

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PASSIVAÇÃO DE AÇOS CONTENDO BAIXO CROMO (4 – 6 %_{massa}) COMO
REFORÇOS DE MATRIZES CIMENTÍCIAS CURADAS POR
CARBONATAÇÃO**

Rafaela Farinha Felipe

São Carlos-SP
2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PASSIVAÇÃO DE AÇOS CONTENDO BAIXO CROMO (4 – 6 %_{massa}) COMO
REFORÇOS DE MATRIZES CIMENTÍCIAS CURADAS POR
CARBONATAÇÃO**

Rafaela Farinha Felipe

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Guilherme Yuuki Koga

Agência Financiadora: (CAPES - Processo:88887.601947/2021-00)

São Carlos-SP
2023

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, minhas irmãs e família com imensa gratidão.

VITAE

Bacharela em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Pará
(2020).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Rafaela Farinha Felipe, realizada em 08/08/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga (UFSCar)

Profa. Dra. Fernanda Giannotti da Silva Ferreira (UFSCar)

Profa. Dra. Mariana de Almeida Motta Rezende (PUC/SP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, que me acompanhou e sustentou durante todo esse processo. Sua ajuda foi minha força durante todo esse processo.

Ao meu pai, que no meio de tantas adversidades foi minha fonte de inspiração e superação.

Às minhas irmãs e sobrinhos, que me deram todo apoio e carinho para que eu pudesse completar esse caminho.

Ao meu grande amigo, companheiro e incentivador, Willian, por ter segurado a minha mão mesmo que a distância.

Ao meu orientador, Professor Guilherme Koga, por todo apoio, orientação e palavras de incentivo, as quais me ajudaram não só como profissional, mas também como pessoa.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa, que sempre estiveram disponíveis e foram fontes de bons momentos e de conhecimento.

Aos técnicos do DEMa, em especial o técnico Rover, que me auxiliou sempre que preciso, com toda sua experiência e acolhimento.

Aos professores do departamento, que de maneira indireta ou direta contribuíram para minha formação e crescimento.

À Capes - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.601947/2021-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O concreto armado, composto por cimento Portland e aço carbono, é um material acessível para projetos, com propriedades mecânicas satisfatórias para construção civil. A solução alcalina de poros do concreto garante ao aço a capacidade de passivação espontânea. Entretanto, a manufatura de produção do cimento envolve altas emissões de CO₂. Assim, alternativas para substituição do cimento Portland por cimentos de baixa pegada de CO₂ têm sido desenvolvidas. Este trabalho aliou o uso de aços com baixos percentuais de cromo (4% e 6% em massa) em solução sintética de concretos curados por carbonatação. Os aços foram produzidos em forno a arco, laminados e recozidos, com intuito de mimetizar o tamanho dos grãos. A caracterização dos aços foi feita por meio de difração de raios-x (DRX), microscopia ótica e espectrometria de emissão ótica por centelha. Os aços submetidos a solução sintética foram avaliados por métodos eletroquímicos de potencial de circuito aberto (OCP), resistência à polarização linear (LPR), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização potenciodinâmica (PP). A avaliação do filme passivo foi feita por meio de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Os aços produzidos possuíram estrutura ferrítica. Os ensaios eletroquímicos apontaram que os vergalhões convencionais são susceptíveis à corrosão na matriz curada por carbonatação. Já os aços contendo teores de cromo de 4% e 6% apresentaram passivação, como confirmada pelos valores de OCP > -150 mV_{Hg/HgO}, R_p (resistência à polarização) > 300 kΩ.cm², elevado módulo de impedância à 10 mHz ($|Z|_{10\text{mHz}} > 10^6 \Omega$) e formação de platô de passivação ao longo da polarização potenciodinâmica anódica. Os ensaios de XPS mostraram também a presença de compostos como o Cr₂O₃ e CrOOH, típicos constituintes de filmes passivos resistentes. Portanto, tal estudo mostrou a possibilidade de produção de aços de baixo teor de cromo que se passivam em solução de matrizes cimentícias curadas por carbonatação.

Palavras-chave: Aço inoxidável; Concreto armado; CO₂; Degradação; Sustentabilidade.

ABSTRACT

**PASSIVATION OF STEEL CONTAINING LOW CHROME (4 – 6%
MASS) AS REINFORCEMENTS OF CEMENT MATRICES CURED BY
CARBONATION**

Reinforced concrete, composed of Portland cement and carbon steel, is an affordable material for projects, with satisfactory mechanical properties for civil construction. The alkaline solution in the concrete's pores guarantees the steel's ability to spontaneously passivate. However, cement production manufacturing involves high CO₂ emissions. Therefore, alternatives for replacing Portland cement with cements with a low CO₂ footprint have been developed. This work combined the use of steels with low percentages of chromium (4% and 6% by mass) in synthetic concrete solution cured by carbonation. The steels were produced in an arc furnace, rolled and annealed, with the aim of mimicking the grain size. The characterization of the steels was carried out using x-ray diffraction (XRD), optical microscopy and spark optical emission spectrometry. The steels subjected to synthetic solution were evaluated by electrochemical methods of open circuit potential (OCP), linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization (PP). The passive film was evaluated using XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). The steels produced had a ferritic structure. Electrochemical tests showed that conventional rebars are susceptible to corrosion in the matrix cured by carbonation. Steels containing chromium contents of 4% and 6% showed passivation, as confirmed by OCP values > -150 mVHg/HgO, R_p (resistance to polarization) > 300 k Ω .cm², high impedance modulus at 10 mHz ($|Z_{10mHz}| > 106$ Ω) and formation of a passivation plateau along the anodic potentiodynamic polarization. The XPS tests also showed the presence of compounds such as Cr₂O₃ and CrOOH, typical constituents of resistant passive films. Therefore, this study showed the possibility of producing low chromium steels that are passivated in cementitious matrices solution cured by carbonation.

Keywords: Stainless steel; Reinforced concrete; CO₂; Degradation; Sustainability.

PUBLICAÇÕES

FELIPE, R.F.; KOGA, G.Y. Corrosão e passivação de aços baixo Cromo (2 – 6%P) como reforços de matrizes cimentícias curadas por carbonatação. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS. Águas de Lindóia - SP. Novembro, 2022

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	9
3 REVISÃO DA LITERATURA	11
3.1 Cimentos curados por carbonatação	11
3.2 Passivação de aços carbono	15
3.3 Estudos sobre corrosão de aços em matrizes cimentícias carbonatadas.....	17
3.4 Estudos sobre corrosão de aços com adição de Cr.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Produção da liga	31
4.2 Produção da solução	33
4.3 Ensaio eletroquímico.....	34
4.3.1 Montagem da célula eletroquímica	34
4.3.2 Montagem da célula eletroquímica	36
4.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Produção e caracterização da liga	41
5.2 Alcalinidade da solução	44
5.3 Ensaio eletroquímico.....	45
5.3.1 Potencial de circuito aberto e resistência a polarização linear.....	45
5.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	47
5.3.3 Resistência a polarização e Capacitância.....	49

5.3.4	Polarização potenciodinâmica.....	50
5.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	51
6	CONCLUSÕES	53
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	55
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 Reagentes utilizados na produção das soluções que simulam a matriz cimentícia carbonatada [31].	18
Tabela 3.2 – Estudos recentes.....	28
Tabela 5.1 - Composição química do aço baixo Cr produzido em comparação com um aço de reforço comercial.	44
Tabela 5.2 – Verificação do pH da solução após o preparo e durante o ensaio.	44

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Evolução do consumo de cimento e de aço bruto, em milhões de toneladas, plotados com o aumento da população mundial nos últimos 65 anos [5]. Dados: cimento (CEMBUREAU [6]), aço (World Steel Association [2]) e população mundial (UN Population Division [3]).	1
Figura 1.2 a) Ilustração da corrosão eletroquímica em concreto armado (modificado de [9]) e b) o impacto da corrosão na degradação das armaduras em aço e na cobertura de concreto [10].	3
Figura 1.3 Impacto econômico da corrosão e de outros problemas de importância nos Estados Unidos da América [12]. Infraestrutura refere-se a pontes, portos, dutos, sistema de distribuição de água e de transporte de esgoto etc.	4
Figura 1.4 a) Projeção para a produção de cimento 2050 [15], b) origem da geração de CO ₂ durante a produção de cimento Portland [17] e c) estratégia para a mitigação de emissão de CO ₂ até 2050 [18]. OECE: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, do qual o Brasil não faz parte.	5
Figura 1.5 a) Diagrama de Pourbaix para o ferro em água (concentração iônica > 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ e temperatura de 25 °C). Somente Fe, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ considerados como produtos sólidos [21,22]; b) efeito do pH, à temperatura ambiente, na corrosão do ferro em água aerada [23,24].	6
Figura 3.1 Ciclo do CO ₂ no cimento/concreto (adaptado de [7]).	12
Figura 3.2 – Esquema de concreto armado carbonatado, com visão ampliada da microestrutura do concreto, contendo agregados graúdos e miúdos e cimento carbonatado, também com visão ampliada da composição do cimento carbonatado (CaCO ₃ , CaSiO ₃ e Si) (adaptado de [19]).	14
Figura 3.3 – a) Diagrama de Pourbaix para o ferro em água (concentração iônica > 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ e temperatura de 25 °C); b) Curva esquemática de polarização anódica do aço que apresenta o fenômeno de passivação [32]. ..	16
Figura 3.4 – Resultado de XPS indicando a presença do pico de ferro metálico, associado ao substrato de aço, por volta de 707 eV, correspondente a uma espessura do filme passivo de cerca de 9 nm [33].	17

Figura 3.5 – Potencial de corrosão de aços carbono em soluções que simulam uma matriz de concreto carbonatado [31].	19
Figura 3.6 – Análise microscópica das regiões corroídas das amostras de aço carbono após dois meses de imersão em soluções de pH 8 para (a) S1, (b) S2, (c) S7, e soluções de pH 9,4 (d) S3, (e) S4 e (f) S6 [31].	20
Figura 3.7 – Efeito (a) químico e (b) eletroquímico dos íons carbonato [34]. ..	21
Figura 3.8 – Resultado das análises de DRX da superfície de aços carbono imersos em soluções simulando uma matriz de cimento carbonatado. As setas indicam a ausência dos picos de magnetita [29].	22
Figura 3.9 – Perfil de profundidade e concentração de (a) Fe e (b) Cr nas amostras analisadas [35].	23
Figura 3.10 – Diagramas de Nyquist e de Bode para aço contendo 5%p. de Cr imerso em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por diferentes períodos de tempo [35].	24
Figura 3.11 – Diagramas de Nyquist para os aços LC, La e MA em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com 0,1 M de NaCl [40].	25
Figura 3.12 – Imagens de MEV e resultados de EDS para a superfície dos filmes passivos dos aços (a) LC, (b) LA e (c) MA [40].	26
Figura 3.13 – Imagens de AFM após 10 dia de passivação em soluções que simulam a solução de poros do concreto dos aços (a) LC e (b) MA [41].	27
Figura 4.1 – Diagrama de fases do sistema Fe-Cr evidenciando a temperatura de 830 °C, usada para confecção das ligas nas composições estudadas, que garante a estrutura ferrítica.	32
Figura 4.2 – Processo de produção das ligas, com composições de 04 e 06 % _{massa} de Cr, indicando a utilização da matéria prima de pureza comercial, fornos e laminador para adequação das amostras produzidas.	33
Figura 4.3 – a) SiO_2 , CaCO_3 e NaHCO_3 utilizados como reagentes para produção da b) solução de poros carbonatada sintética.	34
Figura 4.4 – Esquema da célula eletroquímica usada no estudo, conectada ao potenciostato para aquisição de dados a serem compilados e arquivados em um notebook.	35
Figura 4.5 – a) Célula eletroquímica real, com a solução carbonatada sintética e amostra da liga produzida, que funcionam como eletrólito e eletrodo de trabalho,	

respectivamente. b) pHmetro de bancada com aferição do pH da solução imediatamente após a conclusão do ensaio eletroquímico.	36
Figura 4.6 – Fluxograma do protocolo utilizado no ensaio eletroquímico, combinando diversas técnicas, num período superior a 76 horas para aquisição de dados que possibilitam analisar a formação do filme passivo.	37
Figura 4.7 – Representação esquemática da interface entre o eletrodo e o eletrólito, empregado na análise pelo software Measurement Model. a) Eletrodo com distribuição uniforme de potencial e corrente e b) eletrodo com distribuição de corrente e potencial induzida por geometria não uniforme [43].	38
Figura 4.8 – Amostras preparadas nas dimensões requisitadas no ensaio e em recipientes selados para evitar contaminação do filme passivo.	39
Figura 5.1 – Lingotes produzidos por fusão em forno a arco, 4 e 6% de Cr.	41
Figura 5.2 – Análises de difratogramas de raios X (a) e micrografias óticas de a) o vergalhão de aço carbono (CA-50), b) o aço 4% Cr e c) o aço 6%. Images dos aços contendo Cr antes do processo termomecânico de refino de grão (aumento de 200x).	42
Figura 5.3 – Microscopias das amostras de a) 4% e b) 6% de Cr antes do refino de grão e c) 4% e d) 6% após o refino de grão.	43
Figura 5.4 – a) Evolução do OCP em relação ao tempo e b) evolução do R_p em relação ao tempo dos aços (vergalhões, 4% Cr e 6% Cr) imersos na solução de poros sintética carbonatada.	46
Figura 5.5 – Plots de Nyquist para a) vergalhão, b) 4% Cr e c) 6% Cr imersos na solução de poros carbonatada sintética. Diagramas de Bode para d) vergalhão, e) 4% Cr e f) 6% Cr imersos na solução de poros carbonatada sintética. Gráficos de ângulo de fase para e) vergalhão, g) 4% Cr e h) 6% Cr imersos na solução de poros.	47
Figura 5.6 – Diagrama de Pourbaix para Ferro e Cromo.	48
Figura 5.7 – Evolução dos valores de R_p em relação ao tempo a) e Evolução da capacitância relação ao tempo para amostras de aço com 6% Cr, 4% Cr e vergalhões.	49
Figura 5.8 – Densidade de corrente com potencial ao longo do tempo para amostras de aço 6% Cr, 4% Cr e vergalhões.	50

Figura 5.9 – Espectros a) de varredura, b) na região do Fe 2p_{3/2} e c) na região do Cr 2p_{3/2} suas decomposições para as amostras de 4% e 6%. 51

Figura 5.10 – Semelhança das proporções relativas de compostos de ferro considerando os espectros de XPS obtidos para as regiões de Fe 2p_{3/2} e Cr2p_{3/2}. 52

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM	<i>American Standard for Testing of Materials</i>
α	alfa
β	beta
γ	gama
μ	micron
σ	sigma
\AA	Angstrom
C	Capacitância
CaCO₃	Carbonato de Cálcio
CO₂	Dióxido de Carbono
Cr	Cromo
DRX	Difratometria de Raios-X
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
eV	Elétron-Volt
Fe	Ferro
Hg	Mercúrio
HgO	Óxido de Mercúrio
LPR	Resistência a Polarização Linear
mA	Miliampère
NaHCO₃	Bicarbonato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
OCP	Potencial de Circuito Aberto
R_p	Resistencia a Polarização
S-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Centelha
SiO₂	Dióxido de Silício

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é o material mais produzido no mundo, estimado em 4,1 bilhões de toneladas em 2022[1]. Para o ano de 2021, a produção de aço bruto foi de cerca de 1,9 bilhões de toneladas [2]. O elevado consumo desses materiais é atribuído à crescente urbanização e industrialização de uma população mundial em franca expansão, a qual já ultrapassa os 7 bilhões de habitantes [3]. A Figura 1.1 ilustra o aumento pronunciado do consumo do cimento e do aço com o aumento da população mundial nos últimos 65 anos, indicador da importância desses materiais para a construção da sociedade moderna. As Nações Unidas estimam que até 2050 a população mundial será de cerca de 10 bilhões de habitantes vivendo majoritariamente em áreas urbanas [4]. Neste cenário, os materiais estruturais serão ainda mais importantes para assegurar o desenvolvimento acessível, durável e sustentável.

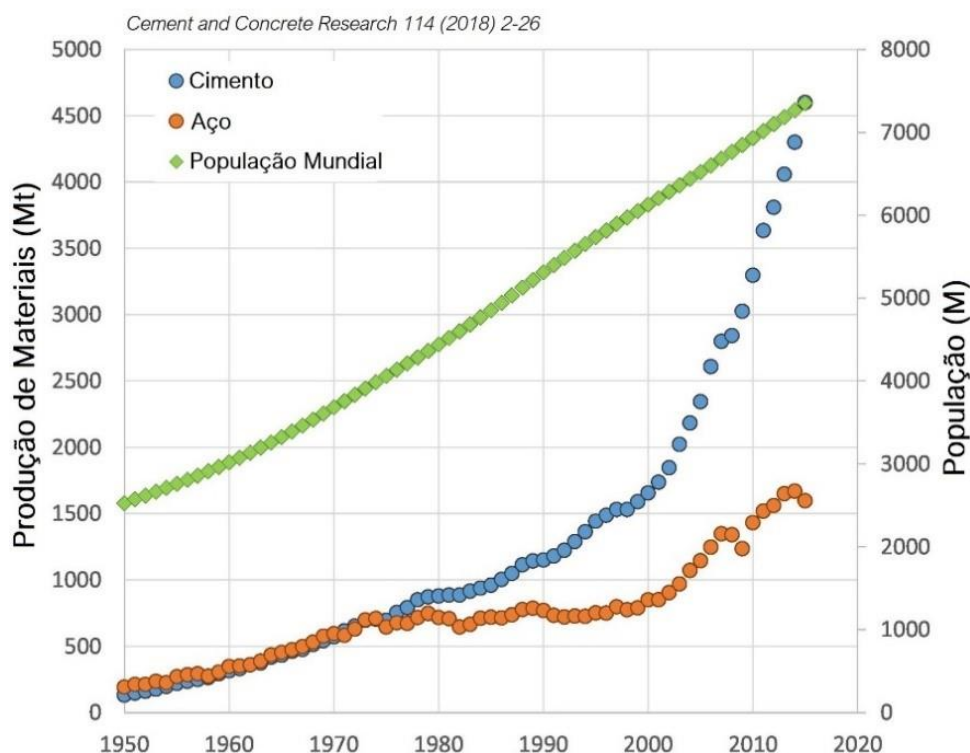


Figura 1.1 Evolução do consumo de cimento e de aço bruto, em milhões de toneladas, plotados com o aumento da população mundial nos últimos 65 anos [5]. Dados: cimento (CEMBUREAU [6]), aço (World Steel Association [2]) e população mundial (UN Population Division [3]).

