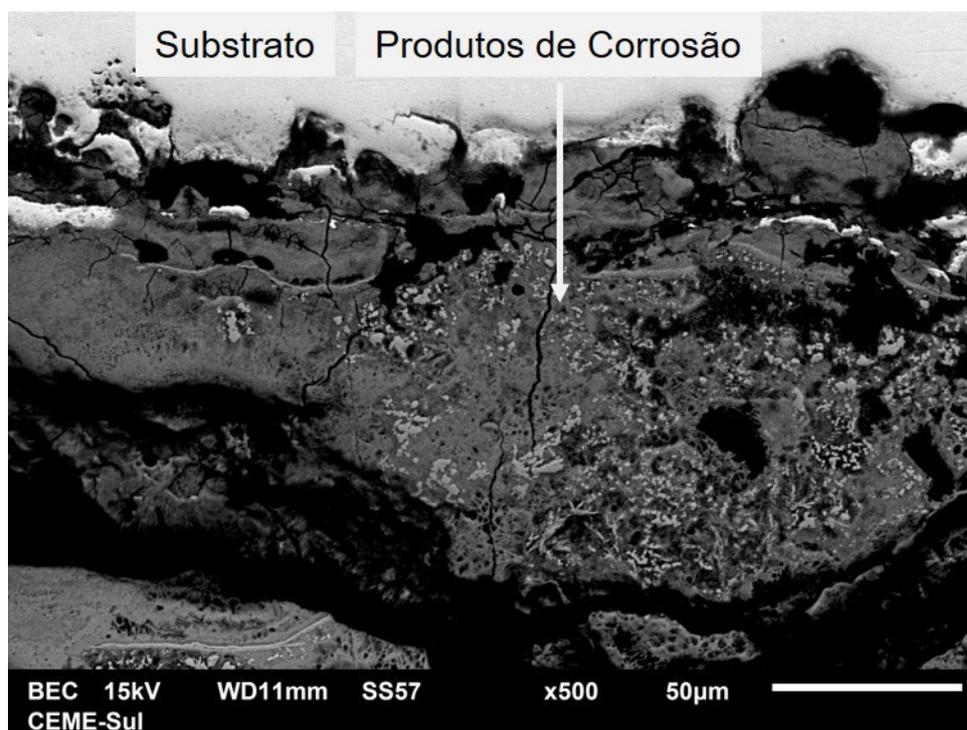


Figura 15. Imagem de MEV da seção transversal do AHSS 750WP após o período de imersão de 724 horas em 3,5% de NaCl.

4 Ensaios Eletroquímicos

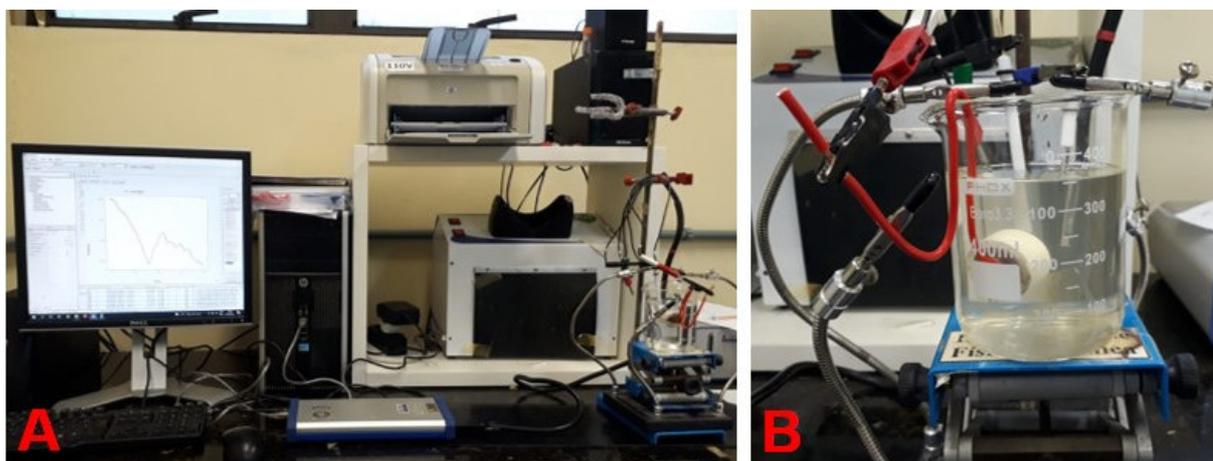


Figura 16. Em A a bancada utilizada nos testes eletroquímicos e em B a célula eletroquímica montada.



