

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

LAÉRCIO ANTONIO KREIN

**ANÁLISE DOS FILMES DE PASSIVAÇÃO FORMADOS EM AÇOS BAIXO
CARBONO E MICROCOMPÓSITO EM FUNÇÃO DO pH E DA FORÇA IÔNICA DA
SOLUÇÃO DOS POROS DO CONCRETO: CARACTERIZAÇÃO
ELETROQUÍMICA E POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA**

São Leopoldo

2020

LAÉRCIO ANTONIO KREIN

**ANÁLISE DOS FILMES DE PASSIVAÇÃO FORMADOS EM AÇOS BAIXO
CARBONO E MICROCOMPÓSITO EM FUNÇÃO DO pH E DA FORÇA IÔNICA DA
SOLUÇÃO DOS POROS DO CONCRETO: CARACTERIZAÇÃO
ELETROQUÍMICA E POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio

São Leopoldo

2020

K92a Krein, Laércio Antonio.

Análise dos filmes de passivação formados em aços baixo carbono e microcompósito em função do pH e da força iônica da solução dos poros do concreto: caracterização eletroquímica e por microscopia de força atômica / Laércio Antonio Krein – 2020.

145 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2020.

“Orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio”

1. Aço. 2. Concreto. 3. Força iônica. 4. Voltametria. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Silvana Teresinha Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

LAÉRCIO ANTONIO KREIN

**ANÁLISE DOS FILMES DE PASSIVAÇÃO FORMADOS EM AÇOS BAIXO
CARBONO E MICROCOMPÓSITO EM FUNÇÃO DO pH E DA FORÇA IÔNICA DA
SOLUÇÃO DOS POROS DO CONCRETO: CARACTERIZAÇÃO
ELETROQUÍMICA E POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Aprovado em (30/04/2020)

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Mauricio Mancio – UNISINOS - Orientador

Prof. Dr. Cláudio de Souza Kazmierczak – UNISINOS

Prof. Dr. Oswaldo Cascudo – UFG

AGRADECIMENTOS À CAPES

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



À Priscila
À Irene
Ao Eliseu

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha namorada Priscila, minha maior apoiadora, por dividir comigo os sonhos e a vida. Agradecer pelas palavras de incentivo, conforto, pelo companheirismo, por compreender os vários momentos que estive ausente, por ouvir minhas angústias e incertezas e pelos ensinamentos de português. Com certeza, sem seu apoio não teria conseguido. Agradeço aos meus sogros Elaine e Paulinho, por me receber em sua casa e me tratar como um filho. Com certeza o apoio deles foi fundamental para essa conquista. Agradeço também aos meus pais, Irene e Eliseu, pelo apoio que sempre tive, por sempre terem as palavras certas. Sou privilegiado por tê-los como pais.

Ao Professor Mauricio, pela orientação, pelos ensinamentos, por me confiar a pesquisa e também pelos momentos de ótimas conversas. Agradeço também ao professor Cláudio, que me deu a oportunidade de ingressar na iniciação científica, durante a graduação. Foi o primeiro passo da caminhada que me trouxe até aqui. À professora Marlova, pelas dicas valiosas nas disciplinas e na qualificação.

Ao colega Guilherme Modesti, pelo companheirismo desde o início da pesquisa, por dividir sua experiência e seu conhecimento. Grato por compartilhar os percalços da Ciência. A colega de metrado Monique Lunardi, pela ajuda no AFM. Por estar sempre interessada em ajudar a melhorar o trabalho, ajudando com dicas e referências.

Agradeço ao meu sócio e amigo Éverton Corrêa, por compreender as seguidas ausências no escritório. Agradeço também pela confiança depositada em mim e no meu trabalho. Com certeza foi uma pessoa muito importante nessa jornada.

Agradeço aos colegas do GMat, em especial os colegas David e Roberto, pelo companheirismo e pela alegria durante o decorrer dessa jornada. Ao pessoal do Itt Chip, nas pessoas do coordenador Celso Peter e das pesquisadoras Iara Fernandes e Paola Lamberty. Às laboratoristas do Laboratório de Valorização e Caracterização dos Materiais (LCVMat), Aline Dihel e Marlucci Mello de Souza. Às laboratoristas do Laboratório de Química e Farmácia, Natália, Kelly e Mariana.

Persista, até conseguir.
(Autoria própria)

RESUMO

Krein, L. A. **Análise dos filmes de passivação formados em aços baixo carbono e microcompósito em função do pH e da força iônica da solução dos poros do concreto: caracterização eletroquímica e por microscopia de força atômica.**

São Leopoldo, 2020. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo

Atualmente, a crescente preocupação ambiental destaca a necessidade da indústria em reduzir o consumo de recursos naturais, diminuir a geração de resíduos e reutilizar os resíduos gerados. Nesse contexto, as adições de sílica ativa e cinza volante têm apresentado ótimos resultados, principalmente, pelo aumento da resistência e diminuição da permeabilidade do concreto. Entretanto, a utilização desses resíduos provoca a redução do pH da solução dos poros do concreto e, por consequência, a solução de pH reduzido pode influenciar a passivação e a resistência à corrosão da armadura. As ligas e metais apresentam camadas finas e protetoras, denominadas de filme de passivação, que são formadas devido a alcalinidade. A carbonatação do concreto reduz o pH das soluções e, conseqüentemente, o filme de passivação deixa de existir e se abre caminho para a corrosão. Sendo assim, é importante compreender o papel das adições e da carbonatação, que podem gerar grandes prejuízos econômicos e ambientais pela corrosão precoce das estruturas; e a formação do filme, que tem caráter protetivo à amadura. Esse trabalho caracteriza o filme de passivação dos aços baixo carbono (LC) e microcompósito (MC) de acordo com a variação de pH das soluções dos poros simuladas. Essas soluções receberam a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$ para corrigir a força iônica. As características do filme foram estudadas por meio da voltametria cíclica, que permitiu a identificação dos potenciais de formação e consumo do filme; da polarização catódica galvanostática, para o cálculo da espessura do filme; e das varreduras com microscópio de força atômica, que auxiliaram na avaliação da rugosidade e do módulo de elasticidade do filme. A partir dos resultados obtidos, observou-se que os dois aços apresentam comportamento semelhante para formação dos picos de oxidação e dedução nas curvas de polarização cíclica, contudo, os pHs limítrofes para formação do filme foram diferentes. A redução do pH causou diminuição da espessura do filme em ambos os aços. A rugosidade teve comportamento oposto, sendo o filme do aço LC passivado

mais rugoso do que despassivado, sendo esse aumento proporcional ao aumento do pH. No aço MC, a rugosidade foi menor quando passivado e a diminuição proporcional à diminuição do pH. O módulo de elasticidade no aço LC reduziu associado ao pH e, no aço MC, o padrão de comportamento foi mais estável. Por fim, os resultados evidenciam que o aço MC tem características que possibilitam a sua utilização em larga escala na construção civil.

Palavras-chave: AFM, PCG, Voltametria Cíclica, Força Iônica.

ABSTRACT

KREIN, L. A. Analysis of passivation films formed in low carbon steel and microcomposite as a function of pH and ionic strength of concrete pore solution: electrochemical characterization and atomic force microscopy. . São Leopoldo, 2020. 145 f. Dissertation (Master Degree in Civil Engineering) – Post-graduate Civil Engineering, Unisinos, São Leopoldo.

Currently, the growing environmental concern turns on the industry's need to reduce the consumption of natural resources, reduce the generation of waste and reuse the waste generated. In this context, the addition of silica fume and fly ash has shown excellent results, mainly due to the increase in concrete strength. However, the use of these residues causes a reduction in the pH of the concrete pore solution and, consequently, the reduced pH solution can cause the corrosion of the reinforcement. In order to provide resistance to corrosion, most metals or metal alloys have thin and oxidized protective films, called passivation film. Concrete carbonation, caused by burning fossil fuels also reduces the pH of solutions and, consequently, leads to corrosion. Therefore, it is important to understand the role of these additions and carbonation, which can generate large economic losses and volumes of waste in civil construction due to corrosion; and the formation of the film, which has a protective character to reinforcement. This paper characterizes the low carbon steel (LC) and microcomposite steel (MC) passivation film according to the pH variation of the simulated pore solutions. These solutions received the addition of K_2SO_4 and $C_6H_5K_3O_7$ to correct the ionic strength. The characteristics of the film were studied using cyclic voltammetry, which allowed the identification of the potentials of formation and consumption of the film; galvanostatic cathodic polarization, for calculating the film thickness; and scans with an atomic force microscope, which allowed the evaluation of the film's roughness and elasticity module. From the results obtained, it was observed that the two steels show similar behavior for peak formation, however, the borderline pHs for film formation was different. The reduction in pH caused a decrease in the thickness of the film in both steels. The roughness had the opposite behavior, in the LC steel, the film was more rougher when passivated and this increase proportional to the increase in pH. In the MC steel, the roughness was lower when passivated and the decrease was proportional to the decrease in pH. The elastic modulus in the LC

steel reduced associated with pH and, in the MC steel, the behavior pattern was more stable. Finally, all the results show that MC steel has characteristics that confirm its large-scale use in civil construction.

Key-words: AFM, PCG, Cyclic Voltammetry, Ionic Strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Pourbaix	37
Figura 2 – Mecanismos de corrosão eletroquímica no concreto.....	39
Figura 3 – Volume relativo dos produtos de corrosão	40
Figura 4 – Variação da composição e da espessura do filme de passivação em função do pH	42
Figura 5 – Topografia do filme de passivação formado com potencial de 0,5 V e com tempo de ensaio entre 30 e 60 minutos.....	45
Figura 6 – Influência do pH na taxa de corrosão	46
Figura 7 – Variação na concentração de sódio, cálcio e potássio	49
Figura 8 – Força iônica em função da redução do pH causada pela utilização de adições minerais.....	52
Figura 9 – Imagem de microscopia ótica dos aços LC e MC, respectivamente.....	54
Figura 10 - Voltamograma cíclico de aço com baixo teor de carbono em solução alcalina.....	57
Figura 11 – Gráfico de PCG e composição do filme.....	58
Figura 12 – Curva de Polarização Catódica Galvanostática.....	59
Figura 13 – Exemplificação da varredura de superfície com AFM.....	60
Figura 14 – Vista superior e perfil topográfico produzido com AFM	61
Figura 15 – Gráfico de nanoindentação do substrato de liga metálica	64
Figura 16 – Eletrodo de trabalho	70
Figura 17 – Representação da célula eletroquímica conectada à célula de referência e ao potenciostato no ensaio de voltametria cíclica.....	71
Figura 18 – Representação da célula eletroquímica conectada à célula de referência e ao potenciostato no ensaio de polarização catódica galvanostática.....	73
Figura 19 – Preparação das amostras para o ensaio no AFM.....	74
Figura 20 – Microscopia de força atômica e polimento das amostras	74
Figura 21 – Área delimitada da superfície das amostras para o ensaio de AFM.....	76
Figura 22 – Gráfico força de nanoindentação e deslocamento.....	78
Figura 23 – Voltametria cíclica do aço LC nos pHs 13,6 e 13,22, respectivamente .	81
Figura 24 – Voltametria cíclica do aço LC nos pHs 12,6 e 11, respectivamente	85
Figura 25 – Voltametria cíclica do aço LC no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente.....	87

Figura 26 – Voltametria cíclica do aço LC no pH 11 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente	89
Figura 27 – Voltametria cíclica do aço LC nos pHs 10, 9 e 8, respectivamente.....	90
Figura 28 – Voltametria cíclica do aço LC nos pHs 10, 9 e 8 com a adição de K_2SO_4 , respectivamente	91
Figura 29 – Oxidação nos ensaios de voltametria cíclica.....	92
Figura 30 – Voltametria cíclica do aço LC nos pHs 10, 9 e 8 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente	93
Figura 31 – Voltametria cíclica do aço MC nos pHs 13,6 e 13,22, respectivamente.....	95
Figura 32 – Voltametria cíclica do aço MC nos pHs 12,6 e 11, respectivamente.....	97
Figura 33 – Voltametria cíclica do aço MC no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente	99
Figura 34 – Voltametria cíclica do aço MC no pH 11 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$	101
Figura 35 – Voltametria cíclica do aço MC nos pHs 10, 9 e 8, respectivamente.....	102
Figura 36 – Voltametria cíclica do aço MC nos pHs 10, 9 e 8 com a adição de K_2SO_4 , respectivamente	103
Figura 37 – Voltametria cíclica do aço MC nos pHs 10, 9 e 8 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente	104
Figura 38 – PCG do aço LC nos pHs 13,6, 13,22, 12,6, respectivamente	107
Figura 39 – PCG do aço LC nos pHs 13,6, 13,22 e 12,6, respectivamente, sem a formação do filme de passivação	108
Figura 40 – Espessura do filme de passivação do aço LC nos pHs 13,6, 13,22, 12,6, respectivamente	109
Figura 41 – PCG do aço LC no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente	110
Figura 42 – Espessura do filme de passivação do aço LC no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente	111
Figura 43 – PCG do aço LC no pH 11 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$	111
Figura 44 – PCG do aço LC no pH 11 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$, sem a formação do filme de passivação.....	112
Figura 45 – Espessura do filme de passivação do aço LC no pH 11 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$	112
Figura 46 – PCG do aço MC nos pHs 13,6, 13,22, 12,6, respectivamente	114

Figura 47 – PCG do aço MC nos pHs 13,6, 13,22 e 12,6, respectivamente, sem a formação do filme de passivação	115
Figura 48 – PCG do aço MC no pH 11	116
Figura 49 – PCG do aço MC no pH 11 sem a formação do filme de passivação ...	116
Figura 50 – Espessura do filme de passivação do aço MC nos pHs 13,6, 13,22, 12,6 e 11, respectivamente.....	117
Figura 51 – PCG do aço MC no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente	117
Figura 52 – PCG do aço MC nos pHs 9 e 8 com a adição de K_2SO_4 , respectivamente	118
Figura 53 – PCG do aço MC nos pHs 11, 10, 9 e 8 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente	119
Figura 54 – Espessura do filme de passivação do aço MC nos pHs 12,6, 9 e 8 com a adição de K_2SO_4 , respectivamente.....	120
Figura 55 – Espessura do filme de passivação do aço MC nos pHs 12,6, 11, 10, 9 e 8 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente.....	120
Figura 56 – Varredura em AFM do aço LC no pH 13,6	122
Figura 57 - Varredura em AFM do aço LC no pH 13,22	122
Figura 58 - Varredura em AFM do aço LC no pH 12,60	123
Figura 59 – Varredura em AFM do aço LC no pH 8,0	123
Figura 60 – Varredura em AFM do aço MC no pH 13,6	125
Figura 61 - Varredura em AFM do aço MC no pH 13,22	126
Figura 62 – Varredura em AFM do aço MC no pH 12,6	126
Figura 63 - Varredura em AFM do aço MC no pH 8	127
Figura 64 – Módulo de elasticidade do filme de passivação no aço LC	128
Figura 65 – Módulo de elasticidade do filme de passivação no aço MC	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Espessura do filme de passivação em diferentes aços e pHs	43
Tabela 2 – Composição e pH das soluções dos poros.....	47
Tabela 3 – Composição do poro com a adição de materiais cimentícios suplementares	48
Tabela 4 – Cálculo da força iônica em soluções com adições minerais	51
Tabela 5 – Composição dos aços CA-50S e ChrômX.....	53
Tabela 6 – Composição química do aço baixo carbono e do aço com cromo	53
Tabela 7 – Níveis de estudo para os fatores de controle pH e força iônica.....	65
Tabela 8 – Composição da solução dos poros simulada.....	68
Tabela 9 – Resumo da espessura estimada do filme do aço LC.....	113
Tabela 10 - Resumo da espessura estimada do filme do aço LC.....	121
Tabela 11 - Resumo da rugosidade do filme do aço LC.....	124
Tabela 12 - Resumo da rugosidade do filme do aço MC.....	127

LISTA DE SIGLAS

LC	Aço baixo carbono
MC	Aço Microcompósito
Na ⁺	Sódio
K ⁺	Potássio
Ca ⁺²	Cálcio
M/l	Mol por litro
CrO ₃	Óxido de cromo (VI)
Cr(OH) ₂	Hidróxido de cromo (II)
CO ₂	Dióxido de carbono
m ³	Metros cúbicos
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
Fe(OH) ₂	Hidróxido de ferro (II)
FeOOH	Goetita
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
NaOH	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
Fe ₃ O ₄	Magnetita
Fe ⁺²	Íons de ferro
CV	Cinza volante
S.A	Sílica ativa
CrO ₃	Óxido de cromo (VI)
Cr(OH) ₂	Hidróxido de cromo (II)
CrOOH	Guyanaite.
V	Volt
PGC	Polarização catódica galvanostática
AFM	Microscópio de força atômica
nm	Nanômetros
GPa	Giga Pascal
K ₂ SO ₄	Sulfato de potássio
C ₆ H ₇ K ₃ O ₅	Citrato de potássio
mV/s	Milivolt por segundo

ml	Mililitros
μm	Micrometro
g/mol	Gramas por mol
mA/cm^2	Milampère por centímetro quadrado
kHz	Quilohertz
E	Potencial
C/cm^2	Coulumb por centímetro quadrado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA	31
1.2 PROBLEMA.....	31
1.3 OBJETIVOS.....	32
1.3.1 Objetivo Geral	32
1.3.2 Objetivos Específicos	32
1.4 JUSTIFICATIVA.....	32
2 REVISÃO DA LITERATURA	35
2.1 CORROSÃO: PRINCÍPIOS BÁSICOS	35
2.1.1 Corrosão no Concreto Armado	36
2.2 FILME DE PASSIVAÇÃO	40
2.3 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DO PORO	45
2.3.1 Adições Minerais	47
2.3.2 Carbonatação	48
2.3.3 Controle da Força Iônica	49
2.4 CARACTERÍSTICAS DO AÇO CONVENCIONAL E DO AÇO MICROCOMPÓSITO	52
2.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE DO FILME DE PASSIVAÇÃO	54
2.4.1 Voltametria Cíclica	56
2.4.2 Polarização Catódica Galvanostática	57
2.4.3 Topografia do Filme de Passivação	59
2.4.4 Módulo de Elasticidade por Nanoindentação	63
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	65
3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	65
3.1.1 Fatores de Controle e níveis de estudo	65
3.1.2 Fatores Fixos	66
3.1.2.1 Voltametria Cíclica e Polarização Catódica Galvanostática.....	66
3.1.2.2 Microscópio de Força Atômica (AFM).....	66
3.1.3 Variáveis de resposta	66
3.2 MATERIAIS	66
3.2.1 Insumos	67
3.2.1.1 Aço.....	67
3.2.1.2 Soluções	67

3.3 MÉTODOS DE ENSAIOS	69
3.3.1 Equipamentos.....	69
3.3.1.1 Voltametria Cíclica.....	69
3.3.1.1.1 Eletrodo de Trabalho.....	69
3.3.1.1.2 Eletrodos de Referência.....	70
3.3.1.1.3 Contra eletrodo.....	70
3.3.1.1.4 Célula Eletroquímica	70
3.3.1.2 Polarização Catódica Galvanostática.....	71
3.3.1.2.1 Eletrodo de Trabalho.....	71
3.3.1.2.2 Eletrodos de Referência.....	72
3.3.1.2.3. Contra eletrodo.....	72
3.3.1.2.4 Célula Eletroquímica	72
3.3.1.3 Microscópio de Força Atômica	73
3.3.1.3.1 Preparação das amostras	73
3.3.2 Voltametria cíclica.....	75
3.3.3 Polarização Catódica Galvanostática.....	75
3.3.4 Análises Através de Microscopia de Força Atômica (AFM).....	76
3.3.4.1 Rugosidade	77
3.3.4.2 Módulo de elasticidade.....	77
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	79
4.1 FORMAÇÃO DO FILME DE PASSIVAÇÃO.....	79
4.1.1 Aço Baixo Carbono	79
4.1.2 Aço Microcompósito	94
4.2 POLARIZAÇÃO CATÓDICA GALVANOSTÁTICA.....	105
4.2.1 Aço Baixo Carbono	106
4.2.2 Aço Microcompósito.....	113
4.3 ANÁLISES ATRAVÉS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	121
4.3.1 Rugosidade do Filme de Passivação do Aço Baixo Carbono	121
4.3.2 Rugosidade do Filme de Passivação do Aço Microcompósito.....	125
4.3.3 Módulo de Elasticidade do Filme de passivação do Aço Baixo Carbono	128
4.3.4 Módulo de Elasticidade do Filme de passivação do Aço Microcompósito	129
5 CONCLUSÃO	131

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	133
REFERÊNCIAS	134

1 INTRODUÇÃO

No momento atual da construção civil, o concreto é o material mais utilizado, principalmente, pelo custo atrelado à produção, pela versatilidade de formas e pela resistência à degradação causada pela água. A introdução de aço se tornou necessária para aumentar a resistência do concreto à tração e à compressão, contudo. Esses materiais unidos podem se tornar uma grande fonte de manifestações patológicas. As manifestações patológicas provocam prejuízos significativos à estabilidade da edificação, além de demandar maiores quantidades de recursos financeiros para o reparo. (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Além da resistência do concreto, o projetista deve se preocupar com a durabilidade. A dosagem, o lançamento, as condições de cura e o ambiente são alguns dos fatores que podem interferir na durabilidade do concreto. O ambiente marinho ou as regiões com alta taxa de queima de combustíveis fósseis são locais muito propensos ao surgimento de corrosão na armadura. Entretanto, a corrosão de armadura, geralmente, ocorre devido à associação de vários fatores de forma simultânea. (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Para garantir a durabilidade da estrutura, existem prescrições normativas. No Brasil, a NBR 6118 (ABNT, 2014) trata dos procedimentos na concepção de projetos de estruturas de concreto armado e protendido. A norma de desempenho NBR 15575 (ABNT, 2013) estabelece critérios de desempenho que a edificação deve atingir. Além disso, pode-se citar a norma de preparo, controle e recebimento de concreto, NBR 12655 (ABNT, 2015), e a norma que define requisitos detalhados para a execução de obras de concreto, NBR 14931 (ABNT, 2003).

Além da necessidade de garantir o desempenho da edificação, é crescente a preocupação ambiental, pois o concreto é integralmente oriundo de materiais extraídos da natureza. Ademais, a construção civil é responsável por gerar um alto volume de resíduos. Porém, existe inúmeros resíduos que possuem potencial para ser utilizados nas obras. Existem inúmeras pesquisas voltadas à estudar o efeito que os resíduos trazem ao concreto ao longo do tempo.

A cinza volante é um resíduo sólido gerado a partir da queima de carvão em centrais termoelétricas. Com o objetivo de explorar esse resíduo de maneira economicamente vantajosa, a indústria da construção tem empregado a cinza volante como um material cimentício suplementar. Do mesmo modo, a sílica ativa, subproduto

proveniente da indústria de silício metálico e liga de ferro silício, também vem sendo utilizada como um material cimentício suplementar. (MEHTA; MONTEIRO, 2006; MEHTA E MONTEIRO, 2014).

A adição de materiais pozolânicos em concretos reduz a quantidade de (OH⁻) em solução, o que reduz o pH da solução dos poros (BENTZ, HERRERA, MORENO, 2011; HOPPE FILHO *et al.*, 2013; BENTZ *et al.*, 2016). O uso de cinza volante pode causar um efeito retardante na resistência inicial de pasta de cimento, enquanto a sílica ativa em níveis inferiores a 15%, por sua vez, tem efeito contrário às cinzas volantes, pois acelera a reação de hidratação do cimento pela sua ação de pozolana. Além disso, esse material permite preencher os espaços vazios dentro do concreto, devido à presença de partículas muito pequenas, e reduzir a concentração de hidróxido de cálcio pelo seu efeito de adsorção de íons de cálcio (HANEHARA *et al.*, 2001; NEVILLE; BROOKS, 2013).

É necessário estudar o comportamento dessas adições no que diz respeito a durabilidade da estrutura. A corrosão de armadura é uma grande preocupação à durabilidade de uma estrutura de concreto armado. Para facilitar o estudo de corrosão, vem-se utilizando soluções simuladas que tem o pH semelhante às soluções dos poros. O ambiente alcalino garantido pela solução dos poros é ideal à formação do filme de passivação no aço imerso no concreto, além da facilidade de manuseio e possibilidade de realizar ensaios mais rapidamente, visto que o filme leva cerca de 3 a 7 dias para se estabilizar. (POURSAEE; HANSSON, 2007; MOREIRA, 2017).

Como se sabe, a carbonatação reduz a concentração de íons de sódio (Na⁺) e potássio (K⁺) por outro lado, a concentração de cálcio (Ca⁺²) na solução dos poros aumenta. As concentrações de Na⁺ e K⁺ são alteradas rapidamente, nos primeiros 3 dias de carbonatação, já o aumento da concentração de Ca⁺² ocorre em um processo que leva em torno de 15 dias. Além disso, sabe-se que a redução do pH altera as características do filme de passivação. Essas alterações vão desde a formação até as propriedades protetivas as o filme estar formado. (PU *et al.* 2012; ORTOLAN, 2015; SCOTT; ALEXANDER, 2016).

A solução dos poros do concreto depende da carga química dos elementos constituintes. Existe a presença de íons com cargas simples ou múltiplas. Sua concentração irá determinar a propriedade denominada força iônica. Soluções com força iônica baixas, iguais ou menores a 0,1 mol por litro (M/l), faz com que o eletrólito não dependa do tipo de íon, mas apenas dessa propriedade. Em concentrações mais

altas, ocorre o efeito blindagem, em que os íons ficam envoltos por íons de carga oposta. (SKOOG *et al.*, 2006; ATKINS; PAULA, 2012).

Mancio *et al.* (2008) constataram que o filme de passivação do aço MC é muito mais protetivo do que o filme do aço LC. O filme é mais protetivo devido à camada interna ser formada por Cr(OH)_3 e em menores quantidades o Fe_3O_4 . Na camada externa, há presença de óxidos de cromo como óxido de cromo (VI) (CrO_3) como hidróxido de cromo (II) (Cr(OH)_2).

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

A dissertação busca agregar conhecimento referente à influência da alteração de pH que o uso de adições de cinza volante e sílica ativa proporciona à formação, à espessura, à rugosidade e ao módulo de elasticidade do filme de passivação, bem como o comportamento sobre a resistência contra a carbonatação. O trabalho é delimitado por análises eletroquímicas para observar a formação e a espessura do filme e no uso de microscópio de força atômica para visualizar a rugosidade e o módulo de elasticidade desse filme. Para essas análises foram utilizadas soluções dos poros simuladas, desta forma, não será abordado o comportamento de aços imersos no concreto.

1.2 PROBLEMA

A carbonatação é um grande problema, principalmente, em grandes centros urbanos, pois o grande número de veículos automotores movidos por combustíveis fósseis torna a oferta de dióxido de carbono (CO_2) abundante. Sabe-se que CO_2 é o principal responsável por baixar o pH do concreto e despассивar as amaduras nele inseridas. Além disso, o clima da região tem alta interferência, sendo os efeitos da carbonatação potencializados nas regiões quentes e chuvosas. Esse fenômeno, atualmente, é um dos principais causadores da despассивação da armadura, o que a leva à corrosão. Além do prejuízo à integridade da estrutura, esse processo acarreta elevados custos de manutenção, de reparo e ambientais.

Com a crescente e justa preocupação ambiental, além da flexibilização da adição dos resíduos com propriedades cimentantes, é necessário entender o efeito da adição desses resíduos ao concreto na passivação das armaduras. Através do uso

de soluções simuladas, o comportamento dos resíduos e da carbonatação foram abordados. Além disso, a força iônica das soluções simuladas também é apresentada no escopo do estudo.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Caracterizar física e eletroquimicamente a formação do filme de passivação em função do pH, assim como avaliar o papel da força iônica da solução.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar a formação do filme de passivação em função da alteração do pH das soluções dos poros simuladas;
- b) Identificar o pH limítrofe para formação do filme de passivação dos aços convencionais e microcompósito;
- c) Avaliar a influência da força iônica na formação do filme de passivação e comparar a eficiência de sulfato de potássio e citrato de potássio como corretores da força iônica;
- d) Avaliar a espessura e a rugosidade do filme de passivação, com correção da força iônica no aço convencional e microcompósito.
- e) Medir o módulo de elasticidade do filme de passivação, com correção da força iônica no aço convencional e microcompósito.

1.4 JUSTIFICATIVA

O concreto é o material de construção mais utilizado do mundo; em 2014, Mehta e Monteiro (2014) dizem que foram consumidas 19 bilhões de toneladas de concreto. No Brasil em 2009, segundo Pedroso (2009), foram consumidos cerca de 30 milhões de metros cúbicos (m^3) de concreto. Esse volume expressivo de concreto consumido contribui para o agravamento de problemas ambientais.

Devido ao alto consumo de recursos naturais, atualmente existem inúmeras pesquisas voltadas à utilização de materiais cimentícios suplementares. Esses

estudos são importantes, pois, nos últimos anos, o impacto causado pela construção e pela demolição de estruturas vem aumentando devido ao desempenho abaixo do esperado. Estudos estimam que anualmente são geradas três bilhões de toneladas de resíduos de construção e demolição no mundo. (MEDEIROS *et al.* 2011; AKHTAR; SARMAH, 2018)

Ao longo do período de vida útil, a edificação requer manutenções ou reparações para continuar tendo condições de usabilidade. Estudos apontam que cerca de 3% do Produto Interno Bruto (PIB) de países como Austrália, Japão, Reino Unido e Estados Unidos são gastos em reparação de estruturas de concreto armado, principalmente, em manutenções precoces. Estima-se que em países como França, Itália, Alemanha e no Reino Unido o custo associado à manutenção de edificações existentes seja muito próximo ao empregado para construções novas. (VIRMANI, 2002; KRUGER, 2011; CUNHA; CASTRO, 2016).

A norma de desempenho NBR 15575 (ABNT, 2013) estabelece que a vida útil de uma edificação deve atingir, no mínimo, 50 anos. Cabendo ao projetista e aos executores garanti-lo. Neste sentido, cresce a preocupação com as características dos materiais que são utilizados na fabricação do concreto, pois sabe-se que a composição química dos materiais utilizados na fabricação do concreto interfere, por exemplo, na composição e no pH da solução dos poros e na velocidade de carbonatação.

A utilização de materiais cimentícios suplementares provoca a redução do pH da solução dos poros do concreto. Aliado a este fato, tem-se como conceito que em pHs acima de 12,5 tipicamente o filme de passivação formado é denso e apresenta melhor qualidade, sendo formado pelos óxidos do metal e pelos hidróxidos do cimento. (ORTOLAN, 2015; GENTIL, 1982; NEVILLE E BROOK, 2010).

Entretanto, Mancio (2008) e Mancio *et al* (2009) observaram que quando a força iônica da solução do poro é reduzida pequenas reduções no pH podem levar à formação de filmes de passivação de melhor qualidade, quando comparados aos filmes formados em pHs mais elevados. Em pH 12, foram obtidos filmes finos, com espessura de 11 nanômetros (nm) e de ótima qualidade. Já em pHs de 13 e 13,85, o filme teve espessura de 89 nm e 266 nm, respectivamente, mas com menor resistência à corrosão (ver figura 4 no item 2.2). No que diz respeito à composição do filme de passivação, nos pHs de 13 e 13,85 predomina óxido de ferro (III) (Fe_2O_3) e

hidróxido de ferro (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), e no pH 12 percebe-se a presença de goetita (FeOOH), elemento que traz qualidade ao filme.