Uma fração significativa da totalidade do cimento produzido, cerca de 25%, é usada em concreto armado, o material de maior importância para a infraestrutura moderna. Em regiões desenvolvidas como a Europa, onde há intensa fiscalização de projetos de engenharia estrutural, a fração de cimento destinada ao uso em concreto armado é ainda maior, cerca de 58% [7]. Aços são essencialmente utilizados para finalidades estruturais, sendo a fração destinada à construção civil também representativa, cerca de 25% [8]. Estruturas de concreto armado são projetadas para garantir elevada durabilidade, isto é, capacidade prolongada de resistir a processos de degradação sem comprometimento significativo de suas performances. Em construção civil, as estruturas devem garantir no mínimo 50 anos de uso, e estruturas estratégicas tais como pontes, portos e aeroportos são projetadas para assegurar vida útil superior a 100 anos. Entretanto, nenhum material é infinitamente durável. Como consequência de interações ambientais, as propriedades se degradam continuamente até que, ao fim de sua vida útil, o material se torne inseguro ou antieconômico.

O principal processo de degradação que resulta em falha prematura de concreto armado é a corrosão. A corrosão de aços é virtualmente inevitável. A conversão de minério de ferro em aço requer elevada quantidade de energia. Consequentemente, o aço possui um estado energético superior em relação aos seus minerais de origem e, portanto, comporta-se de maneira metaestável em condições ambientes de forma a retornar à sua forma oxidada. Tal processo é denominado corrosão (Figura 1.2a) e normalmente é associado a efeitos deletérios devido à perda de espessura da armadura em aço e à fissuração e destacamento da cobertura de concreto (Figura 1.2b).

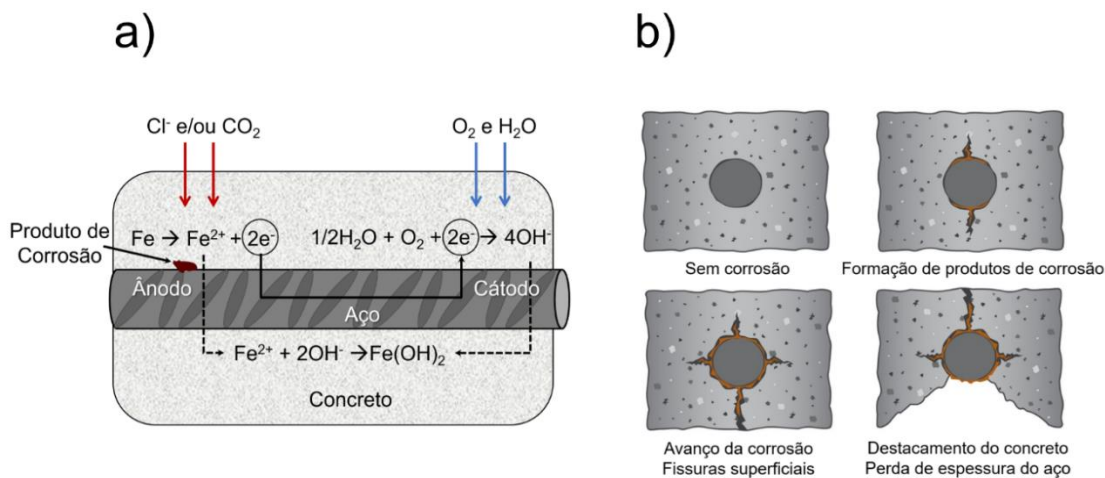


Figura 1.2 a) Ilustração da corrosão eletroquímica em concreto armado (modificado de [9]) e **b)** o impacto da corrosão na degradação das armaduras em aço e na cobertura de concreto [10].

As consequências da corrosão envolvem aspectos econômicos, de segurança e de conservação. O custo anual diretamente associado à corrosão foi estimado em 3,5% do Produto Mundial Bruto (PMB) em 2012, ou seja, cerca de 2,2 trilhões de dólares¹ [11]. A Figura 1.3 indica que aproximadamente metade dos custos diretos relacionados à corrosão nos Estados Unidos da América, onde há maior disponibilidade de dados, está relacionada à degradação de infraestruturas. Comparado aos custos relacionados a doenças médicas (tabagismo e obesidade) e a desastres naturais, os quais têm grande apelo midiático, os estrondosos prejuízos atribuídos à corrosão e ao desgaste são igualmente danosos à economia e, portanto, merecem investimentos massivos para sua mitigação através de pesquisa e desenvolvimento de materiais mais resistentes.

¹ A título de comparação, o Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil em 2017 foi de 1.8 trilhões de dólares.

(Fonte IBGE, <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2013-agencia-de-noticias/releases/20166-pib-avanca-1-0-em-2017-e-fecha-ano-em-r-6-6-trilhoes.html>).

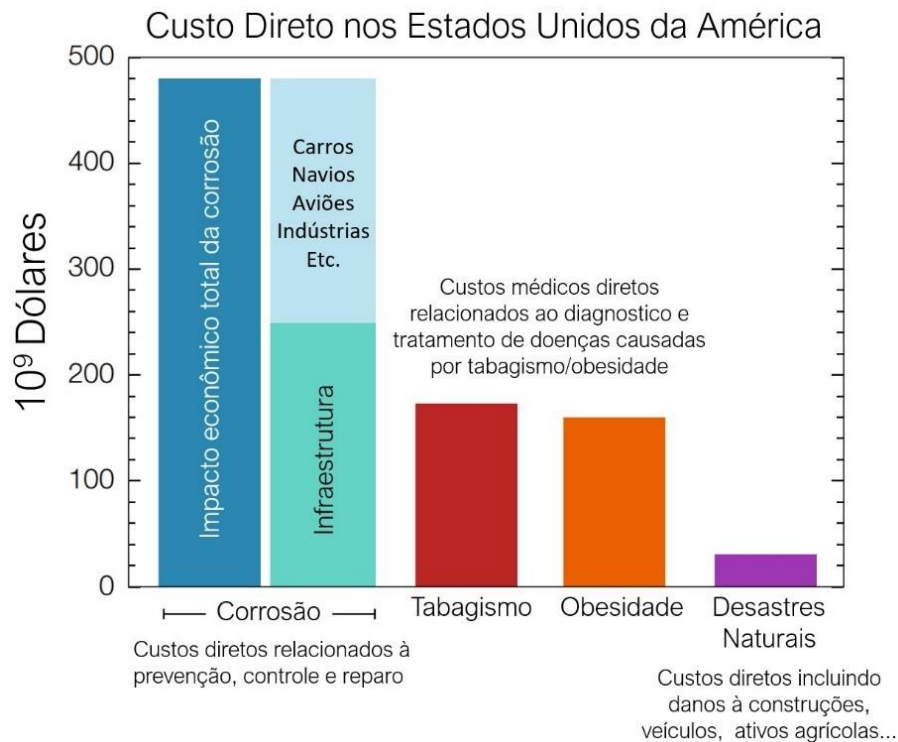


Figura 1.3 Impacto econômico da corrosão e de outros problemas de importância nos Estados Unidos da América [12]. Infraestrutura refere-se a pontes, portos, dutos, sistema de distribuição de água e de transporte de esgoto etc.

O Brasil destaca-se como o segundo maior produtor de minério de ferro (357,7 milhões de toneladas em 2021[13]) e o nono maior produtor de aço bruto do mundo (33,9 milhões de toneladas em 2022) [14]. Em relação à produção de cimento, o Brasil também é protagonista, sendo o quinto maior produtor mundial (73 milhões de toneladas em 2015 [6]). Tais materiais são essenciais para a construção de estruturas estratégicas a preços acessíveis.

A degradação prematura do concreto armado implica maiores produções de cimento, já que, diferentemente do aço, o cimento do concreto não é facilmente reciclável. Na Figura 1.1, foi mostrada a evolução do consumo de cimentos nos últimos 65 anos. O relatório da Lafarge, em parceria com a WWF (*World Wide Fund for Nature*) [15] (Figura 1.4a), prevê que a produção do cimento vai dobrar até 2050, sendo os países em desenvolvimento, como o Brasil, os principais responsáveis pelo aumento de produção.

A desvantagem do sucesso do uso do concreto Portland é a quantidade significativa de CO₂ liberado pela indústria de cimento, representando de 5 a 7% das emissões antrópicas [16]. Portanto, a indústria de cimento está sob pressão para reduzir sua pegada de carbono e está procurando por alternativas para o cimento Portland, já que sua produção é inerentemente poluente. A Figura 1.4b mostra que, na produção do clínquer Portland, 50% de toda emissão de CO₂ provém do CaCO₃ a ser calcinado, e que 35% são associados aos combustíveis utilizados para permitir as reações a altas temperaturas [17]. Neste contexto, a WBCSD (*World Business Council for Sustainable Development*), juntamente com a IEA (*International Energy Agency*), propuseram rotas para a mitigação da pegada de carbono em materiais cimentícios, baseada em quatro aspectos [18] (Figura 1.4c): aumento da eficiência energética, uso de combustíveis alternativos, substituição parcial do clínquer e sequestro de carbono.

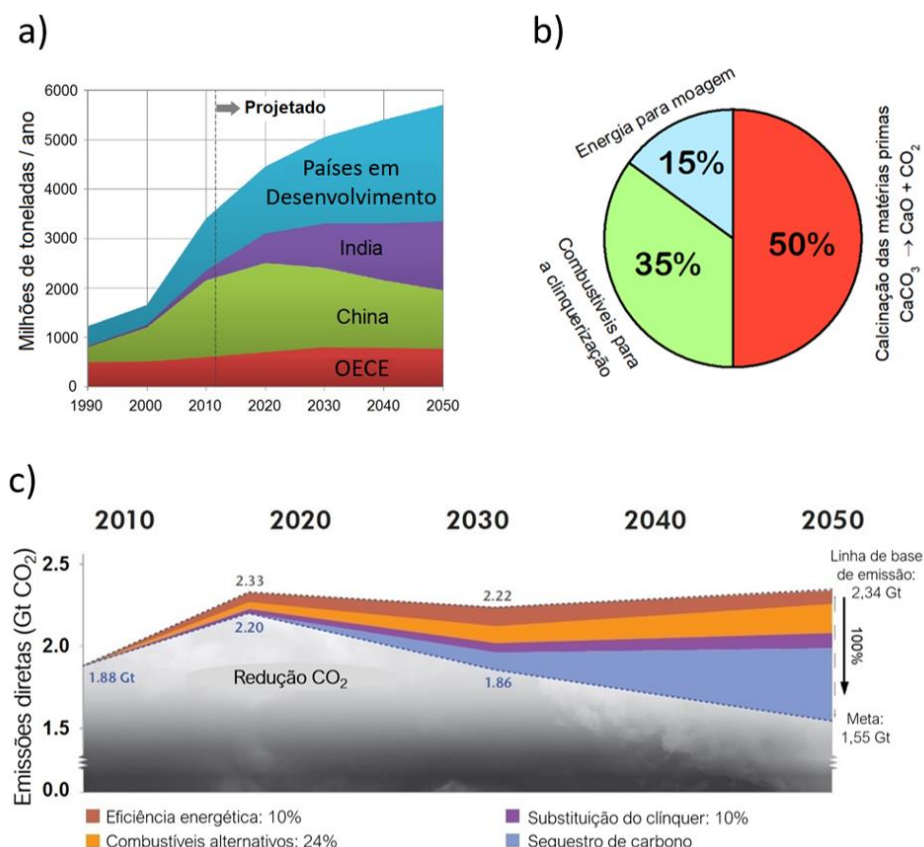
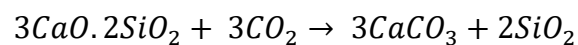
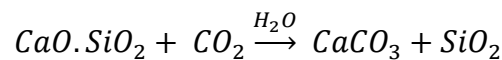


Figura 1.4 a) Projeção para a produção de cimento 2050 [15], b) origem da geração de CO₂ durante a produção de cimento Portland [17] e c) estratégia para a mitigação de emissão de CO₂ até 2050 [18]. OECE: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, do qual o Brasil não faz parte.

Os cimentos não hidráulicos compostos principalmente de silicatos de cálcio de baixo teor de cal (CaO) tais como wollastonita/pseudowollastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) e rankinita ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) são promissores por ter baixa pegada de CO_2 [19,20]. A cura desses cimentos envolve a reação entre o CO_2 e os silicatos de cálcio. Durante o processo de carbonatação, há a formação de calcário (CaCO_3) e sílica (SiO_2) proporcionando o ganho de resistência do concreto. As reações envolvidas durante a cura são representadas abaixo:



A viabilidade industrial desses cimentos tem sido verificada e diversos produtos à base de argamassa e concreto têm sido propostos. Ademais, tal tecnologia pode permitir uma grande redução nas emissões de dióxido de carbono durante sua produção e a captura adicional durante o processo de cura com CO_2 na produção de concretos. Entretanto, aços carbono convencionais não são passivados nesses concretos devido à solução pouco alcalina, cujo pH é próximo de 9 (Figura 1.5).

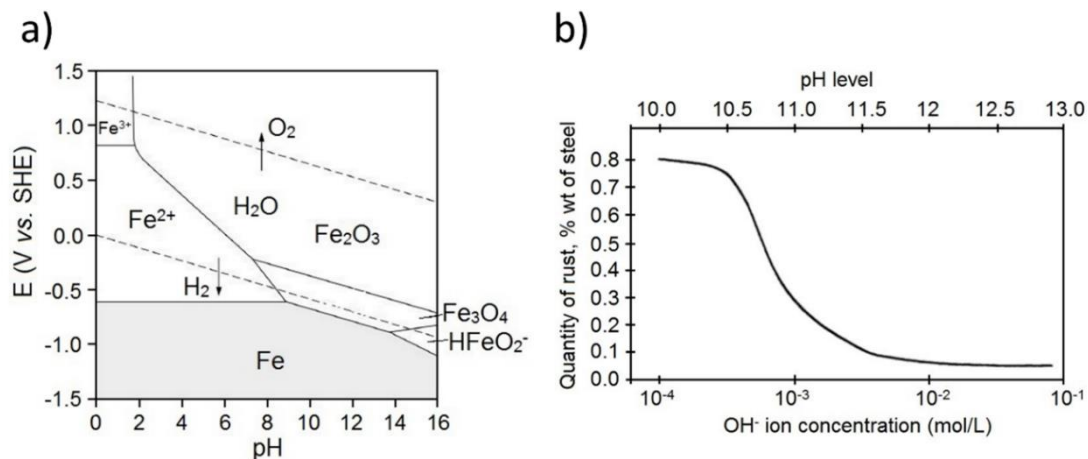


Figura 1.5 a) Diagrama de Pourbaix para o ferro em água (concentração iônica $> 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e temperatura de 25°C). Somente Fe, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 considerados como produtos sólidos [21,22]; b) efeito do pH, à temperatura ambiente, na corrosão do ferro em água aerada [23,24].

Portanto, a produção de aços de baixo custo que se passivam em matrizes cimentícias curadas por carbonatação é de grande interesse para favorecer a

produção de concretos armados de baixa pegada de CO₂ que sejam sustentáveis, mas também duráveis e acessíveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Verificar a formação e estabilidade de camada passiva sob a superfície de aços com baixos teores de Cromo embebidos em solução de poros sintética carbonatada.

2.2 Objetivos específicos

Analisar a composição da liga produzida por meio de técnicas de caracterização;

Avaliar a formação de filme passivo com uso de técnicas eletroquímicas;

Investigar a composição e estabilidade do filme formado por meio de XPS.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Cimentos curados por carbonatação

O cimento é atualmente o produto fabricado mais utilizado no mundo, em massa, e seu uso associado ao concreto data de 4.000 a.C. [19]. A produção do cimento Portland tende a crescer ainda mais conforme o desenvolvimento da infraestrutura moderna se expande, o que pode gerar preocupações ambientais devido à quantidade excessiva de CO₂ liberado durante sua fabricação [25]. A produção do cimento Portland produz cerca de 842 kg de CO₂ por tonelada de clínquer [7,19], sendo responsável por cerca de 8% da quantidade global de emissão de CO₂, o que tende a piorar com o constante crescimento populacional e urbanização [3,4,19]. Menos de 40% dessa quantidade é proveniente da queima de combustíveis fósseis necessários para a produção desse material, enquanto os 60% restantes se devem à calcinação do calcário durante o processo de fabricação do cimento Portland, o que gera a necessidade de minimização dessa etapa e, conseqüentemente, pode alterar as composições de produtos cimentícios [7].

Assim, uma das estratégias de mitigação da pegada de carbono de materiais cimentícios é a substituição do clínquer, um produto intermediário resultante da reação do calcário com a argila e outros compostos em altas temperaturas [26], por outros materiais [7,18,19]. Essa substituição pode ser feita pela adição da escória granulada de alto-forno, composta de materiais amorfos com alto teor de CaO, ou de cinzas volantes, resultantes da combustão de carvão mineral e que podem substituir o clínquer ao reagir quimicamente com Ca²⁺ ou com Ca(OH)₂ na presença de água [7,26].

A proporção utilizada de cimento em estruturas reforçadas de concreto reside em cerca de apenas 25% de todo cimento produzido, sendo tal porcentagem maior em países desenvolvidos e provavelmente menores em países subdesenvolvidos [7]. Essa disparidade se revela importante no estudo da carbonatação de cimentos com menores níveis de emissão de CO₂ utilizados como ligantes em estruturas reforçadas de concretos.

A Figura 2.1 mostra um ciclo simplificado do CO₂ no cimento/concreto [7]. Esse gás é emitido durante a etapa de calcinação do calcário durante a produção

do cimento, que é seguida da hidratação do cimento que promove o surgimento de produtos de reação que ligam as partes da estrutura de concreto entre si. Por fim, o CO_2 é reabsorvido pelo material para que haja a formação do calcário novamente através do processo de carbonatação que promove o enrijecimento do material. Ainda assim, não é possível afirmar que a pegada de carbono do processo de produção é nula, uma vez que a taxa de sequestro de carbono pelo processo de carbonatação é muito lenta e pode demorar décadas [7].

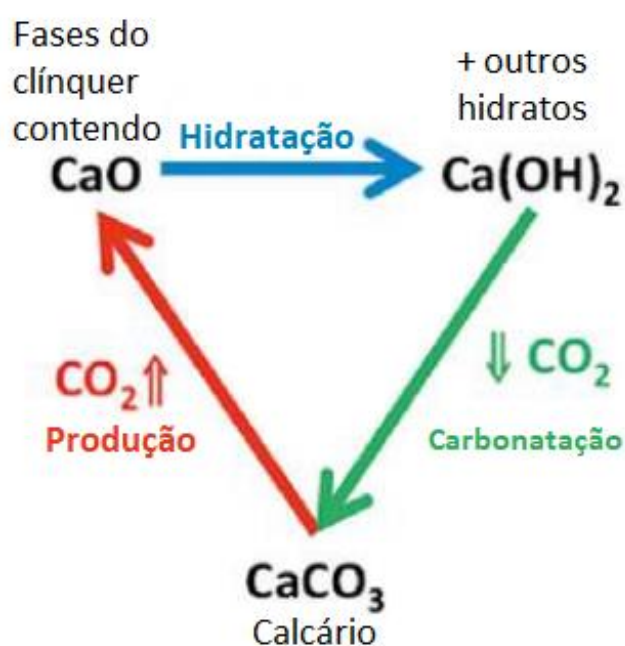
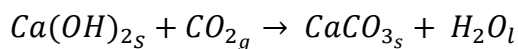


Figura 3.1 Ciclo do CO_2 no cimento/concreto (adaptado de [7]).

