

CORROSÃO DE AÇO GALVANIZADO EM SOLUÇÕES ÁCIDAS

CORROSION BEHAVIOR OF GALVANIZED STEEL IN ACID SOLUTIONS

M. S. P. RUELA¹, D. M. da SILVEIRA²

¹ Universidade Federal de São João del Rei, Departamento de Engenharia Química, Brasil

² Universidade Federal de São João del Rei, Departamento de Engenharia Química, Brasil
E-mail: marcelaspruela@gmail.com

article info

Article history:

Received 6 July 2016

Accepted 3 January 2017

Available online 6 January 2017

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão; Aço Galvanizado; Eletroquímica; Cloreto de Sódio; Sulfato de Sódio.

KEYWORDS: Corrosion; Galvanized Steel; Electrochemistry; Sodium Chloride; Sodium Sulfate.

RESUMO: Neste estudo, o comportamento corrosivo do aço galvanizado em soluções ácidas é analisado através dos ensaios de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica. Os corpos de prova foram imersos soluções de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% p/v e sulfato de sódio (Na₂SO₄) 1% p/v com pH iguais a 2 e 4 para ambas. O meio reacional mais propenso a corrosão foi de NaCl 3,5% e pH 4, enquanto os menos corrosivos foram soluções de Na₂SO₄, independentemente do pH. Foi constatado que o fator que mais influenciou na corrosão foi a solução utilizada, sendo o pH pouco significante nas condições experimentais empregadas.

ABSTRACT: In the present work, the corrosion behavior of galvanized steel is addressed by means of the open circuit potential and linear potentiodynamic polarization tests. The steel samples were immersed in sodium chloride (NaCl) 3.5% w/v and sodium sulfate (Na₂SO₄) 1% w/v solutions with pH values of two and four. The solution of NaCl 3.5% and pH 4 was the most susceptible to corrosion, while the least ones were Na₂SO₄ solutions, for any pH value. An analysis of the experimental results suggests that corrosion is mostly affected by solution's composition, whereas pH values have less significant effect.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é definida como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Em geral, ela é um processo espontâneo que constantemente transforma os materiais metálicos, alterando sua durabilidade e seu desempenho, tornando-os insatisfatórios para os fins que se destinam. Ao estudar processos corrosivos, as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais devem ser levadas em consideração (GENTIL, 2011).

A fim de minimizar os danos causados pela corrosão do material, alguns métodos preventivos são adotados, sendo os revestimentos metálicos comumente empregados para a proteção do aço. Um exemplo de metal utilizado para essa finalidade é o zinco e o aço revestido com o zinco é chamado de aço galvanizado. Esse revestimento forma uma barreira

física e proteção galvânica. A barreira física isola o aço em duas camadas durante diferentes etapas da corrosão. A primeira barreira é o zinco se revestindo, o que substitui sua função de isolamento pela formação de uma camada de produtos corroídos de zinco. Já a proteção galvânica significa que mesmo que uma parte do aço é exposta, a camada de zinco irá se corroer preferencialmente. Isso ocorre devido a diferença de potencial entre os potenciais de equilíbrio do zinco e do ferro, aproximadamente 350mV (SORIANO e ALFANTAZI, 2016; SANTOS et. al., 2015).

A corrosão do aço galvanizado pode ser descrita em três etapas:

1. O zinco sólido corrói, liberando íons Zn^{2+} . Os produtos de corrosão do zinco, compostos de óxido, hidróxido ou sais básicos/neutros, formam uma camada aderente, porosa e de cor branca. A proteção galvânica ocorre nessa etapa, quando somente pequenas áreas do aço são expostas devido a imperfeições do revestimento. Em meio ácido, o produto de corrosão é formado principalmente por sais solúveis, como cloretos e sulfatos (SORIANO e ALFANTAZI, 2016; GENTIL, 2011).

2. A camada de produtos de corrosão cresce até o zinco ser empobrecido e uma camada fina, porosa e não protetiva ser formada. Durante essa etapa, a corrosão atinge a camada da liga Zn-Fe e o potencial de corrosão muda para valores mais nobres.

3. A corrosão do aço se inicia e íons Fe^{2+} são liberados para o meio. Os produtos de corrosão do aço se tornam visíveis em forma de uma ferrugem vermelha (SORIANO e ALFANTAZI, 2016).

