

Recebido em 11/2019. Aceito para publicação em 12/2019.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO AÇO A-36 EM MEIOS CONTENDO ÍONS CLORETO E ÍONS SULFATOS

STUDY OF A-36 STEEL BEHAVIOR IN MEDIA CONTAINING CHLORIDE AND SULPHATE IONS

Eduardo da Silva Fonseca¹

Krishna Alcantara da Silva²

Ana Isabel de Carvalho Santana³

Wilma Clemente Lima Pinto⁴

Resumo: O aço é um dos materiais metálicos mais utilizados atualmente. Em virtude da importância econômica e industrial do aço no desenvolvimento tecnológico, existe uma motivação contínua na proteção anticorrosiva destes materiais, destacando-se a importância da redução de custos e a relação custo-benefício. Este trabalho tem como objetivo realizar uma avaliação da influência do meio sobre a corrosão do aço estrutural ASTM A-36, para tanto foram utilizados meios eletrolíticos em pH neutro, contendo íons cloreto e íons sulfatos; pH básico (hidróxido de sódio) e pH ácido (ácido clorídrico). Este estudo mostrou, claramente, que na solução de NaOH 0,1 M, a taxa de corrosão foi significativamente menor em relação aos demais eletrólitos estudados, não somente nas primeiras horas, mas após períodos mais longos. Foi observado também que em meio neutro a taxa de corrosão é significativamente menor que em meio ácido mesmo na presença de íons cloretos.

Palavras-chave: Aços estruturais; aço ASTM A36; taxa de corrosão; ensaios eletroquímicos, meios corrosivos.

Abstract: Carbon steel is one of the most widely used metallic materials today. Due to the economic and industrial importance of steel in the technological development, there is a continuous motivation in the anti-corrosion protection of these materials, highlighting the importance of cost reduction and cost-benefit ratio. The aim of this work was to evaluate the influence of the medium on the corrosion of ASTM A-36 structural steel, widely used in industry. For this purpose, electrolytic (containing chloride and sulfate ions), basic pH (sodium hydroxide) and acidic pH (hydrochloric acid) were used. This study clearly showed that in the 0.1 M NaOH solution, the corrosion rate was significantly lower compared to the other electrolytes studied, not only in the first hours, but after longer periods. It was also observed that in neutral medium the corrosion rate is significantly lower than in acidic medium, even in the presence of chloride ions.

Keywords: Structural steels; A-36 steel; corrosion rate; electrochemical tests; corrosive media.

1 INTRODUÇÃO

O aço é uma das ligas metálicas mais utilizadas atualmente em virtude das suas propriedades mecânicas e químicas. O aço carbono é uma liga ferrosa constituída em sua maior parte de ferro e carbono, podendo conter elementos residuais provenientes do processo de fabricação. A composição comumente observada nos aços comerciais pode indicar a presença de fósforo, enxofre, silício e manganês (CHIAVERINI, 2015;

¹ Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO, Brasil. E-mail: eduardfonseca75@gmail.com.

² Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO, Brasil. E-mail: krishna_alcantara@hotmail.com.

³ Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO, Brasil. E-mail: isabelcarvalho.uezo@gmail.com.

⁴ Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO, Brasil. E-mail: wilma.clemente@gmail.com.

HASAN, 2016). O teor dos elementos de liga presentes no aço afeta diretamente as propriedades desses materiais e conseqüentemente a sua forma de aplicação. Por exemplo o teor de carbono afeta as propriedades mecânicas, aços com baixo teor de carbono tendem a ser mais macios, o aumento do percentual de carbono promove aumento da dureza no aço. Embora existam diversos tipos de aços, a classe dos aços carbono corresponde aproximadamente a 90% dos aços produzidos, sobretudo em virtude da boa relação custo-benefício e propriedades como resistência mecânica boa soldabilidade e usinabilidade. Além disso é possível obter diferentes tipos de microestrutura nesses materiais através da realização de tratamentos térmicos, o que amplia ainda mais as possibilidades de aplicação. Dentre os diversos tipos de aplicação podem ser citados os diferentes segmentos da construção civil, estruturas ferroviárias e naval, usinas de geração de energia, tubulações, fabricação de ferramentas, entre outras (HASAN, 2016; GUSTAFSON, 2007).