Considerando a necessidade de redução do consumo de recursos naturais, o atendimento das normas de desempenho e a reutilização de resíduos com potenciais cimentícios, este trabalho busca comprovar a qualidade de filmes de passivação produzido em pHs mais baixos causados pela carbonatação. Aliado a isso, busca-se verificar as diferenças entre os filmes de passivação formado nos aços LC e MC; e como a redução do pH, causada pela carbonatação, afeta a passivação dos mesmos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Buscando dar base à pesquisa, neste capítulo serão abordados os aspectos mais importantes sobre a armadura e o sistema de passivação. A apresentação dos conteúdos mais relevantes será descrita em subcapítulos, em que serão abordados os princípios básicos da corrosão, o comportamento do filme de passivação, as adições que provocam a alteração do pH do concreto e as características do aço da construção civil resistentes à corrosão.

2.1 CORROSÃO: PRINCÍPIOS BÁSICOS

Em síntese, a corrosão pode ser explicada como a deterioração de um material metálico por ação química ou eletroquímica. A deterioração ocorre devido à interação físico-química destrutiva entre o metal e o meio ambiente. Nessa interação, o metal é convertido em um estado não metálico. A corrosão é espontânea e com constante transformação do metal, de modo a perder todas as suas qualidades mais importantes, tais como: resistência mecânica, elástica, ductilidade e comprometendo o desempenho e a durabilidade. (CASCUDO, 1997; GENTIL, 1982; RAMANATHAN, 1988).

A matéria-prima do aço utilizado na construção civil é, em sua totalidade, extraída da natureza, onde são encontrados na forma de minério. O minério é a forma mais estável termodinamicamente. Para produzir um metal a partir do minério é necessária aplicação de energia térmica, em grande quantidade, em um processo denominado metalurgia. De forma didática, explica-se a corrosão como um processo de metalurgia na forma contrária, pois o metal sempre tende a voltar à sua forma energética mais estável. Além disso, a oxidação do metal gera um produto de corrosão com a composição idêntica ao minério encontrado na natureza. (GENTIL, 1982; RAMANATHAN, 1988).

A corrosão química, também denominada corrosão seca ou oxidação, de acordo com Cascudo (1997), ocorre devido a interação entre um gás e o metal, formando uma película de óxido. Esse tipo de corrosão é lenta e não causa deteriorações significativas, exceto quando na presença de gases mais agressivos.

Já a corrosão eletroquímica ou aquosa é o tipo de corrosão que irá gerar grandes danos principalmente à construção civil. Nesse tipo de corrosão são formadas

pilhas eletroquímicas através das quais ocorre um fluxo de elétrons na superfície do aço.

Essa diferença de potencial (ddp) leva à dissolução do ferro no ânodo, por meio das reações de oxidação que produzem cátions de ferro, supridos ao eletrólito, desses sítios anódicos e elétrons que se conduzem a superfície metálica do aço, tendo origem no ânodo. Nesta região, há perda de massa e, portanto, é onde efetivamente o metal é corroído. Os elétrons se dirigem ao cátodo e são consumidos, causando a neutralização dos íons de hidrogênio ou a formação de íons carregados negativamente, neste caso ocorre a formação de ânions de OH^- , devido as reações de redução do oxigênio. O movimento de íons somente é possível quando há a presença de umidade, que é denominada de eletrólito. Além disso, o movimento de elétrons necessita de um condutor metálicos, que é a própria barra de aço. Os componentes da pilha eletroquímica são: (CASCUDO, 1997; GENTIL, 1982; RAMANATHAN, 1988).

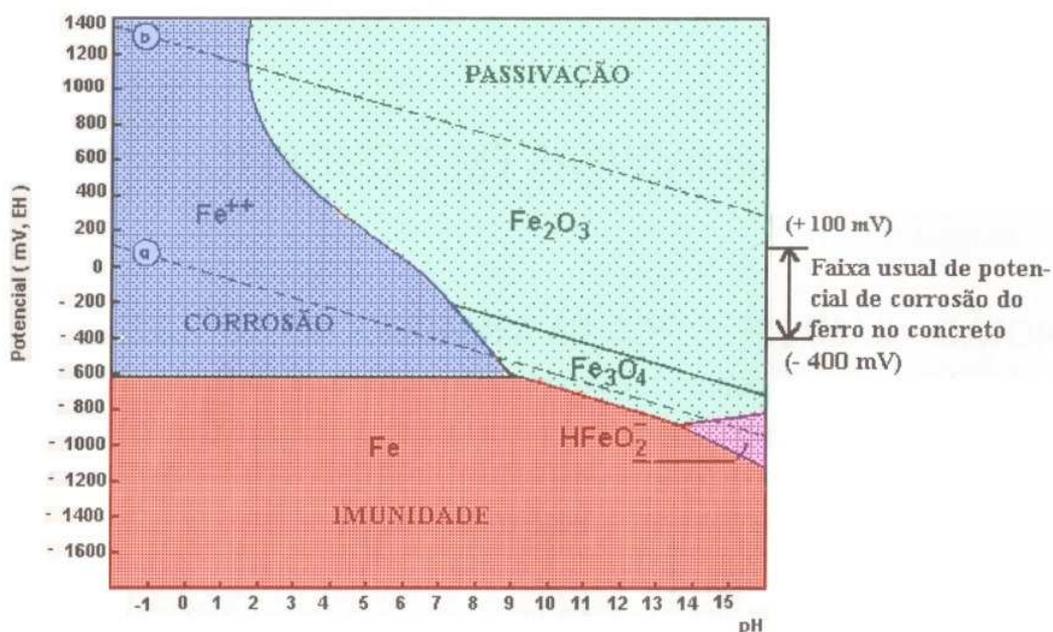
- Ânodo: eletrodo onde há oxidação ou corrosão, a corrente elétrica sob forma de íons metálicos positivos ingressa no eletrólito e gera perda de elétrons nessa região;
- Eletrólito: condutor, meio líquido, contendo íons que transportam a corrente elétrica do ânodo para o cátodo;
- Cátodo: eletrodo onde a corrente elétrica sai do eletrólito e provoca ações de redução, ocorrendo ganho de elétrons provenientes do ânodo;
- Condutor metálico: ligação entre o ânodo e o cátodo, por onde os elétrons escoam.

2.1.1 Corrosão no Concreto Armado

O concreto é um meio altamente alcalino. Os compostos responsáveis por essa alcalinidade são, nas primeiras idades do concreto, hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), e, nas idades avançadas, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). O concreto é uma estrutura formada por poros microscópicos, que apresentam no seu interior soluções com os compostos alcalinos diluídos. No concreto, em estado endurecido, sempre existe a presença de água em quantidade necessária para atuar como eletrólito. (HELENE, 1986; CASCUDO, 1997; BROOMFIELD, 2007).

O diagrama de Pourbaix (1966), visto na figura 1, apresenta valores relativos ao potencial de corrosão versus pH, por meio de uma faixa usual de potencial de corrosão que varia entre 0,1 a -0,4 V e pH de 12,5. O sistema composto por ferro e água, nesses valores, apresenta que o metal está passivado. O filme de passivação é composto de magnetita (Fe_3O_4) ou óxido de ferro (II) (Fe_2O_3) ou até mesmo a mistura desses dois elementos. Também, pode-se admitir a formação de $\text{Ca}(\text{FeO}_2)_2$ ou CaOFe_2O_3 , devido à reação entre Fe_2O_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O pH do concreto é responsável por permitir a formação do filme e, conseqüentemente, proteger quimicamente a barra no interior do concreto. (POURSAE, 2016; GENTIL, 1982; CASCUDO, 1997).

Figura 1 – Diagrama de Pourbaix



Fonte: Cascudo (1997, p. 40).

O diagrama de Pourbaix (1966) exibe as condições que o metal se encontra: corrosão, passivação e imunidade. Além disso, pode-se conhecer o potencial e o pH de equilíbrio do metal, para passivá-lo. O diagrama possibilita conhecer os potenciais em que existe corrosão e, desta forma, é possível coibi-la. Na região de imunidade, o metal não sofre corrosão, independentemente da variação do pH. A região de passivação permite a formação do filme de passivação. Uma vez formado, esse filme protege o aço enquanto o pH se mantiver adequado para essa condição. Já na região

de corrosão, não existe mais passivação e ocorrem condições termodinâmicas adequadas para corrosão. (POUBAIX 1966; VERINK, 2011; POURSAE, 2016).

Cascudo (1997) diz que o fenômeno encontrado no concreto teria uma nomenclatura mais fiel se chamada de camada de semipassivação. Essa afirmação se justifica devido à existência de duas camadas: a camada interna de óxido de ferro e a camada externa formada pela mistura de goetita (αFeOOH) e óxido de ferro.

Quando o filme de passivação é formado sobre a superfície do aço, a corrosão é praticamente nula, com uma taxa de corrosão com valores insignificantes, permitindo considerá-la desprezível. O filme é uma camada densa, impermeável e insolúvel e impõem grande resistência ôhmica. Além disso, possui capacidade de regeneração, desde que o ambiente forneça condições. (BROOMFIELD, 2007).

A corrosão é dividida em duas fases: fase de iniciação e fase de propagação. A fase de iniciação compreende a faixa de tempo desde a inserção do aço no concreto até o momento em que ocorre a despassivação. Já a fase de propagação é o período compreendido desde a despassivação até o momento em que a estrutura não apresenta condições de serviço ou colapsa. (TUUTTI, 1982; CASCUDO, 1997).

Existem diversos fatores que causam a despassivação da armadura no concreto armado, os mais recorrentes são o ingresso de cloreto e a redução do pH devido à carbonatação. Nas duas situações, o processo até a despassivação é distinto, porém, após a despassivação, as reações químicas de corrosão são iguais. No concreto armado, devido a suas características, a corrosão eletroquímica é predominante e requer presença de umidade e oxigênio para acontecer. (CASCUDO, 1997; BROOMFIELD, 2007; PAGE, 2007).

Na corrosão eletroquímica ocorrem reações anódicas e catódicas e é necessária a presença de uma diferença de potencial. Na reação anódica, existem cargas positivas nos íons de ferro (Fe^{+2}), essas cargas passam para o eletrólito. Na equação 1, percebe-se que a reação anódica gera dois elétrons que deverão ser consumidos para manter o equilíbrio. Com a disponibilidade de água e oxigênio, os elétrons livres se combinam com esses elementos e originam a hidroxila, em uma reação catódica, visto na equação 2. A hidroxila combinada com os íons de ferro, regem para formar o hidróxido de ferro (II), produto de corrosão, essa reação é apresentada na equação 3. A figura 2 apresenta, de maneira simplificada, as etapas da corrosão no concreto armado. (HELENE, 1986; MEHTA; MONTEIRO, 2006; BROOMFIELD, 2007; PAGE, 2007; NEVILLE; BROOK, 2010).

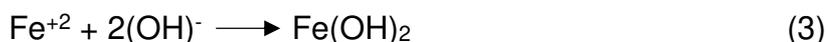
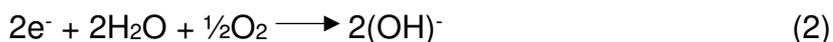
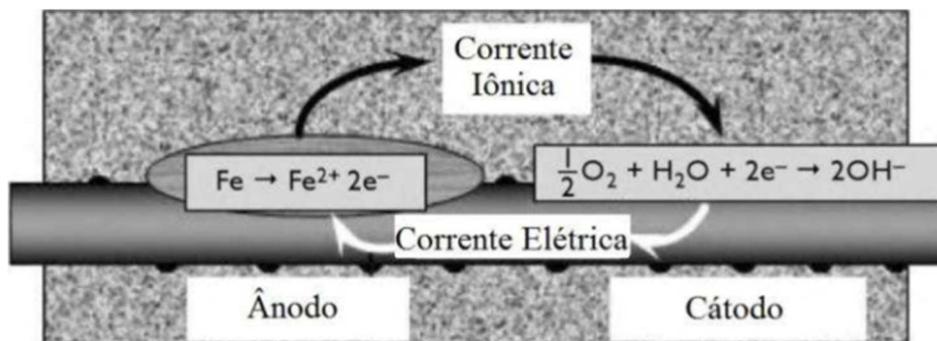


Figura 2 – Mecanismos de corrosão eletroquímica no concreto



Fonte: Adaptado de Broomfield (2007).

O oxigênio e a água são ingredientes indispensáveis para ocorrer corrosão. Enquanto o oxigênio é consumido nas reações, a água é o meio que permite que a corrosão aconteça. Para existir a corrosão, é necessário que o ambiente esteja com a umidade adequada, ou seja, não esteja nem muito seco, nem muito saturado. A umidade ótima está relacionada com o eletrólito necessário para o funcionamento da pila eletroquímica; para haver corrosão o teor de umidade no interior do concreto deve estar entre 70% e 80% (JONES, 1992; NEVILLE; BROOK, 2010).

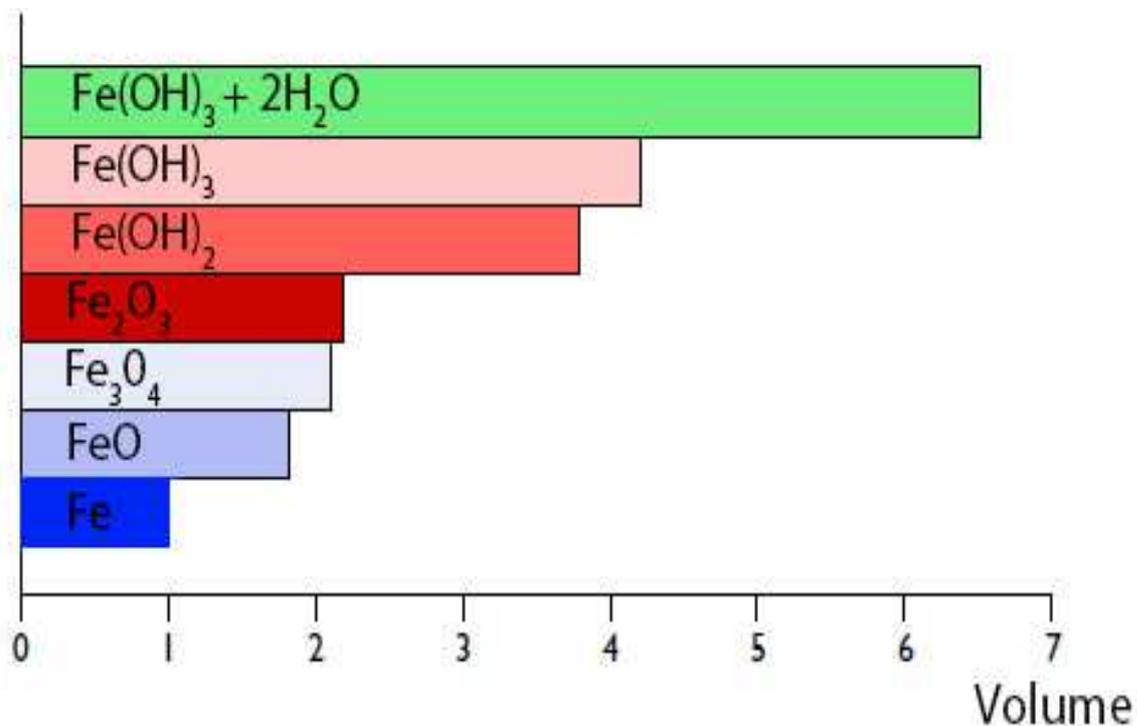
Após a corrosão instaurada, serão formados os produtos de corrosão. Inicialmente é formado $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que em contato ao meio não aerado, transforma-se em Fe_3O_4 e apresenta coloração preta ou esverdeada. Já em ambiente aerado, transforma-se em hidróxido de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), com cor castanha-alaranjada. Essa reação é descrita na equação 4. (GENTIL, 1982; NEVILLE E BROOK, 2010).



A corrosão em concreto armado tem aspecto peculiar, pois o óxido de ferro tem cerca do dobro do volume do aço indeformado. Porém, quando o produto de corrosão está hidratado, torna-se poroso e seu volume aumenta em torno de seis vezes. A figura 3 mostra o volume dos produtos de corrosão nos estágios descritos acima. Com o aumento de volume do produto de corrosão em relação ao aço, na interface do

concreto e da barra, existem tensões de tração no concreto, que geram fissura, rachaduras, trincas e deslocamento. Uma vez perdido o revestimento do concreto, há maior facilidade para a corrosão ocorrer, já que o aço não conta mais com nenhuma proteção física contrária à corrosão, e, conseqüentemente o desempenho da estrutura está comprometido. (JONES, 1992; MEHTA; MONTEIRO, 2006; BROOMFIELD, 2007; PAGE, 2007; POUSAEE, 2017).

Figura 3 – Volume relativo dos produtos de corrosão



Fonte: Adaptado de Broomfield (2007).

2.2 FILME DE PASSIVAÇÃO

A maioria dos metais ou das ligas metálicas, em determinado ambiente, não corroi devido à formação de películas protetoras finas e oxidadas. Essas camadas, denominadas de filme de passivação, são as principais responsáveis por conferir à liga a resistência contra corrosão. Basicamente, define-se passivação como a condição resistente à corrosão a partir de um filme de superfície de óxido hidratado fino, protetor, que atua como uma barreira à reação de dissolução anódica. (JONES, 1992; PAGE, 2007).

Pourbaix (1966) descreve que o filme de passivação é originado através de uma rápida reação eletroquímica, em que os produtos de corrosão gerados se agrupam na superfície do aço. Por outro lado, a maioria dos pesquisadores adota o filme como uma estrutura perfeita composta por duas camadas, a interna formada por Fe_3O_4 e a camada externa formada por $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Acredita-se que a camada externa é altamente defeituosa e condutiva. Além dos elementos citados acima, o filme de passivação pode conter elementos oriundos das ligas metálicas, que são responsáveis por melhorar suas propriedades. (JONES, 1992; GHODS *et al.*, 2012; GUNAY *et al.*, 2013).

Visando facilitar o estudo de corrosão, vem-se utilizando soluções simuladas que imitam a composição e o pH das soluções dos poros, pois, o ambiente alcalino garantido pela solução dos poros é propício à formação do filme de passivação. (MOREIRA, 2017). O aço inserido em soluções dos poros simulados leva três dias para formar um filme estável, que iniba a corrosão. Essa rapidez avaliza a utilização desse tipo de solução, uma vez que os metais inseridos no concreto levam muitos anos para formar uma camada passivadora plenamente estabilizada. (POURSAEE; HANSSON, 2007).

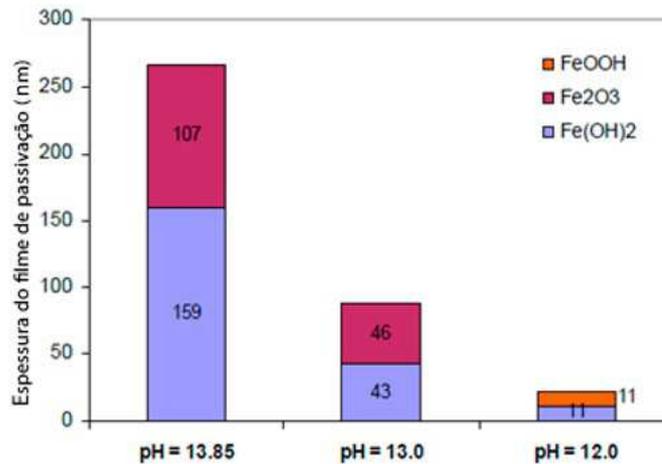
Contrariando outras publicações, Gunay *et al.* (2012) observaram que, quando o aço baixo carbono (LC) está em contato de soluções dos poros simuladas, o filme de passivação forma três camadas. A camada interna do filme é composta por Fe_2O_3 , instável na presença de cloretos. A composição da camada externa se assemelha, principalmente, a Fe_3O_4 . Além dessas duas camadas, há uma camada de transição também composta especialmente de Fe_3O_4 .

Segundo Scott e Alexander (2016), as soluções dos poros simuladas são uma boa alternativa para estudar o efeito do pH sobre o aço. Embora, essas soluções não descrevam com fidelidade as condições, pois alguns componentes importantes não estão presentes, tais como: umidade relativa, porosidade e resistividade do concreto.

De acordo com Gunay *et al.* (2012), a estrutura atômica do filme de passivação pode variar de acordo com o meio ao qual está inserido. Mancio (2008) utilizou soluções dos poros simuladas, com a seguinte composição: 0,55 mol (M) KOH + 0,16 M NaOH (pH = 13,85), 0,08 M KOH + 0,02 M NaOH (pH=13) e 8 milimol (mM) KOH + 2 mM NaOH (pH = 12); para estimular a variação da espessura e a composição do filme, como apresentado na figura 4. Percebe-se que a redução do pH provoca redução da espessura do filme de passivação. Porém, nota-se que a tendência não

está ligada com a qualidade, ou seja, o filme formado no pH 12 apresenta qualidade superior ao formado no pH 13,85, principalmente, devido à presença de FeOOH.

Figura 4 – Variação da composição e da espessura do filme de passivação em função do pH



Fonte: Adaptado de Mancio (2008).

O pH mais baixo provoca a dissolução dos íons de Fe^{+2} em excesso e não estimula a formação de uma camada devido à alta solubilidade desses íons e, conseqüentemente, a sua presença diminui. Após a dissolução de ferro no aço microcompósito (MC), que será abordado no item 2.4. O cromo inicia sua dissolução e, devido a sua estabilidade, seus óxidos precipitam. Esse fenômeno de precipitação do cromo na superfície do metal é responsável por aumentar a espessura do filme de passivação, cuja discussão se dará no item 4.2.2. (RAMASUBRAMANIAN *et al.*, 1985; ZHIYONG *et al.*; 2017).

O aço contendo cromo em contato com soluções dos poros simulada, saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, forma filmes, primeiramente, compostos por óxidos de cromo e ferro. À medida que o teor de cromo das ligas aumenta, percebe-se a presença dos óxidos de cromo. Nesses filmes, os óxidos de ferro estão posicionados na camada externa e os óxidos de cromo ocupam posição na camada interna. (LIU *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2016).

O aço contendo a adição de cromo forma filmes de passivação muito finos quando está em contato com soluções simuladas. O filme é composto por óxidos de ferro e óxidos cromo, além disso, possui espessura que varia entre 4 a 6 nm. A tabela

1 demonstra um compilado dos dados que alguns autores encontraram, (LIU *et al.*, 2016; WILLIAMSON; ISGOR, 2016).

Tabela 1 – Espessura do filme de passivação em diferentes aços e pHs

Autor	Espessura do Filme (nm)	pH	Tipo de Aço
Ghods <i>et al.</i> (2012)	5 a 10	13,3	Aço carbono
Guo <i>et al.</i> , (2013)	3,5 a 5	-	Adição de aço inoxidável
Gunay <i>et al.</i> (2013)	3 a 15	12,5	Aço carbono
Liu <i>et al.</i> (2016)	5 a 6	-	Adição de 3% e 5% de Cromo
Williamson e Isgor (2016)	4	13,4 a 12,5	Adição de Cromo

Fonte: Elaborado pelo autor.

Alhozaimy, Hussain e Al-Negheimish (2015) dizem que a qualidade do filme de passivação depende da disponibilidade de oxigênio. Ou seja, em situações em que o oxigênio se faz presente, o filme apresentará qualidade superior em comparação a situações com baixa oferta de oxigênio. A boa qualidade da camada passivadora irá representar um filme que suporta por mais tempo a ação de agentes agressivos e, conseqüentemente, quando o filme é quebrado, a taxa de corrosão é menor.

O cromo é utilizado como base para a fabricação de aços inoxidáveis e microcompósitos. Quando misturado ao ferro e ao níquel, tem por característica formar filmes de passivação finos e muito resistentes, pois forma óxido com potenciais mais baixos. Ligas com, no mínimo, 12% de cromo misturado ao ferro dão origem ao aço inoxidável, que está passivado no ar. Com a adição acima de 8% de níquel, a austenita é estabilizada e a resistência a corrosão é maior. (JONES, 1992).

Quando se compara o filme de passivação de aços convencionais, aos aços de baixo teor de carbono e aos aços microcompósito, observa-se que o último se mantém passivado em pH próximo a 10. Essa ocorrência se deve, principalmente, pela presença de óxidos de cromo. Observou-se, também, uma melhora na qualidade do filme, principalmente, em pHs mais baixos, entre 10 e 12. (MANCIO, 2008; MANCIO *et al.*, 2009; ZHIYONG *et al.*, 2016)

O filme de passivação do aço MC é formado, em sua maioria, por óxido de cromo (III) (Cr_2O_3) e, em menores quantidades, são encontrados cromo e hidróxidos de cromo ($\text{CrOOH}/\text{Cr}(\text{OH})_3$). Esse comportamento ocorre nesse tipo de aço, pois o pH desempenha papel importante no processo de formação e composição química do

filme. Em pH mais altos, próximo a 13, o filme é composto por duas camadas, a mais externa composta por óxido e hidróxido de ferro e a parte interna próxima a barra e rica em cromo. À medida que o pH diminui, os óxidos de ferro e cromo se decompõem e o filme passa a ser rico em hidróxidos. (MANCIO *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2016; ZHIYONG *et al.*, 2016)

Sugere-se que o filme de passivação atue com comportamento semelhante a um semicondutor, do tipo-n e do tipo-p, em ligas compostas por cromo e ferro. Esse comportamento acontece devido à presença de cromo e ferro nas duas camadas constituintes do filme. Além disso, observa-se comportamento de semicondutor do tipo-p nas regiões de potencial catódico e um tipo-n nas regiões de potencial anódica. (POURSAE, 2016; OGUNSANYA, HANSSON; 2019)

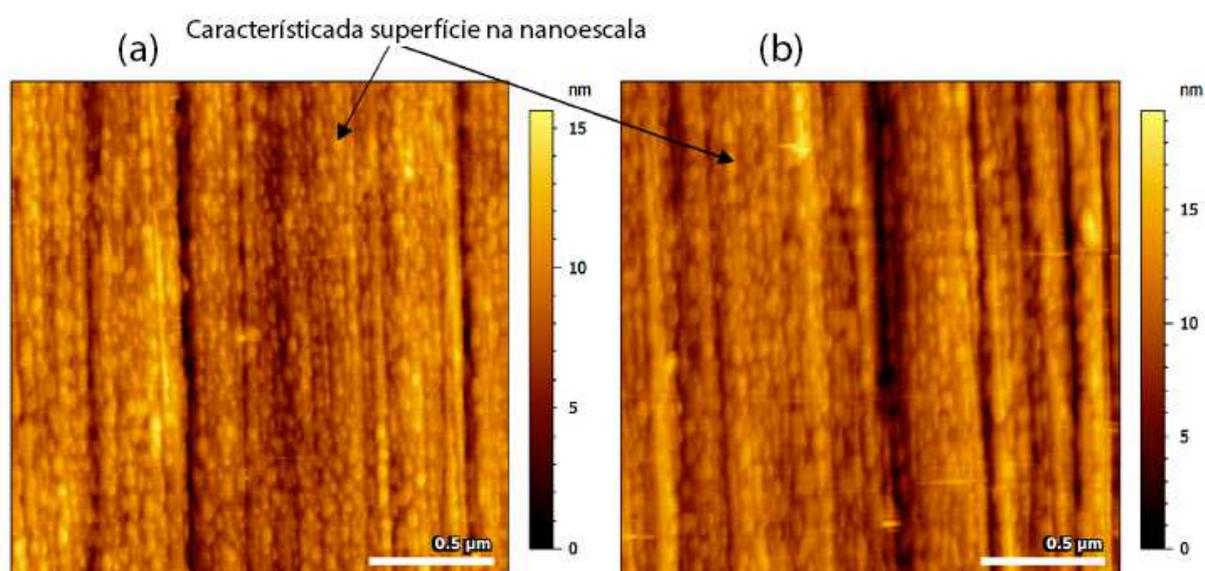
Alguns autores sugerem que o filme de passivação não atua como barreira para a dissolução anódica, mas como uma barreira cinética, que é capaz de reduzir a corrente de troca das reações de dissolução. Em ligas com cromo, os elétrons de ferro desincorporados atraídos pelo cromo. Quando quantidade de cromo misturado a liga for inferior a 12%, os elétrons de cromo desincorporados são preenchidos pelo ferro. Essas ligas tem comportamento de ferro, que não é passivado no ar. Em adições acima de 12% de cromo, as ligas são passivas, devido aos elétrons desincorporados que estão disponíveis para promover adsorção. Durante a formação do filme, se supõe que os cátions metálicos migram para o filme oriundos do metal, assim como os prótons da solução. (JONES, 1992).

Maurice e Marcus (2012) analisaram o filme de passivação de cobre e de níquel na nanoescala e afirmam que os filmes são compostos por óxidos cristalinos ordenados em forma de grãos. Nas áreas entre os grãos podem se formar áreas não ordenadas e essas são áreas mais frágeis para iniciar a despassivação do metal.

Da mesma forma, Li e Cheng (2017) estudaram a formação do filme de passivação através da aplicação de potencial em aço com a adição de 7% de cromo. À medida que o potencial positivo era aplicado, o aço passava de superfície polida sem presença de óxidos de filme, para uma condição passivada. Quando o potencial aumenta, a qualidade do filme também aumenta. A espessura e a topografia do filme variaram em função do potencial e do tempo. Como descrito por Maurice e Marcus (2012) e Li e Cheng (2017), a superfície do filme é composta por esferas manométricas ordenadas.

A figura 5 mostra o filme obtido com potencial de 0,5 V e com tempo de ensaio entre 30 e 60 minutos. Pode-se observar, aos 30 minutos de aplicação de potencial sobre a amostra para estimular a formação do filme de passivação, a presença de pequenas esferas na superfície do aço, porém, ainda é possível visualizar a superfície da amostra, bem como as ranhuras decorrentes do processo de polimento. Já aos 60 minutos, percebe-se um filme muito bem formado, com a existência de certo relevo decorrente do processo de polimento, contudo, a superfície da amostra não está mais visível.

Figura 5 – Topografia do filme de passivação formado com potencial de 0,5 V e com tempo de ensaio entre 30 e 60 minutos



Imagens produzidas com AFM em aço polarizados a 0,5 V (SCE) (a) 30 min e (b) 60 min, respectivamente na solução.