A carbonatação do cimento é um processo benéfico para o concreto, uma vez que é produzido o calcário, aumentando a resistência do material [7], segundo a reação abaixo [26]. Apesar de haver algumas preocupações quanto ao efeito da carbonatação em concretos que utilizam outros tipos de cimento, como os cimentos belítico-sulfoaluminosos (*Belite-Ye'elimite-Ferrite* – BYF) que emitem cerca de 20 a 30% menos CO_2 [20] e possuem maior teor de etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) [27], o que poderia enfraquecer o concreto devido ao aumento do volume de produtos sólidos, isso não é observado na literatura [7]. Foi constatado por Koga et al. [27] que, à medida que a hidratação dos cimentos do tipo BYF avança, a solução de poros do concreto ligado por esse

cimento pode se tornar tão protetora quanto um cimento Portland curado por 28 dias.



Além disso, algumas opções de substituição do clínquer do cimento Portland comum são os cimentos ricos em belita reativa (*Reactive Belite-rich Portland cement* – RBPC), clínquer com silicato de cálcio carbonatável (*Carbonatable Calcium Silicate clinkers* – CCSC) e silicatos de magnésio derivados de óxidos de magnésio (*Magnesium Oxides derived from Magnesium Silicates* – MOMS). Apesar de os cimentos do tipo RBPC apresentarem um aumento de cerca de 10% no sequestro de carbono [7,20], seu endurecimento ocorre de maneira muito devagar [20], tornando-os inviáveis comercialmente. Já os clínqueres do tipo CCSC, por não serem ligantes hidráulicos, endurecem somente através de reações em atmosferas ricas em CO₂, o que pode também inviabilizar a produção e comercialização desse tipo de material, apesar de apresentar uma diminuição típica de 30 a 40% na emissão desse gás. Por fim, os ligantes do tipo MOMS não apresentam CO₂ quimicamente ligado como é o caso dos demais substituintes do cimento Portland à base do calcário. Dessa forma, em teoria, a pegada de carbono do processo que se utiliza desse tipo de ligante pode ser negativa [7,20], se utilizada a carbonatação como modo de endurecer o concreto. Entretanto, esse processo requer um nível tão elevado de eficiência energética que pode até mesmo inviabilizar todo o processo teórico [20].

A utilização da carbonatação como a etapa de cura do concreto pode consumir até 240 kg de CO₂, além de economizar cerca de 3 trilhões litros de água por ano [19]. Quando combinado com um cimento de tecnologia sustentável, cuja produção pode reduzir a emissão de gases que contribuem para o efeito estufa em 30 a 40%, é possível se obter mais material com uma quantidade menor de matérias-primas, empregando-se menos energia no processo [19]. A Figura 2.2 mostra um esquema de uma típica microestrutura de um concreto feito por tais processos.

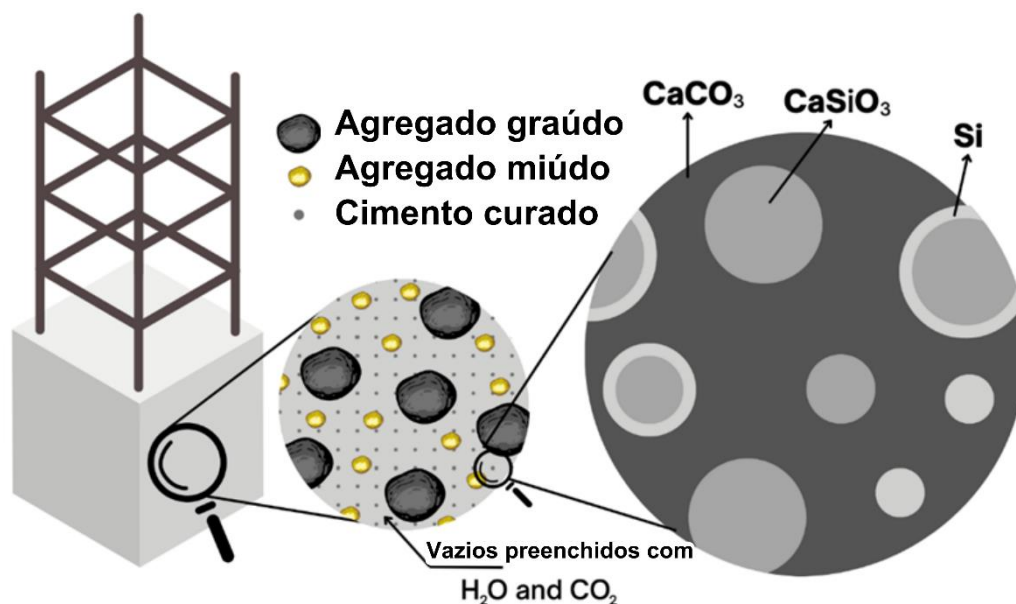


Figura 3.2 – Esquema de concreto armado carbonatado, com visão ampliada da microestrutura do concreto, contendo agregados graúdos e miúdos e cimento carbonatado, também com visão ampliada da composição do cimento carbonatado (CaCO_3 , CaSiO_3 e Si) (adaptado de [19]).

Algumas outras vantagens apresentadas pelos concretos curados por CO_2 são a melhor performance, o custo reduzido e, principalmente, o menor tempo de cura (24 horas, em oposição aos usuais 28 dias requeridos para a cura do cimento Portland) [19]. A produção desse tipo de material é iniciada pela mistura do cimento curável por carbonatação com areia, de forma a compor uma estrutura não muito compactada. Com o preenchimento da microestrutura com água e CO_2 , o cimento passa a reagir, formando sílica e carbonato de cálcio, que endurecem o concreto e, portanto, promove sua cura [19].

Em argamassas, o processo de carbonatação pode ocorrer a uma taxa mais elevada [7] devido à menor espessura da camada do material cimentício utilizado. Durante esse processo de carbonatação, o CO_2 é dissolvido na solução de poros do concreto na forma de CO_3^{2-} e HCO_3^- , reduzindo o pH do meio de tipicamente 12,5 para valores ao redor de 9 [28,29]. Além disso, foram atestadas por Weerdt et al. [28] algumas outras mudanças provocadas na matriz cimentícia

pela carbonatação, tais como decréscimo na concentração de hidroxilas em solução, variação na quantidade de carbono, redução na razão carbonato/bicarbonato e a liberação de íons prejudiciais como cloretos e sulfetos. Dessa forma, apesar de a carbonatação apresentar efeitos benéficos de enrijecimento de estruturas cimentícias, a diminuição do pH causa a despassivação do aço utilizado como reforço da estrutura [29], podendo levar à corrosão induzida por carbonatação [29–31], a principal causa da degradação do concreto armado [31].

3.2 Passivação de aços carbono

A alcalinidade da solução intersticial do concreto é resultado das reações de hidratação, que produzem hidróxidos como Ca(OH)_2 , NaOH e KOH, que mantêm o pH entre 12 e 14, principalmente devido à solução-tampão CaO-Ca(OH)_2 [32]. Neste domínio, o aço se comporta de maneira metaestável e tende a se oxidar, formando uma camada de filme passivo sobre a superfície do metal [32–34].

Para determinar o estado de passivação de um metal, os diagramas de Pourbaix informam o potencial do material, isto é, sua estabilidade eletroquímica, medida usando um eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH), em um determinado pH. Pelo diagrama, pode-se determinar o estado em que o metal se encontra [32]:

- a. Imune: metal é termodinamicamente estável e não sofre corrosão;
- b. Em corrosão: íons são mais estáveis, e corrosão ocorre ativamente;
- c. Passivo: óxidos são termodinamicamente estáveis, condição necessária, porém não suficiente, para a formação de uma camada passiva que protege o metal da corrosão.

Para aços utilizados como reforço em estruturas de concreto, analisa-se o sistema Fe-H₂O a 25 °C (Figura 2.3 a), considerando que as concentrações de íons que não H⁺ e OH⁻ são de 10⁻⁶ M e que as demais fases sólidas são puras. No entanto, os diagramas de Pourbaix não consideram a cinética das reações eletroquímicas envolvidas no processo de corrosão, além de não prever a

aderência e compactação dos óxidos, fazendo imperativa análises eletroquímicas e de caracterização de filmes finos. Potenciais mais baixos indicam a imunidade do aço, como visto na Figura 2.3 b, com corrosão ativa acontecendo em um domínio de potencial mais alto e pH ácido-neutro, cujo limite superior de potencial e pH caracterizando a região de possível formação do filme passivo, cessando a corrosão ativa e dando início à passividade à corrosão do aço.

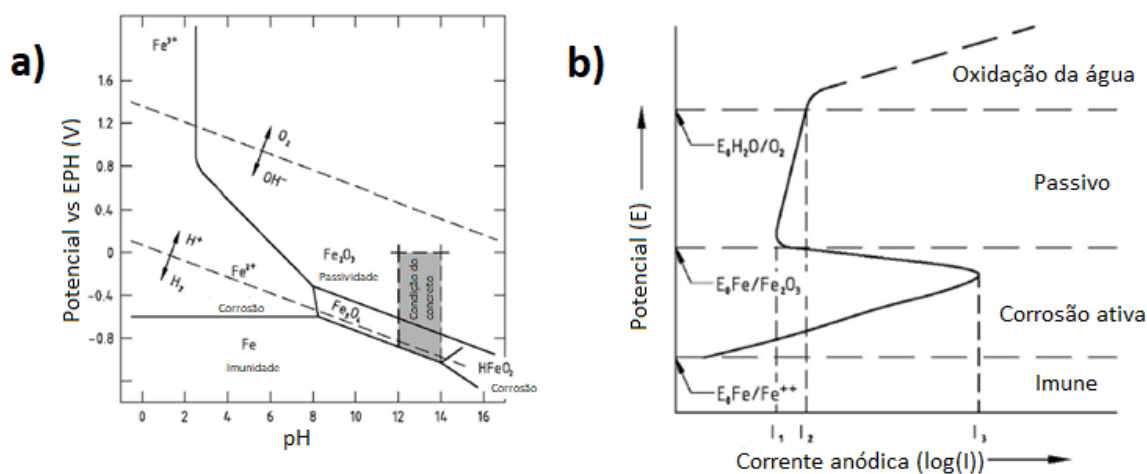


Figura 3.3 – a) Diagrama de Pourbaix para o ferro em água (concentração iônica $> 10^{-6}$ mol.L⁻¹ e temperatura de 25 °C); b) Curva esquemática de polarização anódica do aço que apresenta o fenômeno de passivação [32].

Uma vez que o filme passivo é formado pela reação anódica, esta continua na superfície devido à difusão de íons hidróxido, formados pela reação catódica que ocorre na interface metal/concreto, através da camada de óxido, cuja composição varia de acordo com a alcalinidade do ambiente [32], mas geralmente consiste em uma camada interna de Fe₃O₄ e uma camada externa de Fe₂O₃ [32,33,35], e cuja espessura não passa de 10 nm [27,32,35], devido ao pico de energia cinética em 707 eV observado na Figura 2.4 abaixo. A formação do filme passivo depende do pH da solução, do tempo de passivação e da quantidade de íons inibidores à sua formação, como Cl⁻, e estimuladores à sua formação, como OH⁻, e é caracterizada por um equilíbrio dinâmico: ao passo que o filme é consumido na interface metal-solução, é também formado na interface metal-filme passivo [35].

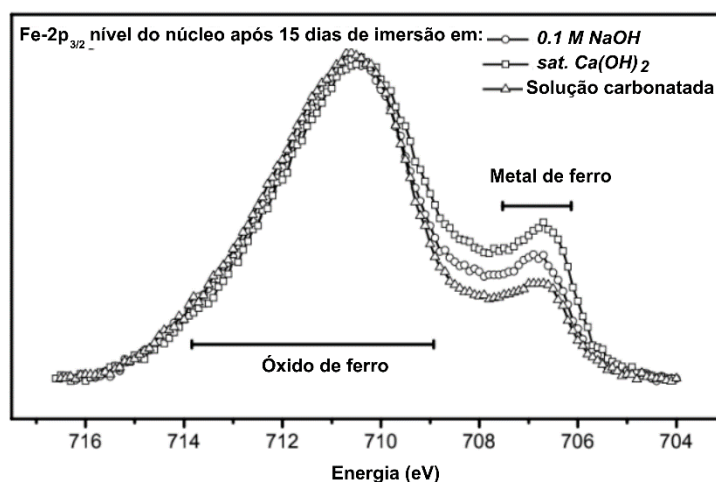


Figura 3.4 – Resultado de XPS indicando a presença do pico de ferro metálico, associado ao substrato de aço, por volta de 707 eV, correspondente a uma espessura do filme passivo de cerca de 9 nm [33].

Estudos mostraram o efeito inibidor da sílica na formação do filme passivo. Este composto causa um menor tamanho de partícula na solução, o que leva à suspensão de partículas de óxido de ferro, além de desacelerar a oxidação de íons Fe²⁺ (mais resistente à corrosão) para Fe³⁺ (menos resistente)[33]. Assim, a sílica é promissora para composição de cimentos alternativos.

3.3 Estudos sobre corrosão de aços em matrizes cimentícias carbonatadas

Como há a formação de sílica no processo de carbonatação do concreto e devido à maior concentração de íons sulfato em uma matriz cimentícia carbonatada devido à precipitação do CaCO₃ [28,29], estudou-se a influência da presença de sílica e de sulfatos no mecanismo de corrosão de diferentes soluções com diferentes pH sob um sistema aberto de CO₂/H₂O [31]. Para isto, as composições das soluções que simulam o concreto foram definidas segundo três critérios e suas variações:

- Carbonatação completa ou devagar (reação controlada com baixa cinética ou barreira física): pressão parcial de CO₂ é menor que a atmosférica;

- Concentração de álcalis desprezível, intermediária ou alta;
- Concentração de aluminatos desprezível, intermediária ou alta: sistema aberto (pressão parcial igual à atmosférica).

Assim, a Tabela 2.1 apresenta os reagentes utilizados nas soluções.

Tabela 3.1 Reagentes utilizados na produção das soluções que simulam a matriz cimentícia carbonatada [31].

		Soluções								
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Reagentes [mM]	CaCO ₃	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.	sat.
	SiO _{2,am}	0	sat.	0	sat.	0	sat.	sat.	sat.	sat.
	NaHCO ₃	0	0	25	25	250	25	25	25	25
	CaSO ₄ .2H ₂ O	0	0	0	0	0	2,5	sat.	0	0
	NaCl								15	150

S1 é a solução de referência; S2 representa o caso em que a carbonatação está completa; S3 e S4 representam os mesmos cenários de S1 e S2, mas com concentração intermediária de álcalis; S5 representa uma alta concentração de álcalis; e, por fim, S6 corresponde ao mesmo caso de S4, mas com dissolução parcial de sulfoaluminatos, enquanto S7 possui solução completa dos sulfoaluminatos [31].

Os resultados dos testes de potencial de corrosão livre, mostrados na Figura 2.5 constataram que, em solução com alta concentração de álcalis, há corrosão ativa, enquanto o estado passivo é atingido em soluções completamente carbonatadas. No entanto, na presença de sílica, o potencial de corrosão livre muda em um pH 8,3 (na presença de álcalis) e em um pH 9,4 (na ausência de álcalis). Não foi obtido valor estável de potencial algum para as amostras com sulfato, com a taxa de corrosão sempre crescente [31].

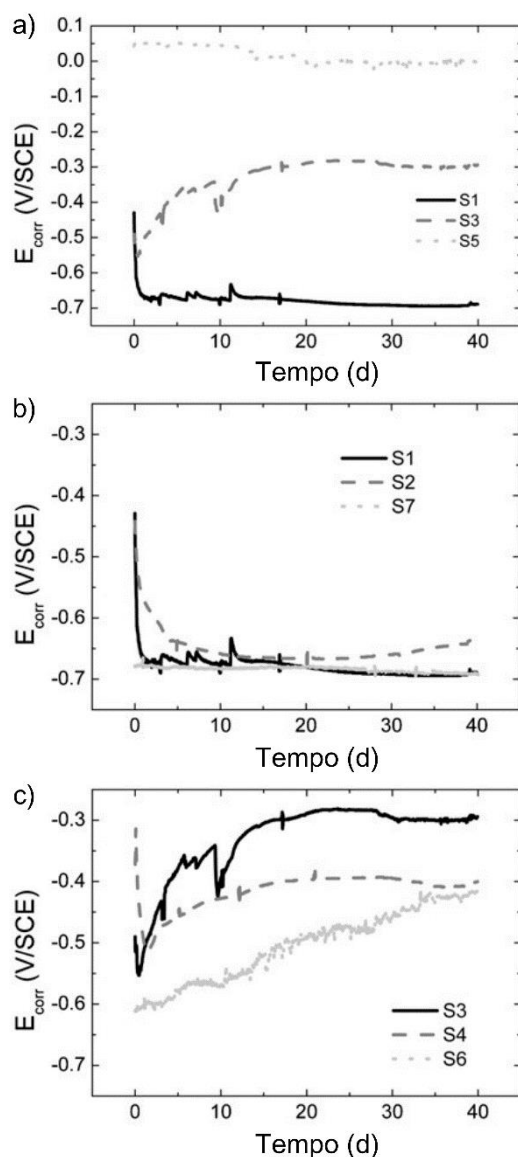


Figura 3.5 – Potencial de corrosão de aços carbono em soluções que simulam uma matriz de concreto carbonatado [31].

Através das medidas de perda de massa, concluiu-se que a presença de silicatos leva à diminuição da taxa média de corrosão. Isto é, sua influência nos estágios iniciais da corrosão é mais relevante que a adição de álcalis no meio. No entanto, a longo prazo, os efeitos inibidores de corrosão dos íons alcalinos se sobressaem sobre os dos silicatos. Em soluções saturadas com CaCO_3 , cujo pH é 8,3, a adição de tanto sulfato quanto silicato gerou uma taxa de corrosão

média menor, enquanto, em pH 9,4, a taxa foi menor na presença de sílica que na presença de sulfato [31].

Além disso, análises ópticas indicaram que a presença de silicatos diminuiu consideravelmente as áreas superficiais corroídas, como mostrado na Figura 2.6. Entretanto, o efeito contrário é observado quando sulfatos estão presentes no sistema, independentemente da presença dos silicatos [31].