Figura 17. Em 1, 2 e 3 os eletrodos construídos com o AHSS 750WP e em 4, 5 e 6 com o ASTM A572 que foram utilizados para os ensaios eletroquímicos.

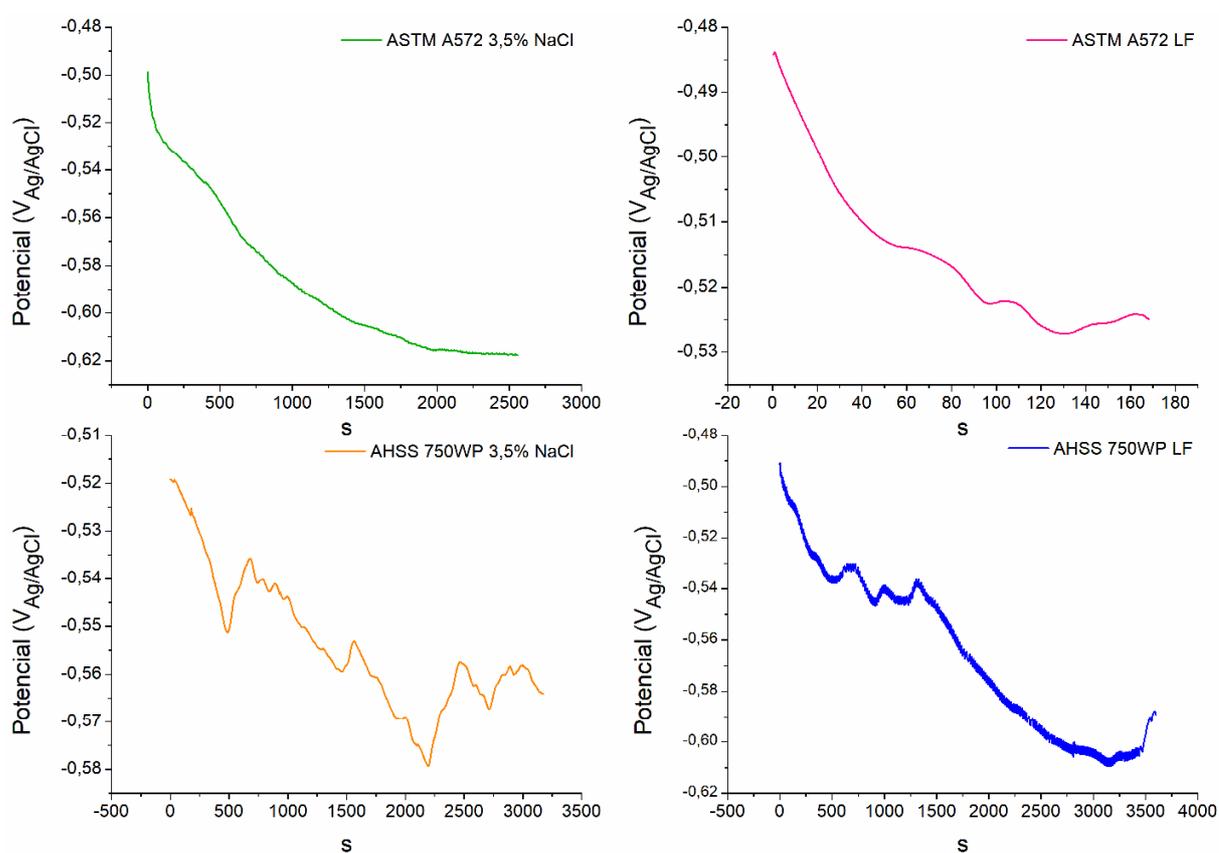


Figura 18. Curvas de potencial de circuito aberto dos ASTM A572 e do AHSS 750WP na solução de 3,5% de NaCl e no lençol freático.