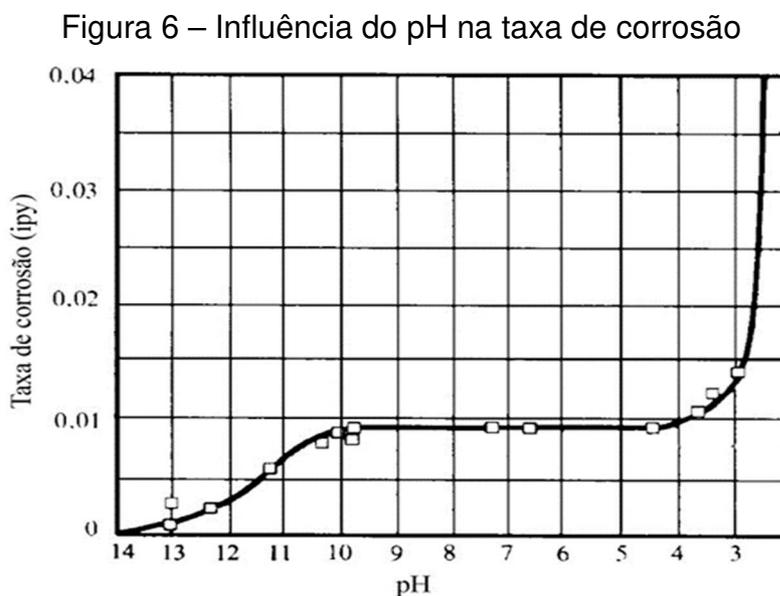
Fonte: Adaptado de Li e Cheng (2017).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DO PORO

O concreto é uma mistura heterogênea, oriundo do processo de hidratação de ligante e agregados. Após a pega, o concreto passa do estado plástico para um estado sólido. Porém, ao analisar a microestrutura, percebe-se que o concreto tem poros ligados entre si, repletos de solução alcalina, denominada de solução dos poros. Essa solução tem papel fundamental na formação do filme de passivação da armadura integrada ao concreto. (BROOMFIELD, 2007; GHODS *et al.*; 2008).

Observa-se que, a composição química do cimento, bem como a adição de materiais cimentícios suplementares, tem fundamental importância na composição da solução do poro. Além disso, a relação água/ligante, o grau de hidratação, as condições do meio externo e, até mesmo, as condições de armazenamento dos insumos terão influência sobre as soluções dos poros. Os fatores listados, que interferem na composição e no pH da solução do poro, também tem influência sobre o início e a velocidade de propagação da corrosão. (BYFORS *et al.* 1986; SCOTT E ALEXANDER, 2016; WANG *et al.* 2017).

Além da composição da solução, o pH é um fator determinante na formação do filme de passivação e, por consequência, na ocorrência ou não da corrosão. A figura 6 apresenta gráfico com a avaliação do efeito do pH na taxa de corrosão do aço LC. Observa-se que a faixa de 4 a 10 a variação do pH não tem influência sobre a taxa de corrosão, apenas a disponibilidade de oxigênio. No pH acima de 10, a taxa de corrosão é menor devido a formação da camada passivadora, que depende da presença de álcalis e oxigênio. (GENTIL, 1996; LIU *et al.*, 2016).



Fonte: Gentil (1996, p. 104).

Vários autores vem estudando o pH e a composição química das soluções dos poros nos últimos anos. Nesses estudos, foram empregadas diferentes técnicas para a obtenção das soluções dos poros. Ortolan (2015) e Scott e Alexander (2016) produziram corpos de prova com adições de materiais cimentícios suplementares e extraíram a solução dos poros. Por outro lado, Ghods *et al.* (2012) e Figueira *et al.*

(2017) utilizaram soluções dos poros simuladas. Ainda, Liu *et al.* (2014) e Liu *et al.* (2016) misturaram certa quantidade de cimento e adições minerais em proporção da mistura de água/ligante 10:1, em massa, para formar o extrato de cimento.

2.3.1 Adições Minerais

Na tabela 2, pode-se observar a composição química e o pH de soluções dos poros obtidos em trabalhos elaborados por vários autores. Nas soluções extraídas por Ortolan (2015), nota-se que a adição de 75% de cinza volante e 10% de sílica ativa reduzem o pH da solução do poro.

Tabela 2 – Composição e pH das soluções dos poros

Autor	Técnica	Adição	NaOH (Mol/l)	KOH(Mol/l)	Ca(OH) ₂ (Mol/l)	OH ⁻ (Mol/l)	pH
Ghods <i>et al.</i> (2012)	Simuldado		0,1	0,2	0,1	0,4	13,3
Ortolan (2015)	Extração	REF	0,086	0,302	0,017	0,422	13,64
Ortolan (2015)	Extração	CV 75%	0,008	0,128	0,014	0,165	13,22
Ortolan (2015)	Extração	S.A 10%	0,001	0,040	0,001	0,043	12,62
Zhiyong Ai <i>et al.</i> (2016)	Simuldado	-	0,100	0,200	0,030	0,360	13,3
Scott & Alexander (2016)	Extração	SF	0,005	0,011	0,006	0,028	12,78
Figueira <i>et al.</i> (2017)	Simuldado		0,100	0,200	0,012	0,312	13,5
Figueira <i>et al.</i> (2017)	Simuldado		0,323	0,200	0,012	0,535	-
Figueira <i>et al.</i> (2017)	Simuldado		0,002	0,004	0,012	0,018	11,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

A substituição do cimento por materiais cimentícios suplementares diminui a concentração de cálcio devido à reação pozolânica, que causa a dissolução da portlandita e a formação C-S-H. Além disso, essas adições provocam alterações na condutividade elétrica. A mudança na condutividade pode ser associada ao coeficiente de difusão de cloretos, ou seja, o coeficiente de difusão de cloreto diminui com o aumento da resistividade elétrica. (CHERIF *et al.* 2017; GAO *et al.* 2017).

A concentração de hidroxila também é afetada pela adição de materiais cimentícios suplementares. O percentual de redução depende de qual material será substituído e da quantidade de material. Substituições parciais de cimento por 7% de sílica ativa podem representar concentrações de hidroxila cinco vezes menor, em comparação ao cimento sem substituição. (SCOTT; ALEXANDE, 2016).

A tabela 3 exibe uma compilação de dados feita a partir da concentração de sódio, potássio e cálcio na solução dos poros em amostras de cimento puro e com a adição de cinza volante e sílica ativa. Percebe-se que a concentração de sódio e

potássio sofrem redução significativa quando é adicionada a sílica ativa e a cinza volante. O cálcio tem comportamento oposto, sua concentração aumenta devido à utilização dessas adições. A concentração de hidroxilas também é afetada, apresentando redução da sua concentração.

Tabela 3 – Composição do poro com a adição de materiais cimentícios suplementares

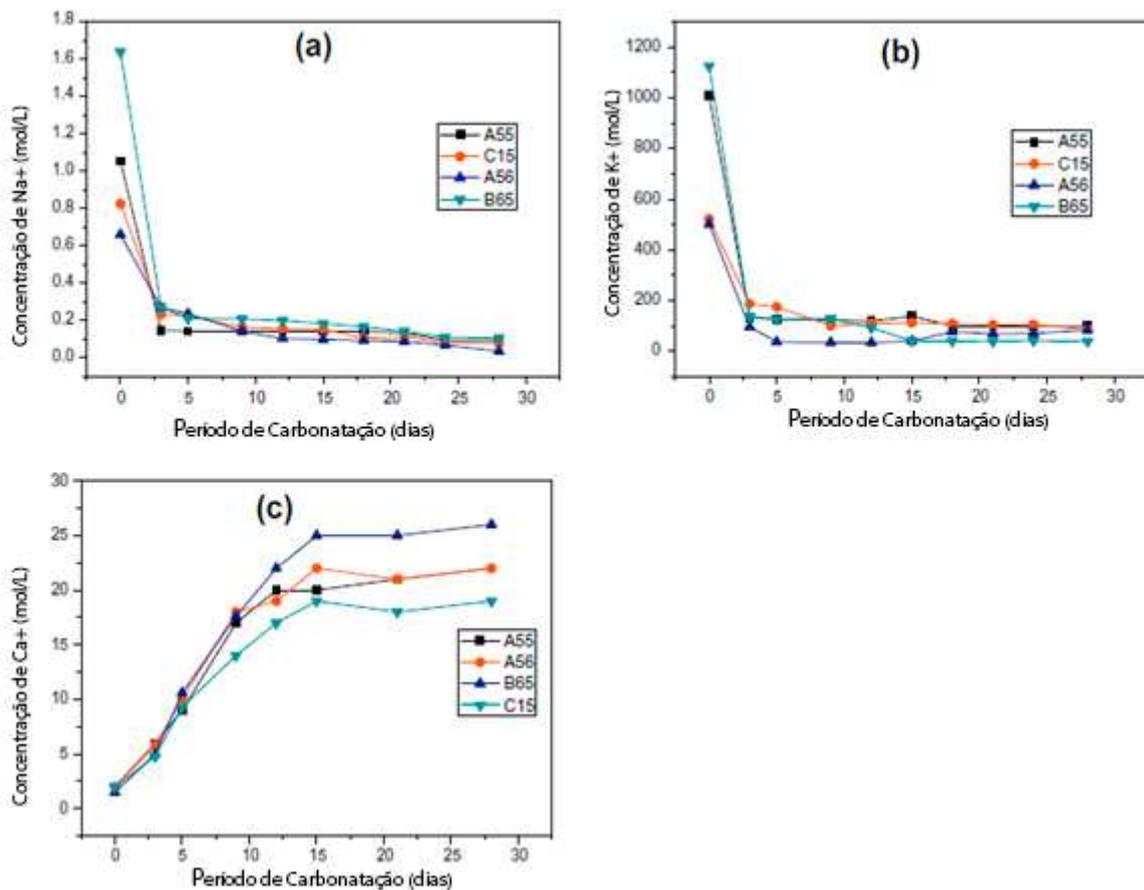
Autor	adição (%)		Composição (mg/l)				pH
	Cinza volante	Sílica ativa	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	OH ⁻	
Cherif <i>et al.</i> (2017)	30%		1173,97	4591,90	72,85	2818,94	12,83
			984,55	4657,48	81,50	2775,98	12,60
		10%	226,32	413,54	488,60	507,38	12,33
Plusquellec <i>et al.</i> (2017)	30,3%		6069,36	14896,34	56,11	741,31	13,87
			3287,57	8171,48	60,12	389,05	13,59
ScoTt & Alexander(2016)	30%		8449,00	2057,00	40,00	4676,93	13,44
			4195,00	1073,00	24,00	3316,37	13,29
		7%	788,00	202,00	506,00	1020,42	12,78
Ortolan (2015)	75%		1844,03	7889,98	522,22	7398,05	13,64
			449,91	5460,04	1012,37	2806,16	13,22
		10%	363,93	2219,98	569,91	714,29	12,62

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.3.2 Carbonatação

A solução do poro sofre alteração na concentração de seus componentes devido ao ingresso de agentes externos, como CO₂ e cloretos. Quando o concreto sofre carbonatação, as concentrações de íons de Na⁺ e K⁺ apresentam reduções significativas, por outro lado, a concentração Ca²⁺ na solução dos poros aumenta. A figura 7 apresenta o perfil de concentração desses íons. As concentrações de Na⁺ e K⁺ são alteradas rapidamente, nos primeiros 3 dias, já o aumento da concentração de Ca²⁺ ocorre em um processo que leva em torno de 15 dias. (PU *et al.* 2012; ORTOLAN, 2015; SCOTT; ALEXANDER, 2016).

Figura 7 – Variação na concentração de sódio, cálcio e potássio



Fonte: Adaptado de Pu *et al.* (2012).

Da mesma forma, Weerdt *et al.* (2019) observaram que a adição de cinza volante reduz a presença de Na^+ e K^+ na solução do poro de argamassas. Ao expor as amostras à carbonatação, ocorre uma queda significativa na concentração desses íons.

2.3.3 Controle da Força Iônica

O eletrólito, presente nos poros do concreto, é uma solução que depende da carga química dos elementos constituintes do concreto. Nas soluções, existe a presença de íons com cargas simples ou múltiplas, em que a sua concentração determinará a propriedade denominada força iônica. Considerando isso, em soluções com força iônica baixas, iguais ou menores a 0,1 M/l, o eletrólito não é dependente do tipo de íon, mas apenas dessa força. Já quando a concentração de íons é mais alta, ocorre o efeito blindagem, em que os íons de determinada carga atraem e ficam

envoltos, por íons de carga oposta. Esse fenômeno é responsável por deixar os íons negativos menos negativos e os positivos menos positivos. (SKOOG *et al.*, 2006; ATKINS; PAULA, 2012).

A força iônica de um eletrólito forte é semelhante a concentração molar quando composta de íons de carga simples. Já quando formado por íons de carga múltipla, a força é maior do que a concentração molar. Estudos tem mostrado que o efeito da adição de um eletrólito, no que diz respeito ao equilíbrio da solução, independe da sua natureza química, mas dependente da força iônica. (SKOOG *et al.*, 2006).

Skoog *et al.* (2006) calculam a força iônica através da equação 5, (destaca-se que a propriedade é adimensional):

$$\text{Força Iônica: } \frac{1}{2} ([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2 + \dots) \quad (5)$$

Em que:

[A], [B], [C], ... representam as concentrações molares dos íons A, B, C;

Z_A , Z_B , Z_C , ... representam as cargas.

Na equação 5, a força iônica é calculada a partir do somatório da concentração molar de todos os elementos, multiplicado pelo quadrado da carga de cada elemento, dividido por dois. Para calcular a força de uma determinada solução, é necessário considerar todos os íons integrantes da solução.

A força iônica tem papel importante na formação do filme de passivação e, por consequência, no comportamento da corrosão em concreto armado. O filme de aços LC depende do pH, que, por sua vez, depende do valor da força iônica. (MANCIO, 2008).

Andersson *et al.*, (1989), ao analisarem as soluções dos poros do concreto, perceberam que o perfil dos componentes do eletrólito tem uma força iônica muito alta, que pode variar em função do pH. Em uma faixa de pH variando entre 12,4 a 13,5, a força fica próximo a 0,3. No estudo em questão, foram extraídas soluções dos poros e verificado que o efeito da adição de escória de alto forno e pozolana produz soluções com força iônica mais elevada, principalmente, em relação a adição de sílica ativa, em que se observa a diminuição expressiva da quantidade de Na^+ e K^+ . Porém, a escoria de alto forno produz soluções com força iônica menor que as soluções extraídas de amostras sem adição.

A tabela 4 apresenta a composição dos valores de força iônica calculada a partir a tabela 3 com auxílio da equação 5. Nota-se que adição de cinza volante ou sílica ativa diminui, além do pH, a força iônica. Os valores mais acentuados são referentes a adição de sílica ativa.

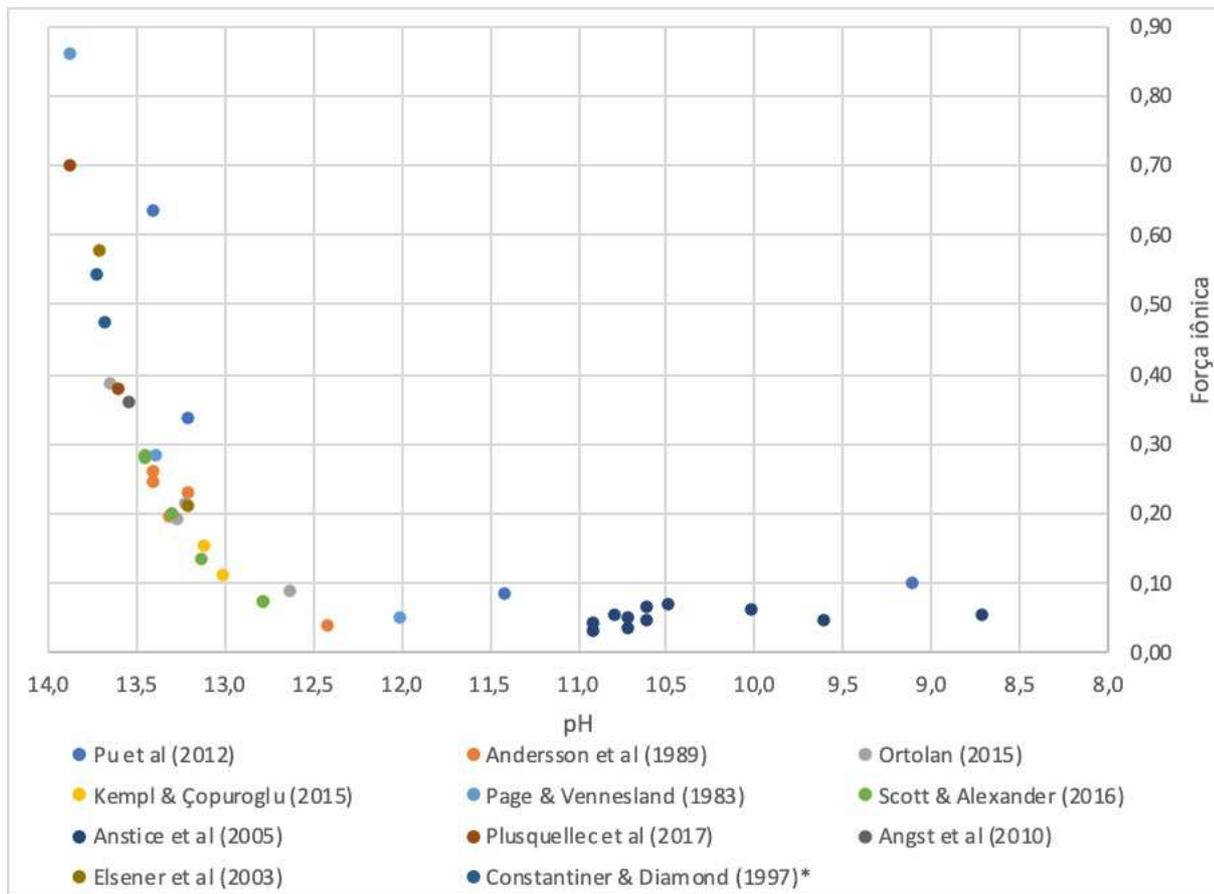
Tabela 4 – Cálculo da força iônica em soluções com adições minerais

Autor	adição (%)		Ataque	Composição (Mol/l)				pH	IS
	Cinza volante	Sílica ativa		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	OH ⁻		
Cherif et al. (2017)	30%		Difusão de cloretos	0,051	0,117	0,0018	0,166	12,83	0,17
				0,043	0,119	0,0020	0,163	12,60	0,17
		10%		0,010	0,011	0,0122	0,030	12,33	0,05
Plusquellec et al (2017)	30,3%			0,264	0,381	0,0014	0,275	13,87	0,46
				0,143	0,209	0,0015	0,195	13,59	0,28
ScoTt & Alexander(2016)	30%			0,368	0,053	0,0100	0,275	13,44	0,37
				0,182	0,027	0,0006	0,195	13,29	0,20
		7%		0,034	0,005	0,0126	0,060	12,78	0,07
Ortolan (2015)	75%			0,080	0,202	0,0130	0,435	13,64	0,38
			10%	0,020	0,140	0,0253	0,165	13,22	0,21
				0,016	0,057	0,0142	0,042	12,62	0,09

Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 8 possibilita a visualização dos dados da força iônica de forma mais didática. Percebe-se que a redução do pH da solução dos poros ocasiona a redução da força da solução. Como se tem conhecimento, a ação dos gases oriundos da queima de combustíveis fósseis causa a carbonatação, que provoca a redução do pH. Anstice *et al.* (2005), Pu *et al.* (2012) e Kempl e Çopuroglu (2015) produziram estudos a partir da exposição dos corpos de prova a vários níveis de CO₂. Percebe-se que a queda do pH, decorrente da utilização de adições de sílica ativa e cinza volante, está associada à queda da força iônica. No pH acima de 13,4, a força permanece acima de 0,25. O pH próximo a 13,25 ocasiona redução da força iônica abaixo de 0,25 e, na faixa de pH entre 12,9 e 12,5, a força varia entre 0,05 e 0,15. Anstice *et al.* (2005) produziram estudo em que as amostras foram expostas à ambientes com vários teores de CO₂ e, posteriormente, as soluções dos poros foram extraídas e analisadas. Ao se analisar os resultados, percebe-se que a força iônica acompanha a redução do pH. Mesmo com a variação do pH, variando entre 10,9 e 6,9, a força iônica permanece, em sua maioria, na faixa entre 0,04 e 0,08.

Figura 8 – Força iônica em função da redução do pH causada pela utilização de adições minerais



Fonte: Adaptado de Modesti (2020).

2.4 CARACTERÍSTICAS DO AÇO CONVENCIONAL E DO AÇO MICROCOMPÓSITO

Como dito no item 2.2, a composição do filme de passivação tem papel fundamental na qualidade desse filme e na sua ação de proteção contra a corrosão. A composição química do aço tem influência direta na composição desse filme. Atualmente, o aço convencional de baixo carbono é predominante nas obras, porém, o aço MC começa a ser inserido no mercado.

A composição química dos aços utilizados na construção civil deve respeitar os limites estabelecidos por norma. A norma brasileira, ABNT NBR 8965 (1985), estabelece limites na quantidade de carbono, manganês, fósforo, enxofre e silício, para o aço CA – 42 -S. Embora, a ABNT NBR6118 (2014) siga os limites prescritos na ABNT NBR 8965 (1985) para o aço CA-50. A ASTM A 1035 (ASTM, 2015) impõe

limites para os mesmos elementos descritos na norma brasileira. A tabela 5 apresenta os teores limites de composição do aço CA-50 soldável e do aço ChrômX.

Tabela 5 – Composição dos aços CA-50S e ChrômX.

Norma	Tipo de Aço	Nome Comercial	Carbono (C %)	Manganês (Mn %)	Silício (Si %)	Fósforo (P %)	Enxofre (S %)	Cromo (Cr %)
ABNT NBR 8965:1985	CA-42-S	CA-50	0,35	1,5	0,5	0,05	0,05	-
	CL	ChrômX 2000	0,3	1,5	0,5	0,035	0,045	2,0 – 3,9
ASTM A 1035	CM	ChrômX 4000	0,2	1,5	0,5	0,035	0,045	4,0 – 7,9
	CS	ChrômX 9000	0,15	1,5	0,5	0,035	0,045	8,0 – 10,9

Fonte: Adaptado de (ABNT NBR 8965, 1985; ASTM A 1035, 2015).

Zhiyong *et al.* (2016) utilizaram aço resistente a corrosão, HRB 400 Cr10Mo1, cuja composição química é visualizada na tabela 6. Após a análise em microscopia ótica, é possível observar bainita granular com ferrita entre os grãos da microestrutura do aço. O ensaio de espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (XPS) revelou que Cr_2O_3 tem maior pico de intensidade do que $CrOOH/Cr(OH)_3$, indicando que Cr_2O_3 é predominante no filme passivo do aço e a presença de cromo altera a composição do filme e aumenta a resistência à corrosão.

Liu *et al.* (2016) testaram vários aços MC, apresentados na tabela 6. A presença de Cr_2O_3 e $CrOOH/Cr(OH)_3$ no filme de passivação é percebida nas amostras de aço com a adição de 3% e 5% de cromo. O cromo também pode suprimir a oxidação de Fe^{+2} em Fe^{+3} nos filmes e, conseqüentemente, melhorar a resistência à corrosão do aço. Portanto, maiores percentuais de mistura de cromo propiciam maior estabilidade e capacidade de regeneração do filme.

Tabela 6 – Composição química do aço baixo carbono e do aço com cromo

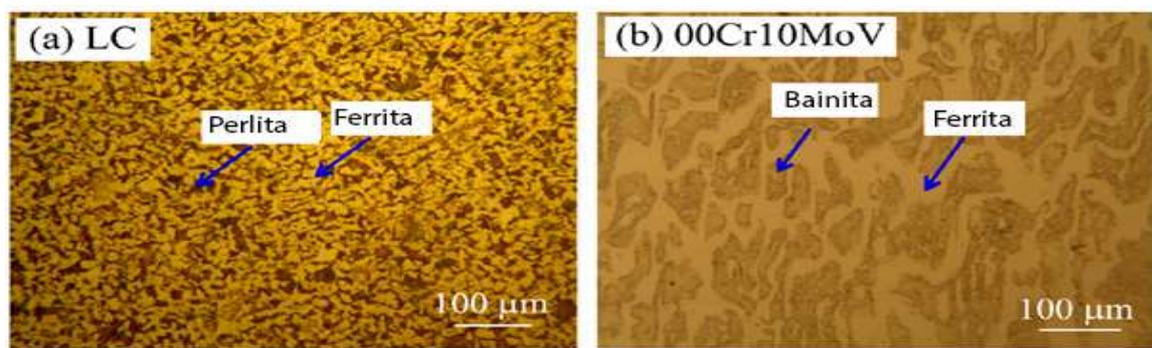
Autor	País	Tipo de Aço	Carbono (C %)	Manganês (Mn %)	Silício (Si %)	Fósforo (P %)	Enxofre (S %)	Vanádio (V %)	Molibdênio (Mo %)	Cromo (Cr %)
Shi, Ming, Sun (2017)	China	LC (baixo carbono)	0,22	1,44	0,53	0,025	0,022	0,038	-	-
		00Cr10MoV	0,014	1,49	0,049	0,013	0,007	0,059	1,16	10,37
Zhiyong <i>et al.</i> (2016)	China	HRB 400 Cr10 Mo1	0,01	1,49	0,49	0,01	0,01	0,06	1,16	10,36
		HRB 400	0,196	1,57	0,57	0,024	0,017	-	-	0,08
Liu <i>et al.</i> (2016)	China	1,5Cr (1,5% cromo)	0,171	1,3	0,66	0,014	0,008	-	-	1,5
		3Cr (3% cromo)	0,184	1,23	0,65	0,007	0,012	-	-	3,02
		5Cr (5% cromo)	0,157	1,57	0,45	0,01	0,004	-	-	5,06

Fonte: Adaptado de (SHI; MING; SUN, 2017; ZHIYOUNG *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2016).

Por outro lado, Shi, Ming e Sun (2017) estudaram o comportamento do aço LC e do MC, cujas composições químicas são visualizadas na tabela 5. Os resultados apresentados mostram que o filme de passivação do aço MC é mais protetor do que o filme formado pelo aço LC. A taxa de corrosão será maior no aço LC.

A figura 9, apresentada por Shi, Ming e Sun (2017), demonstra a diferença das fases da microestrutura dos aços LC e MC. O aço LC apresenta fases de perlita e ferrita; por sua vez, o MC é composto por fases de bainita e ferrita. Pode-se observar que a adição de cromo pode mudar as fases da microestrutura do aço.

Figura 9 – Imagem de microscopia ótica dos aços LC e MC, respectivamente



Fonte: Shi, Ming e Sun (2017).

Mancio *et al.* (2008) utilizaram o mesmo aço MC que será utilizado neste estudo. Os autores constataram que o filme de passivação desse aço é muito mais protetivo do que o filme do aço LC. O filme é mais protetivo devido à camada interna ser formada por $\text{Cr}(\text{OH})_3$, principal responsável pela passivação de aços inoxidáveis. Além disso, Fe_3O_4 é encontrado em pequenas quantidades. Na camada externa, há presença de óxidos de cromo como óxido de cromo (VI) (CrO_3), hidróxido de cromo (II) ($\text{Cr}(\text{OH})_2$) e guyanaita (CrOOH).

2.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE DO FILME DE PASSIVAÇÃO

A composição do filme de passivação dos metais apresenta comportamento eletroquímico semelhante a um semicondutor. Geralmente, a estrutura eletrônica desses filmes é discutida através de bandas de energia, em que os intervalos entre as bandas representam as propriedades do filme. A condutividade do metal no estado sólido é obtida pela ocupação da banda de condução. Nos semicondutores, a banda

é menor e os elétrons podem ser movidos para a banda de condução. (POURSAE, 2016).

Ao adicionar elemento dopante ao semicondutor, criam-se lacunas que conduzem corrente e, devido à ausência de um elétron, gera-se uma carga positiva. Os elétrons carregados positivamente são denominados semicondutores do tipo-n. Por outro lado, essa adição pode provocar o surgimento de elétrons livres, que geram corrente elétrica ao ganhar movimento e são denominados semicondutores do tipo-p. Os elementos dopantes devem ser capazes de liberar elétrons para a banda de condução (doadores), pois fornecem elétrons livres para semicondutores do tipo-n ou emitem buracos para a banda de valência (aceitadores), pois fornecem vazios para semicondutores do tipo-p. Os filmes de passivação podem apresentar condutividade característica, tanto do tipo-p, quanto do tipo-n. O tipo de semicondutor irá depender do potencial aplicado, potenciais mais baixos, entre 0 e 0,3 volt (V), fazem com que o filme exponha características de semicondutor do tipo-p, enquanto, em potenciais mais elevados, até 0,9 V, a característica presente é de semicondutor do tipo-n. Além do potencial, a composição química do aço também interfere no tipo de semicondutor formado. (HAKIKI, 2011; GUO *et al.* 2014; POURSAE, 2016; WILLIAMSON E ISGOR, 2016).

Quando um semicondutor entra em contato com um eletrólito, as cargas elétricas são transferidas entre o semicondutor e a solução. O potencial eletroquímico da solução é determinado pelo potencial de redução e oxidação da solução eletrolítica. O potencial de redução e oxidação do semicondutor, por sua vez, é determinado pelo nível de Fermi. Se o potencial de redução e oxidação da solução e o nível de Fermi não estiverem em equilíbrio energético, será necessária a troca de carga entre o semicondutor e a solução para equilibrar as duas fases. À medida que acontece a transmissão de cargas, na região, são formadas duas camadas: a camada da interface entre o eletrodo e o eletrólito e a camada da carga espacial. A distribuição das cargas na interface semicondutor/eletrólito é determinada pela capacitância da camada espacial em função do potencial do eletrodo. (POURSAEE, 2016; WILLIAMSON, ISGOR, 2016).

O aço empregado na construção civil também forma filme de passivação com comportamento de semicondutor do tipo-n em decorrência das características alcalinas do concreto, independente da intensidade da carga aplicada. As propriedades eletroquímicas desse filme tem papel fundamental na resistência contra

a corrosão. Entretanto, à medida que o concreto entra em contato com íons de cloreto, o comportamento de semicondutor muda e, por consequência, ocorre a diminuição da espessura do filme, bem como a diminuição da resistência à corrosão. Além disso, a composição do metal pode interferir no tipo de semicondutor, principalmente, na presença de cromo na liga. (LI *et al.* 2007; GUO *et al.* 2014; POURSAAE, 2016; WILLIAMSON, ISGOR, 2016).

O cromo tem papel fundamental na passivação, conforme o teor da sua adição, e na mudança do comportamento semicondutor do filme de passivação, devido à presença de seus óxidos. Teores muito baixos de cromo diminuem a capacidade de proteção do filme, enquanto, em teores adequados, os íons de cromo apresentam facilidade em se transferir para o filme, além de gerarem filmes com espessura menor. (LI *et al.* 2007).