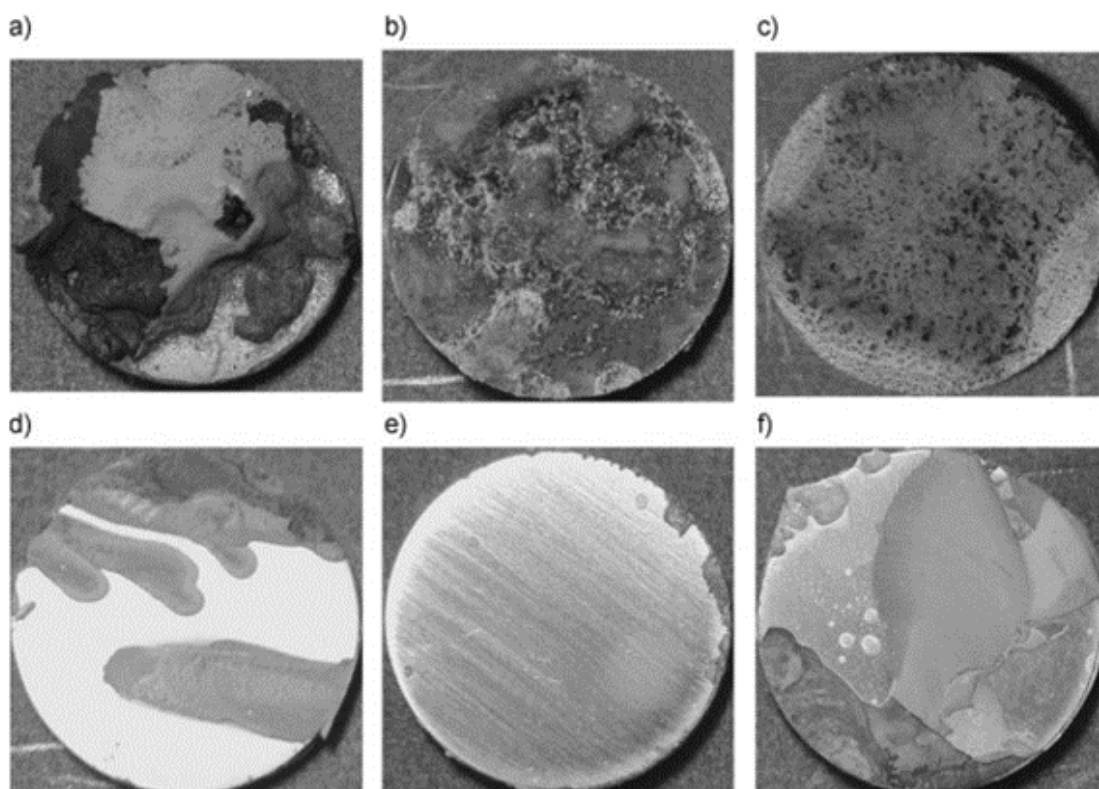


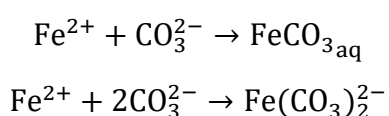
Figura 3.6 – Análise microscópica das regiões corroídas das amostras de aço carbono após dois meses de imersão em soluções de pH 8 para (a) S1, (b) S2, (c) S7, e soluções de pH 9,4 (d) S3, (e) S4 e (f) S6 [31].

Portanto, as reações que ocorrem em uma solução intersticial de uma matriz cimentícia carbonatada são muito influenciadas pela presença e quantidade de silicatos e, principalmente, sulfatos presentes no concreto. Assim, esses parâmetros não devem ser desprezados.

A concentração de íons carbonato obviamente também possui grande influência no comportamento da corrosão de aços carbono em matrizes cimentícias carbonatadas [28,29,34]. Utilizando soluções para simular diferentes

estágios da carbonatação e os efeitos conjuntos desse fenômeno com a influência do pH da solução, Huet et al. [29] determinaram que íons bicarbonato protegem o metal da corrosão por pite em altos potenciais de oxirredução, mas podem intensificá-la em baixos potenciais. Já a presença de alta concentração de íons carbonato não permitem a passivação do metal, de forma que o efeito de tamponamento entre os íons de carbonato e bicarbonato deve ser investigado na corrosão de aços imersos em matriz de cimento carbonatado.

Isso ocorre devido à formação de complexos de carbonato de Fe (II) segundo as reações abaixo [34].



Dessa forma, esse efeito químico dos íons carbonato causa a diminuição da concentração e da atividade dos íons Fe^{2+} e, conseqüentemente, do potencial reversível da razão Fe/Fe^{2+} [34], como pode ser visto no diagrama de Evans da Figura 2.7 a. Como consequência eletroquímica, uma reação catódica alternativa é introduzida ao sistema de forma a reduzir os íons bicarbonato em íons carbonato, o que aumenta a taxa de corrosão do material [34], como visto na Figura 2.7 b.

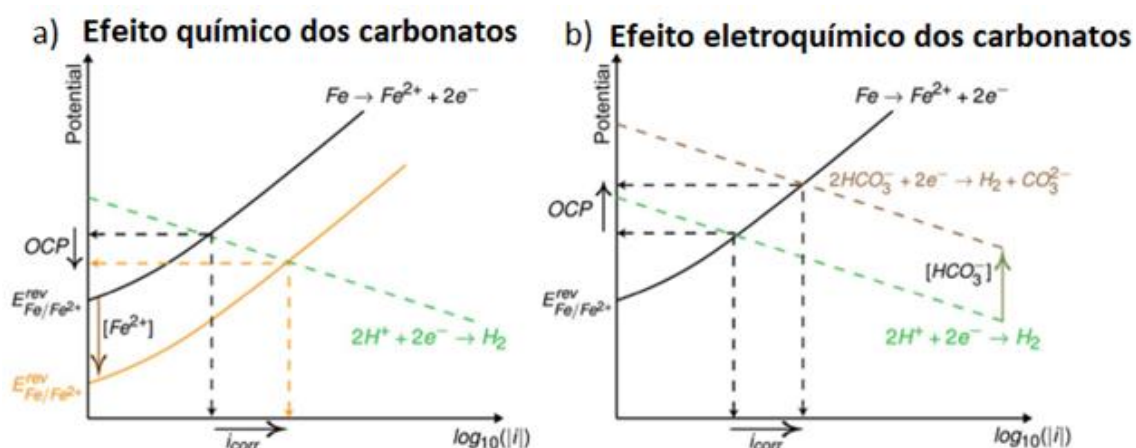


Figura 3.7 – Efeito (a) químico e (b) eletroquímico dos íons carbonato [34].

Além disso, foi constatado que a ciclagem de potencial pode aumentar a taxa de corrosão do metal, uma vez que os primeiros produtos de corrosão formados podem atuar como oxidantes do substrato de metal. Dessa forma, se o tempo de passivação do metal for maior que o de ciclagem de potencial, não há a formação de um filme passivo estável [29]. É possível afirmar também que a natureza das fases presentes no filme passivo não depende do eletrólito usado, uma vez que os óxidos de ferro possuem as mesmas características nos diferentes eletrólitos analisados, como é possível verificar na Figura 2.8 que mostra o difratograma do filme passivo [29].

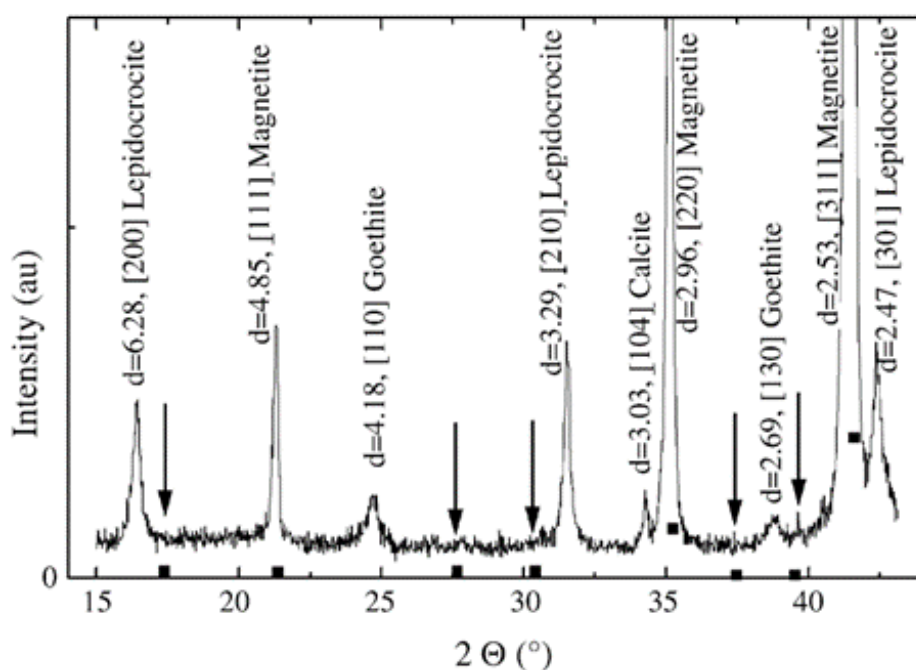


Figura 3.8 – Resultado das análises de DRX da superfície de aços carbono imersos em soluções simulando uma matriz de cimento carbonatado. As setas indicam a ausência dos picos de magnetita [29].

A carbonatação causa também um aumento na concentração de íons sulfato e cloreto em solução, que estavam ligados às fases, à medida que o pH da solução diminui, o que, juntamente ao decréscimo na concentração de íons hidroxila e na razão de íons carbonato/bicarbonato e às variações na quantidade de carbono no material, pode causar o aumento da taxa de corrosão do aço carbono [28].

3.4 Estudos sobre corrosão de aços com adição de Cr

Em aços com adições de cromo, há uma maior resistência à corrosão do material [35, 36], que aumenta conforme o pH do meio diminui, uma vez que se formam mais óxidos de Cr no filme passivo [40]. É importante ressaltar que pequenas adições de cromo não garantem essa estabilidade do filme passivo com menor pH, somente em quantidades mais expressivas do elemento de liga [40]. Este filme passivo formado assegura maior proteção ao substrato metálico durante a etapa de passivação, enquanto na etapa de propagação da corrosão os produtos de corrosão são mais compactos, diminuindo a penetração de agentes corrosivos [36].

A camada interna do filme passivo é composta de óxidos e hidróxidos de cromo, enquanto a externa é composta por óxidos e hidróxidos de ferro [30, 35, 40]. O cromo está envolvido na formação do filme passivo, uma vez que, quanto maior a quantidade de cromo, maior é a espessura do filme, e a concentração de Cr diminui com a profundidade da camada de óxido, enquanto a concentração de Fe aumenta com a profundidade, como visto na Figura 2.9 que representa os resultados do ensaio de espectroscopia de elétrons Auger (AES) [35].

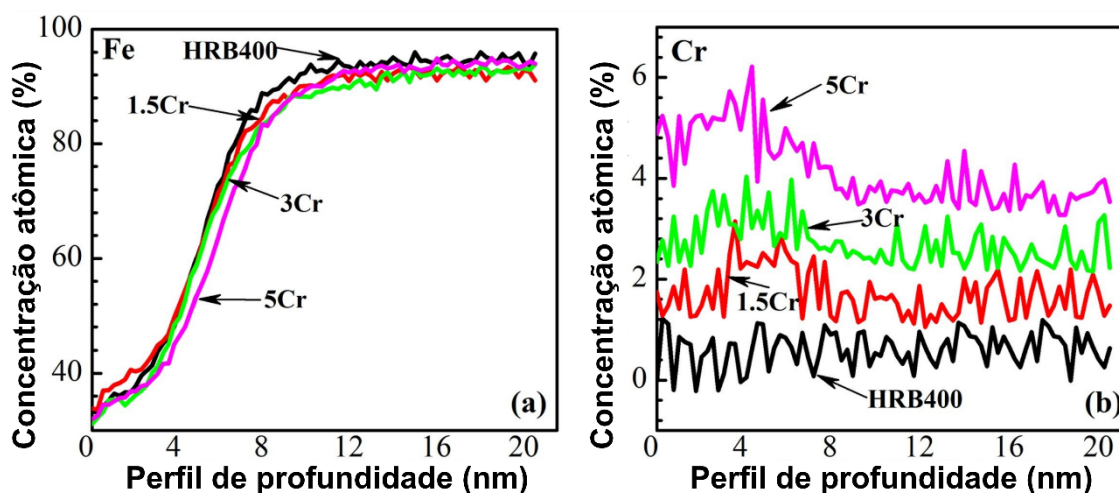


Figura 3.9 – Perfil de profundidade e concentração de (a) Fe e (b) Cr nas amostras analisadas [35].

Ming et al. [36] estudaram o efeito das condições superficiais de aços baixa liga com adições de cromo e constataram que as amostras polidas apresentaram maior resistência à corrosão, uma vez que a rugosidade da

superfície da amostrada na condição como-fabricada permitiu o acúmulo de agentes corrosivos e, conseqüentemente, deu início à corrosão por pite.

A maior resistência à corrosão de aços com adições de cromo devido à formação dos óxidos Fe-Cr não é instantânea. Como visto na Figura 2.10, resultados de EIS mostraram que a resistência à corrosão do filme passivo aumenta com o tempo de imersão na solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que simula a solução de poros do concreto. Inicialmente, o Cr impede a dissolução do Fe do substrato, diminuindo a taxa de formação do filme passivo, entretanto óxidos Fe-Cr começam a se formar, aumentando a resistência à corrosão [35]. Portanto, essa característica causada pela adição do Cr é favorecida com o tempo [35, 40].

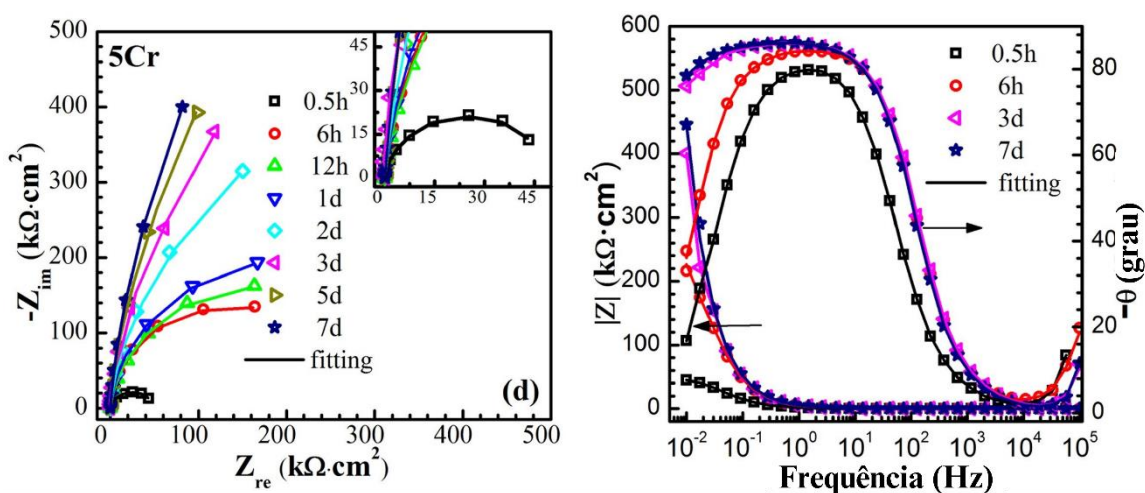


Figura 3.10 – Diagramas de Nyquist e de Bode para aço contendo 5%p. de Cr imerso em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por diferentes períodos de tempo [35].

Além disso, foi constatado que a presença de Cr no metal suprime a oxidação de Fe^{2+} em Fe^{3+} , isto é, de um composto mais resistente à corrosão em um composto menos resistente à corrosão, assegurando uma maior resistência à corrosão do filme passivo [35,40].

Ming et al. [40] também investigaram o efeito da quantidade de cromo presente no metal na formação do filme passivo e na resistência à corrosão em comparação a um aço baixo carbono em solução de poro de concreto sintética, constatando que o aço baixa liga (LA), com 1 %massa de Cr, apresenta produtos de corrosão mais compactos e protetores, como a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e a akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$). Além disso, os resultados de EIS mostraram uma maior

resistência à corrosão para o aço média liga (MA), com 6 %massa. de Cr, mesmo em altas concentrações de íons cloreto, nas quais os aços baixa liga e baixo carbono (LC) sequer passivaram [40], como observado na Figura 2.11.

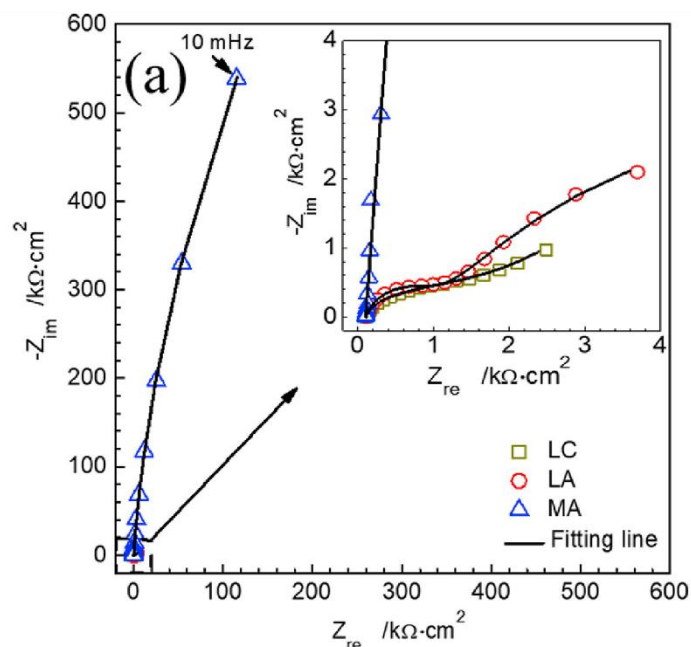


Figura 3.11 – Diagramas de Nyquist para os aços LC, La e MA em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com 0,1 M de NaCl [40].

Análises de MEV e EDS (Figura 2.12) determinaram a presença de produtos de corrosão com morfologia globular na amostra de ao LC, confirmando a presença de akaganeíta, além de óxidos na forma de rosetas, típicas da lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), muito presente nos aços LA e MA. Neste último, há a presença de precipitados de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 [40]. Os dois produtos presentes servem de canal para o oxigênio e íons cloreto, permitindo o ataque destes agente corrosivos ao substrato metálico, enquanto a goethita é a responsável pela maior resistência à corrosão dos aços com adições de Cr, já que possui boa aderência ao substrato, alta compactação e baixa atividade eletroquímica [40]. A camada interna do filme passivo do aço MA se apresentou com maior espessura devido ao maior teor de Cr no metal, formando um filme mais estável e protetor [40].