Em virtude dos diversos tipos de aplicação, o aço pode ser submetido a diferentes condições ambientais, que em algumas situações podem promover a degradação do material. O processo de degradação do material metálico em virtude da interação com o meio é chamado de corrosão (GENTIL, 2007). Os metais e suas ligas podem apresentar diferentes formas de corrosão, e no caso do aço carbono são comumente observadas a corrosão uniforme e a corrosão por pite. A corrosão uniforme ocorre de um modo no qual o processo corrosivo se encontra uniformemente distribuído na superfície. Nesse processo corrosivo é possível observar a redução uniforme da espessura do material. Por outro lado, a corrosão localizada é reconhecida pela formação de pontos de corrosão em forma de cavidade sobre a superfície da amostra. Além da corrosão uniforme, podem ser citados outros processos corrosivos tais como a corrosão galvânica, a corrosão por frestas, a corrosão puntiforme, e a corrosão por placas quem também são frequentemente observados nos materiais metálicos (GENTIL, 2007; SAJID; KIRAN, 2018).

Os processos corrosivos podem ser classificados de acordo com o mecanismo: químico ou eletroquímico, e as características do meio corrosivo no qual o material está inserido podem influenciar o mecanismo da corrosão. Um dos tipos de corrosão mais comumente observado para os aços estruturais (ASTM A 36) é a corrosão atmosférica. Esse processo corrosivo ocorre através do mecanismo eletroquímico, em geral de modo uniforme, ou seja, o processo corrosivo se distribui por toda a superfície metálica. A corrosão atmosférica depende da temperatura, dos poluentes encontrados na atmosfera e da umidade relativa. Geralmente a presença de sais na atmosfera promove a aceleração da corrosão, por isso em geral em atmosfera marinha a velocidade do processo corrosivo é elevada. (GENTIL, 2007; NUNES, 2007; KIM *et al.*, 2013; BAJARES; MELLA 2015; SAJID; KIRAN, 2018). A velocidade do processo corrosivo pode ser influenciada pelas condições do meio, e fatores como: o pH do meio, a temperatura, o teor de oxigênio e de sais dissolvidos são conhecidos por afetarem de forma significativa a velocidade da corrosão (GENTIL, 2007).

Os meios contendo íons cloreto, pH ácido e a presença de gases como o SO₂ e o SO₃ podem ser considerados dentre os mais agressivos, resultando numa elevada taxa de corrosão dos materiais. Essas condições são facilmente encontradas em atmosfera marinha e nas atmosferas industriais. Por exemplo a indústria de exploração e transporte de petróleo e gás, a indústria química e petroquímica, a indústria naval são meios nos quais podem ser encontrados ambientes que podem promover um elevado índice de corrosividade (GENTIL, 2007; NUNES, 2007; KIM *et al.*, 2013; BAJARES; MELLA, 2015; SAJID; KIRAN, 2018).

Uma das formas de mensurar a velocidade do processo corrosivo é através do cálculo da taxa de corrosão. Essa taxa pode ser calculada a partir de medidas gravimétricas realizadas através da imersão do material metálico no meio corrosivo. As medidas gravimétricas são realizadas medindo a massa da amostra antes e após a imersão no meio corrosivo. A taxa de corrosão é obtida através da variação da massa (perda da massa) da amostra em função do tempo de imersão e da área exposta ao meio (GENTIL, 2007; NUNES, 2007; ASTM G-31).