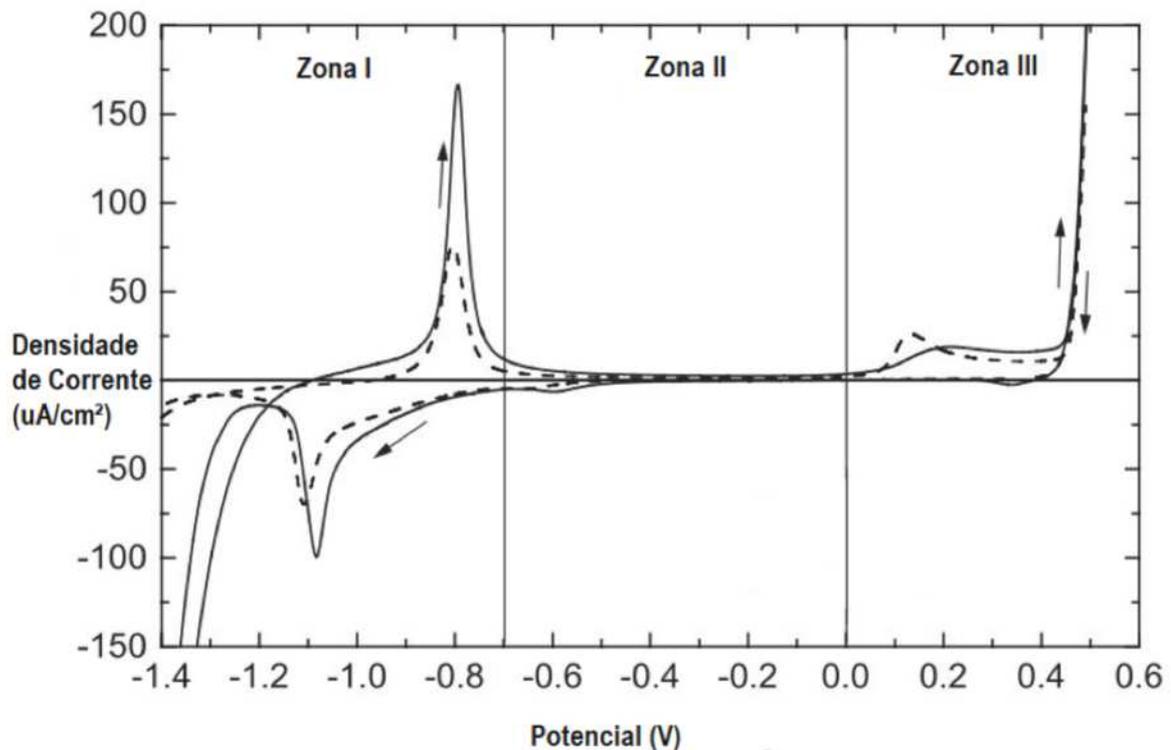
2.4.1 Voltametria Cíclica

A técnica de polarização potenciodinâmica cíclica é largamente utilizada para estudo de corrosão, pois fornece um itinerário em que são indicados os potenciais com atividade sobre a amostra. De maneira simplificada, pode-se dizer que o ensaio apresenta os comportamentos eletroquímico e eletrodinâmico do sistema em estudo. (ABREU *et al.*, 2004; MANCIO, 2008; ZHANG *et al.*, 2009).

O ensaio de voltametria cíclica apresenta as características da formação e do rompimento do filme de passivação. A apresentação dos resultados dos ensaios são dadas em 3 zonas, exemplificadas na figura 10: (ABREU *et al.*, 2004, CABRINI, LORENZI, PASTORES, 2014).

- Zona I: Na reação anódica, a densidade de corrente positiva permite a formação de íons, óxidos e hidróxidos: Fe^{+2} , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_2$. Na fase catódica, a densidade de corrente negativa gera consumo do filme de passivação formado na zona II.
- Zona II: Os óxidos, formados na zona I, originam o filme devido ao acréscimo do potencial;
- Zona III: O aumento da densidade de corrente, na fase anódica, forma a zona transpassiva, que é responsável por quebrar o filme.

Figura 10 - Voltamograma cíclico de aço com baixo teor de carbono em solução alcalina



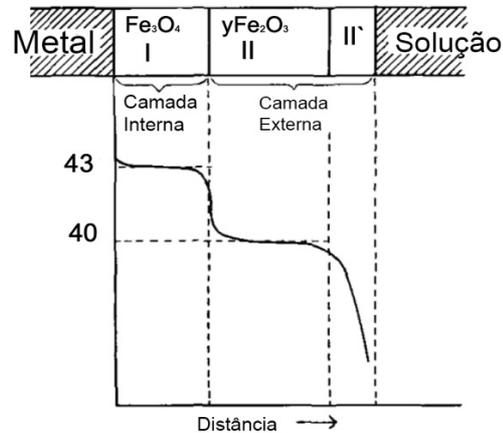
Fonte: Adaptado de Abreu *et al.*, (2004)

As reações anódicas, na zona I, são responsáveis por formar os óxidos e os hidróxidos. Nas amostras de aço LC, primeiramente, é formado $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Posteriormente, acontece o desenvolvimento de Fe_3O_4 . No aço MC, ambos são formados na fase anódica. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é predominante, porém, é possível encontrar Fe_3O_4 e $\text{Cr}(\text{OH})_2$. (MANCIO, 2008; MANCIO *et al.* 2008).

2.4.2 Polarização Catódica Galvanostática

A polarização catódica galvanostática (PCG) foi descrita primeiramente por Nagayama e Cohen (1952), apresentado na figura 11. Nessa imagem, a composição de cada camada do filme de passivação, o metal e a solução dos poros são apresentados. A camada interna é a camada mais próxima ao metal e a camada externa é a camada mais próxima à solução. O cálculo da espessura total do filme pode ser realizado a partir da obtenção desses dados. O consumo das camadas acontece da camada interna à externa, ou seja, do metal em direção a solução.

Figura 11 – Gráfico de PCG e composição do filme



Fonte: Adaptado de Nagayama e Cohen (1952)

O método de PCG foi utilizado por Mancio (2008) para determinar a espessura do filme de passivação em aços passivados com soluções simulada dos poros. A técnica consiste em formar uma camada passivadora através da aplicação de potencial sobre a amostra ou inserindo-a em solução de pH elevado. Após, aplica-se corrente catódica constante sobre a amostra a fim de reduzir o filme. Os resultados das medições eletroquímicas são expressados em gráficos de potencial versus tempo em segundos (s) ou densidade de carga (C/cm²), de acordo com o figura 12. A espessura do filme de passivação pode ser calculada a partir dos resultados obtidos com PCG, desde que se conheça a composição do filme, conforme a equação 6.

$$Y = \frac{CMW}{\delta nF} \quad (6)$$

Em que:

y: espessura estimada do filme de passivação em centímetros (cm);

C: carga (C/cm²), resultado obtido pelo PCG;

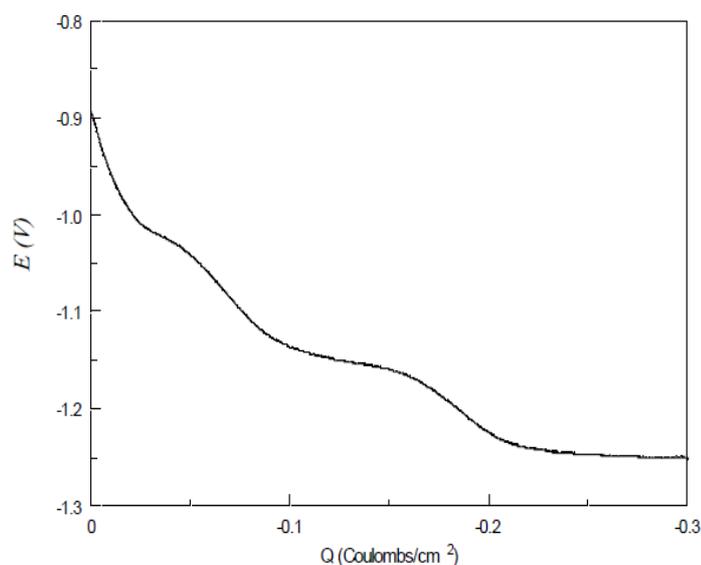
MW: peso molecular em gramas por mol (g/mol);

δ: gravidade específica em gramas por metro cúbico (g/m³);

F: Constante de Faraday (96500 coulombs/equivalente);

n: número de e⁻ trocados (equivalentes/mol).

Figura 12 – Curva de Polarização Catódica Galvanostática



Fonte: Mancio (2008, p. 61).

Partindo desse pressuposto, Kanagasabapathy (2013) também utilizou PCG para o estudo de filmes de passivação na nanoescala de óxidos mistos ($\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}$). O trabalho aborda a espessura desses nanofilmes eletrodepositados em condição galvanostática e a relevância da composição da liga, como um processo de controle. A partir dos resultados obtidos, foi possível otimizar modelos de deposição e determinar a composição do filme de passivação.

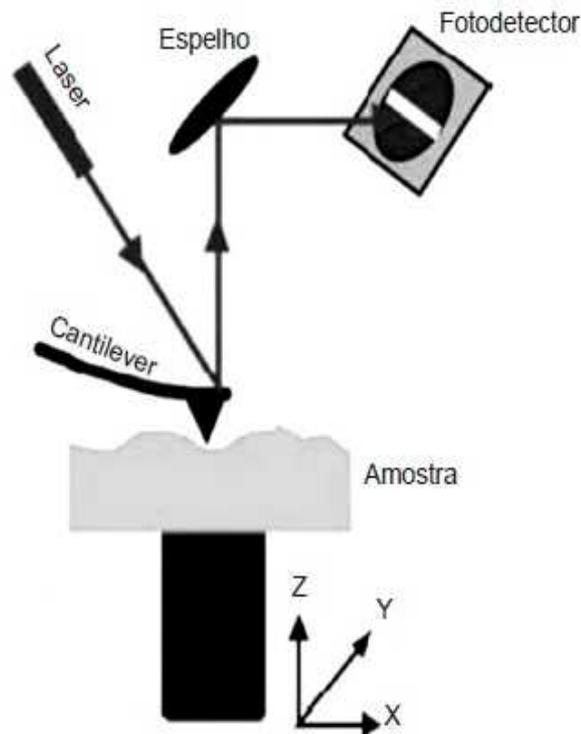
Kabulska e Zakroczymski (2007) explicam o aumento da entrada de hidrogênio no ferro a partir da solução alcalina em potenciais definidos. Para essa investigação, buscou-se verificar essa entrada com soluções de NaOH. A redução do filme de passivação foi observada a partir de 0,1 M de NaOH com pH 12,6, e está associada a oxidação anódica do ferro em condições eletroquímicas específicas.

2.4.3 Topografia do Filme de Passivação

O microscópio de força atômica (AFM) é um equipamento moderno e capaz de gerar imagens para as análises na nanoescala, sendo possível a visualização de átomos, composição dos materiais e topografia da superfície. As leituras são baseadas na varredura da superfície, em que a interação entre o material e o *cantilever* provoca deflexões, gerando diferenças de ângulos, que são captadas pelo

laser do fotodetector. A figura 13 demonstra o funcionamento do equipamento. (LOPES E FONSECA FILHO, 2015)

Figura 13 – Exemplificação da varredura de superfície com AFM



Fonte: Adaptado de Fernandes, Paulin Filho e Morelli, (2011).

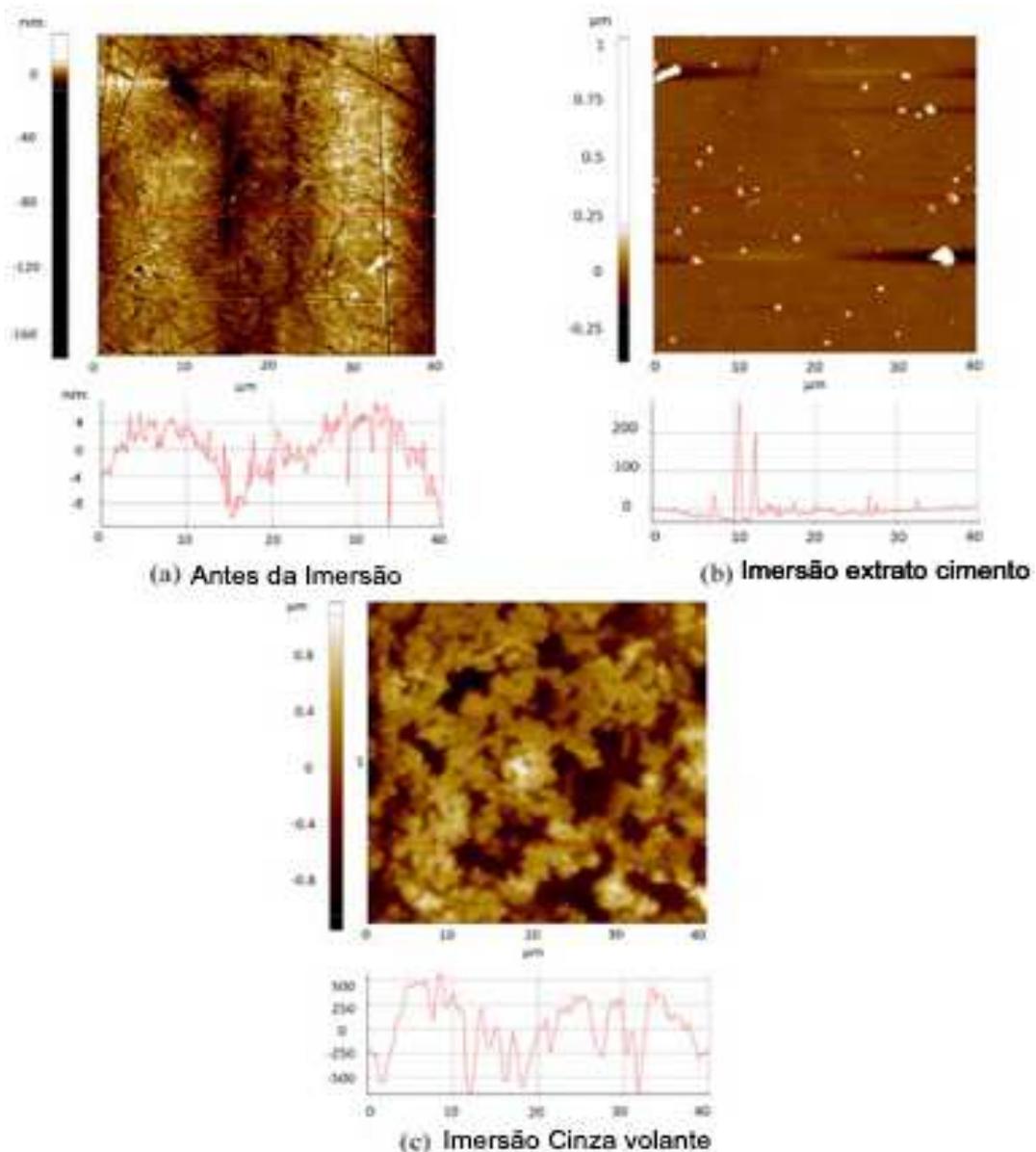
O filme de passivação se estabelece na superfície do elemento metálico. Desta maneira, estuda-se a superfície do metal em busca da estrutura passivadora que o protege. A topografia do filme depende do ambiente no qual o metal se encontra. Guo *et al.* (2016) utilizaram o AFM para visualizar as fases e a topografia da austenita e da ferrita passivadas ao ar. Além da diferença entre as cores dos elementos, a austenita tem cor mais clara e a ferrita é mais escura, é possível verificar a diferença topográfica entre os dois elementos, que varia em tornos de 50 nm.

Por sua vez, Alves *et al.* (2005) utilizou as imagens da varredura feita pelo AFM para observar a diferença topográfica entre o aço LC e o aço com cromo, após tratamento térmico. Com essas análises, foi possível visualizar a microestrutura dos aços e a superfície do filme de passivação. Além disso, as imagens produzidas com o AFM foram utilizadas como ferramenta de validação dos estudos eletroquímicos feitos nas amostras.

Li e Cheng (2016) usaram AFM para caracterização topográfica em amostras de aço passivadas em potenciais formadores de filme de -0,1 V, 0,5 V e 0,7 V por 60 minutos. Sendo possível observar a formação do filme, a partir da variação do potencial e do tempo de exposição, e o perfil topográfico.

O perfil topográfico da amostra, visto na figura 14, possibilita a análise da rugosidade. Existem inúmeros estudos que calcularam a rugosidade das amostras para analisar a eficácia do filme de passivação e dos inibidores de corrosão, as características dos filmes com a variação de pH e a composição da solução dos poros, simulada ou não. (FINSGAR *et al.*, 2016; CHEN, *et al.*, 2020)

Figura 14 – Vista superior e perfil topográfico produzido com AFM



Fonte: Adaptado de Chen *et al.* (2020).

O ensaio de AFM realizado por Chen *et al.* (2020) apresenta na figura 14 (a) uma amostra de aço após o processo de polimento, sem a formação do filme de passivação. Na figura 14 (b) e 14 (c), os dados de varredura demonstram as amostras em contato com solução de poros simulada de cimento e cinza volante, respectivamente. As mudanças das características dessas soluções simuladas provocam alterações no perfil topográfico e no filme, concordando com as afirmações de Gentil (1996) e Liu *et al.* (2016), em que se destaca o papel fundamental da composição das soluções na formação do filme, além do pH.

A partir da varredura no modo contato e da obtenção do perfil topográfico, é possível calcular a rugosidade do filme de passivação. Chen *et al.* (2020) utilizaram os dados coletados por AFM para avaliá-la em amostras imersas em solução simulada de cimento e cinza volante. Com auxílio da equação 7, pode-se estimar a rugosidade da amostra sem filme em 4,5 nm. Após 14 dias em contato com solução simulada de cimento, a rugosidade da amostra tem ligeiro aumento para 22,8 nm. Já a amostra imersa durante 14 dias em solução simulada de cinza volante, a rugosidade foi de 201 nm.

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z)^2}{n}} \quad (7)$$

Em que:

R_q : rugosidade da amostra;

Z_i : altura de cada ponto;

Z : altura média;

n : número de pontos coletados.

O AFM permite uma infinidade de estudos. Recentemente, Lunardi (2018), em um estudo produzido no PPGECC da UNISINOS, utilizou o equipamento para analisar a microestrutura da zona de transição de concretos, por representar um elo fraco na mistura. Buscou-se avaliar essa zona através varredura das diferenças de fase na região entre o agregado e a pasta.

2.4.4 Módulo de Elasticidade por Nanoindentação

Dentre as técnicas utilizadas para medir dureza, a indentação é a mais difundida. A técnica permite análise das propriedades elastoplásticas da superfície do material. A análise em nanoescala se denomina técnica de nanoindentação. Nessa técnica, o nano indetador, com geometria conhecida, é pressionado sobre o material a ser analisado até que determinadas carga e profundidade sejam atingidas. Esses parâmetros podem ser configurados previamente. A deformação do material durante o ensaio representa as propriedades mecânicas do mesmo. (BLANDO, 2005; SOUZA, 2007).

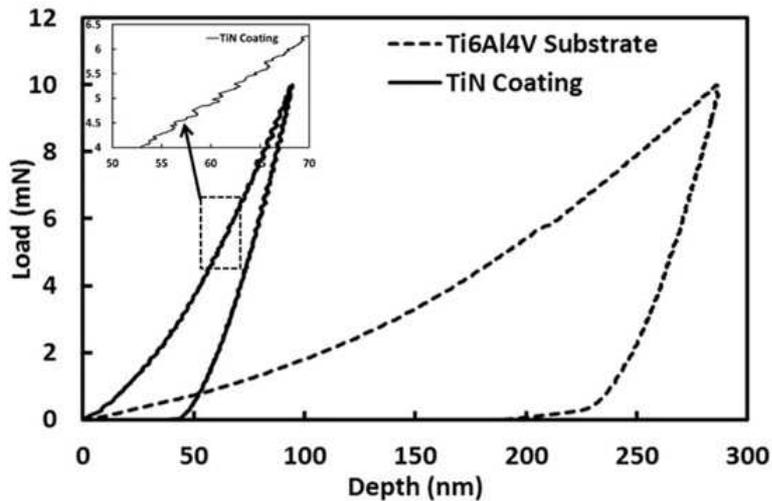
Conforme o indetador interage, o carregamento provoca deformações plástica e elástica na amostra. A dureza do material é estimada pela profundidade da penetração do indetador. Durante a remoção do indetador, somente a porção elástica tende a voltar à posição original. Desta forma, o módulo de elasticidade do material pode ser conhecido, pois a deformação que o material sofre está ligada à sua recuperação elástica. (BLANDO, 2005; ZHU *et al.*, 2007).

A nanoindentação também é uma técnica muito usada para estudar o comportamento mecânico de filmes finos na superfície de metais. Geralmente, percebe-se que a dureza do filme é menor do que a dureza da matriz. O módulo de elasticidade de aço LC pode variar entre 30 a 50 GPa. O modulo de elasticidade baixo significa que a deformação elástica é baixa. (KUI *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2012).

O AFM tem inúmeras funções também pode ser usado para medir as propriedades elásticas de um material, pois permite a realização de nanoindentação. No AFM, aplica-se força menor do que em os outros equipamentos, esse fato permite medir os materiais com maior precisão e em menor escala. (RADMACHER, 1997).

A figura 15 demonstra um gráfico típico de carga versus profundidade, registrados durante a nanoindentação de substrato e filme. Durante a inserção são registradas instabilidades na carga associadas à instabilidade plástica do filme. (DATTA *et al.*, 2018).

Figura 15 – Gráfico de nanoindentação do substrato de liga metálica



Fonte: Adaptado de Datta *et al.* (2018).

O gráfico exibe duas linhas com comportamentos distintos. A linha sólida apresenta pouca deformação quando a carga é aplicada. Essa característica é atribuída aos filmes formados sobre o substrato. Já a linha tracejada apresenta, para a mesma carga aplicada sobre filme, uma grande deformação. As características dos gráficos dependem da composição do aço, do tipo de filme presente na superfície, da presença de agentes agressivos, entre outros. Atualmente, existem estudos voltados a analisar filmes eletrodepositados nos metais para protegê-los da corrosão. As análises são feitas em paralelo aos ensaios eletroquímicos, pois apresentam os comportamentos mecânico e eletroquímico do filme.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

No capítulo referente ao programa experimental, estão descritos o planejamento experimental, os materiais utilizados e os métodos de ensaios.

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

No desenvolvimento do programa experimental, adotou-se dois caminhos, os ensaios de imagem realizados para avaliar a rugosidade e módulo de elasticidade do filme de passivação e os ensaios eletroquímicos para correlacionar a rugosidade com a espessura desse filme.

3.1.1 Fatores de Controle e níveis de estudo

Foram estipulados os seguintes fatores de controle:

- Variação do pH devido à utilização de solução simulada dos poros de pasta com a adição de cinza volante;
- Variação do pH devido à utilização de solução simulada dos poros de pasta a adição de sílica ativa;
- Variação do pH devido à carbonatação;
- Correção da força iônica, pois a partir do pH 12,6 a concentração de álcalis reduz e não condiz com as hidroxilas, impossibilitando a reprodução fidedigna em laboratório.
- Aço baixo carbono CA-50 ϕ 10mm;
- Aço Microcompósito ChromX 9100 ϕ 10mm;.

A tabela 7 apresenta os níveis de estudo para os fatores de controle:

Tabela 7 – Níveis de estudo para os fatores de controle pH e força iônica

	pH	13,6	13,22	12,6	11	10	9	8
Correção da IS	K ₂ SO ₄	Sem necessidade de correção		0,09	0,05	0,03	0,03	0,03
	C ₅ H ₇ K ₃ O ₆			0,09	0,05	0,03	0,03	0,03
	Sem correção	0,85	0,4	0,04	0,001	0,0001	0,00001	0,000001

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.2 Fatores Fixos

Os fatores fixos serão apresentados em função do ensaio, pois o microscópio de força atômica exige preparação distinta.

3.1.2.1 Voltametria Cíclica e Polarização Catódica Galvanostática

- Superfície do aço: superfície sem polimento, apenas com limpeza química para preservar as características da superfície, de acordo com a prescrição da NBR 15158 (ABNT, 2016).

3.1.2.2 Microscópio de Força Atômica (AFM)

- Superfície aço: a barra foi cortada transversalmente e lixada com as lixas de número 400, 600, 800, 1200 e 2400, além do acabamento superficial com pasta diamantada de 1 μm .

3.1.3 Variáveis de resposta

- Potencial de formação do filme de passivação: para todas as amostras e as soluções utilizadas;
- Espessura do filme de passivação: para todas as amostras e as soluções utilizadas;
- Rugosidade do filme de passivação: para os dois tipos de aço e as soluções de pH 13,6, 13,22 12,6 e 8;
- Módulo de elasticidade do filme de passivação: para os dois tipos de aço e as soluções de pH 13,6, 13,22 12,6 e 8;

3.2 MATERIAIS

Neste item são apresentados os insumos e os equipamentos utilizados no programa experimental.

3.2.1 Insumos

Para a elaboração da pesquisa foram utilizados insumos de forma direta e indireta. Os insumos utilizados estão apresentados a seguir:

3.2.1.1 Aço

Foram usados vergalhões de aço baixo teor de carbono do tipo CA-50S, produzido pela Gerdau S.A., e aços microcompósito ChromX 9100 com adição de cromo, produzidos pela MMFX Steel Corporation. As barras apresentavam diâmetro de 10 milímetros (mm). A tabela 5 apresenta os teores limites da composição dos aços, tanto na norma americana, quanto na norma brasileira.

3.2.1.2 Soluções

Para a produção das soluções dos poros simuladas, foi utilizado: água deionizada, NaOH, KOH, sulfato de potássio (K_2SO_4) e citrato de potássio ($C_6H_7K_3O_5$). Ressalta-se que todos os reagentes foram do tipo PA (pureza análise). A tabela 8 apresenta a composição da solução dos poros simulada.

Tabela 8 – Composição da solução dos poros simulada

Solução	Adaptado de:	pH Ref.	pH Calc.	Mol/l						IS Calc.
				NaOH	KOH	Ca(OH) ₂	K ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	OH ⁻	
1	Ortolan (2015)	13,64	13,6	0,10	0,30	0	0	0	0,40	0,4
2	Ortolan (2015)	13,22	13,2	0,01	0,15	0	0	0	0,16	0,04
3	Ortolan (2015)	12,62	12,6	0,01	0,03	0	0	0	0,04	0,01
4	-	-	11,0	0,001	0	0	0	0	0,001	0,003
5	-	-	10,0	0,0001	0	0	0	0	0,0001	0,0003
6	-	-	9,0	0,00001	0	0	0	0	0,00001	0,00003
7	-	-	8,0	0,000001	0	0	0	0	0,000001	0,000003
8	Ortolan (2015)	12,62	12,6	0,01	0,03	0	0,015	0	0,04	0,0904
9	-	-	11,0	0,001	0	0	0,015	0	0,001	0,06
10	-	-	10,0	0,0001	0	0	0,010	0	0,0001	0,05
11	-	-	9,0	0,00001	0	0	0,010	0	0,00001	0,03
12	-	-	8,0	0,000001	0	0	0,010	0	0,000001	0,03
13	Ortolan (2015)	12,62	12,6	0,01	0,03	0	0	0,008	0,04	0,0904
14	-	-	11,0	0,001	0	0	0	0,008	0,001	0,06
15	-	-	10,0	0,0001	0	0	0	0,008	0,0001	0,05
18	-	-	9,0	0,00001	0	0	0	0,005	0,00001	0,03
17	-	-	8,0	0,000001	0	0	0	0,005	0,000001	0,03

Fonte: Elaborado pelo autor

As soluções 1, 2, 3, 8 e 13 foram baseadas em soluções dos poros extraídas do concreto por Ortolan (2015). Optou-se por essas soluções pela disponibilidade de materiais e pelas condições ambientais, além dar seguimento aos estudos feitos no grupo de pesquisa (GMat) do PPGEC.

A composição das soluções foi adaptada, para garantir que a quantidade de hidroxila fosse igual. As soluções 1 a 7 não tiveram a força iônica alterada; as soluções 8 a 12 tiveram força iônica ajustada, conforme preconizada por Mancio *et al* (2009) por meio da adição de K₂SO₄; e nas soluções 13 a 17 foi adicionado citrato de potássio (C₆H₇K₃O₅), com o objetivo elevar a força iônica.

3.3 MÉTODOS DE ENSAIOS

3.3.1 Equipamentos

Cada ensaio exige equipamentos específicos. Neste item são apresentados os equipamentos e a localização nas dependências na universidade.

3.3.1.1 Voltametria Cíclica

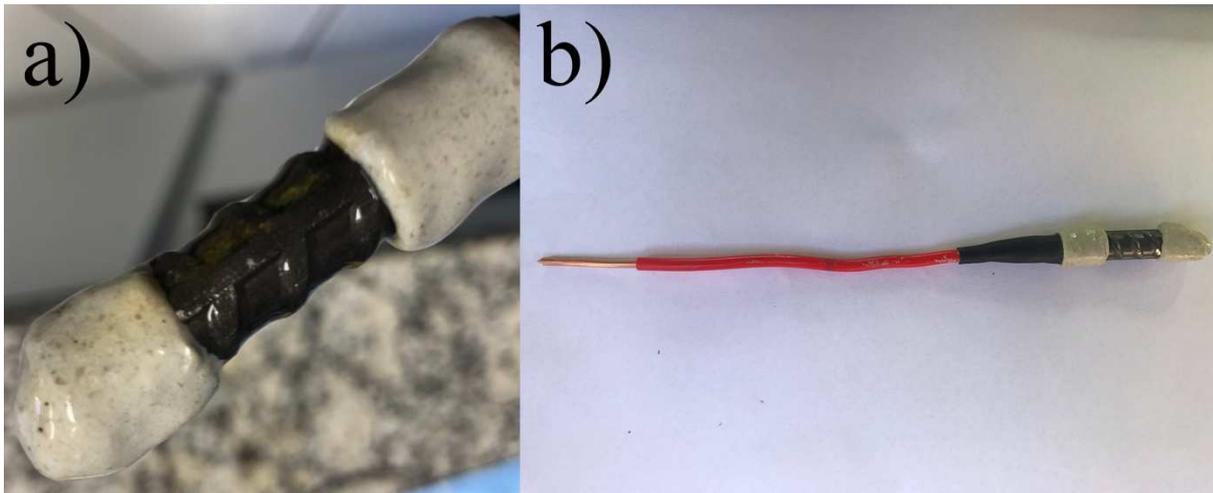
3.3.1.1.1 Eletrodo de Trabalho

Os eletrodos de trabalho foram os dois tipos de aço. O aço baixo carbono CA-50S, produzido pela Gerdau S.A., e o aço microcompósito ChromX9100, produzido MMFX Steel Corporation e enquadrado no tipo CS. A composição química dos aços deve obedecer aos valores referidos na tabela 5. Os vergalhões foram usados sem nenhuma alteração na superfície. (WHEAT *et al.* 1997; FIGUEIRA *et al.* 2017).

O aço estudado foi ligado a um condutor elétrico de cobre e isolado através de um tubo termo retrátil. Buscando simular as condições idênticas ao encontrado no concreto, as pontas dos aços foram revestidas com resina epóxi, mantendo apenas a superfície lateral do vergalhão aparente. (GHODS *et al.* 2010). A composição desses eletrodos é baseada na ASTM G71 (ASTM, 2014).

Os aços utilizados na construção civil tem nervuras, o que altera a área superficial da barra. Para conhecer a área da superfície, foi feita a digitalização tridimensional *laser* no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) da UFRGS. O equipamento que realizou a digitalização é da marca Digimill 3D. As amostras tiveram as pontas revestidas de resina epóxi e apresentavam 17,7 mm de extensão da superfície exposta e área de 5,92 cm². A figura 16 demonstra um eletrodo de trabalho utilizado. A figura 16 (a) mostra a imagem aproximada das amostras e a 16 (b) uma imagem do sistema. O aço foi fixado um condutor de cobre devido às suas propriedades condutivas. A fixação foi feita através de rosca nas amostras e no condutor de cobre. Posteriormente, a adesivo epóxi foi aplicado. Utilizou-se o adesivo epóxi Compound da marca Vedacit.