Com o propósito de avaliar o processo corrosivo do aço em soluções aquosas, que apresentam um mecanismo eletroquímico, diferentes técnicas eletroquímicas podem ser empregadas. O presente trabalho teve por objetivo avaliar o comportamento desse processo em chapas de aço galvanizado através das técnicas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica linear, em soluções de cloreto de sódio e sulfato de sódio com concentração fixa e baixos valores de pH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Com a intenção de desenvolver o estudo em questão, foram utilizados: soluções de cloreto de sódio 3,5% p/v, sulfato de sódio anidro 1% p/v, hidróxido de sódio 1 mol/L, ácido clorídrico 1 mol/L, chapas de aço galvanizado (composição da liga: 7,49% Ti, 5,38% Mn, 3,39% C), eletrodo de prata e eletrodo de platina.

2.2. Preparo dos Ensaios

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica com uma abertura lateral de 1 cm² de área e três aberturas superiores. A chapa de aço galvanizado foi alocada na abertura lateral, o contra-eletrodo de platina foi colocado na primeira abertura superior, ao lado da chapa, e o eletrodo de referência de prata (Ag/AgCl) na segunda. Os ensaios foram avaliados

primeiramente em soluções de cloreto de sódio (NaCl) com concentração 3,5% p/v e depois em soluções de sulfato de sódio (Na₂SO₄) com concentração 1% p/v e pH iguais a 2 e 4 para as duas soluções. Para cada valor de pH foram feitas triplicatas a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados. O pH inicial foi ajustado em alíquotas de aproximadamente 170mL, que é o volume de solução necessário para encher a célula eletroquímica, com HCl 1M.

2.3. Ensaio Eletroquímicos

Para atingir o equilíbrio entre a amostra e o meio reacional, o ensaio de potencial de circuito aberto foi realizado. Para isso, foi utilizado o potenciostato Omnimetra PG-3906. O tempo do ensaio especificado foi de 3600 segundos e a amostragem foi 5000 milissegundos, resultando em um total de 720 amostras. O último valor de potencial obtido é denominado potencial de corrosão e esse é utilizado como referência no ensaio de polarização potenciodinâmica.

Ao terminar o ensaio de potencial de circuito aberto, o ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado. A taxa de varredura foi igual a 0,001670 V/s. Os limites de potenciais utilizados foram de -0,3V até 1,2V para as soluções de NaCl 3,5% e -1,0V até 1,5V para os ensaios com Na₂SO₄ 1%, respeitando o valor de potencial de corrosão. Durante os dois testes, o pH foi medido de 15 em 15 minutos e ajustado quando necessário para manter o valor estabelecido inicialmente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Resultados dos Ensaio de Potencial de Circuito Aberto

Nos ensaios de potencial de circuito aberto, o potencial de corrosão foi atingido no início do ensaio, ficando estáveis para ambos os valores de pH e ambas soluções, uma vez que a variação desse potencial foi menor do que 0,005 V. Esse fato pode ser observado pelo gráfico gerado de potencial vs tempo, representado na Figura 1. Através desse gráfico observa-se que os valores obtidos para o potencial de corrosão foram próximos e que os potenciais adquiriram valores mais nobres para alcançar a estabilidade.

3.2. Resultados dos Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

Soluções de cloreto de sódio: Nos ensaios de polarização potenciodinâmica linear, diferentes potenciais foram aplicados e registrados, assim como diferentes valores para a corrente. Em posse desses dados, foi possível gerar gráficos de log i vs E, viabilizando examinar o comportamento catódico e anódico nas curvas experimentais de polarização. A Figura 2 ilustra essas curvas para a solução de cloreto de sódio e seus respectivos valores de pH, considerando apenas uma triplicata, visto que os resultados foram próximos.

Observando o gráfico, nota-se que as duas curvas estão bem próximas, indicando que o comportamento do aço galvanizado em soluções ácidas de NaCl 3,5% é similar e independente do valor de pH. Além disso, pode-se ressaltar que o potencial de corrosão em pH 2 foi maior, sugerindo que esse meio foi mais resistente à corrosão do que em solução

com pH 4. Vu et. al. (2013) reportou que em soluções ácidas nenhum óxido estável é formado.