A equação 1, retirada da Norma ASTM G-31 possibilita o cálculo da taxa de corrosão a partir dos dados da perda de massa, calculada através dos ensaios de imersão.

$$v = \frac{k.W}{A.t.\rho} \quad (1)$$

Onde:

v = Taxa de corrosão

K = constante (87600 mm/ano)

W = Perda de massa em gramas

A = área da amostra em cm²

T = Tempo de exposição em horas

ρ: Massa específica do material em g/cm³

Em virtude da importância econômica e industrial, dos diferentes tipos de aplicações dos aços estruturais nos diferentes segmentos da indústria, e dos processos corrosivos que ocorrem sobre esses materiais em decorrência da exposição à diferentes meios corrosivos, existe uma motivação contínua na busca de métodos de proteção e de otimização das condições de operação para esses aços a fim de otimizar a aplicação e reduzir os custos. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo realizar uma avaliação da influência dos meios sobre a corrosão do aço ASTM A-36, através de

ensaios eletroquímicos e ensaios de imersão obtidos em diferentes meios eletrolíticos: meio com pH neutro (contendo íons cloreto e íons sulfatos,) pH básico (hidróxido de sódio) e pH ácido (ácido clorídrico)..

2 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho foram utilizados corpos de prova do aço ASTM A-36, cuja composição química padrão está expressa na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do aço ASTM A36 (% em peso).

Aço	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe
ASTM A36	0,173	0,009	0,81	0,0197	0,0137	0,014	0,002	0,006	Balanço

Fonte: Os autores.

A avaliação da resistência à corrosão do aço ASTM A36 foi avaliada em meio neutro contendo íons cloretos, em meio ácido, em meio básico e em meio neutro contendo íons sulfatos. A resistência a corrosão foi avaliada através de ensaios eletroquímicos e de ensaios gravimétricos.

Para a avaliação da resistência à corrosão do aço as amostras foram cortadas com auxílio de uma cortadora metalográfica (TECLAGO – modelo CM60), usinadas e embutidas. O preparo da superfície e limpeza das amostras foi realizado de acordo com a Norma ASTM G1. As amostras foram lixadas com lixas d'água de diferentes granulometrias 80 até 600, através de poliriz de bancada (AROTEC – modelo Aropol VV). As amostras foram então lavadas com água, desengorduradas com álcool etílico, secas com jato de ar frio e separadas em dessecador para a realização dos ensaios eletroquímicos e gravimétricos. As amostras foram cuidadosamente examinadas para a certificação da ausência de riscos e falhas na superfície.

Os ensaios eletroquímicos realizados consistiram na avaliação da evolução do potencial de circuito aberto das amostras e em curvas de polarização potenciodinâmica. Os ensaios foram obtidos mediante a realização de um contato elétrico, através de soldagem de um fio de cobre na amostra de aço, que em seguida foi embutida em resina epóxi. Os ensaios foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato (AUTOLAB, modelo PGSTAT 302N), em quatro diferentes meios eletrolíticos: solução de NaCl 0,1 M; solução de HCl 0,1M; solução de NaOH 0,1 M e solução de Na₂SO₄ 0,1 M. Foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos: contra-eletródo (eletrodo de platina), eletrodo de referência (calomelano) e eletrodo de trabalho (aço ASTM A-36). Todos os ensaios foram realizados em condições naturalmente aeradas e a temperatura ambiente. As curvas de polarização foram obtidas no sentido anódico considerando um intervalo de -1,6 a -0,4 V, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s.