Figura 16 – Eletrodo de trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor

3.3.3.1.2 Eletrodos de Referência

Foi utilizado, como eletrodo de referência, um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) saturado em cloreto de potássio (KCl), da marca Metrohm.

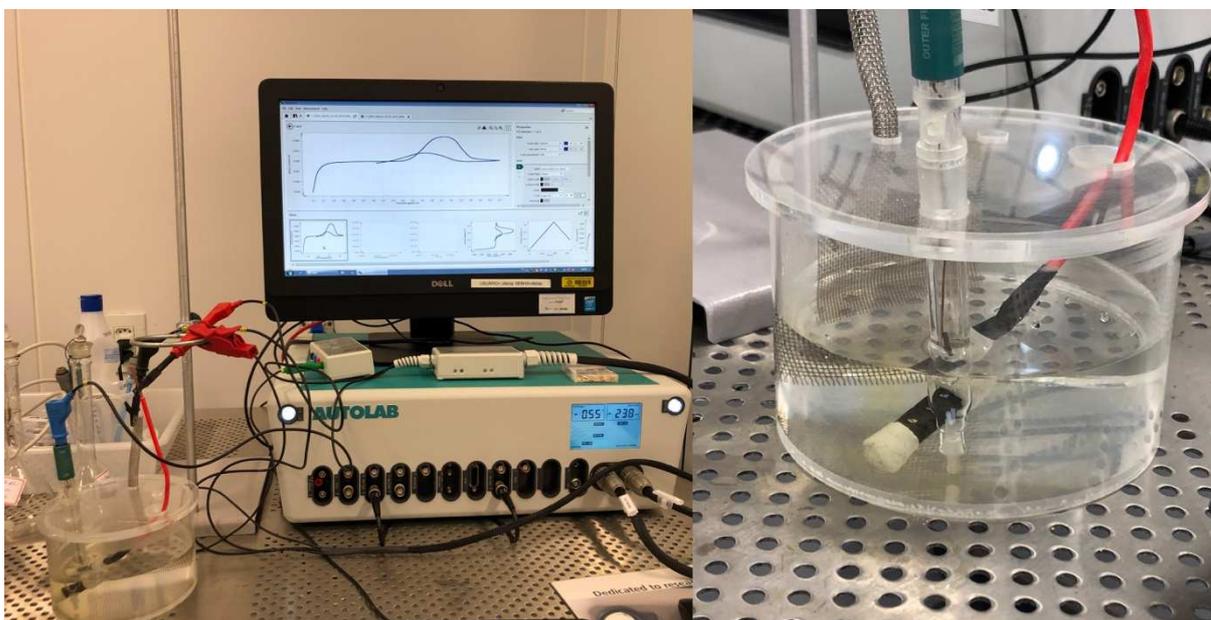
3.3.1.1.3 Contra eletrodo

Foi utilizado como contra eletrodo uma tela de aço inoxidável com área superior ao eletrodo de trabalho.

3.3.1.1.4 Célula Eletroquímica

Todos os elementos descritos acima foram imersos na solução dos poros simulada, formando uma célula eletroquímica conectada através de uma ponte salina à célula de referência. A figura 17 exemplifica essa situação.

Figura 17 – Representação da célula eletroquímica conectada à célula de referência e ao potenciostato no ensaio de voltametria cíclica



Fonte: Elaborado pelo autor

As células eletroquímicas descritas utilizaram 500 mililitros (ml) de solução dos poros de concreto simulada. O volume da solução foi determinado com o objetivo de preencher totalmente o recipiente de ensaio para minimizar o efeito da carbonatação da solução.

Os ensaios foram realizados conforme descrito por Mancio (2008). Os exemplares foram imersos nas soluções, momentos antes do início do ensaio. Para evitar a carbonatação, principalmente, nos pHs 11, 10, 9 e 8, as soluções foram produzidas antes da realização do ensaio. As soluções foram mantidas em garrafas do tipo PET e se mantiveram vedadas. O ensaio propriamente dito será descrito no item 3.3.1.

3.3.1.2 Polarização Catódica Galvanostática

3.3.1.2.1 Eletrodo de Trabalho

O eletrodo de trabalho utilizado na polarização catódica galvanostática tem as mesmas características do eletrodo utilizado nos ensaios de voltametria cíclica. A figura 16 demonstra esse eletrodo.

As células eletroquímicas descritas utilizaram 250 ml de solução simulada. O volume foi determinado da mesma forma descrita no item 3.2.2.1.4. O filme de passivação foi formado durante sete dias em que a amostra manteve contato com a solução simulada.

As amostras ficaram acondicionadas em sala com temperatura constante de 23°C e umidade relativa do ar de 60% ($\pm 2\%$). Foi necessário evitar o contato entre o condutor de cobre e a solução, entre a solução e o ar. Foi utilizado um anel de borracha para vedar a tampa das garrafas e permitir que a extremidade não isolada do cobre ficasse para fora da garrafa.

3.3.1.2.2 Eletrodos de Referência

Foi utilizado, como eletrodo de referência, um eletrodo de Ag/AgCl saturado em cloreto de potássio (KCl), da marca Gamry.

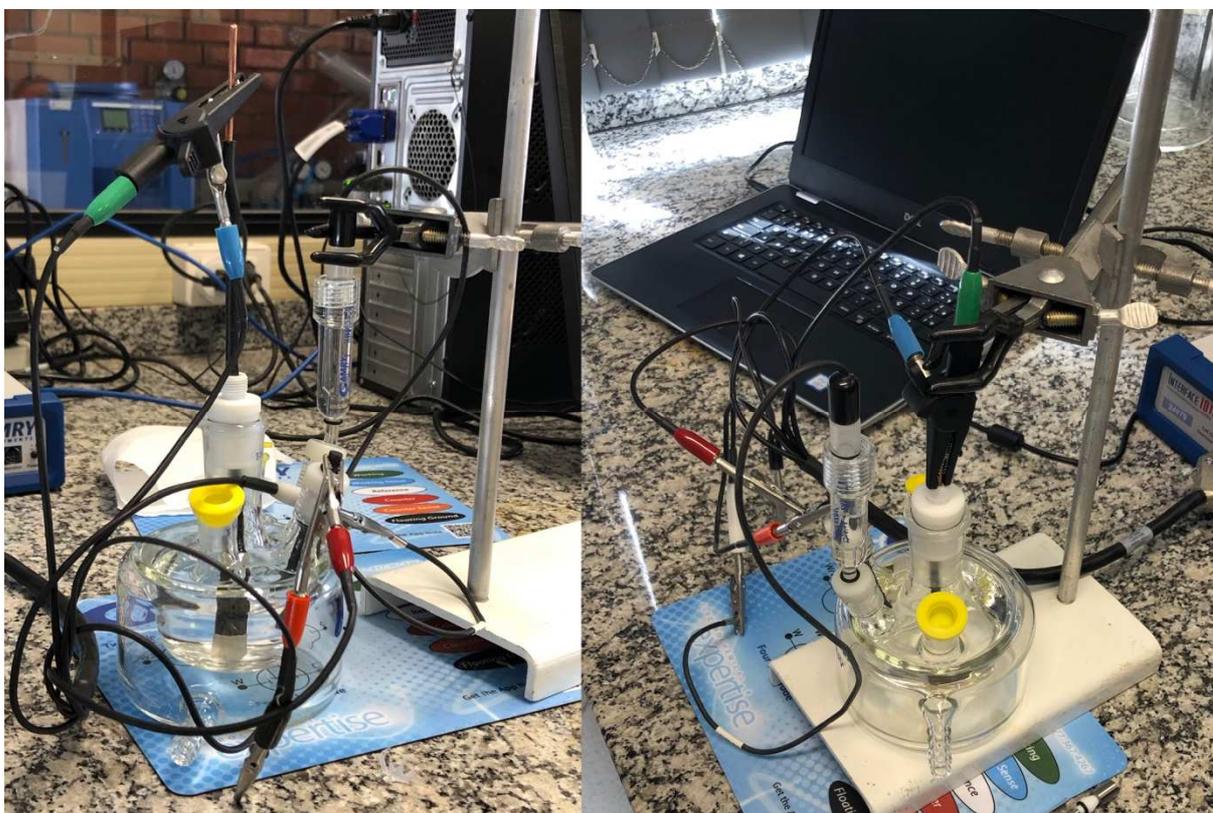
3.3.1.2.3. Contra eletrodo

Foi usado como contra eletrodo uma barra de grafite.

3.3.1.2.4 Célula Eletroquímica

Todos os elementos descritos anteriormente foram imersos na solução dos poros simulada, formando uma célula eletroquímica conectada através de uma ponte salina à célula de referência. A figura 18 exemplifica essa situação.

Figura 18 – Representação da célula eletroquímica conectada à célula de referência e ao potenciostato no ensaio de polarização catódica galvanostática



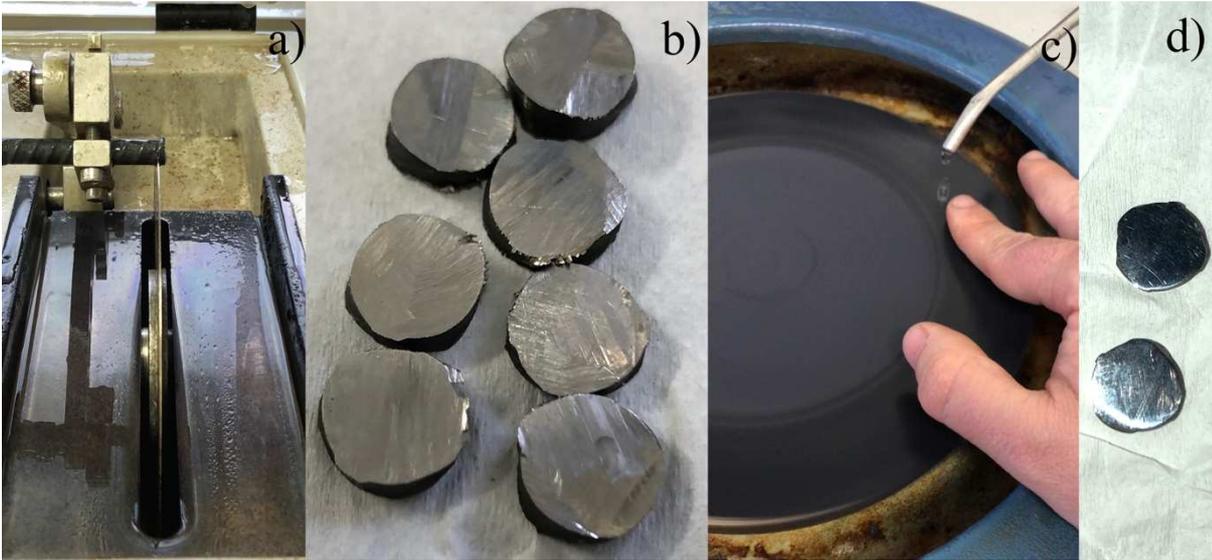
Fonte: Elaborado pelo autor

3.3.1.3 Microscópio de Força Atômica

3.3.1.3.1 Preparação das amostras

A figura 19 exibe a preparação das amostras para o ensaio no AFM. Diferentemente dos ensaios anteriores, no ensaio de AFM, as amostras tiveram a superfície preparada devido às exigências do equipamento. A figura 19 (a) demonstra o corte que foi feito com uma serra de precisão da marca Buehler, modelo losmet 1000. Na figura 19 (b), observa-se as amostras seccionadas com espessura de 3 mm; na figura 19 (c), as amostras sendo lixadas com lixas de número 400, 600, 800, 1200 e 2400; e, na figura 19 (d), as amostras já lixadas. Posteriormente, as amostras são polidas com pasta diamantada de 1 μm .

Figura 19 – Preparação das amostras para o ensaio no AFM



Fonte: Elaborado pelo autor

As amostras ficaram imersas na solução simulada por sete dias para a formação do filme e passivação. Durante o período de formação do filme, as soluções foram acondicionadas em garrafas do tipo PET com volume de 250 ml. As garrafas permaneceram em sala com temperatura controlada em $\pm 23^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa do ar de 60% ($\pm 2\%$). A figura 20 apresenta o equipamento da marca NT-MDT, modelo Solver Next, instalado no Itt Fuse, da UNISINOS. Os procedimentos de ensaio serão descritos no item 3.3.3.

Figura 20 – Microscopia de força atômica e polimento das amostras



Fonte: Adaptado de Lunardi (2018, p.55).

3.3.2 Voltametria cíclica

As curvas de voltametria cíclica foram produzidas em potenciostato da marca Autolab, modelo PGSTAT302N, disponível no Instituto Tecnológico Itt Chip na UNISINOS. As soluções foram preparadas de acordo com a tabela 8, apresentada no item 3.2.1.2. A preparação das amostras seguiu o item 3.2.2.1.1 e foi apresentado na figura 16. As amostras foram polarizadas por um potencial que variou de -1,2 V até 0,7 V e regressou ao ponto inicial de -1,2 V. A taxa de varredura foi 1 milivolt por segundo (mV/s). A configuração do equipamento foi igual para os dois aços. Os dados obtidos serão expostos no item 4.1.

3.3.3 Polarização Catódica Galvanostática

O ensaio foi realizado no potenciostato da marca Gamry, modelo Interface 1010E, localizado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da UNISINOS. O filme de passivação foi formado durante sete dias, período em que as amostras ficaram inseridas nas soluções dos poros simuladas. Os ensaios seguiram o método descrito por Mancio (2008). Foi aplicada uma corrente catódica constante para reduzir o filme de passivação. A queda de potencial foi monitorada ao longo do tempo, da mesma forma que a redução do filme sobre a superfície do aço. No aço LC, a taxa de aplicação da corrente foi de -0,6 milampère por centímetro quadrado (mA/cm²). No aço MC, a taxa foi alterada para -0,3 mA/cm². A taxa de aplicação da corrente foi alterada, pois, segundo Mancio *et al.* (2008), o filme de passivação no aço MC é mais fino. Essa taxa de aplicação reduz a velocidade de consumo do filme. Além disso, o consumo do filme em velocidade menor permite identificar com mais clareza o consumo das camadas. Os resultados serão apresentados em um gráfico de potencial (V) versus carga (Coulomb/cm²).

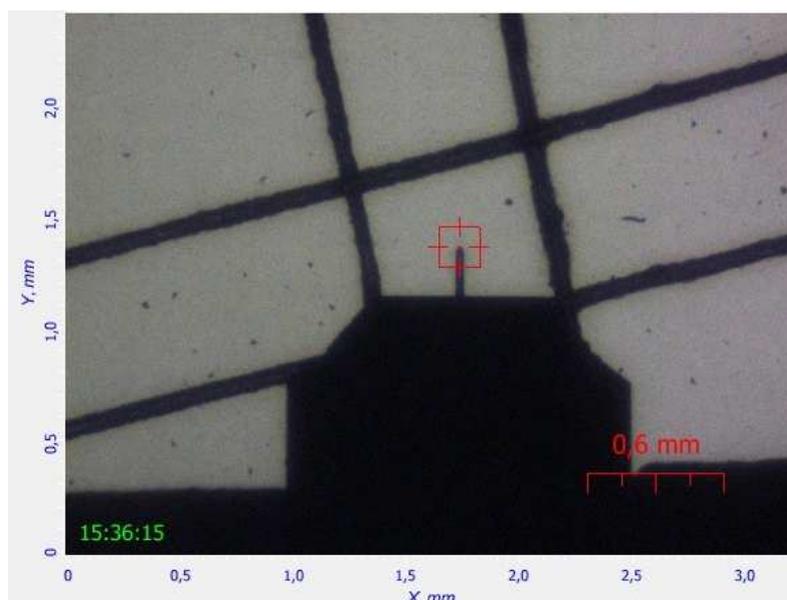
Para calcular a espessura estimada, a composição do filme de passivação foi adotada de acordo com a literatura. Definiu-se que a camada externa do filme de passivação do aço LC é por Fe₂O₃, cuja massa molar é 159,69 g/mol. A camada interna sendo composta por Fe(OH)₂, massa molar 89,86 g/mol. (MANCIO, 2008; GUNAY *et al.*, 2012). No aço MC a camada externa é composta por Cr(OH)₃, cuja massa molar é 103,02 g/mol, e a camada interna por Fe₂O₃. (MANCIO *et al.*, (2008).

No presente estudo, optou-se por realizar os ensaios sem alterar a superfície das amostras. Para conhecer a espessura da camada óxidos presentes na superfície da amostra, foi realizado ensaio sem formação de filme. Nesse ensaio, a amostra foi inserida na solução somente no momento do ensaio. Para o cálculo da espessura da camada de óxidos existentes, estipulou-se a composição da camada nos dois aços como FeO. Esse elemento tem massa molar de 71,844 g/mol.

3.3.4 Análises Através de Microscopia de Força Atômica (AFM)

As amostras foram processadas no AFM da marca NT-MDT, modelo Solver Next, do IIT Fuse. O filme de passivação foi formado seguindo o mesmo método da PCG. Além disso, a coleta dos dados foi delimitada a uma pequena área de 0,5 por 0,5 mm, apresentada na figura 21. Foram utilizadas ponteiras do tipo NT-MDT NSG10, série ouro, com frequência padrão de 240 quilohertz (kHz) e carga de 11,8 newton por metro (N/m). O próprio equipamento realiza os ajustes de amplitude e magnitude de leitura. O filme de passivação foi formado da mesma maneira que nos ensaios de polarização catódica galvanostática, ou seja, imerso nas soluções por sete dias. As leituras foram feitas nos pHs 13,6, 13,22, 12,6 e 8.

Figura 21 – Área delimitada da superfície das amostras para o ensaio de AFM



Fonte: Elaborado pelo autor

3.3.4.1 Rugosidade

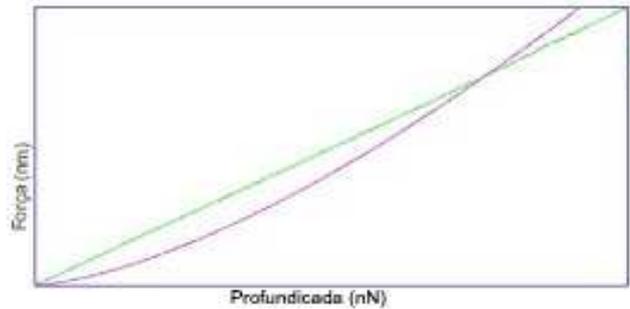
As leituras foram feitas utilizando o AFM em modo de contato no modo *force modulation*. Nesse modo, o resultado é a topografia, o magnetismo e as fases da amostra. Apenas os dados de topografia foram utilizados. As medições foram feitas em um quadrado, previamente definido com auxílio de um fissurometro, com dimensões de 0,5 por 0,5 cm, nos eixos x e y, como visto na figura 23. No centro da área demarcada na figura 23, foram coletados 1500 pontos em um quadrado medindo 5 nm por 5nm. A taxa de varredura foi de 3Hz. A rugosidade é fornecida pelo equipamento a partir da análise da topografia.

Esse equipamento não é capaz de para realizar as medições em meio líquido, por isso as configurações foram feitas previamente, antes do posicionamento da amostra. As leituras foram feitas com *gain* de 2,5 e *set point* de 2. As amostras foram posicionadas somente após configurar os itens acima citados, as dimensões da área, o número de pontos e a taxa de varredura. Antes de dispor a amostra, retirou-se o excesso de solução com um jato de água deionizada. Cada ensaio demorou 8 minutos e 44 segundos.

3.3.4.2 Módulo de elasticidade

Após a realização do ensaio para coletar a rugosidade do filme de passivação, foi feito o ensaio de nanoindentação, com o AFM, para determinar o módulo de elasticidade do filme. Foram coletados 16 pontos sobre a superfície do filme. Optou-se por fazer a coleta em um quarto da área varrida, ou seja, um quadrado medindo 2,5 por 2,5 μm . As ponteiros foram configuradas para aplicar força de 0,11 N/m. Os dados de força e deslocamento foram coletados em um gráfico semelhante ao apresentado na figura 22. Cada ponto gera um gráfico

Figura 22 – Gráfico força de nanoindentação e deslocamento



Fonte: Elaborado pelo autor.

O módulo de elasticidade de cada ponto foi calculado através da equação 8, cujo modelo foi desenvolvido Hertz, (1989) e semelhante a apresentada por Radmacher (1997). O desvio padrão admitido foi de 5 Gigapascal (GPa) para calcular o módulo de elasticidade médio da amostra. O coeficiente de Poisson foi o mesmo para os dois aços.

$$\Delta E = \frac{2}{\pi \tan(\alpha)} \frac{\Delta F}{\Delta \delta^2} (1 - \nu^2) \quad (8)$$

Em que:

E= módulo de elasticidade;

α = ângulo da ponteira;

F= força de indentação;

δ = profundidade da indentação;

ν = coeficiente de Poisson.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes à voltametria cíclica, a polarização catódica galvanostática e as varreduras no microscópio de força atômica. Os resultados demonstram as características do processo de formação do filme de passivação, a partir do estímulo causado pela aplicação de potencial elétrico sobre a amostra; a espessura, a rugosidade e o módulo de elasticidade desse filme. Por meio dos ensaios descritos, os resultados evidenciam as características dos aços LC e MC.

4.1 FORMAÇÃO DO FILME DE PASSIVAÇÃO

Os gráficos dos resultados do ensaio de voltametria cíclica para cada pH estudado são apresentados em dois itens. No primeiro item, 4.1.1, são apresentados os resultados obedecendo a variação do pH para o aço LC e no segundo item, 4.1.2, os resultados para o aço MC.

4.1.1 Aço Baixo Carbono

O gráfico da curva de voltametria cíclica demonstra, em detalhes, o processo de formação e consumo do filme de passivação. A representação pode ser dividida em três fases.

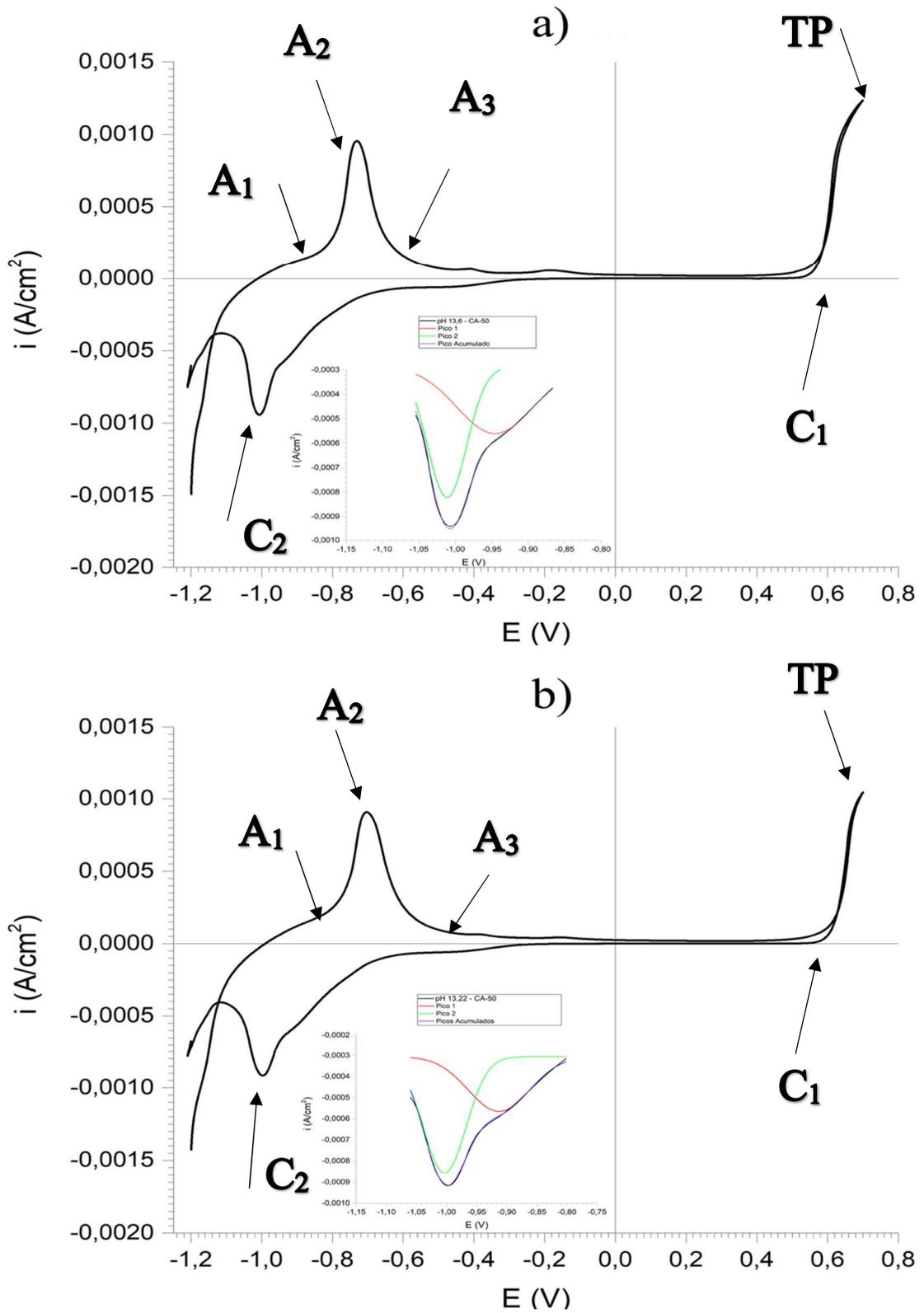
A primeira fase é caracterizada por dois picos, um inicial e outro terminal. Quando o potencial negativo segue como positivo, as reações anódicas determinam a formação de óxidos que dão origem ao filme de passivação. Ao retornar ao potencial inicial, as reações catódicas apresentam os picos que caracterizam a redução do filme formado anteriormente.

Na segunda fase, a densidade de corrente se aproxima de zero e o filme de passivação é, efetivamente, formado através da aplicação de potencial sobre os óxidos formados na primeira fase. Após a formação do filme, se o potencial continua sendo aplicado sobre a amostra, ocorre a formação da zona transpassiva, denominada de terceira fase.

Na terceira fase, conforme o potencial retorna ao valor negativo, há a recomposição do filme de passivação e, em seguida, o filme é quebrado e o processo de corrosão é instaurado. Além disso, há a formação de oxigênio.

As figuras 23 (a) e 23 (b) apresentam as curvas de voltametria cíclica das amostras com solução dos poros nos pHs 13,6 e 13,22, respectivamente. O ensaio inicia com potencial negativo de -1,2 V, avança até o potencial positivo de 0,7 V e, posteriormente, regressa ao potencial inicial de -1,2 V.

Figura 23 – Voltametria cíclica do aço LC nos pHs 13,6 e 13,22, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 23 (a) exibe a curva de voltametria do pH 13,6. Observa-se na fase anódica o ponto A_1 no potencial de -0,85 V. O pico A_2 ocorre no potencial de -0,73 V com densidade de corrente de $0,00095 \text{ A/cm}^2$ ou $0,95 \text{ mA/cm}^2$. Entre o potencial de -0,6 V, ponto A_3 , até o potencial de 0,65 V, o filme de passivação é formado efetivamente, pois os óxidos originados anteriormente se tornam em compactos, o que confere caráter protetivo. Uma vez formado o filme, com o acréscimo do potencial, a amostra tende a entrar em uma zona transpassiva, a partir do potencial 0,65 V, ponto TP. O filme de passivação é quebrado nesse ponto, entretanto, regenera-se com a diminuição do potencial. O potencial regressa em direção ao potencial de origem, na fase catódica. No ponto C_1 , o potencial é de 0,6 V. Quando o potencial chega a -1 V e a densidade a $-0,94 \text{ mA/cm}^2$, ocorre o consumo desse filme, representado pelo pico C_2 . A amplitude dos picos de formação e consumo do filme depende da velocidade de varredura e do pH da solução em que a amostra está em contato, uma vez que também é capaz de causar a transformação da estrutura da amostra. A amplitude da densidade de corrente pode ser associada à espessura do filme. (GUZMAN *et al.*, 1981; RAMASUBRAMANIAN *et al.*, 1985; VOLPI *et al.*, LIU *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2020).

Ao detalhar o ponto C_2 , pode-se observar a ocorrência de um ombro no consumo do filme de passivação, ou seja, existem dois picos que somam seus valores e resultam em um pico com valores acumulados. O primeiro pico, representado pela linha vermelha, ocorre quando o potencial atinge -0,95 V e a densidade $-0,56 \text{ mA/cm}^2$. Esse pico representa o consumo da camada externa do filme. O segundo pico, representado pela linha verde, ocorre no potencial de -1,01 V e densidade de $-0,83 \text{ mA/cm}^2$. Esse pico representa o consumo da camada interna do filme. A soma dos dois picos é representada pela linha azul, que coincide com a linha preta, que representa a curva de voltametria cíclica. (MANCIO, 2008; WANG *et al.*, 2020).

A redução do pH para 13,22, visto no gráfico 2 (b), causa poucas mudanças na curva de voltametria, pois o ponto A_1 tem potencial -0,8 V e o pico A_2 , cuja densidade de corrente é de $0,89 \text{ mA/cm}^2$, e o potencial para -0,7 V. A formação do filme de passivação, a partir da compactação dos óxidos formados anteriormente, inicia no ponto A_3 , em que o potencial é -0,6 V e se estende até o potencial 0,63 V. A zona transpassiva é formada a partir do potencial 0,63 V. Na fase catódica, ponto C_1 , a zona transpassiva se desfaz no potencial é 0,63 V. O filme de passivação é consumido totalmente no pico C_2 , cujo potencial é -1 V e a densidade é $-0,91 \text{ mA/cm}^2$. Novamente,

como ocorrido no pH 13,6, existe um ombro no pico C₂. Esse ombro caracteriza o consumo das camadas do filme. O primeiro pico, representado pela linha vermelha, equivale ao consumo da camada externa e acontece no ponto de potencial -0,91 V e densidade de corrente -0,56 mA/cm². No segundo pico, representado pela linha verde, forma-se no potencial -1 V e na densidade -0,85 mA/cm². As camadas representam o consumo de Fe(OH)₂ e Fe₃O₄. (GUZMAN *et al.*, 1981; VOLPI *et al.*, LIU *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2020).

Observa-se que a redução do pH alterou, mesmo de forma tímida, o posicionamento dos picos que caracterizam a formação de óxidos e o consumo do filme de passivação. Além disso, o pH mais elevado provoca a formação dos filmes mais condutivos e, esse comportamento, enfatiza a importância do pH para a formação da camada passivadora. Deste modo, com a redução do pH da solução, é necessário um potencial maior para a formação e a compactação desses produtos, caracterizados em um filme de passivação. (GUZMAN *et al.*, 1981; LIU *et al.*, 2017; MOHMOUD H., 2019).