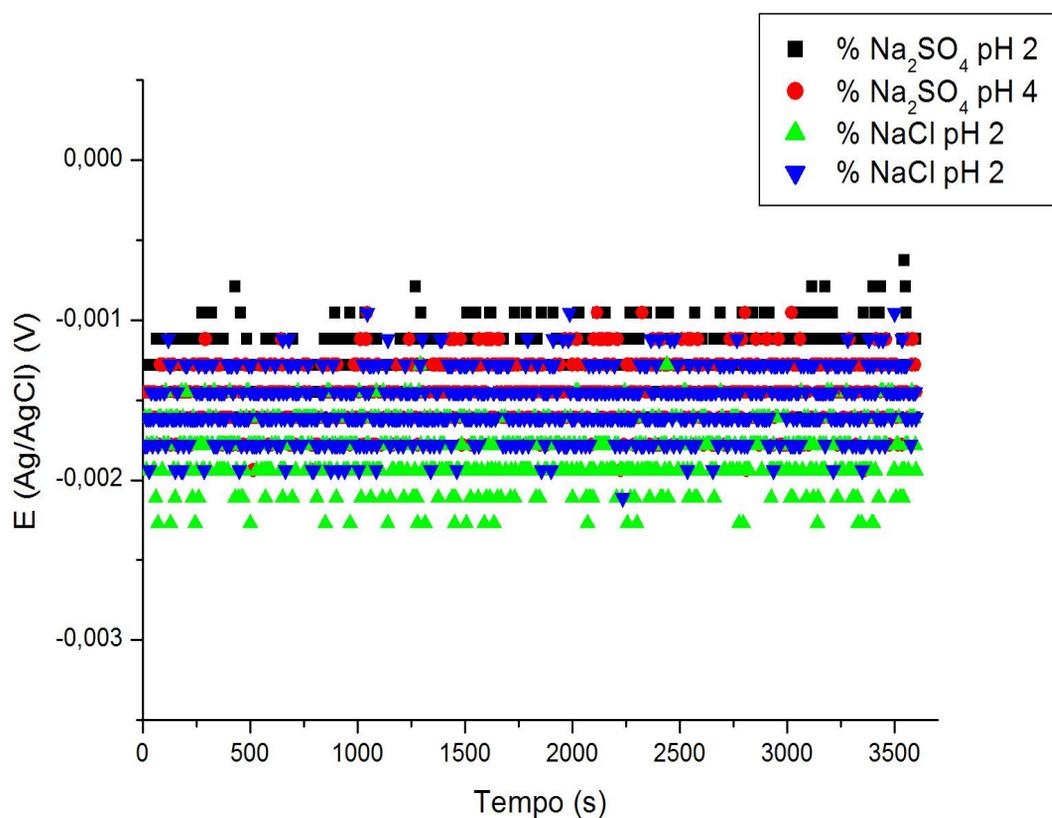


Figura 1 – Medidas de potencial de circuito aberto para cada triplicata.

Durante os ensaios isso pode ser notado através do aspecto da chapa de aço no final do experimento e a coloração castanho-alaranjada da solução eletrolítica. Ao retirar o eletrodo de trabalho do suporte, foi perceptível que houve a formação de ferrugem vermelha. Com isso, íons de Fe^{2+} foram liberados para a solução, formando hidróxido de ferro II, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Esse hidróxido sofre transformação de acordo com o teor de oxigênio presente. Nesse experimento o meio estava aerado, ocorrendo então a oxidação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$, resultando em hidróxido de ferro III, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que possui coloração alaranjada típica. Essa característica foi ressaltada nos dois valores de pH. Porém, quando o pH foi igual a 4, a solução ficou com uma coloração mais forte e a chapa mais danificada. Isso pode ser explicado pelo grande volume de ácido clorídrico adicionado à solução para ajuste de pH. Segundo Padilla e Alfantazi (2013), o íon cloreto age como um catalisador no processo de corrosão, aumentando a dissolução do zinco. O ideal seria usar solução de H_2SO_4 para ajustar o pH, pois, dessa forma, a concentração de cloreto mantém consistente para todas as soluções (GENTIL, 2011; THOMAS et al., 2012).

Nas soluções com pH 4, o pH aumentou bastante durante todo o ensaio, chegando a valores entre 7 e 11 em um intervalo de 15 minutos. De acordo com Thomas et. al. (2012), o

aumento de alcalinidade pode ser explicado devido a ocorrência da reação de redução de oxigênio, que resulta na liberação de íons OH^- para o meio. Segundo Vu et. al. (2013), em um intervalo de pH 4 a 11, essa reação de redução de oxigênio é a principal reação catódica para o zinco.