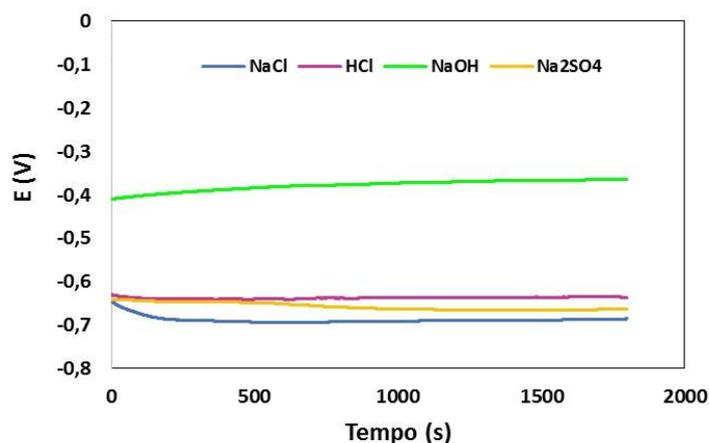
Os ensaios de imersão foram realizados nas mesmas condições que os ensaios eletroquímicos e tendo como base a Norma ASTM G31. As amostras foram devidamente lixadas, desgorduradas e secas, em seguida foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001 g. As amostras foram imersas nas seguintes soluções: solução de NaCl 0,1 M; solução de HCl 0,1M; solução de NaOH 0,1 M e solução de Na₂SO₄ 0,1 M. Depois de retiradas das soluções as amostras foram lavadas com sabão e água destilada, desgorduradas em álcool etílico e lavadas novamente com água destilada. Após a limpeza, foram secas com jato de ar frio e pesadas na balança analítica, repetindo esta operação at atingir uma reprodução em triplicata da massa das amostras. A massa das amostras foi aferida nos tempos de 24h, 48h, 72h, 96h e 168h.

3 RESULTADOS

3.1 Ensaio eletroquímicos

A figura 1 apresenta a evolução do potencial de circuito aberto do aço ASTM A36 nos meios eletrolíticos avaliados. Observa-se que para os meios neutros de cloreto e sulfato, e para o meio ácido de cloreto o potencial do aço apresenta valores muito próximos. Entretanto, em presença de pH básico (solução de NaOH), o potencial de circuito aberto apresenta um deslocamento significativo para potenciais mais nobres (região mais anódica) em comparação com os demais meios. Esse comportamento pode ser um indicativo, que em meio alcalino, o material apresenta uma tendência de ter uma maior resistência a corrosão.

Figura 1 - Evolução do potencial de circuito aberto do aço ASTM A-36, imerso em solução de HCl 0,1M; solução de NaCl 0,1 M; solução de NaOH 0,1 M e solução de Na₂SO₄ 0,1 M.



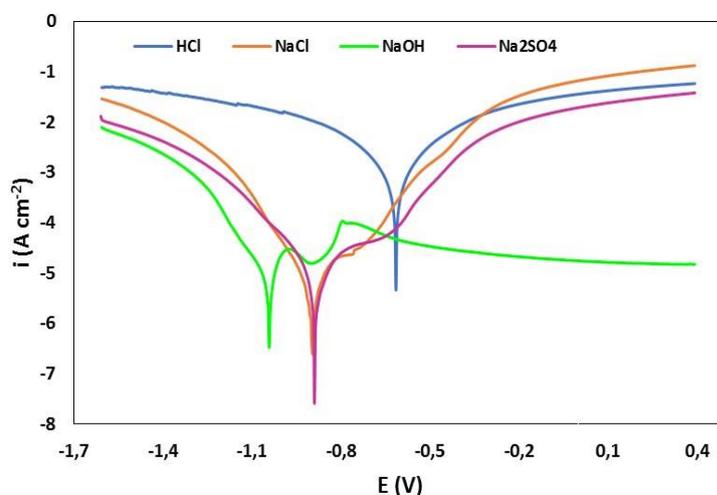
Fonte: Os autores.

O comportamento eletroquímico do aço ASTM A-36 nos diversos meios estudados pode ser verificado através das curvas de polarização apresentadas na Figura 2. Verifica-se que na presença da solução de NaOH 0,1 M, ocorre a formação de uma região de passivação significativa sugerindo uma redução dos processos anódicos

sobre a superfície do material e conseqüentemente uma redução dos processos corrosivos.