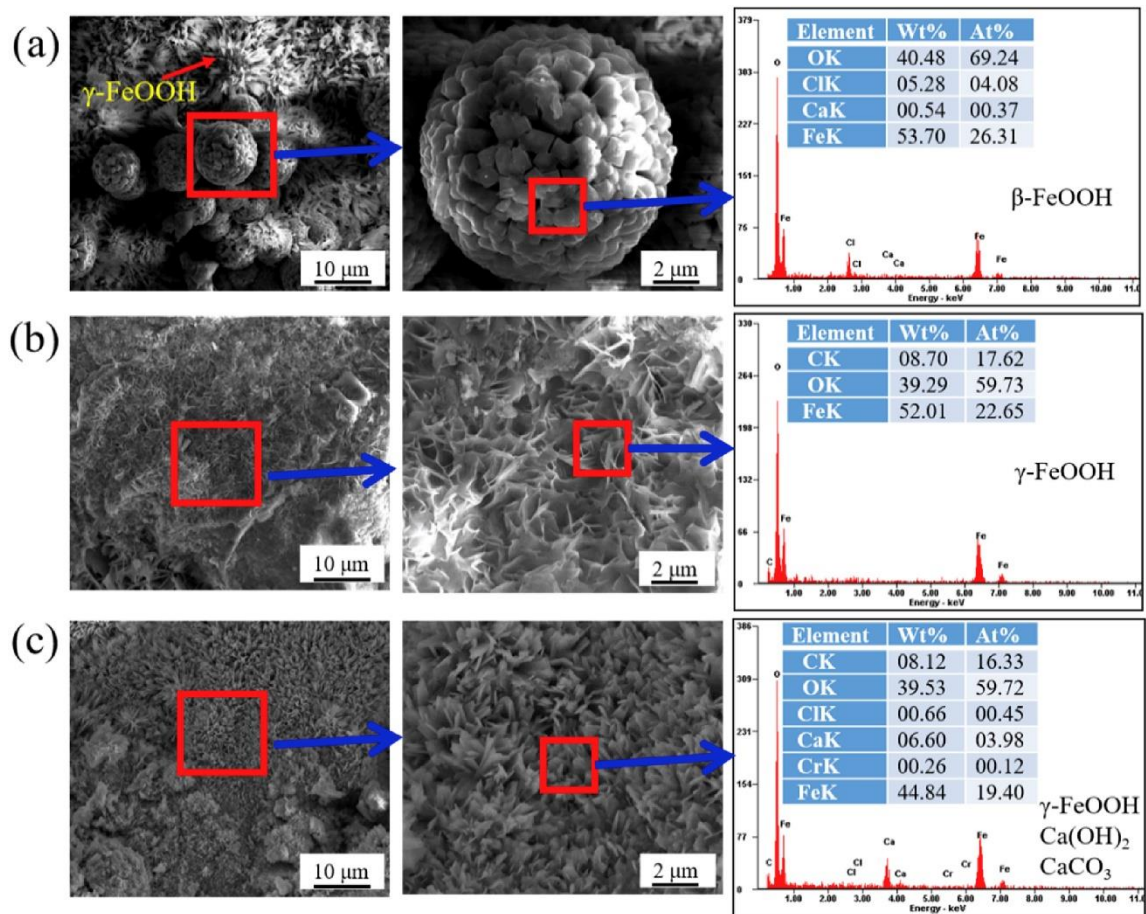


Figura 3.12 – Imagens de MEV e resultados de EDS para a superfície dos filmes passivos dos aços (a) LC, (b) LA e (c) MA [40].

Imagens de AFM (Figura 2.13) indicam que a superfície do aço LC é mais rugosa, permitindo uma maior taxa de corrosão, enquanto a superfície do substrato de aço MA é mais lisa e uniforme, o que assegura uma maior resistência à corrosão [41].

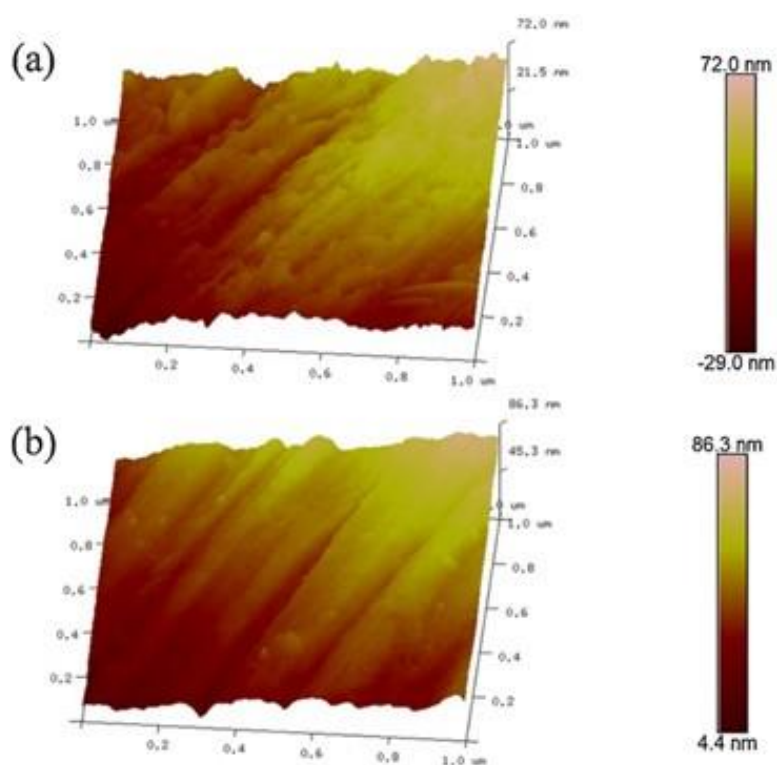


Figura 3.13 – Imagens de AFM após 10 dia de passivação em soluções que simulam a solução de poros do concreto dos aços (a) LC e (b) MA [41].

No entanto, a capacidade de passivação de aços LA é apenas um pouco superior à dos aços LC, já que a resistência à corrosão pouco superior se deve à camada interna protetora do filme passivo, e não à resistência à corrosão do filme passivo em si, o que limita a utilização dos aços LA a um limiar de concentração de íons cloreto [41]. Assim, Shi et al. [41] investigaram aços com maior teor de Cr em sua composição química (cerca de 10 %massa) e constataram um filme passivo muito mais protetor devido à formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e uma maior capacidade de passivação [41].

Além disso, em ambientes com menor pH, como concretos carbonatados, o aço apresenta um filme passivo mais espesso, devido ao crescimento de compostos de Cr na camada interna do filme [41]. Por outro lado, foi verificado por Ming et al. [30] que a carbonatação diminui significativamente a resistência à corrosão de aços LC, LA e, principalmente, MA (ainda assim, a resistência à corrosão deste tipo de aço é maior que a dos aços LC e LA).

Entretanto, um alto teor de Cr pode levar à formação de vazios e trincas na camada passiva, possibilitando o ataque de agentes corrosivos ao substrato metálico e, assim, permitindo que a corrosão ocorra [41]. Aços com 5 %massa de Cr já apresentam produtos de corrosão soltos pela solução que simula a solução de poros do concreto, o que pode ser deletério à resistência à corrosão do material a longo prazo, enquanto composições com 0,2 a 0,5 %massa de Cr apresentam camadas passivas bem compactas [41].

Dessa forma, é preciso encontrar o teor ótimo de Cr que deve ser adicionado ao aço para que haja a formação espontânea de um filme passivo protetor quando imerso na matriz de concreto e para que forme uma camada compacta de produtos de corrosão, de forma a proteger o substrato metálico durante a propagação da corrosão [41]. Comparando resultados de aços com de 1% a 10% de Cr, Shi et al. [41] constataram que a resistência à corrosão cresce com o aumento do teor de Cr no aço, mas tal aumento é menos pronunciado se ultrapassa-se 6%, além de não haver consenso sobre o teor de Cr suficiente para a passivação eficaz de aço em solução representativa de matrizes cimentícias curadas por carbonatação. Ainda assim, o diagrama de Pourbaix sugere uma região de passivação para aços com baixos teores de Cr, em matrizes de baixa alcalinidade.

A Tabela 3.1 mostra os estudos recentes referente ao estudo da corrosão de aços com o sem adição de cromo em diferentes soluções de poros de concreto simuladas.

Tabela 3.2 – Estudos recentes

Estudo	Referência	Matriz2	Aço	Metodologia
Effect of Cr on the passive film formation mechanism of steel rebar in saturated calcium hydroxide solution	Liu M, Cheng X, Li X, Pan Y, Li J. (2016)	Solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Aço carbono HRB400 e aços baixa liga modificados com Cr (1,5%, 3% e 5% em massa de Cr)	Análise de OCP, EIS, C_{eff} , XPS, utilizando um eletrodo de calomelano saturado em temperatura ambiente
Corrosion Resistance of a Cr-Bearing Low-Alloy Reinforcing Steel: Effect of Surface	Ming J, Wu M, Shi J. (2020)	Soluções altamente alcalinas e de baixa alcalinidade,	Aço baixa liga de Cr (0,86%), com duas condições de superfície	Análise de OCP, EIS, PPC e CV, utilizando um eletrodo de calomelano

Condition, Alkaline Solution, and Chloride Content		com adição de NaCl após 10 dias de passivação	(polida e nervurada)	saturado em temperatura ambiente
Improved corrosion resistance of a new 6% Cr steel in simulated concrete pore solution contaminated by chlorides	Shi J, Ming J, Wang D, Wu M. (2020)	Solução altamente alcalina (0,1M NaOH +0,2M KOH +0,1M Ca(OH) ₂)	Aço carbono e aço baixa liga de Cr (6%)	Análise de OCP, EIS, PPC, CV e XPS utilizando um eletrodo de calomelano saturado em temperatura ambiente
Corrosion Behavior of Carbon Steel in Alkaline, Deaerated Solutions: Influence of Carbonate Ions	Martinelli-Orlando F, Shi W, Angst U. (2020)	Solução tampão de carbonato e bicarbonato (NaHCO ₃ 0,5M e Na ₂ CO ₃ 0,25M) e de borato (Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O 0,019M e NaOH 0,023M) borbulhadas com N ₂ ou CO ₂	Aço carbono (DIN 1623)	Análise de EIS, PPC e LPR utilizando um eletrodo de Ag/AgCl/ saturado

O levantamento permite visualizar que pouco se tem abordado sobre o estudo sobre corrosão de aços com baixos percentuais de Cr em matrizes cimentícias carbonatadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Produção da liga

Como alternativa ao aço carbono convencional, ligas com baixos teores de Cr foram produzidas para uso potencial em solução de poros de concretos curados por carbonatação. Foram incorporadas a ligas de ferro, de pureza comercial (99,5%), teores de 4 e 6 %_{massa} de Cr (99,9% de pureza), uma vez que a composição desejada deveria atender critérios de baixa porcentagem de Cr face ao elevado custo desse metal. A produção dessas ligas foi realizada em forno a arco.

O forno Edmundo Bühler GmbH, equipado com eletrodo não consumível de tungstênio e com uma câmara de fusão com atmosfera inerte de argônio de alta pureza, foi utilizado para fundição das matérias primas em cadinho de cobre refrigerado por água. Os lingotes foram refundidos e virados para garantia da homogeneidade composicional.

O vergalhão de referência possui uma microestrutura refinada, devido ao processo termomecânico. Dessa forma, foi feita a recristalização por meio de laminação nas amostras de aço produzidas. O laminador FENN, com capacidade de 40 toneladas e equipado com cilindros de 150 mm de diâmetro por 350 mm de altura, disponível no Laboratório de Tratamentos Térmicos, foi usado nesta etapa. A deformação observada foi de aproximadamente 70%. Em seguida, as amostras passaram pelo processo de recozimento por 15 minutos à uma temperatura de 830 °C e submetidos a têmpera em água.

O tratamento de refino do grão foi feito a esta temperatura pelo fato do aço se manter em estrutura ferrítica para qualquer composição produzida (4 e 6 %_{massa} Cr), como mostra a Figura 3.1. Dessa forma, a formação de martensita, a qual fragilizaria o material, é impossibilitada.

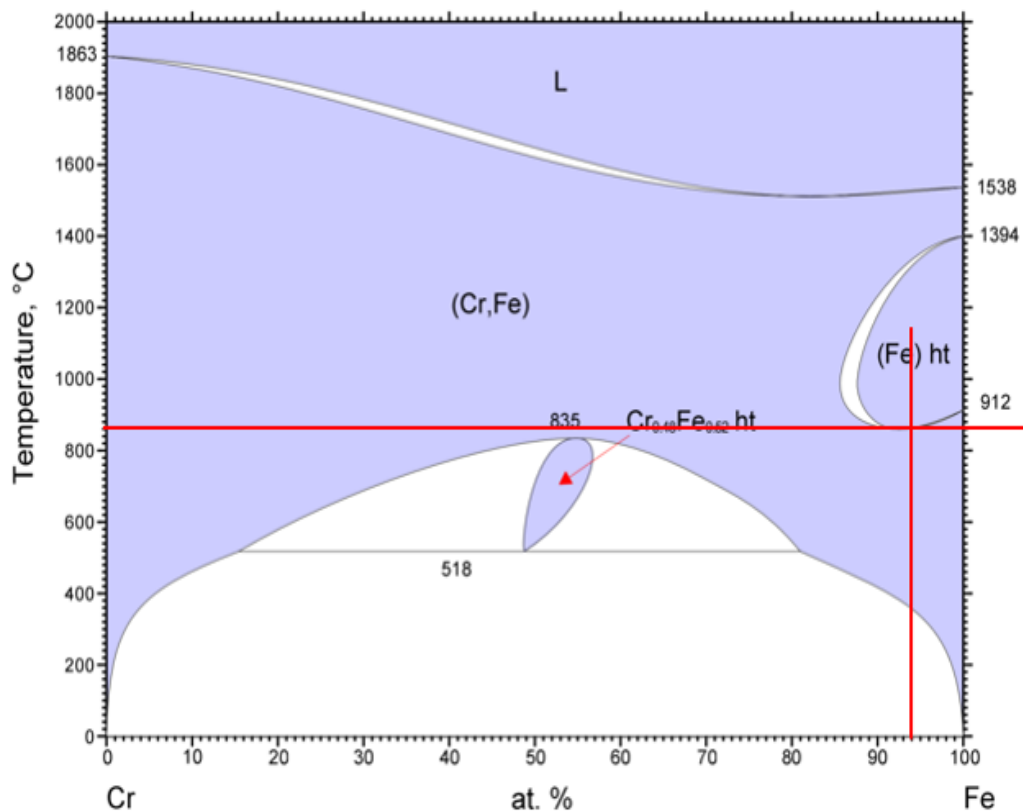


Figura 4.1 – Diagrama de fases do sistema Fe-Cr evidenciando a temperatura de 830 °C, usada para confecção das ligas nas composições estudadas, que garante a estrutura ferrítica.

Após o refino, os lingotes foram embutidos a quente e cortados longitudinalmente em uma cut-off. As amostras passaram pelas etapas de metalografia, com lixamento, com lixas de gramas #180 a #1500, seguida pelo polimento com alumina de granulometria 1 μm , para serem então submetidas ao ataque químico com Nital 5%, que revelou a microestrutura dos aços produzidos, avaliada em microscópio óptico e estereoscópio. O processo de produção e refino das ligas podem ser observados na Figura 3.2.

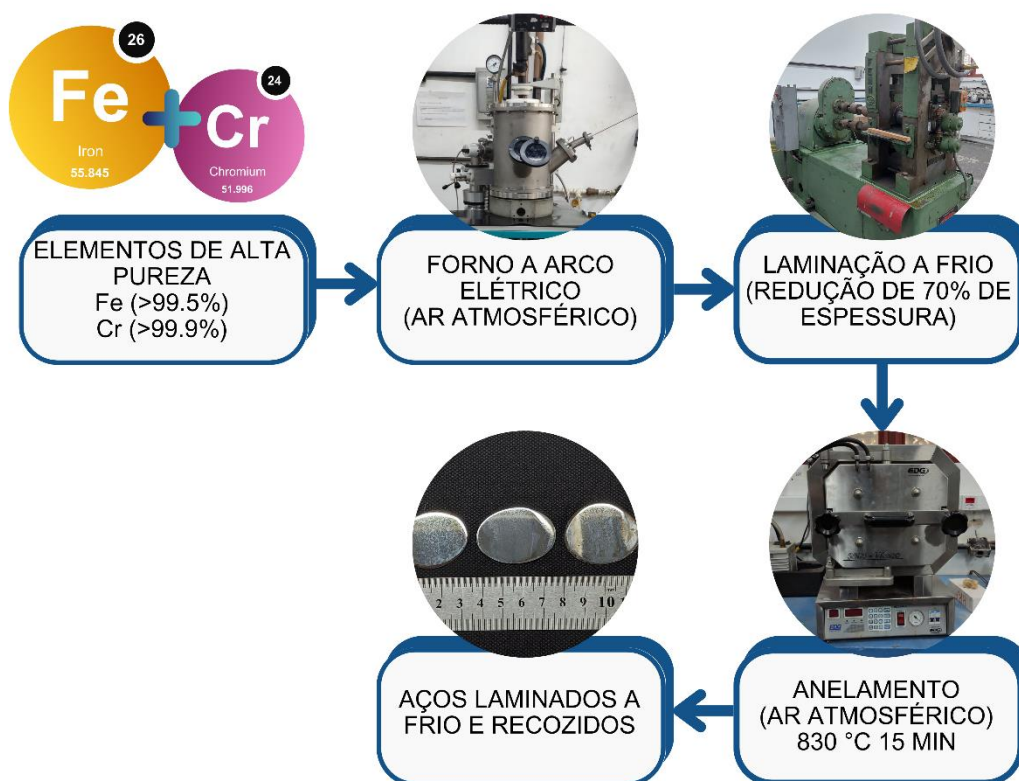


Figura 4.2 – Processo de produção das ligas, com composições de 04 e 06 %_{massa} de Cr, indicando a utilização da matéria prima de pureza comercial, fornos e laminador para adequação das amostras produzidas.

Para avaliação da estrutura cristalina dos aços produzidos a difratometria de raios-X (DRX) foi feita, através do difratômetro Bruker D8 ADVANCE com radiação Cu-K α no intervalo de 5° a 90° do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa – UFSCar. Os padrões do DRX foram refinados com Rietveld no software X'Pert HighScore Plus.

4.2 Produção da solução

As soluções foram produzidas com base nos estudos feitos por Huet et al., uma vez que simulam uma matriz de cimento carbonatado. A composição foi escolhida com base na baixa alcalinidade, sugestão de feito inibidor de corrosão da sílica e proximidade com a solução de poros do concreto. A solução filtrada foi elaborada com SiO₂ (400 mg/l), NaHCO₃ (2100 mg/l) e CaCO₃ (400 mg/l), preparada com água Milli-Q®.

Além disso, a solução possibilitou a simulação de ambiente com pH de baixa alcalinidade em relação à solução de poro sintética convencional, e dos primeiros dias em que a armadura é exposta a solução de poros de um concreto carbonatado.

O pH foi aferido após o preparo em peagâmetro de bancada. Os valores observados ficaram em torno de 8.7. A Figura 3.3 apresenta os reagentes utilizados e a solução pronta.