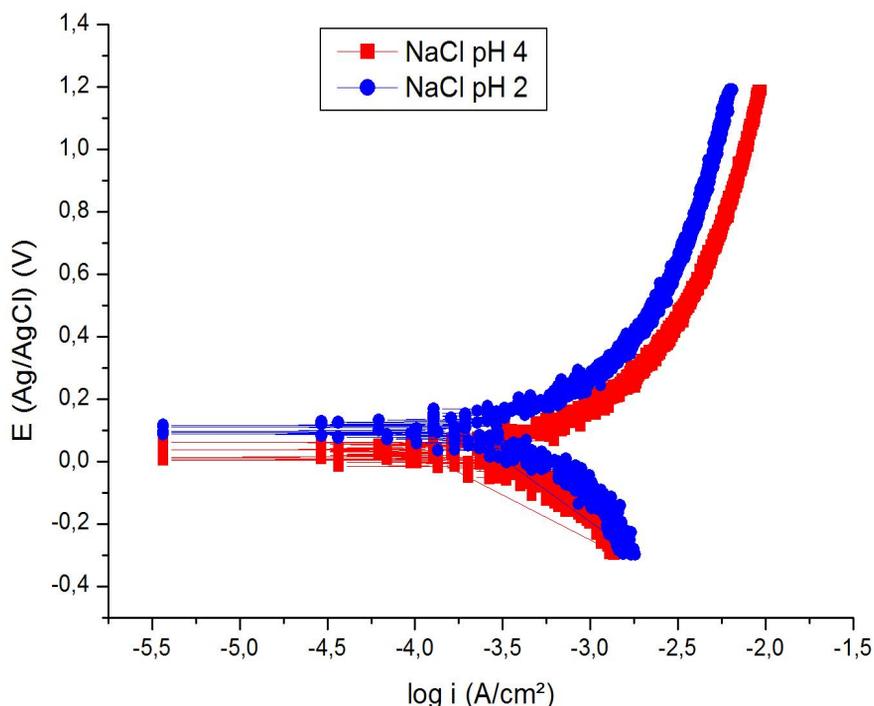


Figura 2 – Curvas de polarização experimental para os ensaios em NaCl.

Soluções de sulfato de sódio: Da mesma forma que em solução de cloreto de sódio, os dados de potenciais e correntes foram registrados e a curva experimental de polarização gerada e ilustrada pela Figura 3.

Ao observar os gráficos, é possível notar um comportamento muito parecido para os dois ensaios, evidenciando que em soluções ácidas de Na_2SO_4 1% o comportamento corrosivo do aço galvanizado é similar, independentemente do valor do pH.

Analisando a chapa após os ensaios, foi verificado que essa apresentou uma cor acinzentada e presença de um pó na área em que foi exposta. Geralmente, essa característica ocorre quando há a formação de um produto de corrosão sob a forma de pó branco, que não protege a superfície por ser antiaderente e poroso. Esse processo é conhecido como oxidação branca. Segundo Padilla e Alfantazi (2012), a presença de íons sulfato em baixos valores de pH acelera a corrosão e impede que o metal atinja a passividade (GENTIL, 2011).

3.3. Comparação dos meios reacionais na influência da corrosão do aço galvanizado

Com o propósito de comparar as diferentes soluções utilizadas nos ensaios, plotou-se o gráfico de uma triplicata para cada meio estudado no teste de polarização, exposto na Figura 4. Através desse gráfico, percebe-se que a solução de Na_2SO_4 1% é mais resistente à corrosão do que a solução de NaCl 3,5%. Isso pode ser observado por meio da curva de inflexão do gráfico, ou seja, no momento em que passa da região catódica para a anódica. Aquela curva que possui um valor de potencial mais nobre é a que apresenta um maior potencial de corrosão, e, conseqüentemente, uma maior resistência à corrosão. Em um estudo publicado por Padilla e Alfantazi (2012), em que foi avaliada a corrosão de uma mistura NaCl 3,5% e Na_2SO_4 com concentração variando de 1 a 4%, constatou-se que um aumento na concentração de íons sulfato implica em um aumento na taxa de corrosão. Sendo assim, a solução de Na_2SO_4 pode ter apresentado uma maior resistência à corrosão devido a sua menor concentração.