Na presença das soluções de NaCl 0,1 M e de Na₂SO₄ 0,1 M observa-se também uma ligeira modificação da curva no ramo anódico com ligeiras regiões de passivação, entretanto em presença da solução de HCl 0,1M este comportamento não é observado. Além disso, verifica-se que as correntes em meio ácido são mais acentuadas, em comparação sobretudo com o meio alcalino e o meio neutro de sulfato. Esse comportamento é um indicativo de que para o aço A36, o meio ácido contendo íons cloreto apresenta a situação de maior corrosividade.

Figura 2 - Curvas de polarização do aço ASTM A-36, imerso em solução de HCl 0,1M; solução de NaCl 0,1 M; solução de NaOH 0,1 M e solução de Na₂SO₄ 0,1 M.

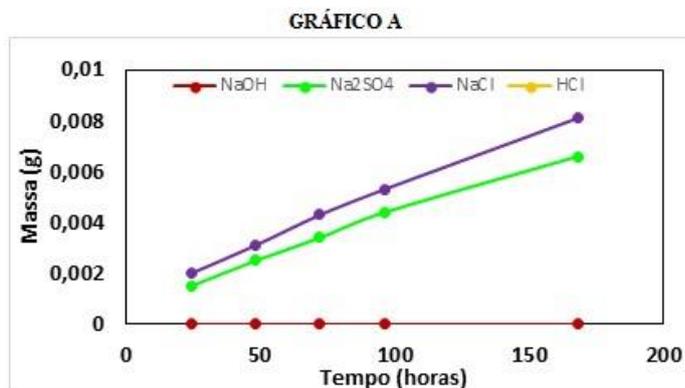


Fonte: Os autores.

3.2 Ensaio de imersão

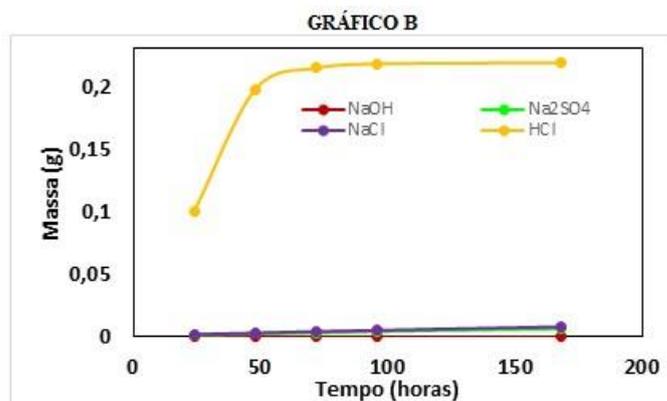
Os ensaios de imersão foram obtidos com base na norma ASTM G31, a partir desses ensaios foi possível obter os valores da perda de massa (obtidos em triplicata), através dos quais pode-se calcular a taxa de corrosão. As Figuras 3 a 6 apresentam os resultados de perda de massa e taxa de corrosão do aço ASTM A-36 nos meios avaliados, a saber, solução de HCl 0,1M; solução de NaCl 0,1 M; solução de NaOH 0,1 M e solução de Na₂SO₄ 0,1 M. Os cálculos da taxa de corrosão apresentados nas Figuras 5 e 6, foram calculados com base na média da perda de massa das amostras metálicas (Figuras 3 e 4).

Figura 3 - Gráfico A - Perda de massa das amostras de aço ASTM A-36 imerso em solução de HCl 0,1M.



Fonte: Os autores.

Figura 4 - Ampliação do Gráfico A.