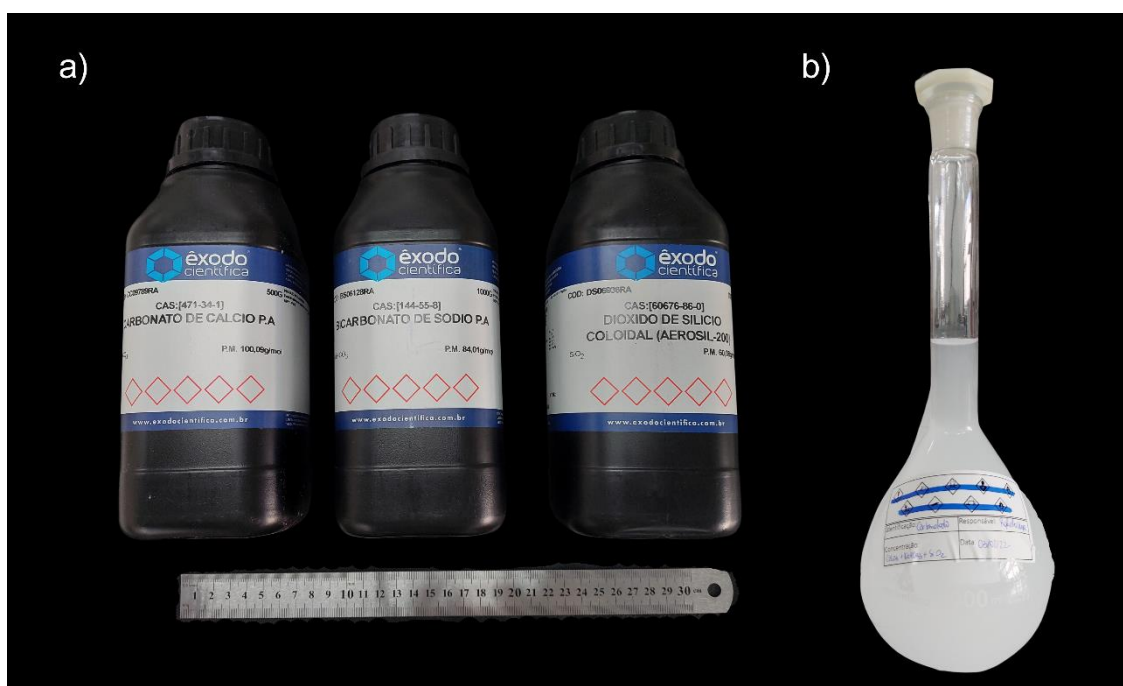


Figura 4.3 – a) SiO_2 , CaCO_3 e NaHCO_3 utilizados como reagentes para produção da b) solução de poros carbonatada sintética.

4.3 Ensaios eletroquímicos

4.3.1 Montagem da célula eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos de corrosão em meio aquoso (solução sintética de poros do concreto) avaliaram a capacidade de passivação dos aços produzidos, para posterior avaliação da cinética de passivação.

O eletrólito utilizado foi a solução carbonatada produzida com SiO_2 , NaHCO_3 e CaCO_3 , que replica a cura da wollastonita, pseudowollastonita e

rankitina em CO_2 . A solução foi exposta a atmosfera ambiente, rica em CO_2 , durante todo ensaio.

Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com contra eletrodo de platina, eletrodo de referência de mercúrio/óxido de mercúrio preenchido com solução de 1 M de NaOH, para evitar a contaminação da solução com cloretos, foi utilizada para realização dos ensaios, conforme o esquema da Figura 3.4.

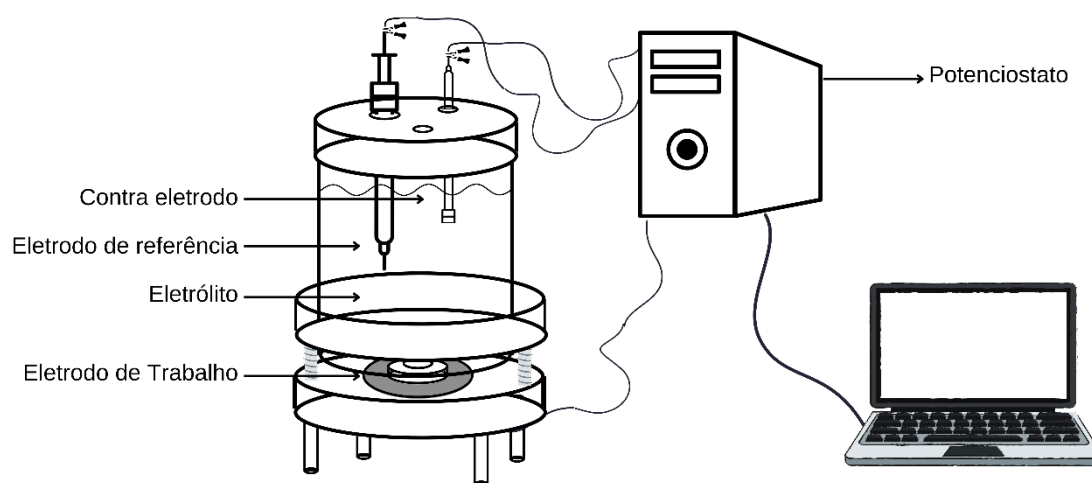


Figura 4.4 – Esquema da célula eletroquímica usada no estudo, conectada ao potenciostato para aquisição de dados a serem compilados e arquivados em um notebook.

O eletrodo de referência foi confeccionado no próprio laboratório. O potencial do eletrodo de Hg/HgO foi verificado com um contra eletrodo de referência para garantir a confiabilidade dos dados obtidos. Utilizou-se este eletrodo pois o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como possui solução de cloreto de potássio (KCl) em seu interior, pode contaminar o eletrólito.

Para confecção, Hg foi adicionado ao interior de um vidro, com platina fixada na ponta, seguida da adição de HgO para não haver contato entre o mercúrio e a solução de NaOH. Lã de vidro foi usada para o preencher o restante do canal interior do eletrodo. Por fim, o restante do vidro foi preenchido com solução de NaOH, a qual foi trocada a cada ensaio.

As superfícies das amostras, as quais funcionaram como eletrodo de trabalho, foram preparadas por meio de lixamento até grama 1500 e polimento antes de cada ensaio. O potenciostato Gamry 600+, disponível no Laboratório de Eletroquímica Aplicada do CCDM, foi utilizado para aquisição dos dados, além de um pHmetro de bancada, para aferição do pH da solução antes e depois do ensaio. A Figura 3.5 mostra a montagem real da célula eletroquímica utilizada e a aferição do pH a cada ensaio.



Figura 4.5 – a) Célula eletroquímica real, com a solução carbonatada sintética e amostra da liga produzida, que funcionam como eletrólito e eletrodo de trabalho, respectivamente. b) pHmetro de bancada com aferição do pH da solução imediatamente após a conclusão do ensaio eletroquímico.

4.3.2 Montagem da célula eletroquímica

A formação, crescimento e estabilidade dos filmes passivos foram avaliados pela combinação de técnicas eletroquímicas. As amostras foram colocadas em contato com a solução ao longo de aproximadamente 76 horas, para avaliar o comportamento da camada passiva ao longo do período de exposição. Os ensaios foram repetidos três vezes para cada composição. Além disso, ensaios de curta duração de 4 horas, com exposição prévia das amostras a solução por 24 horas, foram feitos para avaliar o comportamento nas diversas técnicas utilizadas, a fim de validar os ensaios de 76 horas. As amostras foram

expostas previamente visto que observou-se, por meio de OCP, que nas primeiras 10 horas de exposição o comportamento do metal de referência seria interpretado equivocadamente, como será apresentado nos resultados.

O potencial de circuito aberto (OCP), resistência a polarização linear (LPR) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidos, de forma não destrutiva, para avaliar a formação e crescimento do filme passivo. Já a polarização potenciodinâmica foi feita ao final das 76 horas de imersão, para avaliar a resistência do filme passivo. A Figura 3.6 mostra o esquema de realização dos ensaios.

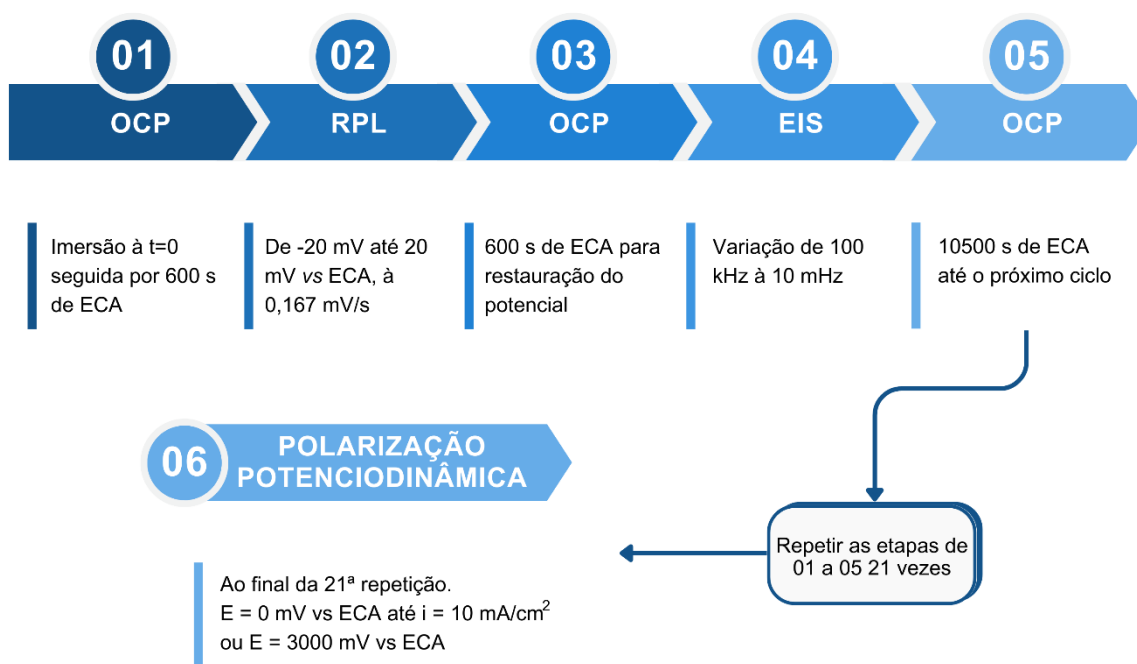


Figura 4.6 – Fluxograma do protocolo utilizado no ensaio eletroquímico, combinando diversas técnicas, num período superior a 76 horas para aquisição de dados que possibilitam analisar a formação do filme passivo.

Para o tratamento dos dados de impedância eletroquímica foi utilizado o software Measurement Model. O software relaciona o modelo de Voigt para extração de dados de capacitância, resistência ôhmica e resistência a polarização. Os sistemas analisados incluem um circuito de Randle's,

apresentado na Figura 3.7, o qual associa a resistência do circuito, relacionado à solução, com a impedância.

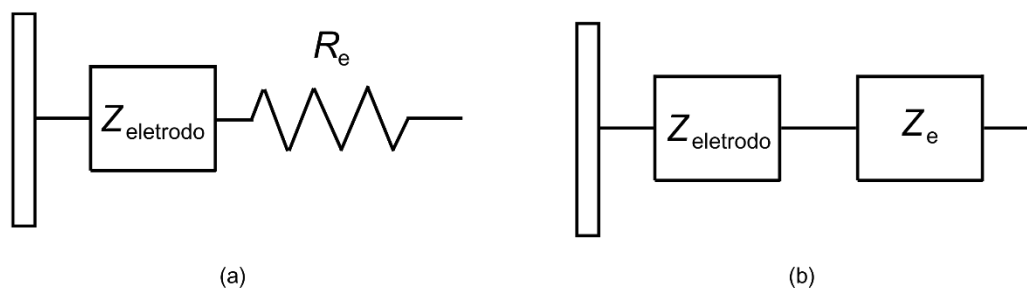


Figura 4.7 – Representação esquemática da interface entre o eletrodo e o eletrólito, empregado na análise pelo software Measurement Model. a) Eletrodo com distribuição uniforme de potencial e corrente e b) eletrodo com distribuição de corrente e potencial induzida por geometria não uniforme [43].

4.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

As análises XPS foram realizadas em discos de seção transversal de 10 mm por 5 mm extraídos do aço. As faces dos substratos foram lixadas com lixas de 240 até 1200 grama, sob etanol anidro (etanol absoluto AnalaR NORMAPUR) para reduzir o aquecimento e a oxidação do ar. Após o preparo da superfície, as amostras foram colocadas em um béquer com grande volume de etanol anidro por 5 minutos sob agitação ultrassônica, secas com um pano delicado e imediatamente imersas na solução aquosa lixiviada em recipientes selados, para evitar carbonatação e evaporação. As amostras foram retiradas após 1 e 2 dias de imersão, lavadas com etanol anidro e secas com gás inerte. Este protocolo foi realizado para lavar os elementos que não compõem a camada passivante.

A Figura 3.8 mostra as amostras em recipiente para serem submetidas as análises.



Figura 4.8 – Amostras preparadas nas dimensões requisitadas no ensaio e em recipientes selados para evitar contaminação do filme passivo.

As amostras foram então transferidas diretamente para a câmara anterior de um espectrômetro XPS e aspergidas com gás argônio antes de serem transferidas para a câmara analítica para análise. As medições foram realizadas em um aparelho K-alpha XPS (Thermo Scientific) com uma fonte monocromática com ânodo de Al, com energia característica $K\alpha = 1486$ eV, em condições de operação de 15 kV e 20 mA. O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo LNNano, do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). As análises foram feitas com passagem constante de 50 eV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas análises experimentais realizadas, desde a confecção da liga até os tratamentos obtidos nos experimentos de caracterização estrutural, eletroquímica e do filme passivo.

5.1 Produção e caracterização da liga

Os lingotes obtidos por fundição a arco são observados na Figura 4.1.

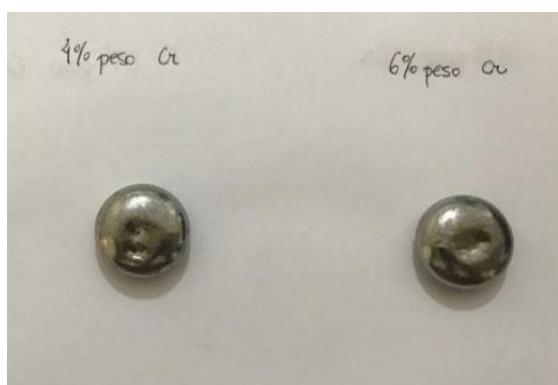


Figura 5.1 – Lingotes produzidos por fusão em forno a arco, 4 e 6% de Cr.

Para avaliar a estrutura característica da liga, análises de difratometria de raios X (DRX) e microscopia ótica foram feitas nas amostras de 4 e 6% em massa de Cr, além do vergalhão de referência. Na Figura 4.2 os difratômetros e as micrografias são apresentados.

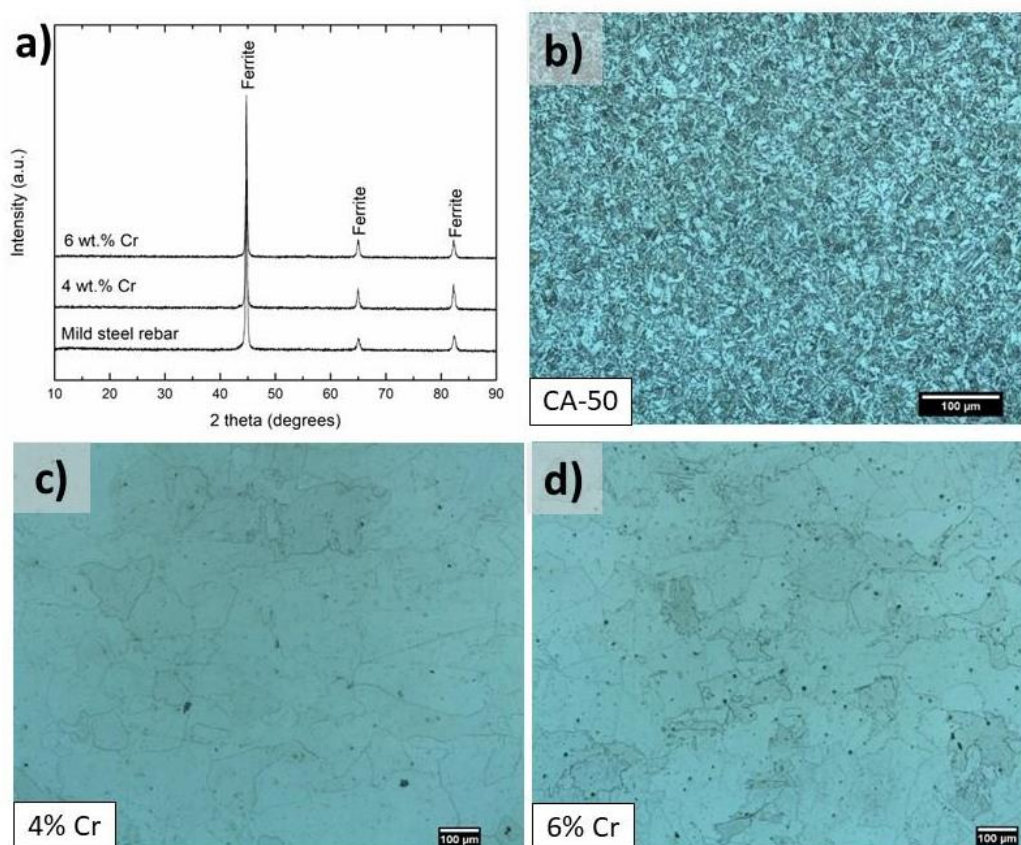


Figura 5.2 – Análises de difratogramas de raios X (a) e micrografias óticas de a) o vergalhão de aço carbono (CA-50), b) o aço 4% Cr e c) o aço 6%. Images dos aços contendo Cr antes do processo termomecânico de refino de grão (aumento de 200x).

Os difratômetros indicam que os aços produzidos apresentam estrutura ferrítica. Os padrões de DRX foram tratados com refinamento Rietveld no software X'Pert HighScore Plus e comparados com as informações cristalográficas do padrão COD 1100108, pertencente Fe- α , em que os parâmetros de rede são característicos de uma estrutura cúbica de corpo centrado, com valores de a, b e c iguais a 2,8680182 Å e α , β e γ iguais a 90°.

É possível constatar que as mudanças no parâmetro de rede se dão por conta da pequena diferença de tamanho observada entre os raios atômicos do Fe e do Cr. Por conta desta pequena variação, a estrutura cristalina, mesmo com diferentes teores de Cr, permanece a mesma.

Por meio das micrografias, é possível observar que a microestrutura do vergalhão de referência é muito mais refinada que os aços produzidos sem o processo refino de grão. Assim, a Figura 4.3 apresenta as estereoscopias das ligas produzidas após o tratamento termomecânico.