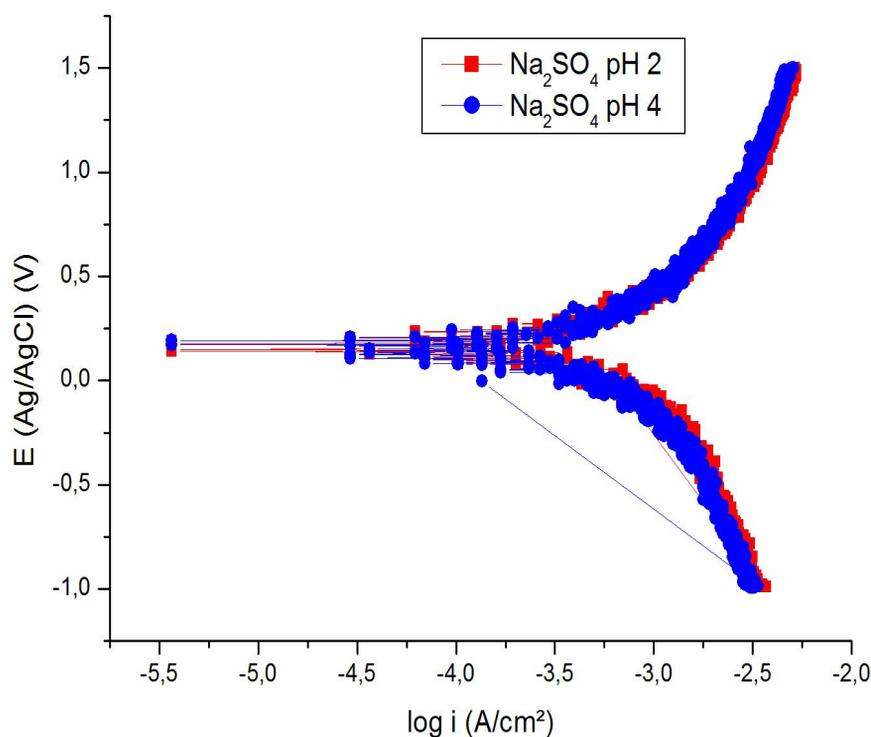


Figura 3 – Curvas de polarização experimental para os ensaios em Na_2SO_4 .

É perceptível também que o comportamento entre uma mesma solução foi parecido, independente do pH. Isso pode ser explicado pois, termodinamicamente, a espécie de zinco formada mais estável em um intervalo de pH de 1 até 5 é o íon Zn^{2+} (THOMAS et al., 2012). Uma vez que as espécies são iguais, espera-se que ocorra as mesmas reações de redução e oxidação no meio. Esse fato é facilmente visível ao analisar o diagrama de Pourbaix, exposto na Figura 5. Observa-se que, além de ambos formarem Zn^{2+} , eles também encontram-se em uma região corrosiva, estando de acordo com os resultados previamente discutidos.

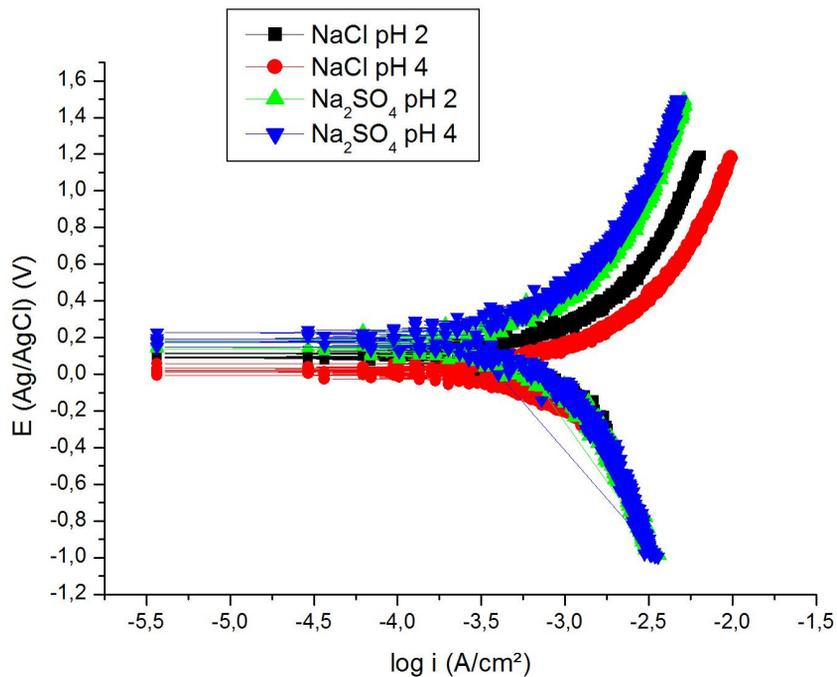


Figura 4 - Comparação do ensaio de polarização para cada meio reacional.