Ao analisar o diagrama de Pourbaix (1966) para o sistema ferro/água, pode-se notar que Fe⁺² não depende de aplicação de potencial para ser formado, apenas demanda o contato com pH elevado. Por sua vez, Fe(OH)₂ necessita da combinação entre potencial e pH para ser desenvolvido. O potencial de formação é calculado a partir da equação 9. Calcula-se que para o pH 13,6, o potencial que inicia a formação do Fe(OH)₂ é de -0,85 V. Pode-se observar que o potencial obtido no cálculo coincide com o ponto A₁ no gráfico 2 (a). Para a formação do Fe₃O₄, utiliza-se a equação 10, cujo potencial é de -0,88 V, para tanto, assume-se que o valor de HFeO₂ é 1x10⁻⁶. (MANCIO, 2008).

$$\Delta_{\emptyset 2e(Fe \rightarrow Fe(OH)_2)} = -0,047 - 0,0591pH \quad (9)$$

$$\Delta_{\emptyset 2e(HFeO_2 \rightarrow Fe_3OH_4)} = -1,819 + 0,0295pH - 0,0886 \log(HFeO_2) \quad (10)$$

Com a redução do pH para 13,22, notou-se que ocorre uma pequena alteração nos valores de potenciais calculados. Fe(OH)₂ inicia sua formação com o potencial de -0,82 V, próximo ao ponto A₁. O Fe₃O₄ inicia em um potencial mais negativo, de -0,89 V. É perceptível um certo distanciamento entre esses valores, pois, ao reduzir o pH,

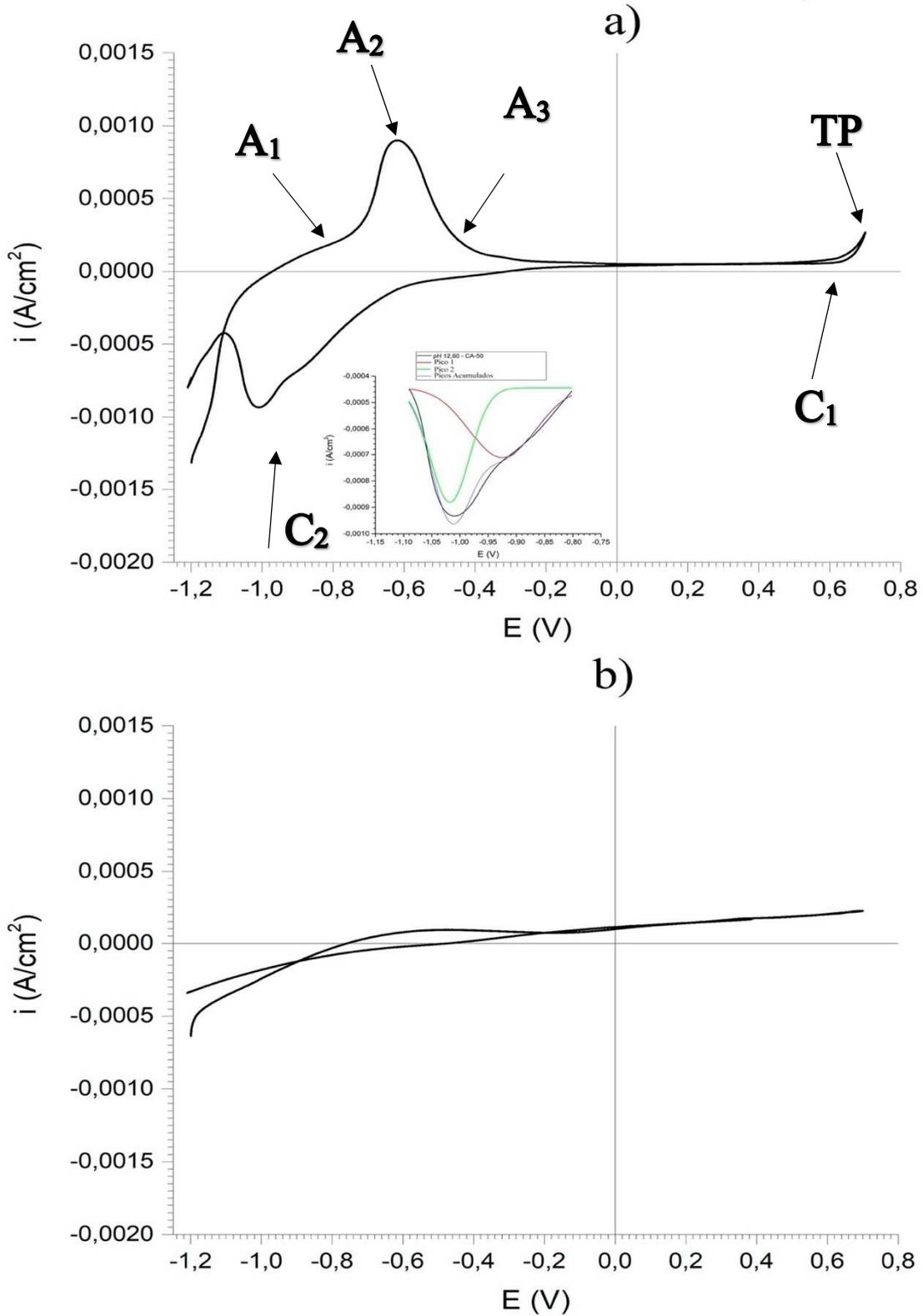
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ necessita de um potencial maior, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ está mais perto de potenciais positivos e Fe_3O_4 próximo a potenciais mais negativos. (MANCIO, 2008).

Ao avaliar os valores obtidos pelas equações 9 e 10 para os pHs 13,6 e 13,22, percebe-se que a formação desses produtos, acima citados, ocorre até a formação do ponto A_1 . No pico A_2 , a formação está completa. A redução da densidade de corrente, no ponto A_3 , indica o início da formação do filme de passivação. Conforme algumas publicações que utilizaram a voltametria cíclica para pHs acima de 13, é possível notar que a formação desses produtos ocasiona o desenvolvimento de picos na fase anódica. Acredita-se que esse fato acontece, principalmente, pelo uso aço com superfície polida pela maioria dos autores, diferentemente deste estudo, que optou por estudar os fenômenos de formação do filme de passivação no aço da forma como foi recebido. Desta maneira, a superfície preserva óxidos formados durante a fase final de metalurgia. (GUZMAN *et al.*, 1981; MANCIO, 2008, FREIRE *et al.*, 2012; CABRINI, PORENZI, PASTORE, 2014; VOLPI *et al.*, LIU *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2020).

As figuras 23 (a) e 23 (b) apresentam as curvas de voltametria cíclica das amostras com soluções dos poros simuladas nos pHs 12,6 e 11, respectivamente. Com a redução do pH para 12,6, observa-se mudanças no potencial e na densidade de corrente do pico, conforme a figura 23 (a). O ponto A_1 se forma no potencial -0,72 V e o pico A_2 no potencial -0,61 V com densidade de 0,89 mA/cm². O filme de passivação inicia sua formação no ponto A_3 com potencial -0,37 V e se mantém até 0,62 V, quando ocorre a formação da zona transpassiva. Novamente, como no pH 13,22, existe um ombro no pico C_2 . Esse ombro caracteriza o consumo das camadas do filme. O primeiro pico, representado pela linha vermelha, equivale ao consumo da camada externa, com potencial -0,91 V e densidade de -0,56 mA/cm². No segundo pico, representado pela linha verde, forma-se no potencial -1 V e na densidade -0,85 mA/cm². As camadas representam o consumo de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e Fe_3O_4 .

Na figura 23 (b), visualiza-se que não houve a formação do filme de passivação no pH 11. Quando a curva sai do valor negativo de -1,2 V até o positivo de 0,7 V, nota-se uma pequena curva no potencial de -0,5 V. O não desenvolvimento da zona transpassiva e a inexistência de pico de consumo no gráfico são outras evidências de que não ocorre a formação do filme nesse pH.

Figura 24 – Voltametria cíclica do aço LC nos pHs 12,6 e 11, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

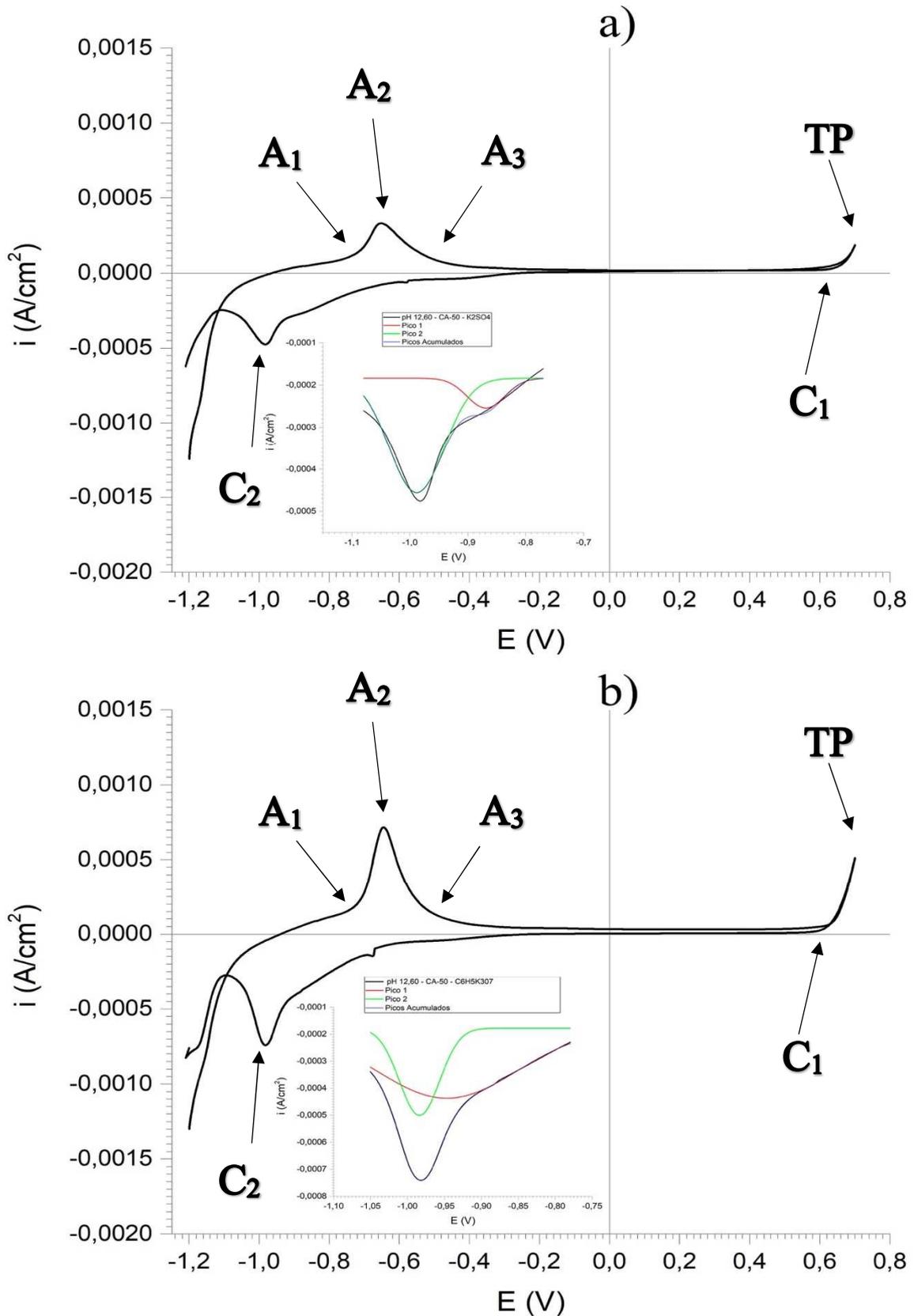
A redução do pH causou mudanças na fase anódica e os picos ocorreram em potenciais diferentes. O pico A_2 no pH 13,6 teve potencial de -0,73 V, no pH 13,22 ocorreu no potencial de -0,70 V e no pH 12,6 o potencial foi de -0,61V. Principalmente, ao reduzir o pH para 12,6, observou-se um deslocamento do pico em direção ao valor positivo. Da mesma forma, a amplitude diminuiu entre os pontos de início da formação do filme de passivação e da zona transpassiva.

A partir do pH 12,6 foram utilizados os sais de sulfato de potássio (K_2SO_4) e citrato de potássio ($C_6H_5K_3O_7$). Essa adição tem objetivo de corrigir a força iônica nos demais pH para torna-los semelhantes às soluções de pH 13,6 e 13,22.

As curvas de voltametria cíclica das soluções dos poros simuladas no pH 12,6 são observadas no figura 25. A figura 25 (a) exibe a curva da solução com a adição de K_2SO_4 . Na fase anódica, que o ponto A_1 tem potencial -0,78 V e o pico A_2 -0,64 V e densidade de $0,31 \text{ mA/cm}^2$. O ponto A_3 , que caracteriza o início da formação do filme de passivação, inicia com potencial de -0,5 V e segue até 0,6 V. A partir desse valor, há o início da formação da zona transpassiva. Na fase catódica, o filme é consumido em dois picos decompostos em um ombro na curva de consumo do filme. Os picos representam as camadas do filme de passivação e são visualizados no detalhe do gráfico. O primeiro pico apresenta o consumo da camada externa do filme e ocorre no potencial de -0,87 V e a camada interna, representada pelo segundo pico, consumida no potencial -0,99 V e na densidade de $-0,46 \text{ mA/cm}^2$. Como dito anteriormente, nesse item é tratado apenas a formação do filme de passivação, o seu consumo e a sua espessura serão abordados nos itens 4.2 e 4.3.

A figura 25 (b) apresenta a curva da solução com a adição de $C_6H_5K_3O_7$. Na fase inicial do ciclo, o potencial parte de um valor negativo. O ponto A_1 ocorre no potencial de -0,78 V e o pico A_2 no potencial de -0,65 V, quando a densidade de corrente atinge $0,71 \text{ mA/cm}^2$. A formação do filme de passivação acontece entre os potenciais -0,5 V e 0,62 V e, a partir desse valor, forma-se a zona transpassiva. O consumo das camadas do filme é visualizado no detalhe do gráfico. O primeiro pico representa a camada externa e é consumido no potencial -0,96 V e na densidade de $-0,44 \text{ mA/cm}^2$. O segundo pico demonstra o consumo da camada interna no potencial de -0,98 V e na densidade de $-0,5 \text{ mA/cm}^2$.

Figura 25 – Voltametria cíclica do aço LC no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente



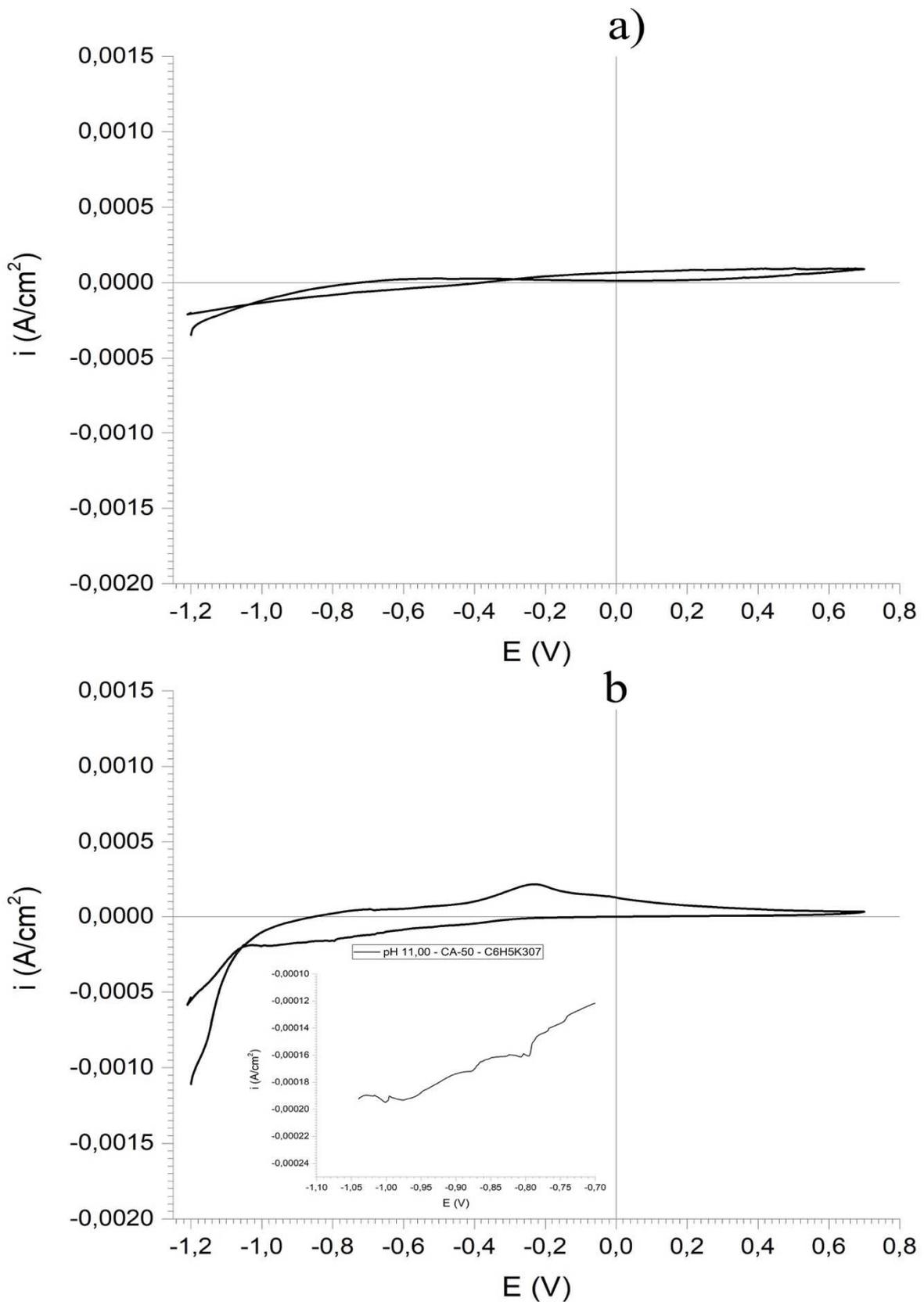
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como visto anteriormente, a força iônica tem papel fundamental na formação do filme de passivação, principalmente, quando se utiliza soluções dos poros simuladas. Pode-se notar, na figura 25, que existe uma diferença no comportamento das curvas de K_2SO_4 em relação a $C_6H_5K_3O_7$, principalmente, no que diz respeito a utilização do K_2SO_4 , que provocou a redução da densidade de corrente. Mancio (2009) utilizou K_2SO_4 em seus ensaios para manter a força iônica de suas soluções com valor fixo. Porém, segundo Liu *et al.* (2016), a presença de íons de sulfato estimula a corrosão, quando presente em soluções dos poros simuladas. Por sua vez, $C_6H_5K_3O_7$ apresentou resultados melhores, como pode ser visto no gráfico 4 (b), em que a densidade de corrente foi maior em todos os picos.

A ocorrência vista na figura 25 confirma a afirmação feita por Modiano, Fugivara, Benedetti (2003). Os autores utilizaram citrato de sódio em solução tampão de pH 8,4, para formar filme de passivação em aço LC. Nesse estudo eles constataram que ocorre aumento da carga anódica quando os íons de citrato estão presentes na solução. Outro aspecto que pode ser atrelado ao citrato é a mudança no potencial de formação dos óxidos que compõem o filme de passivação.

As figuras 26 (a) e 26 (b) demonstram as curvas de voltametria das soluções simuladas no pH 11 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente. Na figura 26 (a), a curva demonstra que a adição de K_2SO_4 não contribuiu para a formação do filme de passivação. Na figura 26 (b), é possível visualizar que um pico modesto é formado no potencial negativo de -0,2 V e na densidade de 0,213 mA/cm² quando há adição de $C_6H_5K_3O_7$. O filme gerado é muito pequeno, não é possível observar a formação da zona transpassiva e esse filme é consumido em dois picos, vistos no detalhe do gráfico 5 (b). O primeiro pico ocorre no potencial -0,8 V e na densidade de -0,15 mA/cm² e o segundo a -1 V e -0,19 mA/cm².

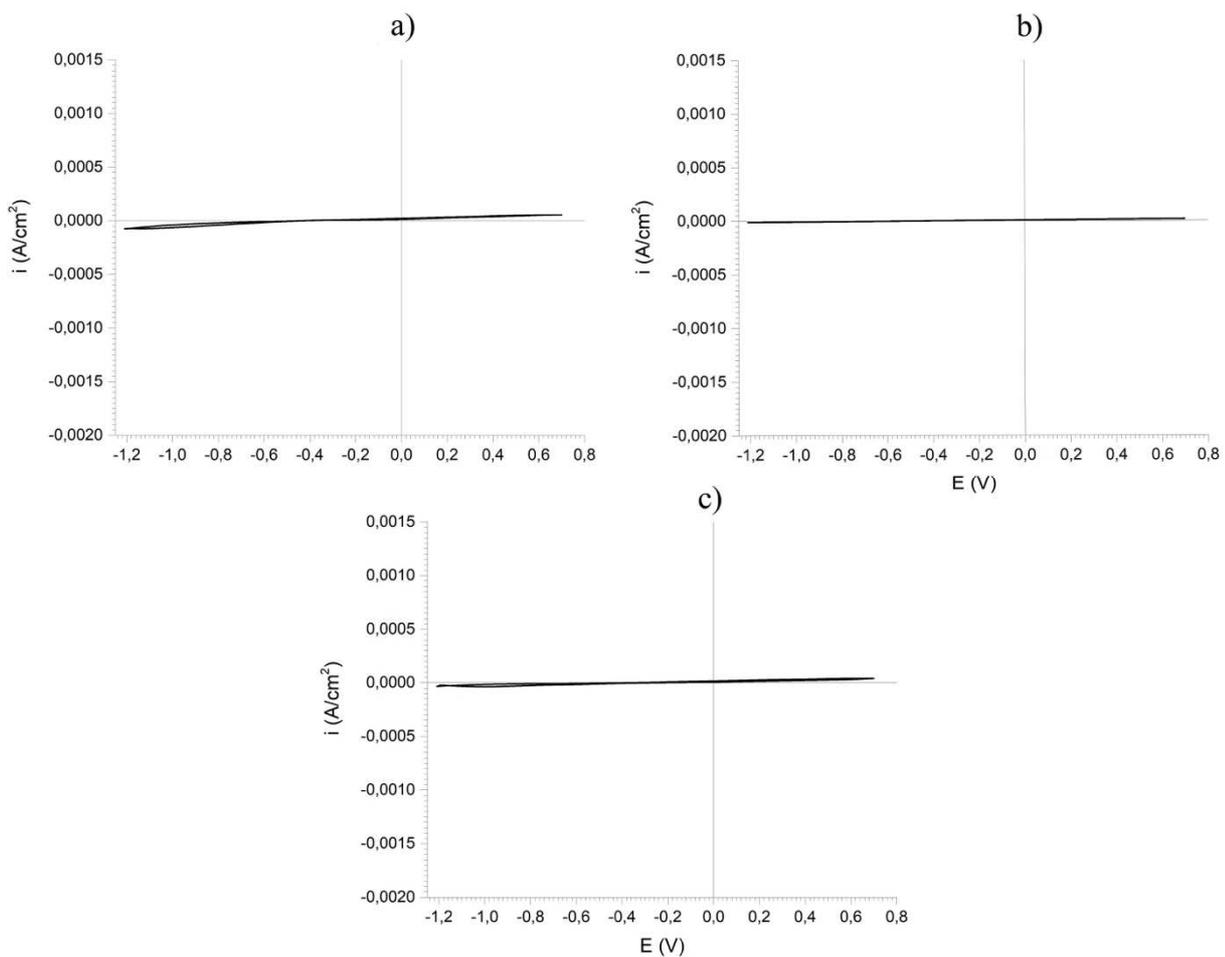
Figura 26 – Voltametria cíclica do aço LC no pH 11 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

As figuras 27 (a), 27 (b) e 27 (c) demonstram as curvas de voltametria cíclica das soluções dos poros simulada nos pHs 10, 9 e 8, respectivamente, sem nenhuma adição para a correção da força iônica. Percebe-se que nas três situações, nas fases anódica e catódica, não há qualquer alteração em relação à dissolução de óxidos ou à formação do filme de passivação. O ensaio evidencia que nesses pHs a formação e a manutenção do filme não ocorrem.

Figura 27 – Voltametria cíclica do aço LC nos pHs 10, 9 e 8, respectivamente



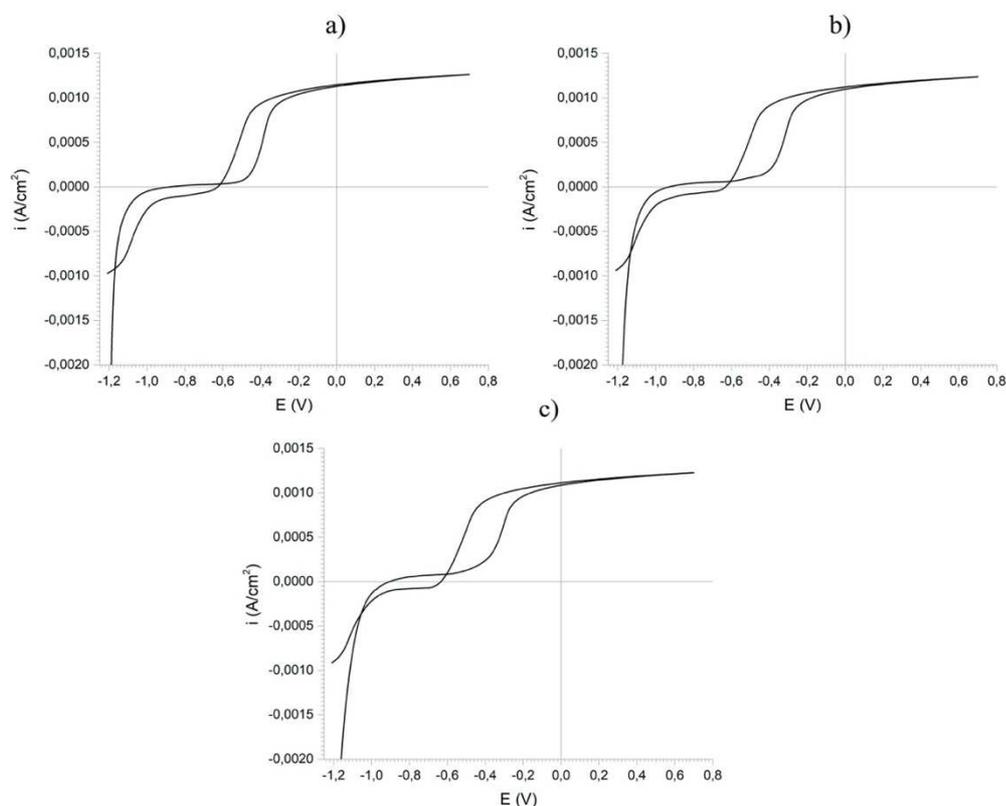
Fonte: Elaborado pelo autor.

As soluções sem a correção da força iônica, visualizadas no gráfico 6, apresentam seus componentes em altos índices de diluição. Devido à baixa presença de elementos alcalinos, não é possível formar o filme de passivação, uma vez que esses compostos são responsáveis por conferir um pH elevado e, por consequência, permitir a formação do filme. Nos resultados encontrados para o aço LC na figura 7, é

possível observar que o pH entre 4 e 10 não tem influência sobre a taxa de corrosão, dependendo apenas da disponibilidade de oxigênio. (GENTIL, 1996; LIU *et al.*, 2016).

As figuras 28 (a), 28 (b) e 28 (c) apresentam as curvas de voltametria cíclica das soluções simuladas nos pHs 10, 9 e 8 com a adição de K_2SO_4 , respectivamente. Pode-se visualizar que esses pHs tem curvas distintas das que vinham sendo formadas. Da mesma forma como os ensaios apresentados anteriormente, os ensaios começam com o potencial negativo de -1,2 V, foram até o potencial positivo de 0,7 V e, por fim, retornam ao valor de origem. Nas curvas apresentadas, é possível perceber que, entre os potenciais -1 V e -0,3 V, a densidade de corrente fica próxima a 0 mA/cm² e, em seguida, a densidade sobe de maneira vertiginosa até 1 mA/cm². Posteriormente, a densidade se mantém constante até o potencial de 0,7 V. O regresso ao ponto inicial apresenta perfil parecido, pois a densidade de 1 mA/cm² se mantém constante até o potencial negativo de -0,5 V, quando ocorre a queda brusca da densidade até o valor de 0 mA/cm². Logo, a inexistência de picos evidencia que a solução diluída não permitiu a formação do filme de passivação.

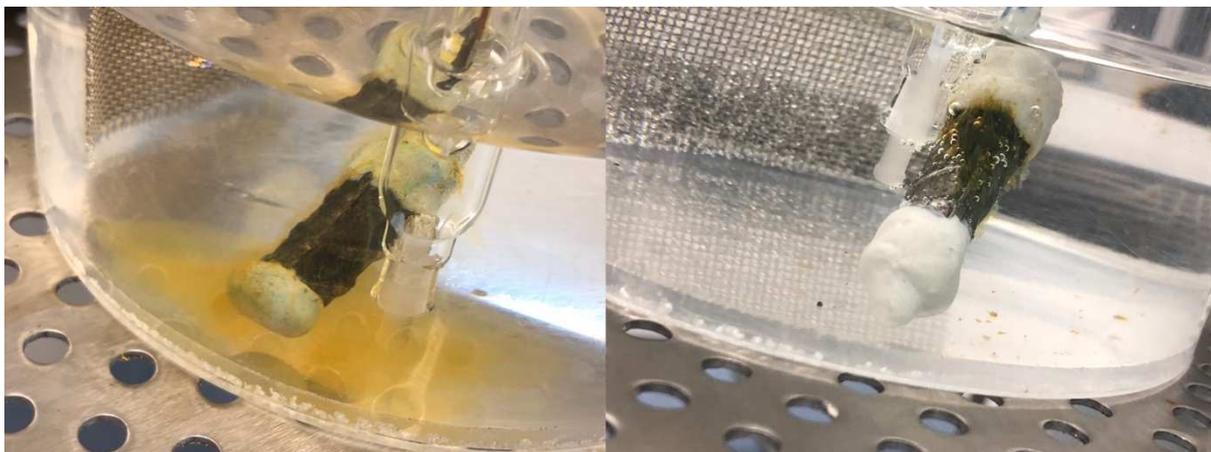
Figura 28 – Voltametria cíclica do aço LC nos pHs 10, 9 e 8 com a adição de K_2SO_4 , respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante a execução do ensaio, foi possível visualizar a presença de oxidação, pela formação de uma camada escura na superfície do aço, na solução dos poros simulada, como visto na figura 29. A utilização de K_2SO_4 , aliada às características do aço LC, provoca a corrosão de aços imersos em soluções dos poros simuladas. A presença de íons de sulfato, oriundos de K_2SO_4 , acelera a corrosão desses aços imersos. Acredita-se que o sulfato modifique a composição do filme, ao trocar óxidos de ferro por sulfato de ferro (III), que é menos protetor. (AL-TAYYIB *et al.*; 1988, LIU *et al.*; 2016). Haleem, Wanees e Bahgat (2013) dizem que os íons de sulfatos são mais agressivos do que os íons de cloreto.