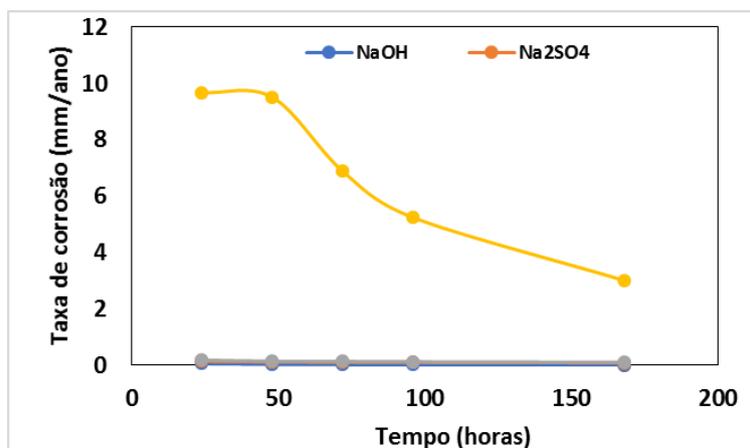


Fonte: Os autores.

Verifica-se, claramente, que na solução de NaOH 0,1 M a taxa de corrosão foi significativamente menor em relação aos demais eletrólitos estudados, não somente nas primeiras horas, mas após períodos mais longos. Este comportamento significa que em meio básico o aço A36 é mais resistente à corrosão em comparação com os demais meios observados.

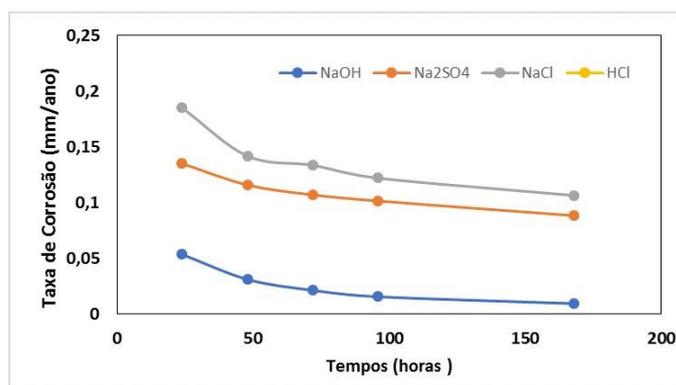
Comparando-se as taxas de corrosão mostradas nas Figuras 5 e 6, quando o aço foi imerso nas soluções contendo íons cloretos em meio neutro (solução de NaCl 0,1) e em meio ácido (solução de HCl 0,1M), observou-se que em meio neutro a taxa de corrosão é significativamente menor que em meio ácido. Este comportamento é um claro indicativo que a solução ácida é o meio que apresenta o maior nível de corrosividade para a liga metálica avaliada. Em relação ao meio neutro, o aço apresenta a maior taxa de corrosão no meio contendo a presença de íons cloreto.

Figura 5 - Taxa de corrosão do aço ASTM A-36, imerso em solução de HCl 0,1M; solução de NaCl 0,1 M; solução de NaOH 0,1 M e solução de Na₂SO₄ 0,1 M.



Fonte: Os autores.

Figura 6 - Taxa de corrosão do aço ASTM A-36, imerso em solução de HCl 0,1M; solução de NaCl 0,1 M; solução de NaOH 0,1 M e solução de Na₂SO₄ 0,1 M.



Fonte: Os autores.

Considerando os valores de taxa de corrosão mostrados nas Figuras 5 e 6, assim como a classificação de índice de corrosividade de acordo com Gentil (2007) a tabela 3 apresenta a relação entre a taxa de corrosão e a classificação da corrosividade nos meios estudados.

Tabela 3 - Classificação de Corrosividade do aço ASTM A-36 nos meios estudados.