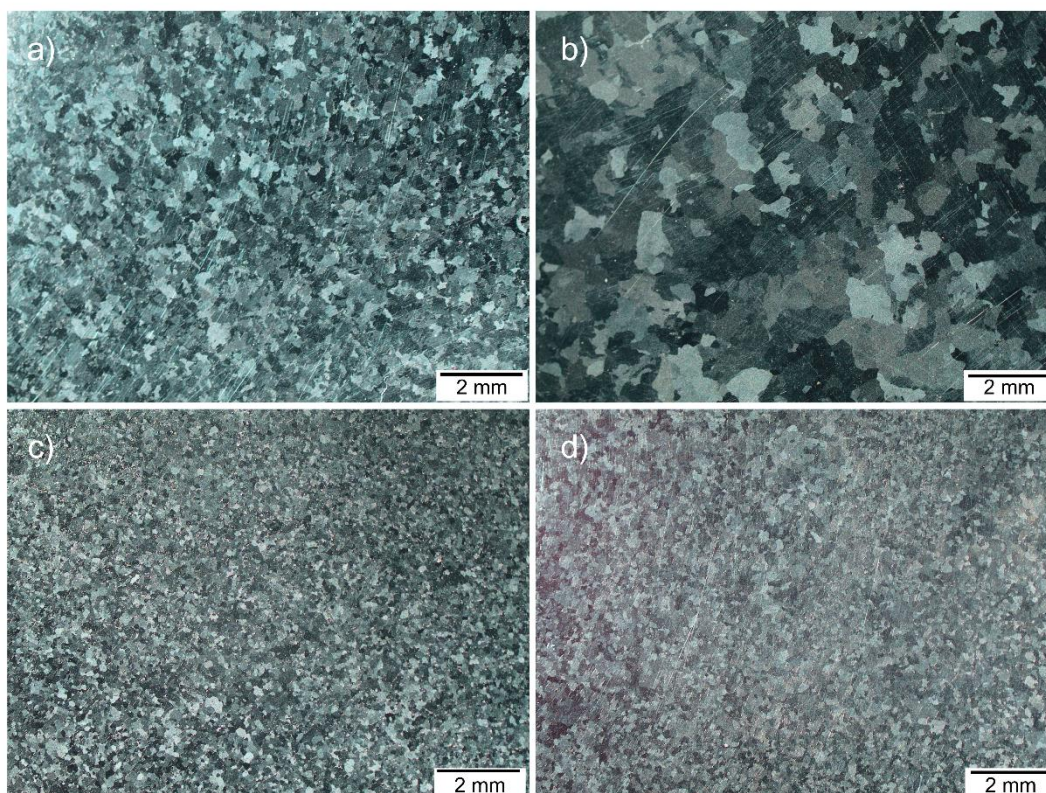


Figura 5.3 – Microscopias das amostras de a) 4% e b) 6% de Cr antes do refino de grão e c) 4% e d) 6% após o refino de grão.

As imagens feitas em estereoscópio revelam que mesmo após o refino do grão, a microestrutura das ligas produzidas ainda se distancia da microestrutura do vergalhão de referência, isso porque o tratamento feito ainda é distante do tradicional processo termomecânico ao qual o vergalhão é submetido. Ainda assim, é possível avaliar o comportamento eletroquímico das ligas produzidas em comparação ao vergalhão.

Além disso, a composição química das ligas produzidas foi verificada por meio de espectrometria de emissão ótica por centelha (S-OES). A análise permitiu confirmar a composição dos aços produzidos de acordo com a

porcentagem estipulado de 4 e 6% em massa de Cr. Os resultados são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 5.1 - Composição química do aço baixo Cr produzido em comparação com um aço de reforço comercial.

Aço	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Ti	V
4% Cr	95.6	< 0.002	0.04	0.056	0.0083	0.0015	4.26	0.0027	0.0043	0.0025	0.0034	< 0.0010	0.0034
6% Cr	93.6	< 0.002	0.057	0.0079	0.0092	0.0016	6.32	0.0036	0.0097	0.0024	0.0035	< 0.0010	0.005
CA-50	98.9	0.168	0.136	0.482	0.017	0.0031	0.101	0.047	0.0055	0.0049	0.118	< 0.0010	0.0018

É possível observar a presença majoritária dos elementos de interesse, Fe e Cr, em porcentagens compatíveis com o configurado na formulação da composição.

5.2 Alcalinidade da solução

A solução preparada para simular a solução de poros do concreto foi formulada com objetivo de apresentar menor alcalinidade, por conta da carbonatação existente na proposta de cura deste cimento. Dessa forma, o pH da solução foi aferido em três etapas para constatação da alcalinidade e da influência do CO₂ na solução. A Tabela 4.2 apresenta os valores de pH aferidos após o preparo da solução e antes e depois de cada ensaio eletroquímico.

Tabela 5.2 – Verificação do pH da solução após o preparo e durante o ensaio.

Amostra	Vergalhão		4%		6%	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
pH	8,82	9,38	8,82	9,38	8,82	9,36
pH após o preparo da solução: 8,76						

O pH apresentado em todos os ensaios é inferior ao pH observado na solução de poros tradicional do cimento Portland (pH ~ 12 e 13), a qual garante a passivação do vergalhão. Além disso, a influência do ambiente após três dias de ensaio não alterou este pH a ponto de igualar ou se aproximar do altamente alcalino observado no Portland.

Ainda assim, o pH está dentro do estipulado por este estudo, uma vez que se busca simular uma solução de poros de menor alcalinidade, característica do processo de carbonatação usado como alternativa de sequestro de carbono na cura do cimento sintético simulado. Portanto, o pH obtido está dentro da faixa requerida para os experimentos, que buscam um ambiente com pH mais baixo para avaliar a passivação do aço.

5.3 Ensaios eletroquímicos

5.3.1 Potencial de circuito aberto e resistência a polarização linear

O potencial de circuito aberto (OCP) é apresentado na Figura 4.3. O OCP observado refere-se ao vergalhão e as amostras de 4% e 6% Cr, imersos na solução carbonatada sintética. Os potenciais registrados foram referenciados ao Hg/HgO (1 M NaOH). Conforme a evolução no tempo de imersão, os valores para os aços de 4 e 6% apresentam-se mais anódicos. Já para o vergalhão, a evolução do tempo de imersão mostra que apesar deste iniciar em valores semelhantes aos das amostras com Cr, os valores para esta amostra caem após aproximadamente 10 horas de imersão.

A Figura 4.3a mostra que o aumento inicial do potencial do vergalhão indicaria a formação e espessamento de produtos de corrosão. Os valores de OCP bastante negativos, $< -0.5V_{\text{Hg/HgO}}$, indicam que a natureza de tal óxido ao longo do tempo de imersão desenvolve características não passivantes. Já os valores de OPC menos negativos para as composições de 4 e 6% de Cr sugerem que há um hipotético crescimento da camada passiva ao longo das 80 horas de imersão, tais análises condizem com a literatura [40, 41]. Quando comparados os aços de 4 e 6%, nota-se que o potencial de maior porcentagem de Cr é maior do que o de menor porcentagem.

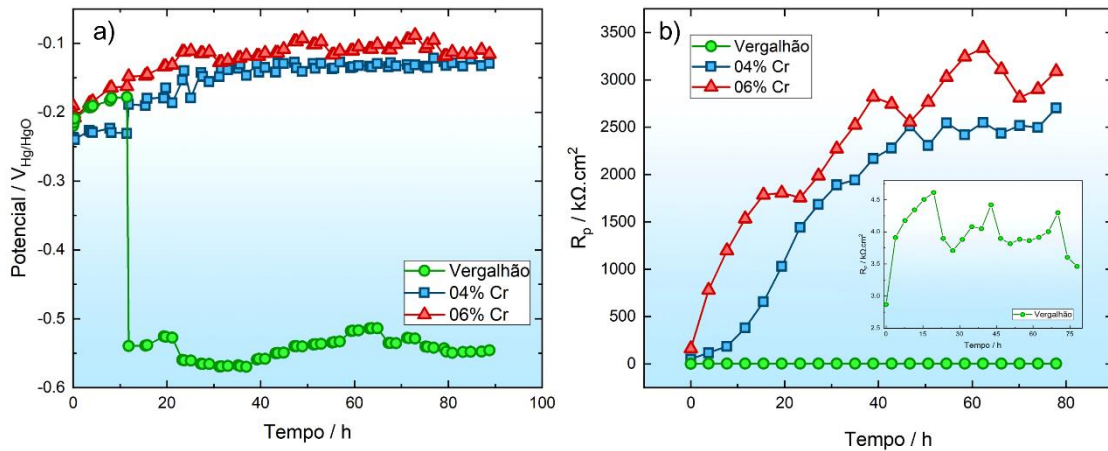


Figura 5.4 – a) Evolução do OCP em relação ao tempo e b) evolução do R_p em relação ao tempo dos aços (vergalhões, 4% Cr e 6% Cr) imersos na solução de poros sintética carbonatada.

Quanto a resistência a polarização (R_p), os resultados obtidos por meio da resistência a polarização linear (LPR) corroboram com a evolução de OCP em relação ao tempo. A Figura 4.4b mostra a evolução da resistência ao longo do tempo. Conforme o tempo de imersão aumenta, os valores de R_p aumentam para as composições de 4 e 6% Cr, atingindo valores superiores à $1 M\Omega \cdot cm^2$; para o vergalhão, os valores de R_p permanecem modestos, inferiores a $10 k\Omega \cdot cm^2$.

Assim como no OCP, a inserção de teores mais elevados de Cr provocou aumento nos valores de R_p na maior parte do tempo de medição. De acordo com a literatura, o aumento do teor de Cr auxilia na formação da camada passiva mais protetora em solução alcalina. Amostras com 1,5 a 5 % de Cr tendem a se passivar em menos tempo e apresentam um filme mais resistente do que o formado em um aço convencional de construção num mesmo meio alcalino [35].

Em um meio que simula a água do mar (3,5% NaCl), o teor de Cr também aumentou o R_p para ligas contendo baixo teor de Cr [40]. Embora não haja pesquisas que tenham avaliado o processo de passivação de ligas de aço com Cr em soluções porosas carbonatadas, é natural observar que essas ligas apresentam um filme passivo mais resistente que as ligas de baixo carbono em qualquer ambiente.

5.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) são apresentados na Figura 4.5. Os plots de Nyquist para o vergalhão, aço 4% Cr e aço 6% Cr, são mostrados respectivamente, nas Figuras 4.5a, b e c. Por meio dos gráficos é possível observar o aumento da resistência do filme passivo à medida que há aumento do percentual de Cr.

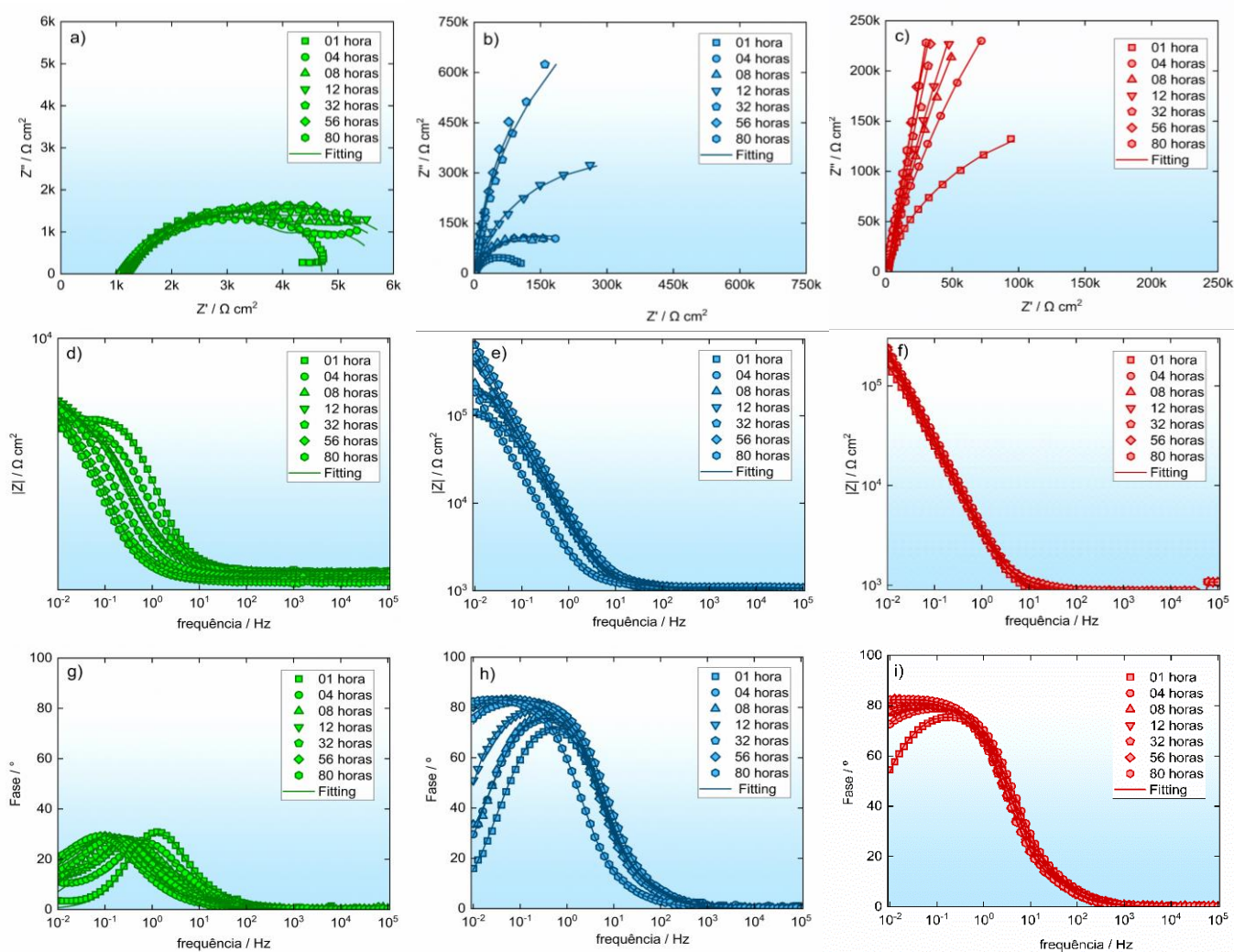


Figura 5.5 – Plots de Nyquist para a) vergalhão, b) 4% Cr e c) 6% Cr imersos na solução de poros carbonatada sintética. Diagramas de Bode para d) vergalhão, e) 4% Cr e f) 6% Cr imersos na solução de poros carbonatada sintética. Gráficos de ângulo de fase para e) vergalhão, g) 4% Cr e h) 6% Cr imersos na solução de poros.

Ainda é possível inferir que não há formação da camada passiva sobre o vergalhão imerso na solução carbonatada ao longo do período de observação. Tal fato já era esperado, uma vez que o pH da solução carbonatada é de aproximadamente 9,3, o qual não favorece a formação de filme passivo para o potencial estudado, corroborando com o que se é observado na Figura 4.6, referente ao Diagrama de Pourbaix.

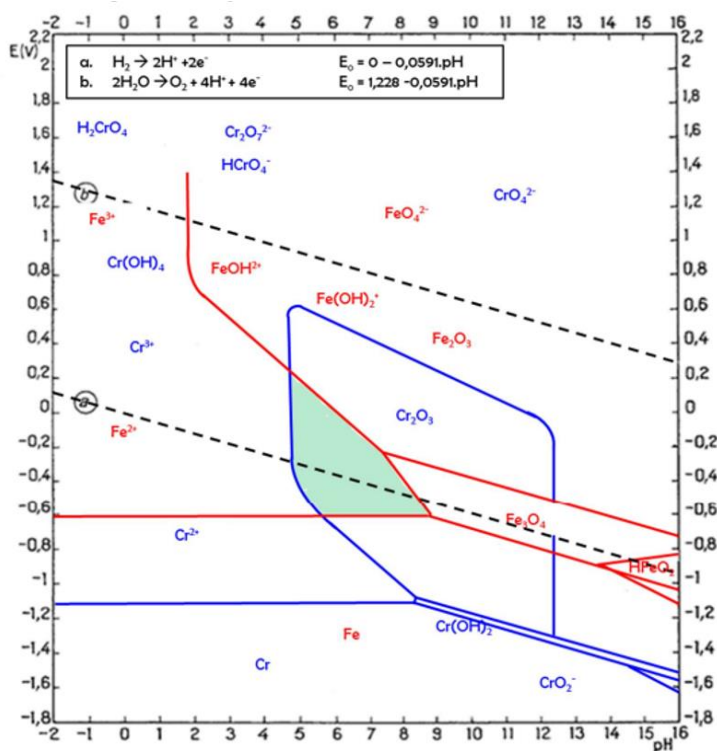


Figura 5.6 – Diagrama de Pourbaix para Ferro e Cromo.

O efeito semicírculo é claramente observado para o aço de 4% de Cr, mesmo que a resistência, para o aço 4% Cr, seja aproximadamente 100 vezes maior em relação ao vergalhão ao longo do período de imersão na solução carbonatada. Entretanto, infere-se que o processo de passivação ocorre ao longo do tempo de imersão da amostra de 4%, levando a hipótese de que a camada passiva foi formada nesta amostra.

Para as amostras de 6%, há a formação de filme passivante em apenas uma hora de exposição. Além disso, o ângulo de fase apresentado nos diagramas de Bode das Figuras 4.5 d, e e f, do vergalhão, aço de 4% Cr e aço

de 6% Cr, respectivamente, é significativamente menor para as amostras com Cr. Analogamente, o módulo de impedância, $|Z|$, é maior para as amostras com Cr do que para o vergalhão usado como referência, indicando maior resistência a corrosão das amostras com Cr.

As amostras de 4 e 6 % Cr não apresentaram significativa diferença entre suas impedâncias. Dessa forma, o aço com menor percentual de Cr pode ser escolhido para uso, uma vez que se torna mais barato pela menor porcentagem de Cr. Entretanto, a escolha requer análises mais profundas, como veremos a seguir.

5.3.3 Resistência a polarização e Capacitância

Os dados de capacitância (C) e R_p obtidos pelas análises de EIS são apresentados na Figura 4.7. É possível observar que o comportamento de R_p obtido pela EIS é consistente com o comportamento obtido por meio de R_p .

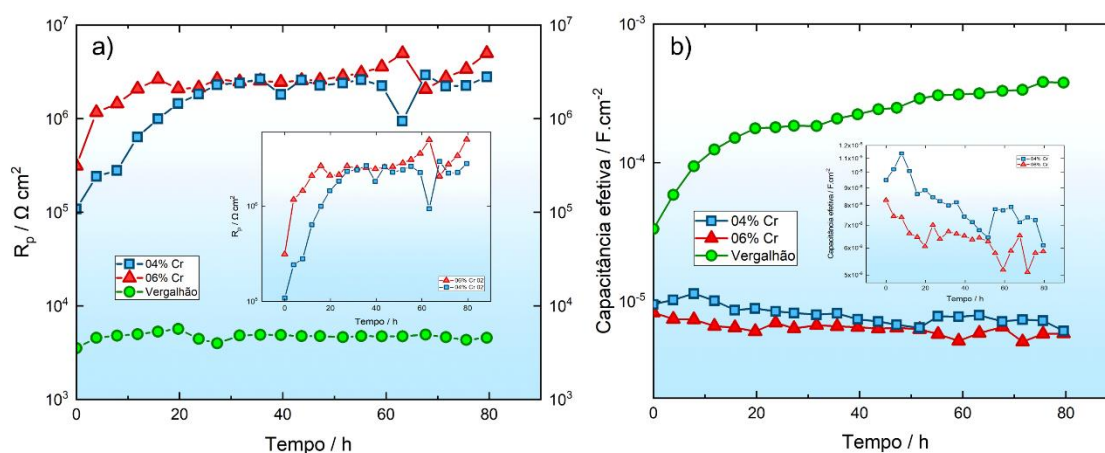


Figura 5.7 – Evolução dos valores de R_p em relação ao tempo a) e Evolução da capacitância relação ao tempo para amostras de aço com 6% Cr, 4% Cr e vergalhões.