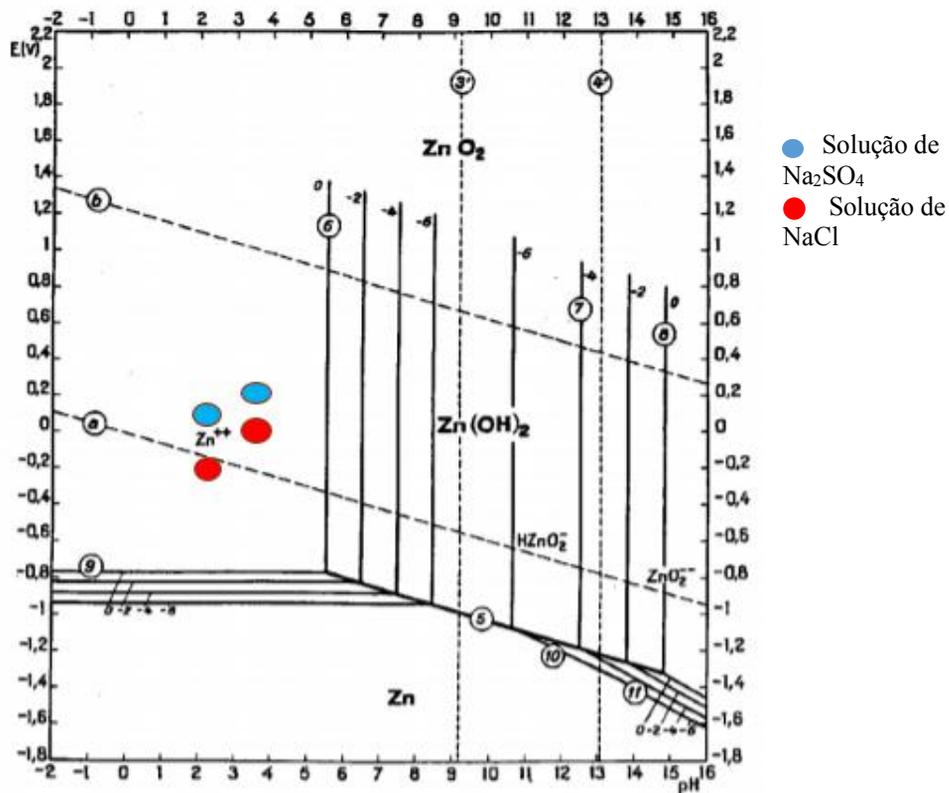


Figura 5 – Diagrama de Pourbaix para o sistema zinco-água a 25°C (POURBAIX, 1974).

3.4. Avaliação dos fatores que influenciaram na corrosão do aço galvanizado

A fim de qualificar as principais condições que provocaram a corrosão da chapa de aço galvanizado, o gráfico de Pareto, ilustrado na Figura 6, foi gerado levando em consideração os meios corrosivos utilizados no ensaio de polarização. A solução eletrolítica, o pH e a interação entre ambos foram avaliados de acordo com os potenciais de corrosão registrados. Pelo gráfico, percebe-se que os argumentos apontados ao longo da discussão podem ser comprovados. A solução eletrolítica utilizada foi o fator que mais influenciou na corrosão, sendo a interação dessa solução com o pH do meio menos significativa. Isso pode ser observado pela pouca diferença dos potenciais de corrosão entre o pH 2 e 4 em todos os ensaios.