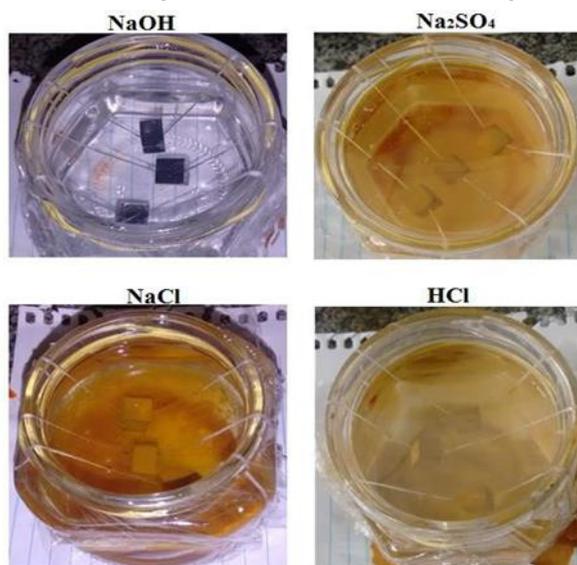
Meios	Taxa de corrosão uniforme (mm/ ano)	Corrosividade avaliados
NaOH	0,05	Moderada
Na ₂ SO ₄	0,15	Alta
NaCl	0,2	Alta
HCl	>0,25	Severa

Fonte: Adaptado de (Gentil, 2007).

3.1 Avaliação da superfície após ensaios de imersão

A evolução dos processos corrosivos sobre a superfície metálica foi avaliada através de macrografia das amostras após o ensaio de imersão (168 horas), conforme pode ser observado na figura 7.

Figura 7 - Taxa de corrosão do aço ASTM A-36, imerso em solução de HCl 0,1M; solução de NaCl 0,1 M; solução de NaOH 0,1 M e solução de Na₂SO₄ 0,1 M.



Fonte: Os autores.

Os resultados apresentados na Figura 7, corroboram o que foi verificado nas curvas de polarização e nos ensaios de imersão. Pode-se observar que após 168 horas, a amostra imersa na solução de NaOH 0,1M permanece praticamente inalterada, corroborando o índice moderado de corrosividade do aço para esse meio, conforme apresentado na Tabela 3. Em meio neutro, contendo íons sulfato e íons cloretos, a macrografia apresenta amostras com considerável quantidade de produtos de corrosão, o que é compatível com a alta corrosividade de ambos os meios. Em solução ácida contendo íons cloretos, a amostra também apresenta uma grande quantidade de produto de corrosão, compatível com a elevada agressividade do meio ácido.

4 CONCLUSÃO

Considerando os resultados obtidos, é possível concluir que:

- A associação dos ensaios eletroquímicos e gravimétricos foram ferramentas úteis para avaliar a corrosividade do aço A-36 nos meios estudados.

- verificou-se claramente que em meio aerado NaOH 0,1 mol/L a taxa de corrosão foi significativamente menor em relação aos demais eletrólitos estudados durante todo o período de imersão.

• observou-se que em meio neutro a presença de íons cloreto acelera a corrosão do material em comparação com o meio contendo sulfato. O meio ácido contendo íons cloreto apresenta o maior índice de corrosividade para o material considerando as condições experimentais avaliadas.

REFERÊNCIAS

ASTM G1-90. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens**. ASTM International, 1990.

ASTM G31-72, **Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**. ASTM International, 2004.

BAJARES, R. A.; MELLA, L. Study of the corrosion rate in the couple of steels ASTM A-36 and AISI/SAE 304 in a water-coke of petroleum system. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 702 – 711, 2015.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. 7. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2015.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007.

GUSTAFSON, K. Evaluation of Existing Structures. **Steelwise**. Modern Steel Construction. February, p. 1-3, 2007.

HASAN, M F., Analysis of Mechanical Behavior and Microstructural Characteristics Change of ASTM A-36 Steel Applying Various Heat Treatment. **Journal of Material Science & Engineering**, v. 5, p. 1-7, 2016.

KIM, I.T. *et al.* Experimental evaluation of shear buckling behaviors and strength of locally corroded web. **Journal of Constructional Steel Research**, v. 83, p. 75-89, 2013.

NUNES, L. P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Interciência LTDA. 2007.

SAJID, H.V.; KIRAN, R., Influence of corrosion and surface roughness on wettability of ASTM A36 steels. **Journal of Constructional Steel Research**, v. 144, p. 310-326, 2018.