Figura 29 – Oxidação nos ensaios de voltametria cíclica



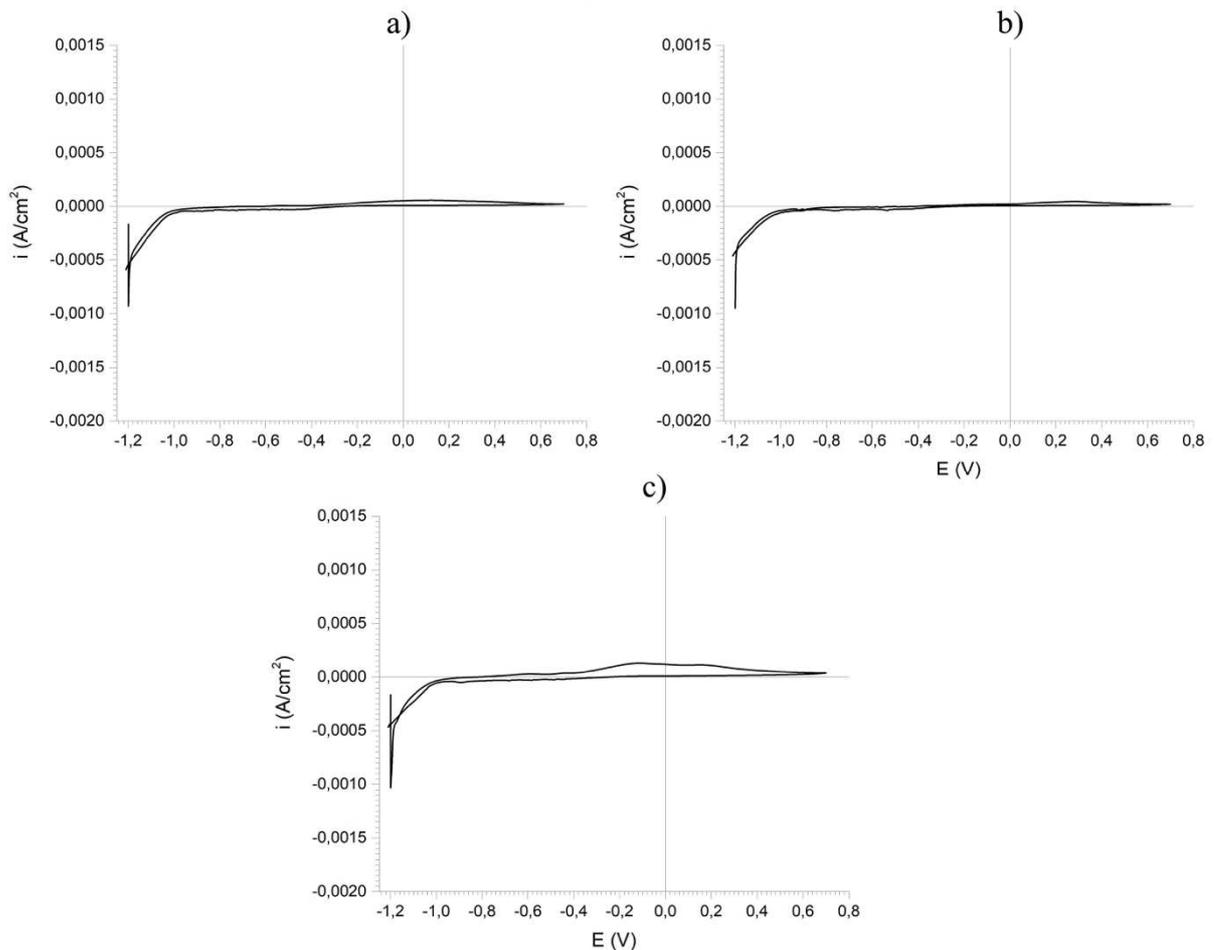
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como visto na imagem, a formação dos produtos de corrosão ocorre, principalmente, quando o potencial de formação do filme de passivação é ultrapassado e inicia o potencial da zona transpassiva. Na fase de regresso, esse comportamento se torna mais evidente e tem seu efeito potencializado pela inexistência do filme, pois a corrosão pode atuar livremente quando o metal está desprotegido.

As figuras 30 (a), 30 (b) e 30 (c) representam as curvas de voltametria das soluções simuladas nos pHs 10, 9 e 8, respectivamente, com a adição de $C_6H_5K_3O_7$ para correção da força iônica dessas soluções. Semelhante aos demais pHs, houve alteração do comportamento da curva de voltametria cíclica em relação às soluções sem nenhuma adição ou com a adição de K_2SO_4 . Ao observar os resultados obtidos

nos gráficos, é possível visualizar que não há a formação do filme de passivação quando a densidade de corrente permanece próxima a 0 mA/cm².

Figura 30 – Voltametria cíclica do aço LC nos pHs 10, 9 e 8 com a adição de C₆H₅K₃O₇, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como visto em inúmeras bibliografias, o metal não está passivado quando o pH atinge valores abaixo de 10, ou seja, não ocorre a formação do filme de passivação. Os resultados encontrados para o aço LC nesse estudo estão de acordo com a figura 7. Deste modo, é possível observar que o pH entre 4 e 10 não tem influência sobre a taxa de corrosão, dependendo apenas da disponibilidade de oxigênio. (GENTIL, 1996; LIU *et al.*, 2016).

Como mencionado acima, houve divergência no comportamento das curvas de voltametria apresentadas, principalmente, por Mancio (2008) e Liu *et al.* (2017). Acredita-se que a utilização da superfície não polida seja a responsável por esse

comportamento. Essa ideia é reforçada devido ao fato de Manera, Vennesland e Bertolini (2008) perceberem que a taxa de corrosão em barras lisas era menor em comparação às barras com superfície não polida. Essa tendência também foi observada por Yu, Ching e Yang (2012), em que as barras polidas necessitaram de uma taxa maior de Cl^-/OH^- para quebrar o filme em comparação as barras não polidas. Figueira *et al.* (2017) sugerem que essa propensão de comportamento ocorra devido à formação de um filme mais uniforme em amostras com superfície polida, fato esse, que reduz a formação de células galvânicas na sua superfície.

4.1.2 Aço Microcompósito

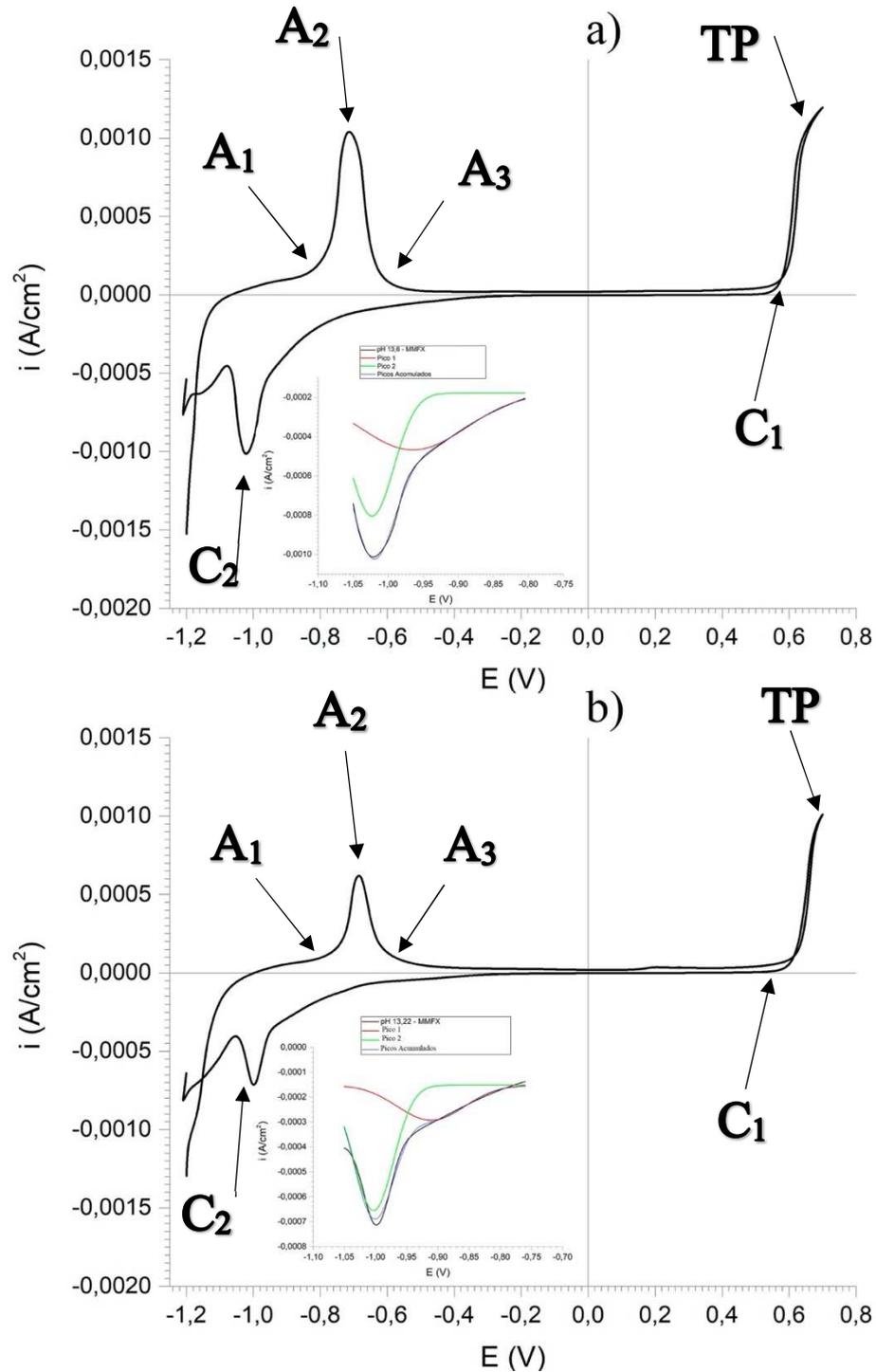
O aço MC tem composição diferente em relação ao aço LC, que é amplamente utilizado na construção civil. A figura 31 demonstra as curvas de voltametria cíclica das soluções dos poros simuladas nos pHs 13,6 e 13,22. O ensaio feito com esse aço apresenta as mesmas características da curva de voltametria do aço LC. A fase anódica tem início no potencial negativo de -1,2 V e segue até o potencial negativo de 0,7 V. Na fase catódica, em que o potencial regressa ao valor inicial do ensaio, o potencial inicia em 0,7 V e regressa até -1,2 V. O posicionamento dos pontos A_1 , A_2 , A_3 , TP, C_1 e C_2 também seguiram os critérios adotados anteriormente.

A figura 31 (a) exhibe a curva do pH 13,6. Na fase anódica, pode-se observar que o ponto A_1 está localizado no potencial -0,8 V. O pico A_2 ocorre no potencial -0,71 V e densidade de corrente de 1,04 mA/cm². A formação do filme de passivação inicia no ponto A_3 , com o potencial -0,59 V e se estende até o potencial 0,59 V, após esse ponto, inicia a formação da zona transpassiva. Na fase catódica, pode-se visualizar, no detalhe do gráfico, que o consumo do filme apresenta um ombro na curva. O primeiro pico, representado pela linha vermelha, equivale ao consumo da camada externa do filme e ocorre no potencial -0,94 V e na densidade de -0,59 mA/cm². No segundo pico, representado pela linha verde, ocorre o consumo da camada interna, que se dá no potencial de -1,01 V e densidade de -0,8 mA/cm².

A figura 31 (b) apresenta a curva do pH 13,22. O ponto A_1 está localizado no potencial de -0,79 V. O pico A_2 , por sua vez, localiza-se no potencial -0,68 V e na densidade de corrente de 0,62 mA/cm². A formação do filme de passivação tem início no ponto A_3 com o potencial de -0,5 V e se estende até 0,61 V. Na fase catódica, novamente, é perceptível a presença de um ombro na curva de consumo do filme. A

camada externa é consumida no potencial de -0,91 V e na densidade de -0,29 mA/cm² e a camada interna no potencial - 1V e na densidade de -0,66 mA/cm².

Figura 31 – Voltametria cíclica do aço MC nos pHs 13,6 e 13,22, respectivamente



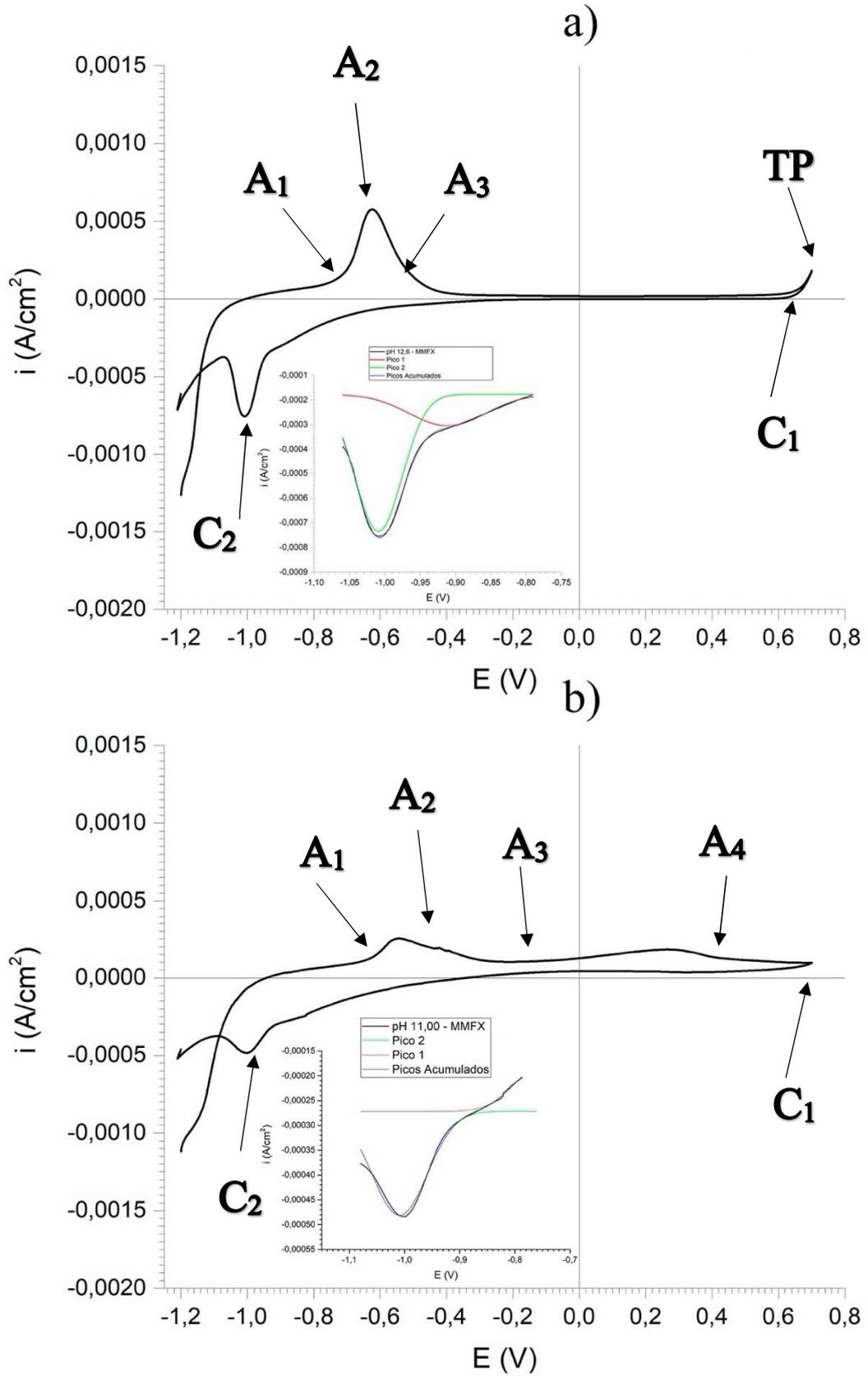
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de Mancio *et al.* (2008) foram divergentes, pois, no pH 13,85, observou-se a ocorrência de três picos na fase anódica e dois na fase catódica. Como visto anteriormente, ocorre apenas um pico na fase anódica, entre os pontos A₁ e A₃, entre os potenciais de -0,8 V e -0,59 V, respectivamente. O ápice está localizado no pico A₂, no potencial -0,71 V. Mancio *et al.* (2008) observaram que, assim como no aço LC, o ombro na fase catódica do aço MC consome o filme de passivação também em duas camadas. Embora, Liu *et al.* (2016) mencionem que o filme formado na presença de cromo tenha uma camada. Mancio *et al.* 2008 dizem que a camada interna é formada, majoritariamente, por Cr(OH)₃ e em menores quantidade, é possível encontrar Fe₃O₄. Existem indícios da camada externa ser constituída pelo Cr(OH)₂.

As figuras 32 (a) e 32 (b) exibem as curvas de voltametria das soluções simuladas nos pHs 12,6 e 11, respectivamente. Na figura 32 (a), o ponto A₁ ocorre no potencial com valor de -0,71 V e o ponto A₂ se forma no potencial -0,62 V e na densidade de corrente de 0,57 mA/cm². O filme de passivação inicia a formação no ponto A₃, no potencial de -0,46 V e avança até o potencial de 0,65 V. A partir desse valor, forma-se uma tímida zona transpassiva. O filme apresenta duas camadas, cujo consumo é visto no detalhe do gráfico. A camada externa, representada pelo primeiro pico, é consumida quando o potencial atinge -0,91 V e a densidade de -0,3 mA/cm². O segundo pico, que representa a camada interna, é consumido no potencial -1,01 V e na densidade de -0,73 mA/cm².

A figura 32 (b), embora apresente perfil parecido com os ensaios anteriores, tem algumas características distintas. O ponto A₁ tem potencial de -0,65 V e o ponto A₂ potencial de -0,54 V e densidade de corrente de 0,22 mA/cm². No ponto A₃, com potencial de -0,22 V, forma-se um segundo pico, em meio à formação do filme de passivação, no potencial de 0,28 V e na densidade de 0,18 mA/cm². Não existe formação da zona transpassiva. Embora seja tímido, existe um ombro na curva de consumo do filme, o que denota a existência de duas camadas no filme. O consumo da camada externa ocorre no potencial de -0,93 V e na densidade de -0,27 mA/cm² e da camada interna no potencial -1 V e densidade de -0,48 mA/cm².

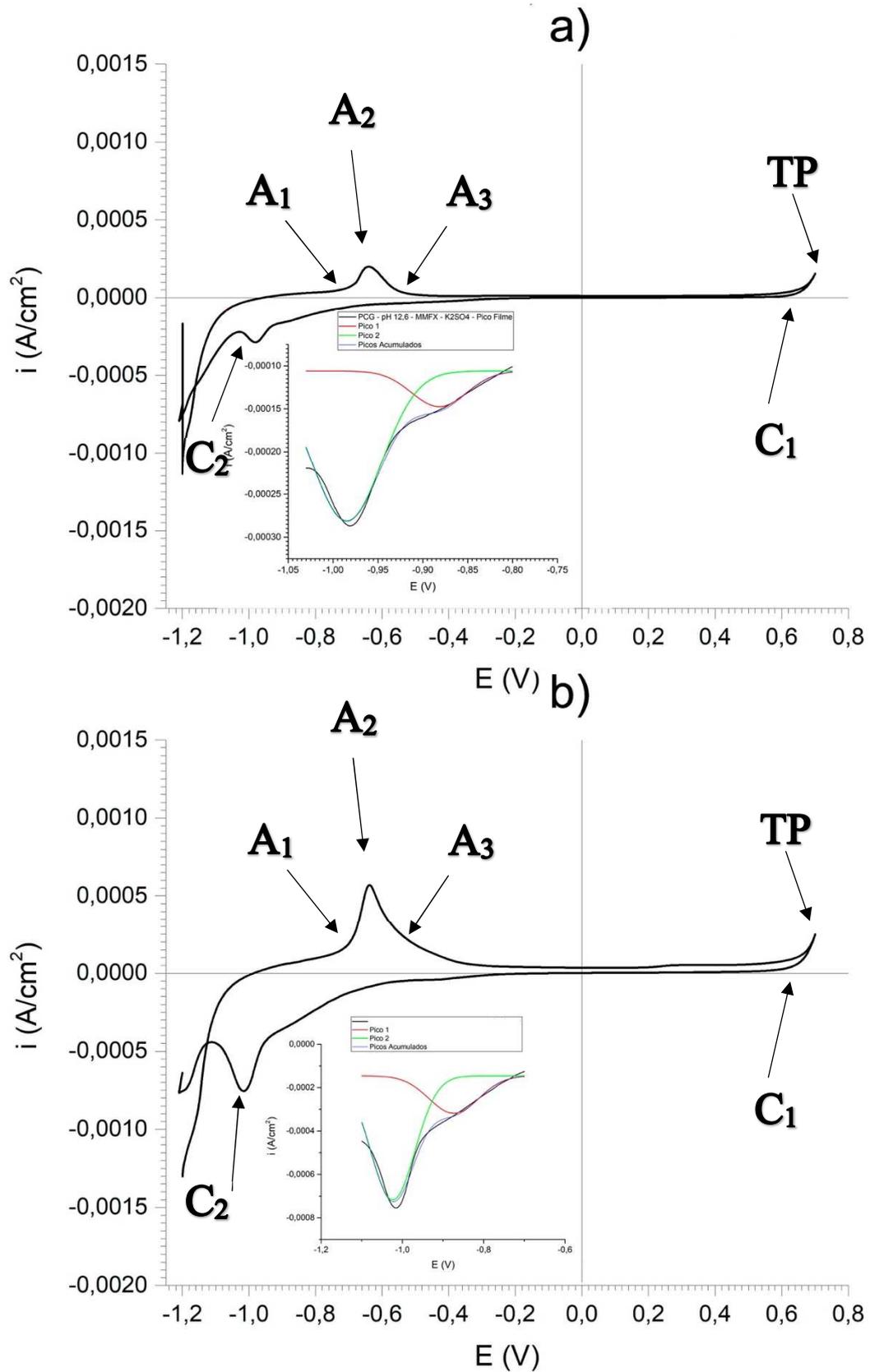
Figura 32 – Voltametria cíclica do aço MC nos pHs 12,6 e 11, respectivamente



As figuras 33 (a) e 33 (b) demonstram as curvas de voltametria cíclica das soluções simuladas no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente. Na figura 33 (a), um pico de óxidos é formado no potencial de -0,64 V e na densidade de 0,19 mA/cm². O filme de passivação se origina entre os potenciais de -0,4 V e 0,6 V. Visualiza-se o pico de consumo do filme formado no potencial de -0,98 V e na densidade de -0,28 mA/cm². Na figura 33 (b), o pico de formação de óxidos ocorre no potencial de -0,63 V e na densidade de 0,59 mA/cm². O filme de passivação se forma com o avançar do potencial entre os valores de -0,5 V e 0,65 V. Na fase catódica, o filme é consumido no pico com potencial de -1,01 V e densidade de -0,75 mA/cm².

A figura 33 (a) apresenta a formação de um pico tímido na fase anódica, quando comparado ao figura 33 (b), que tem um pico robusto formado na mesma fase. Mancio *et al.* (2008) utilizaram K_2SO_4 em amostras polidas e esse sulfato apresentou resultados satisfatórios. Neste estudo, contudo, o K_2SO_4 não estimulou a formação do filme de passivação em amostras não polidas de aço LC, (sua influência sobre as amostras de aço MC será detalhada em frente).

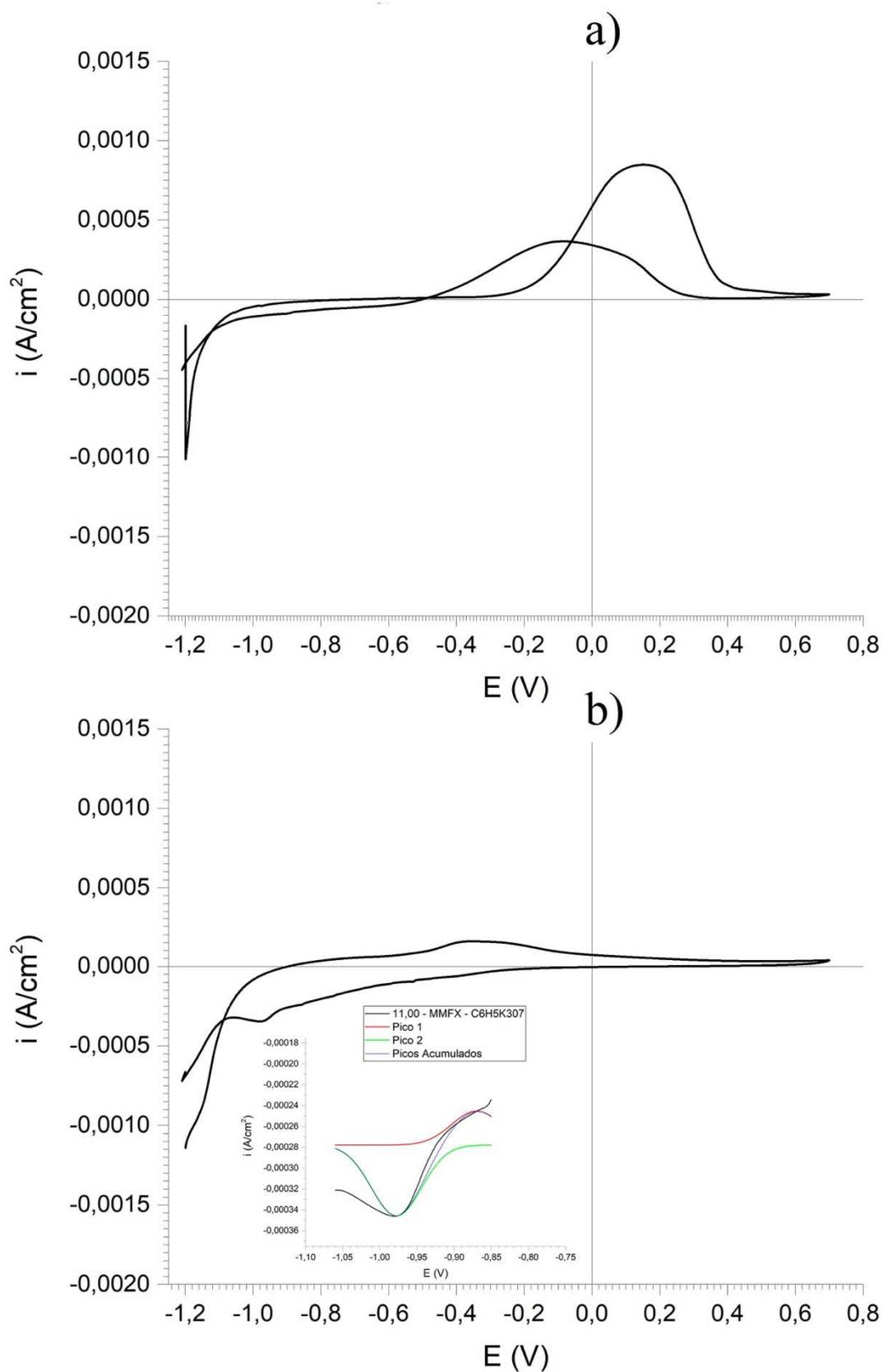
Figura 33 – Voltametria cíclica do aço MC no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

As figuras 34 (a) e 34 (b) exibem as curvas de voltametria cíclica das soluções simuladas no pH 11 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente. Na figura 34 (a), um pico é formado no potencial positivo de 0,14 V e na densidade de corrente de 0,85 mA/cm². Na fase catódica, ocorre um segundo pico no potencial de 0,08 V e na densidade de -0,36 mA/cm². Na figura 34 (b), o comportamento é diferente comparado gráfico 11 (a), pois existe a formação de um pico tímido no potencial de -0,35 V e na densidade de 0,15 mA/cm². Por sua vez, o pico que caracteriza o consumo do filme de passivação forma um ombro. A camada externa é consumida no ponto -0,96 V e densidade de corrente de -0,28 mA/cm² e a camada interna -0,98V e -0,35 mA/cm², respectivamente.

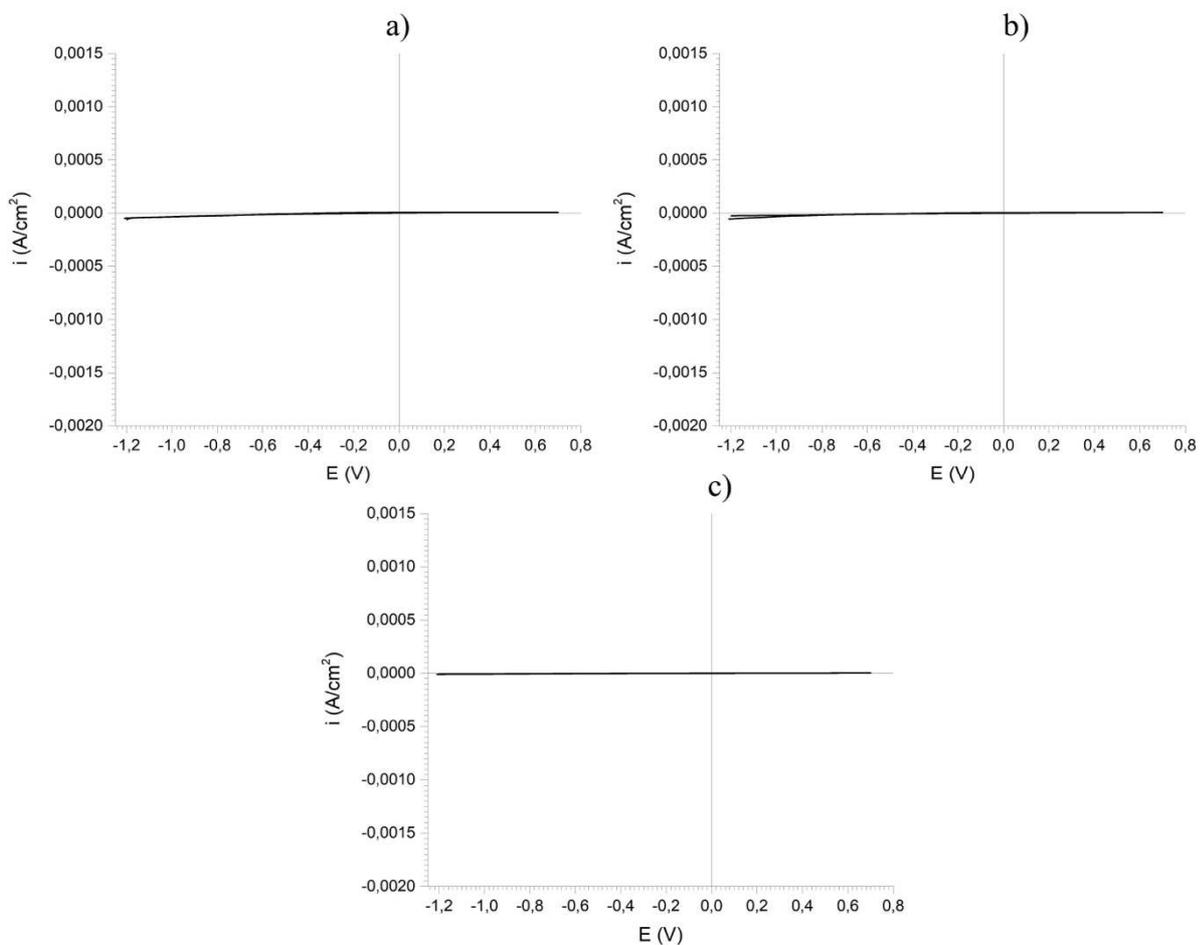
Figura 34 – Voltametria cíclica do aço MC no pH 11 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 35 apresenta as curvas de voltametria das soluções simuladas nos pHs 10, 9 e 8 sem nenhuma adição para a correção da força iônica. Fica evidente, na condição apresentada, que não há formação do filme de passivação em nenhum dos pHs. Concordando com Mancio (2008), registra-se a importância da força iônica na formação do filme de passivação.