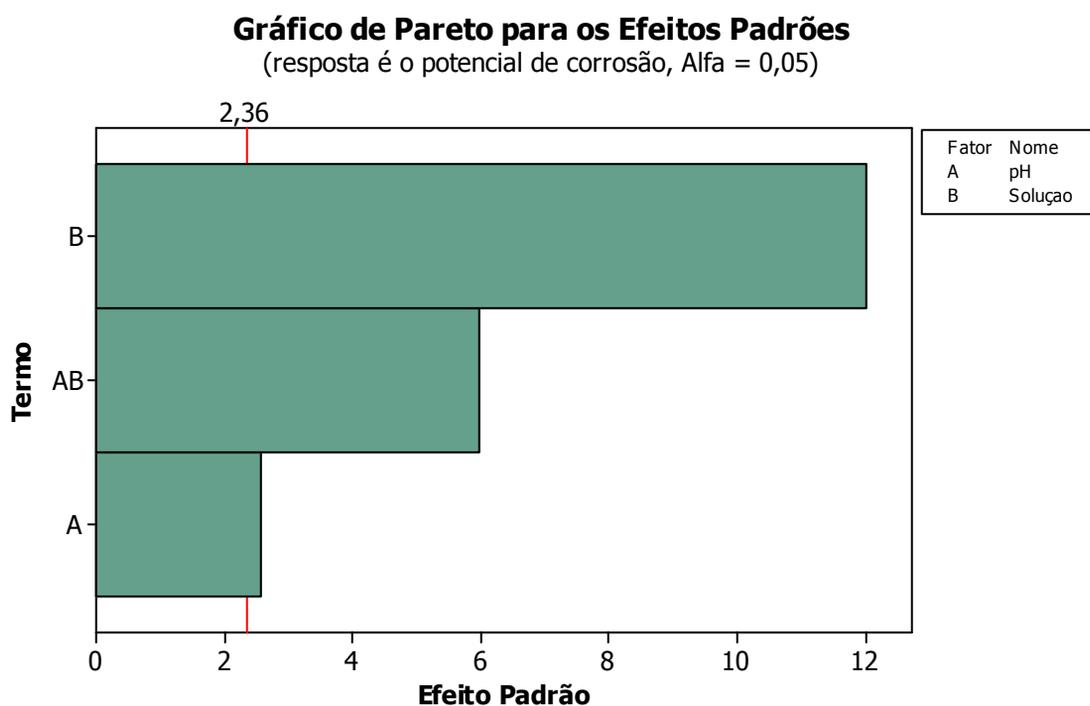


Figura 6 - Gráfico de Pareto dos efeitos do meio corrosivo.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, o meio mais corrosivo para o aço galvanizado é NaCl 3,5% e pH 4, pois esse apresentou uma maior concentração de íons cloreto em solução. Para os outros ambientes testados, o comportamento corrosivo da chapa de aço galvanizado foi parecido, sendo a solução de Na₂SO₄ 1% a menos agressiva. A condição que mais influenciou nos ensaios foi a solução utilizada, os íons sulfato foram considerados menos hostis do que os íons cloreto provavelmente devido a sua menor concentração presente em solução. A solução ácida foi considerada uma condição pouco significativa na avaliação do comportamento da corrosão em aço galvanizado.

REFERÊNCIAS

- GENTIL, V. **Corrosão**, 6 ed, Rio de Janeiro: LTC, 2011. 360 p.
- PADILLA, V.; ALFANTAZI, A. Effects of Oxygen and Sulfate Concentrations on the Corrosion Behavior of Zinc in NaCl Solutions. **Corrosion Science**. v. 68, 2012.
- PADILLA, V.; ALFANTAZI, A. Corrosion Performance of Galvanized Steel in Na₂SO₄ and NaCl Solutions at Subfreezing Temperatures. **Corrosion Science**. v. 69, p. 174-185, 2013.
- POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**, 2 ed. Houston: NACE, 1974.
- SANTOS, A. P.; MANHABOSCO, S. M.; RODRIGUES, J. S.; DICK, L. F. P. Comparative study of the corrosion behavior of galvanized, galvanized and Zn55Al coated interstitial free steels. **Surface and coatings technology**. v. 279, p.150-160, 2015.
- SORIANO, C.; ALFANTAZI, A. Corrosion behavior of galvanized steel due to typical soil organics. **Constructon and building materials**. v. 102, p. 904-912, 2015.
- THOMAS, S.; BIRBILIS, N.; VENKATRAMAN, M. S.; COLE, I.S. Corrosion of Zinc as a Function of pH. **Corrosion Science**. v. 68, 2012.
- VU, T.N.; VOLOVITCH, P.; OGLE, K. The effect of pH on the selective dissolution of Zn and Al from Zn-Al coatings on steel. **Corrosion Science**. v. 67, p.42-49, 2013.