As amostras de 4% Cr apresentaram valores de R_p maiores que as amostras de 6% Cr antes de 30 h, 60 h e 70 h de imersão, a partir do qual os valores se equiparam. Entretanto, a maior diferença de R_p se dá entre as composições com Cr e o vergalhão. Já os valores de C para o vergalhão apresentam-se sempre maiores do que para os aços com Cr.

5.3.4 Polarização potenciodinâmica

Dados de densidade de corrente pelo potencial ao longo do tempo, para o vergalhão e as amostras de 4 e 6% Cr imersas na solução carbonatada, são apresentados na Figura 4.8. estas medidas foram obtidas após aproximadamente 80 horas de imersão. É possível observar que o vergalhão atinge potenciais bem menores e com maior densidade de corrente do que os valores atingidos pelas amostras com Cr.

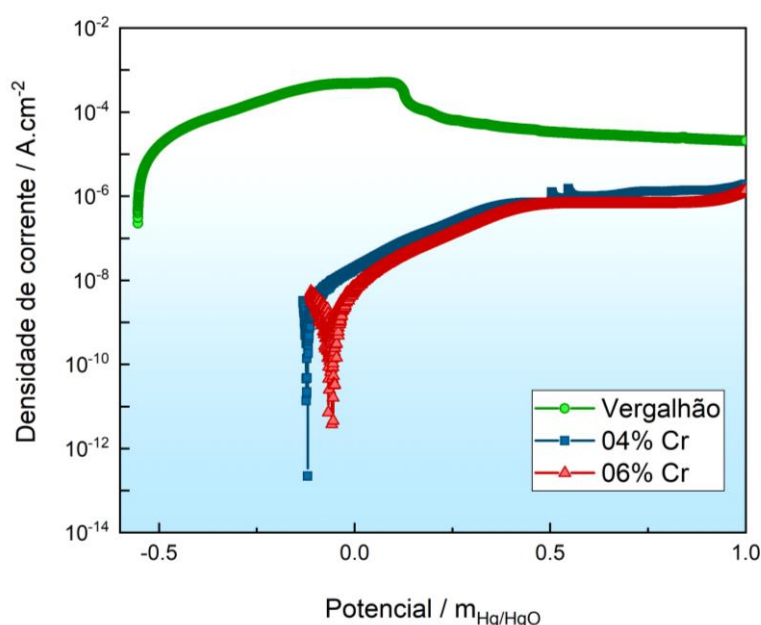


Figura 5.8 – Densidade de corrente com potencial ao longo do tempo para amostras de aço 6% Cr, 4% Cr e vergalhões.

Como esperado, o potencial apresentado pela amostra de 4% é menor do que o de 6% Cr. No entanto, os valores de densidade de corrente são semelhantes para as amostras com Cr. Dessa forma, a análise corrobora para escolha de utilização do aço com 4% de Cr, que são mais baratos. Como tentativa de elucidar a diferença entre o filme passivo das amostras de 4 e 6% de Cr, a análise de XPS foi realizada.

5.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

A Figura 4.9 apresenta os espectros de XPS dos aços com 4% e 6% de cromo (Figura 4.8a). Nesta varredura, realizada em um amplo intervalo de energia, foi possível detectar a presença de carbono, oxigênio, ferro, cromo, cobalto, titânio, zinco e silício.

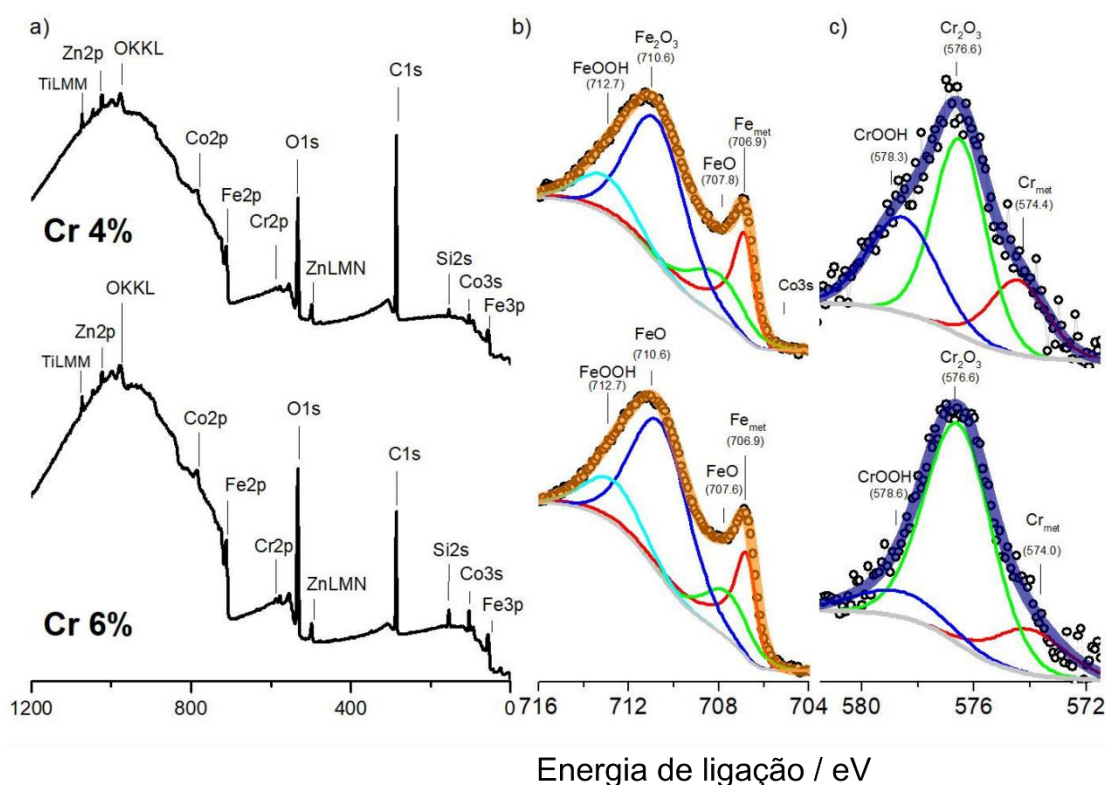


Figura 5.9 – Espectros a) de varredura, b) na região do Fe $2p_{3/2}$ e c) na região do Cr $2p_{3/2}$ suas decomposições para as amostras de 4% e 6%.

A Figura 4.9b representa o espectro de XPS na região de energia de ligação relacionada ao orbital Fe $2p_{3/2}$, o qual foi deconvolucionado em 4 picos. Foi observada a presença de ferro metálico (pico em $706,9 \pm 0,2$ eV) em ambas as amostras. A linha com maior intensidade está centrada em $710,6 (\pm 0,2)$ eV e, de acordo com a literatura, é atribuída à presença de Fe_2O_3 , ou seja, Fe com valência (III). Outras espécies oxidadas de ferro também foram detectadas, como FeO/ Fe_3O_4 ($707,8 \pm 0,2$ eV) e FeOOH ($712,7 \pm 0,2$ eV), indicando a passivação da superfície.

A Figura 4.9c apresenta o espectro na região de Cr 2p_{3/2}. Para esse elemento, foram detectadas três espécies: Cr metálico (574,2 ± 0,2 eV), Cr₂O₃ (576,6 ± 0,2 eV) e CrOOH (578,6 ± 0,2 eV). O pico referente a Cr₂O₃ foi o mais intenso entre os observados, indicando uma maior presença de Cr(III). A Figura 4.10a apresenta a distribuição das espécies oxidadas de ferro na camada passiva. Observa-se que para a composição de 6%, houve uma maior distribuição de Fe₂O₃ e FeOOH. Em relação a distribuição de cromo na camada passiva (Figura 4.10b), observa-se que para amostra de 4%, há maior concentração de Cr metálico e CrOOH, quando comparado a amostra de 6%, cujo filme apresenta majoritariamente Cr₂O₃.

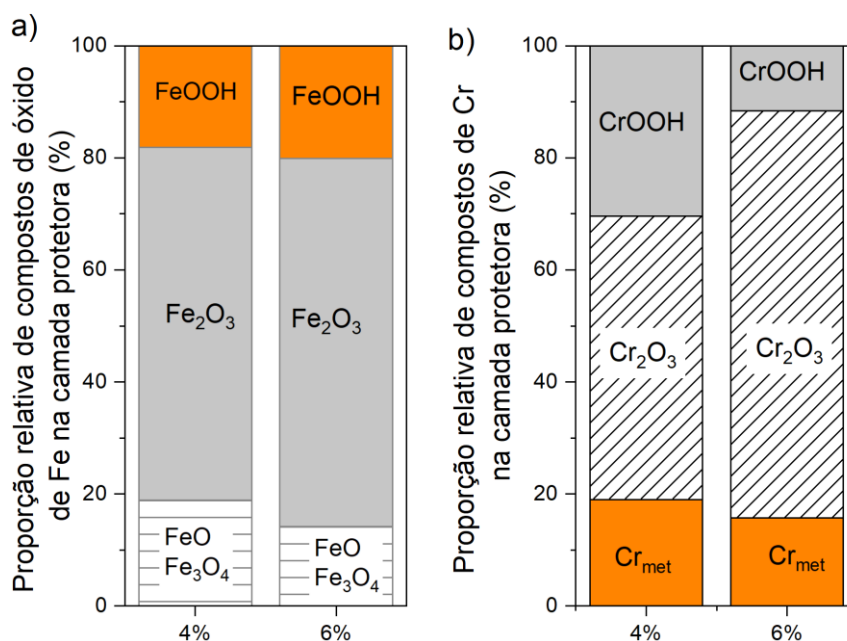


Figura 5.10 – Semelhança das proporções relativas de compostos de ferro considerando os espectros de XPS obtidos para as regiões de Fe 2p_{3/2} e Cr2p_{3/2}.

Considerando que o objetivo do trabalho é encontrar um aço com Cr capaz de passivar em uma solução simulada de concreto carbonatado, o aço com 4% de Cr teve o desempenho esperado. Embora o aço 6% Cr tenha um filme passivante mais protetor do que o aço 4% Cr, é mais caro e sua maior resistência à polarização, sendo o aço com 4% Cr mais atrativo.

6 CONCLUSÕES

Uma análise da passivação do aço vergalhão, 4% Cr e 6% Cr imerso em solução porosa de concreto carbonatado simulando o concreto carbonatado ecológico foi realizada por análise eletroquímica e análise de superfície por XPS.

Diante disso, algumas conclusões foram tiradas:

- Como esperado, o vergalhão não foi passivado em uma solução de poros de concreto carbonatado. Portanto, o aço carbono comercializado para construção civil não é recomendado para concretos produzidos com cimento carbonatado;
- A análise de polarização e EIS mostraram que os aços com Cr apresentam resistência à polarização consideravelmente menor que o vergalhão, portanto, são aços mais resistentes à corrosão em solução porosa carbonatada;
- Pouca diferença foi verificada entre o comportamento à corrosão e a composição do filme passivo do aço com 4% de Cr e 6% de Cr. Considerando que o Cr é um metal mais caro, o candidato mais promissor para ser empregado como reforço durável e acessível para matrizes cimentícias curadas por carbonatação é o aço com 4% Cr.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de passivação de aços, com baixos percentuais de Cromo, em solução sintética de uma matriz cimentícia curada por carbonatação. Estrategicamente, variáveis e um cronograma foi feito a fim de se obter estes resultados com clareza. Porém, algumas lacunas ainda existem e são de grande importância para a comunidade científica. Os seguintes trabalhos são sugeridos para que essas lacunas sejam esclarecidas:

- 1) Avaliação da passivação de aços contendo baixos percentuais de Cromo em matriz cimentícia curada por carbonatação – expandir o estudo avaliando o comportamento destes aços em amostras feitas de cimento, obtendo-se avaliações não só por análises eletroquímicas, mas também por ensaios específicos.
- 2) Investigar um maior tempo de exposição – avaliar a passivação destes aços em matrizes reais por um maior tempo. A fim de confirmar a estabilidade do filme e adquirir mais dados para embasar a discussão.
- 3) Compreender a aplicabilidade do aço e cimento sugeridos – avaliar por meio de ensaios mecânicos o comportamento destes componentes, a fim de ampliar o panorama de sua aplicabilidade.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCRIVENER KL et all. Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂ cement based industry 2016:64.
- [2] Worldsteel Association. World Steel in Figures 2021. 2021. <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/steel-data-viewer/CSP-PERC/>.
- [3] ONU. 2015 Revision of world population prospects n.d.
- [4] Nations U. World population prospects: The 2015 revision. United Nations Econ Soc Aff 2015;XXXIII:1–66. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>.
- [5] Scrivener KL, John VM, Gartner EM. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cem Concr Res* 2018;114:2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [6] CEMBUREAU. Activity Report 2015. 2016.
- [7] Scrivener KL, John VM, Gartner EM. Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cement-based materials industry. Paris: 2016.
- [8] Moynihan MC, Allwood JM. Utilization of structural steel in buildings. *Proc R Soc London A Math Phys Eng Sci* 2014;470.
- [9] Ahmad S. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - A review. *Cem Concr Compos* 2003;25:459–71. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00086-0).
- [10] In Concrete n.d.
- [11] Hays GF. Now is the time. *World Corros Organ* 2013:1–2. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.95>.
- [12] Angst UM. Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete. *Mater Struct Constr* 2018;51:1–20. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1131-6>.

- [13] National Minerals Information Center USGS. Global iron ore production data; Clarification of reporting from the USGS. Mining Engineering 2017.
- [14] Worldsteel Association. World steel in figures 2018. 2018.
- [15] Müller N, Harnish J. A blueprint for a climate friendly cement industry: How to turn around the trend of cement related emissions in the developing world. Nürnberg: 2008.
- [16] IEA. Cement technology roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050. Paris: 2009.
- [17] Federation CI. Cement emissions n.d.
- [18] Agency IE. Cement roadmap 2016.
- [19] Solidia technologies n.d.
- [20] Gartner E, Sui T. Alternative cement clinkers. Cem Concr Res 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002>.
- [21] Angst U. Chloride induced reinforcement corrosion in concrete. Norwegian University of Science and Technology, 2011.
- [22] Beverskog B, Puigdomenech I. Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C. Corros Sci 1996;38:2121–35. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(96\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00067-4).
- [23] Shalon R, Raphael M. Influence of sea water on corrosion of reinforcement. J Am Concr Inst 1959;55:1251–68.
- [24] Bentur A, Diamond S, Berke NS. Steel corrosion in concrete: Fundamentals and civil engineering practice. First edit. London, UK: E & FN SPON; 1997.
- [25] Tam C, Taylor M, Gielen D, Twigg C, Klee H, Rocha P, et al. Cement Technology Roadmap 2009 - Carbon emissions reductions up to 2050 2009.

- [26] 1234457. No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析Title 2021:6.
- [27] Koga GY, Albert B, Roche V, Pereira Nogueira R. On the intrinsic passivating ability of Belite-Ye'elimite-Ferrite towards carbon steel: A straightforward comparison with ordinary Portland cement. *Corros Sci* 2019;147:141–51. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.012>.
- [28] De Weerd K, Plusquellec G, Belda Revert A, Geiker MR, Lothenbach B. Effect of carbonation on the pore solution of mortar. *Cem Concr Res* 2019;118:38–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.02.004>.
- [29] Huet B, L'Hostis V, Miserque F, Idrissi H. Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution. *Electrochim Acta* 2005;51:172–80. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.014>.
- [30] Ming J, Shi J jie. Chloride resistance of Cr-bearing alloy steels in carbonated concrete pore solutions. *Int J Miner Metall Mater* 2020;27:494–504. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1920-8>.
- [31] Huet B, L'Hostis V, Tricheux L, Idrissi H. Influence of alkali, silicate, and sulfate content of carbonated concrete pore solution on mild steel corrosion behavior. *Mater Corros* 2010;61:111–24. <https://doi.org/10.1002/maco.200905244>.
- [32] Green WK. Steel reinforcement corrosion in concrete—an overview of some fundamentals. *Corros Eng Sci Technol* 2020;55:289–302. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1746039>.
- [33] Miserque F, Huet B, Azou G, Bendjaballah D, L'Hostis V. X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical studies of mild steel FeE500 passivation in concrete simulated water. *J Phys IV JP* 2006;136:89–97. <https://doi.org/10.1051/jp4:2006136010>.

- [34] Martinelli-Orlando F, Shi W, Angst U. Corrosion Behavior of Carbon Steel in Alkaline, Deaerated Solutions: Influence of Carbonate Ions. *J Electrochem Soc* 2020;167:061503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7d44>.
- [35] Liu M, Cheng X, Li X, Pan Y, Li J. Effect of Cr on the passive film formation mechanism of steel rebar in saturated calcium hydroxide solution. *Appl Surf Sci* 2016;389:1182–91. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.074>.
- [36] Ming J, Wu M, Shi J. Corrosion Resistance of a Cr-Bearing Low-Alloy Reinforcing Steel: Effect of Surface Condition, Alkaline Solution, and Chloride Content. *J Mater Civ Eng* 2020;32:04020034. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0003117](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0003117).
- [37] Colgan M, Yoshihara S. Chapter li State of the Art 2003:20–32.
- [38] Esmailzadeh S, Aliofkhaezrai M, Sarlak H. Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review. *Prot Met Phys Chem Surfaces* 2018;54:976–89. <https://doi.org/10.1134/S207020511805026X>.
- [39] Bellezze T, Giuliani G, Roventi G. Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method. *Corros Sci* 2018;130:113–25. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.012>.
- [40] Shi J, Ming J, Wu M. Electrochemical behavior and corrosion products of Cr-modified reinforcing steels in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with chlorides. *Cem Concr Compos* 2020;110:103587. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103587>.
- [41] Shi J, Ming J, Wang D, Wu M. Improved corrosion resistance of a new 6% Cr steel in simulated concrete pore solution contaminated by chlorides. *Corros Sci* 2020;174:108851. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108851>.
- [42] G.Y. Koga, D. Travessa, G. Zepon, D.D. Coimbra, A.M. Jorge, J.E. Berger, V. Roche, J.-C. Lepretre, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, F. Wang, S.L. Zhu, A.

Inoue, W.J. Botta, Corrosion resistance of pseudo-high entropy Fe-containing amorphous alloys in chloride-rich media, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 884, 2021, 161090, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161090>.

[43] Hangqi Liao, William Watson, Arthur Dizon, Bernard Tribollet, Vincent Vivier, Mark E. Orazem, Physical properties obtained from measurement model analysis of impedance measurements, *Electrochimica Acta*, Volume 354, 2020.