Figura 35 – Voltametria cíclica do aço MC nos pHs 10, 9 e 8, respectivamente

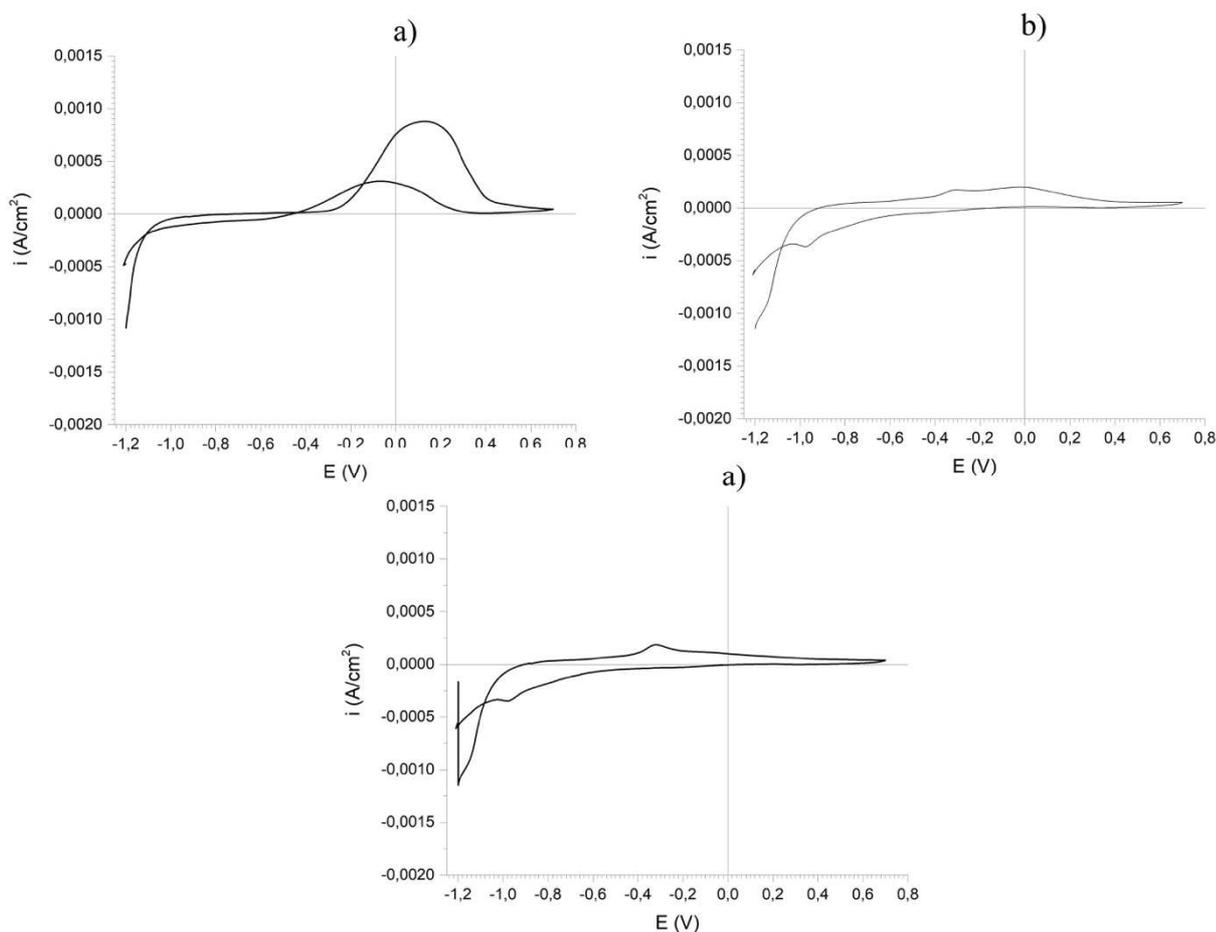


Fonte: Elaborado pelo autor.

Diferente do aço LC, o comportamento do aço MC se distingue em relação à diminuição do pH. A figura 36 demonstra as curvas de voltametria das soluções dos poros simuladas nos pHs 10, 9 e 8 com a adição de K_2SO_4 . Na figura 36 (a), observa-se que não ocorre a formação do filme de passivação. Na fase anódica, um pico surge no potencial de 0,12V e na densidade de corrente de 0,8 mA/cm². Na fase catódica, outro pico se forma no potencial -0,06 e na densidade de -0,3 mA/cm². Por sua vez, a figura 36 (b), nota-se a formação do filme no potencial -0,31 V e na densidade de -0,1

mA/cm^2 . O consumo desse filme acontece no pico de potencial de $-0,9 \text{ V}$ e densidade de $0,03 \text{ mA/cm}^2$. A formação do filme de passivação é semelhante no pH 8, visto na figura 36 (c) e ocorre no potencial de $0,32 \text{ V}$ e na densidade de $0,04 \text{ mA/cm}^2$. O seu consumo se dá no potencial de $-0,9 \text{ V}$ e na densidade de $-0,04 \text{ mA/cm}^2$.

Figura 36 – Voltametria cíclica do aço MC nos pHs 10, 9 e 8 com a adição de K_2SO_4 , respectivamente

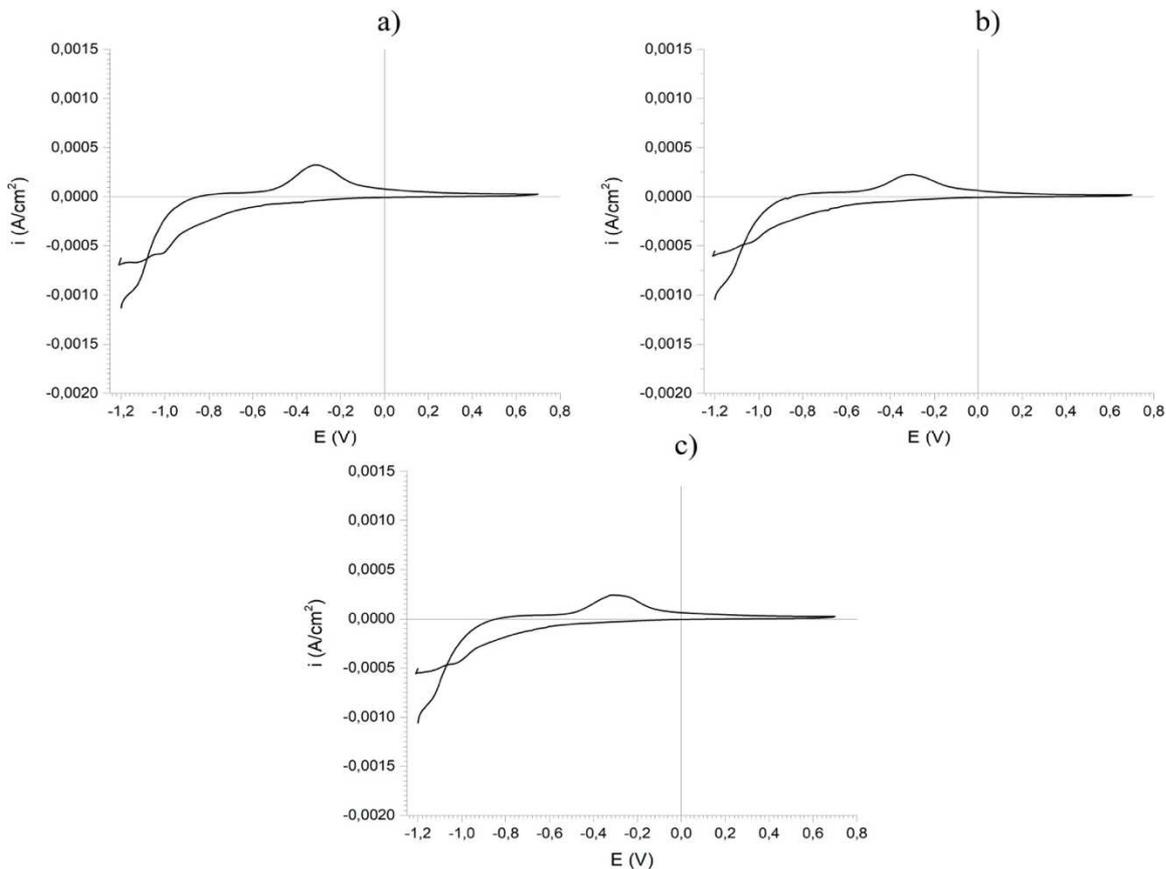


Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 37 apresenta as curvas de voltametria cíclica das soluções simuladas nos pHs 10, 9, 8 com a adição de $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$. Na figura 37 (a), o filme de passivação é formado no pico de potencial $-0,31 \text{ V}$ e densidade de corrente de $0,03 \text{ mA/cm}^2$. O consumo desse filme ocorre no pico de potencial -1 V e densidade de $-0,57 \text{ mA/cm}^2$. Na figura 37 (b), semelhante ao figura 37 (a), há a formação do filme no potencial $-0,31 \text{ V}$ e na densidade de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ e, posteriormente, o filme é consumido no potencial -1 V e na densidade de $-0,4 \text{ mA/cm}^2$. Na figura 37 (c), a mesma situação é

evidenciada, sendo o filme formado no potencial -0,3 V e na densidade de 0,2 mA/cm² e consumido no pico de potencial de -1 V e -0,45 mA/cm².

Figura 37 – Voltametria cíclica do aço MC nos pHs 10, 9 e 8 com a adição de C₆H₅K₃O₇, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Desse modo, a figura 37 evidencia que a adição de C₆H₅K₃O₇ nos pHs 10, 9 e 8 permite a formação do filme de passivação com pequenas alterações na densidade de corrente, embora o potencial seja parecido. De acordo Liu *et al.* (2017), a presença de cromo é a responsável pela formação do filme, mesmo em situações de carbonatação extrema. Isso ocorre porque o cromo tem a capacidade de reduzir os defeitos do filme gerados quando o pH diminui. Luo *et al.* (2015) diz que o cromo trás estabilidade ao filme de passivação.

Assim como no aço LC, houve divergências nos picos de voltametria cíclica do aço MC comparados aos dados obtidos por Mancio *et al.* (2008). Acredita-se que a superfície do aço MC também influencie nos picos de voltametria. Figueira *et al.* (2017)

sugeremgh que a superfície lisa produz um filme de passivação mais uniforme, livre de falhas ou da possibilidade de formação de células galvânicas. Explicações mais profundas sobre a importância das características da superfície foram dadas no item 4.1.1.

A redução do pH, ao contrário do que acontece no aço LC, melhora o filme de passivação do aço MC, pois provoca a dissolução dos cátions metálicos que estão em excesso na superfície do metal. O processo de formação do filme de passivação inicia pela ionização dos cátions metálicos depositados no substrato das amostras. Em seguida, ocorre a nucleação e a precipitação de partículas de óxidos no metal, formando o filme. Posteriormente, esse filme passa por um processo de engrossamento até estabilizar. (ZHIYONG *et al.*; 2017; LIU *et. al*; 2018).

A dificuldade de precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro advém da redução de pH. Isso acontece porque os íons de OH^- estão diluídos e os cátions metálicos saturados, ambos são necessários para a solidificação da solução. Embora o pH mais baixo provoque a dissolução dos íons de Fe^{+2} em excesso, esse pH não estimula a formação de uma camada, pois esses íons são altamente solúveis e, conseqüentemente, a sua presença diminui. Após a dissolução de Fe^{+2} , o cromo começa a se dissolver e, devido a sua estabilidade, seus óxidos precipitam. Esse fenômeno de precipitação do cromo na superfície do metal é responsável por aumentar a espessura do filme de passivação, cuja discussão se dará no item 4.2.2. (RAMASUBRAMANIAN *et al.* 1985; ZHIYONG *et al.*; 2017).

Referente ao comportamento encontrado nos gráficos 12 (a) e 14 (a), nos pHs 11 e 10 com a adição de K_2SO_4 , o filme não se forma na curva de voltametria cíclica. Acredita-se que nesses pHs o filme contenha, predominantemente, óxidos de ferro, que se convertem em sulfato de ferro (III) pelos íons de sulfato oriundos da solução de K_2SO_4 . Esse produto dá caráter menos protetivo ao filme. (LIU *et al.*; 2016; LIU *et al.*; 2017).

4.2 POLARIZAÇÃO CATÓDICA GALVANOSTÁTICA

Neste item são apresentados e analisados os resultados do ensaio de PCG. Esses resultados abordam o consumo do filme de passivação e permitem o cálculo das espessuras do filme. Os resultados serão expostos seguindo o modelo proposto

no item 4.1, porém, serão apresentados apenas os resultados em que ocorre a formação do filme, de acordo com os gráficos de voltametria cíclica.

4.2.1 Aço Baixo Carbono

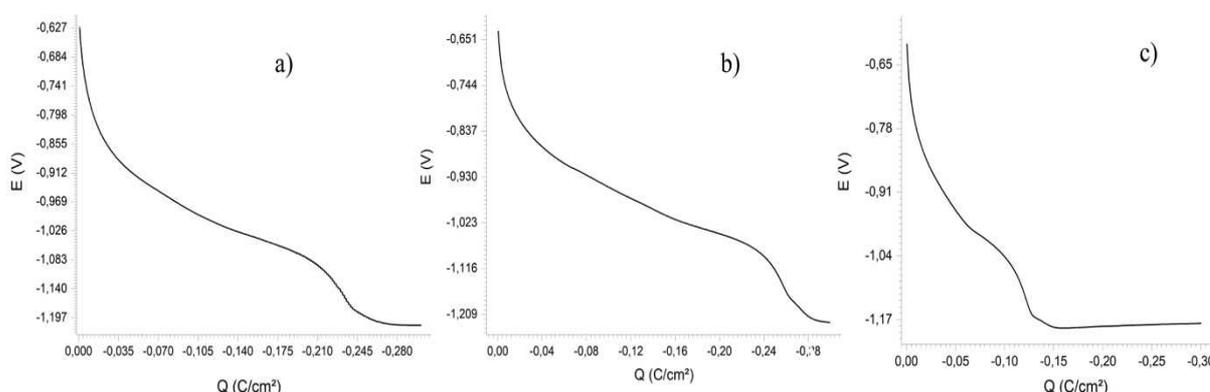
Os gráficos de PCG apresentam as curvas de potencial (V) versus carga (C/cm²). Basicamente, durante a realização do ensaio, aplica-se um potencial constante sobre a amostra. Em parte das amostras, o filme de passivação foi formado previamente por sete dias, como descrito no capítulo dos métodos de ensaio. Essas amostras foram representadas nas figuras 38, 41 e 43. Outra parte não teve a formação prévia de filme e essas amostras são apresentadas nas figuras 39 e 44. O gráfico apresentado abaixo tem inflexões na curva que representa as reações de consumo das camadas do filme de passivação. Em soluções alcalinas, devido à insolubilidade dos íons de Fe⁺², ocorre redução que transforma Fe₂O₃ em Fe₃O₄ e, posteriormente, em Fe⁺². Ou seja, a redução dos componentes do filme de passivação sempre irá gerar Fe⁺², pois sua formação não depende do potencial, apenas do pH. A taxa de redução dos óxidos de ferro depende da solubilidade química. Após o potencial de redução de todas as camadas ser atingido, inicia-se a formação do hidrogênio e pode haver a reposição do ferro a partir dos íons presentes na solução. (NAGAYAMA, MORRIS, 1962; POURBAIX, 1966; SCHUMAKI *et al.*, 1996).

A figura 38 apresenta as curvas de PCG com filmes formados durante sete dias. As figuras 38 (a), 38 (b) e 38 (c) evidenciam os resultados das soluções dos poros simuladas nos pHs 13,6, 13,22 e 12,6, respectivamente. Como visto anteriormente na figura 13, as mudanças no traçado da curva, representado pela formação de um patamar, significam o consumo de uma das camadas do filme de passivação. Devido às características da superfície do aço e das soluções, o patamar que caracteriza o consumo da primeira camada não é muito visível. Para conhecer valor de início, foi utilizada a derivada segunda dos dados da densidade de corrente. Os valores da derivada associados à carga geraram um gráfico. A carga que representa o início do consumo é onde a nova curva formada toca o eixo X. Os valores de consumo das cargas serão apresentados a seguir.

Na figura 38 (a), a camada interna do filme de passivação é consumida entre as cargas -0,05 C/cm² e -0,18 C/cm². A camada externa é consumida entre -0,18 C/cm² e -0,28 C/cm². A queda do pH de 13,6 para 13,22 altera, de maneira sensível,

as cargas de consumo das camadas do filme. Na figura 38 (b), a camada interna começa a ser consumida quando a carga atinge $-0,066 \text{ C/cm}^2$ e segue até $-0,21 \text{ C/cm}^2$. A camada externa é consumida na faixa entre $-0,21 \text{ C/cm}^2$ e $-0,28 \text{ C/cm}^2$. Na figura 38 (c), nota-se uma mudança mais brusca nos valores da carga para o consumo do filme. A camada interna é consumida com a carga variando entre $-0,03 \text{ C/cm}^2$ e $-0,08 \text{ C/cm}^2$. Já a camada externa é consumida entre $-0,08 \text{ C/cm}^2$ e $-0,13 \text{ C/cm}^2$.

Figura 38 – PCG do aço LC nos pHs 13,6, 13,22, 12,6, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto acima, não existe nitidez entre as inflexões que caracterizam o consumo do filme de passivação. Segundo Nagayama e Morris (1962), esse fato acontece, pois nesse ponto existem reações simultâneas. Fe_2O_3 está sendo reduzido a Fe^{+2} , Fe_3O_4 em íons metálicos e ainda ocorre a formação de hidrogênio.

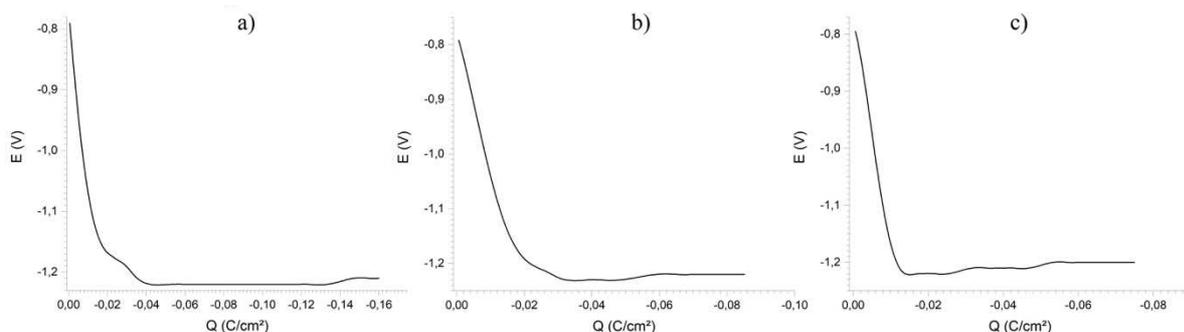
Com os valores de carga, acima citados, é possível calcular a espessura estimada do filme de passivação pela equação 6. Como esperado, com a diminuição do pH, ocorreu a redução da espessura do filme. A figura 40 demonstra os valores da espessura do filme calculada para o aço LC nas três situações apresentadas no figura 38.

As amostras foram utilizadas da forma como foram recebidas, ou seja, a superfície foi limpa, mas nenhum processo de polimento foi realizado para retirar a camada externa. Manter a superfície inalterada alterou o comportamento das amostras, principalmente, quando comparado aos resultados da literatura. A tabela 1, referente às espessuras do filme de passivação que ocorrem em condições semelhantes na bibliografia, demonstra filmes muito finos, quando relacionados às espessuras encontradas neste estudo. Acredita-se que pelo fato de existirem muitos

óxidos aderidos à superfície da amostra, esses óxidos possam mascarar a espessura real do filme.

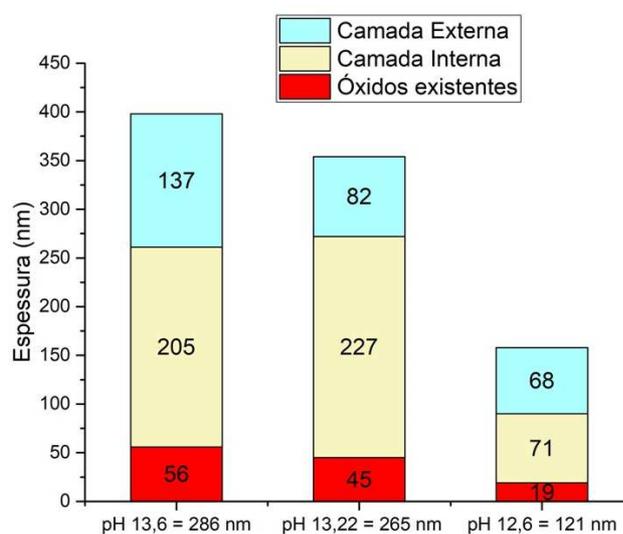
A figura 39 exibe as curvas de PCG sem a formação do filme de passivação. As curvas são formadas apenas pela aplicação de potencial sobre a amostras. As figuras 39 (a), 39 (b) e 39 (c) apresentam os resultados das soluções simuladas nos pHs 13,6, 13,22 e 12,6, respectivamente. Nota-se que realmente existe uma camada, embora fina, que é consumida durante o ensaio. Quando consumida, a figura se torna constante e sobre superfície da amostra se observa o surgimento bolhas de oxigênio. Segundo o diagrama de Pourbaix (1966), apresentado na figura 1, o óxido de ferro (II) é formado em função do pH. A partir dos resultados evidenciados na figura 39, a espessura dos óxidos existentes no pH 13,6 é de 56 nm, no pH 13,22 é de 45 nm e no pH 12,6 é de 19 nm. A espessura final do filme de passivação foi encontrada através da subtração entre a espessura da camada dos óxidos existentes, do gráfico 16, e a espessura final do filme, da figura 39. Para os pHs 13,6, 13,22 e 12,6, tem-se a espessura final dos filmes de passivação de 286, 265 e 121 nm, respectivamente. Os valores da espessura final são visualizados na figura 40.

Figura 39 – PCG do aço LC nos pHs 13,6, 13,22 e 12,6, respectivamente, sem a formação do filme de passivação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 – Espessura do filme de passivação do aço LC nos pHs 13,6, 13,22, 12,6, respectivamente



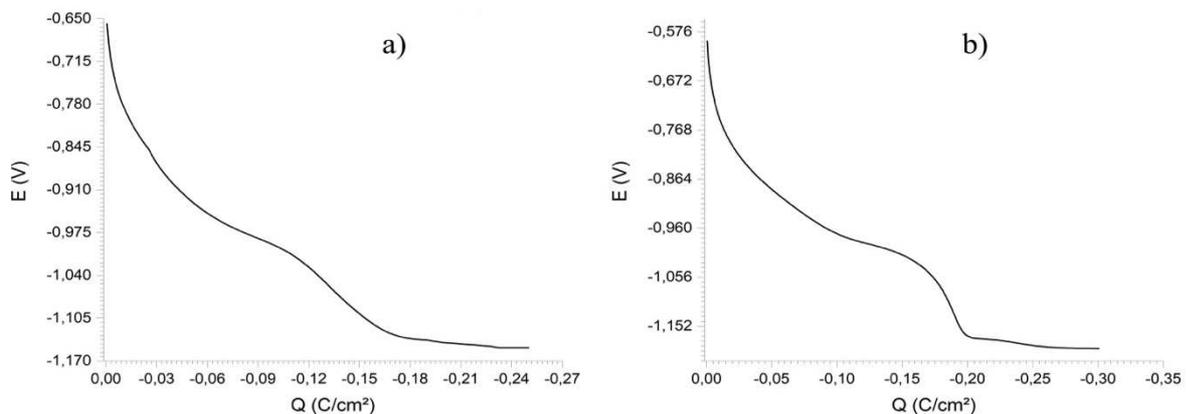
Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 40 demonstra as camadas interna e externa do filme de passivação e os óxidos existentes na superfície não polida das amostras. A camada dos óxidos é representada pela cor vermelha, a camada externa do filme pela cor verde e a camada interna pela cor amarela.

Ghods *et al.* (2012) utilizaram pH 13,3 e aço LC e encontraram o filme com espessura variando entre 5 nm e 10 nm. Por sua vez, Gunay *et al.* (2013) usaram o mesmo aço imerso em solução dos poros com pH 12,6 e a espessura do filme de variou entre 3 nm e 15 nm. A maioria dos estudos utiliza amostras com as superfícies polidas, diferentemente deste estudo. Esse fato interfere na espessura do filme encontrado. Os aspectos referentes à superfície do aço na formação do filme de passivação foram abordados, anteriormente, no item 4.1.1.

A com a redução do pH para 12,6, buscou-se aumentar a força iônica da solução dos poros simulada. A figura 41 apresenta as curvas de PCG com filme previamente formado. A figura 41 (a) e 41 (b) exibem as curvas das soluções simuladas no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente. Na figura 41 (a), foi possível observar o consumo da camada externa do filme de passivação entre as cargas $-0,02 C/cm^2$ e $-0,10 C/cm^2$ e da camada interna entre $-0,1 C/cm^2$ e $-0,17C/cm^2$. Na figura 41 (b), nota-se o consumo da camada externa entre as cargas $-0,06 C/cm^2$ e $-0,13 C/cm^2$ e da camada interna entre $-0,13 C/cm^2$ e $-0,21 C/cm^2$.

Figura 41 – PCG do aço LC no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente

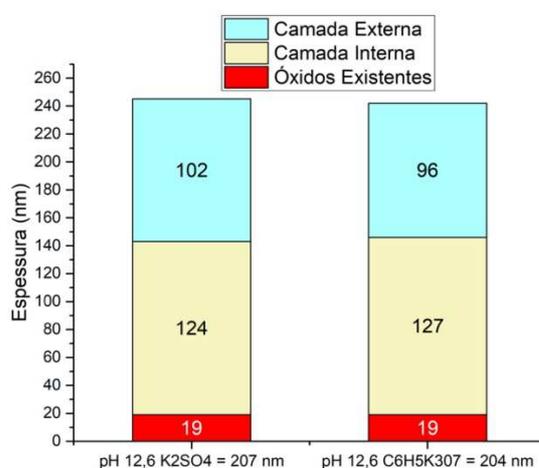


Fonte: Elaborado pelo autor.

No pH 12,6, a solução dos poros com a adição de K_2SO_4 , em relação à solução sem qualquer adição, sofre um aumento da espessura de 171%. No mesmo pH, a adição de $C_6H_5K_3O_7$ provoca um aumento similar, de 168%, em relação às amostras sem adição. Os resultados da espessura do pH 12,6, quando comparados ao pH 13,6, apresentam uma redução de 68%, e, quando relacionados ao pH 13,22, a redução é de 23%. Desse modo, é possível observar a redução da espessura do filme em pHs mais altos. Os resultados da espessura do pH 12,6, quando comparados ao pH 13,6, exibem um filme de espessura 42% menor, na adição de K_2SO_4 , e 41%, na adição de $C_6H_5K_3O_7$; e, quando relacionados ao pH 13,22, a espessura reduz 22% e 21% respectivamente. A espessura final do filme de passivação nesse pH, presente na figura 42, é de 207 nm, na adição de K_2SO_4 , e 204 nm, na adição de $C_6H_5K_3O_7$.

Na figura 42 é possível visualizar a representação das camadas do filme de passivação, bem como, a camada dos óxidos existentes na superfície das amostras. Observa-se que as duas adições produzem filmes com espessura semelhante. A espessura total é de 207 nm, na adição de K_2SO_4 , e de 204 nm, na adição de $C_6H_5K_3O_7$.

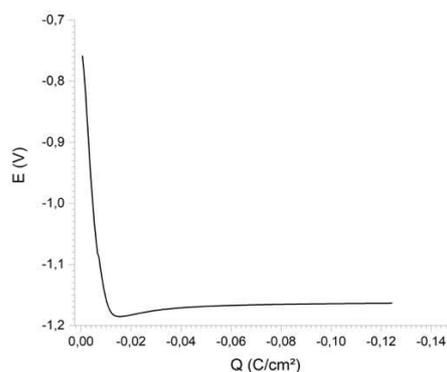
Figura 42 – Espessura do filme de passivação do aço LC no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 43 apresenta as curvas de PCG do filme de passivação da solução simulada no pH 11 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$. Pode-se notar o consumo do filme em uma carga muito inferior aos demais pHs. A camada interna é consumida entre as cargas de $-0,003 \text{ C/cm}^2$ e $-0,0078 \text{ C/cm}^2$ e a camada externa entre $-0,0078 \text{ C/cm}^2$ e $-0,0222 \text{ C/cm}^2$.

Figura 43 – PCG do aço LC no pH 11 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$

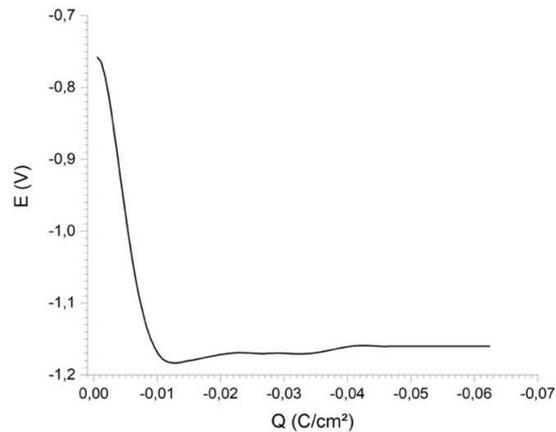


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como mencionado anteriormente, foram realizados ensaios sem a formação do filme de passivação a fim de se obter a espessura da camada dos óxidos existentes ou formados na amostra em contato com o pH, de forma rápida ou imediata. De acordo com a figura 44, a camada é consumida do início do ensaio até a carga de $-0,013 \text{ C/cm}^2$. A camada dos óxidos tem espessura de 17 nm.

Ao comparar as curvas da figura 38 com a figura 43, se nota que o filme foi consumido mais rápido, neste último. Segundo Heat et al. (2005), a taxa de consumo do filme também depende do pH. Ou seja, quando o pH é menor o filme é consumido mais rápido.

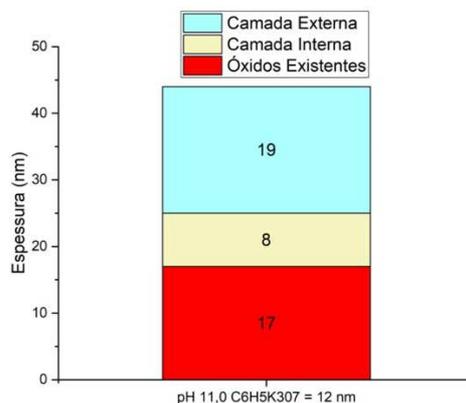
Figura 44 – PCG do aço LC no pH 11 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$, sem a formação do filme de passivação



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 45 apresenta a espessura final do filme de passivação, que é de 12 nm no pH 11 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$. A redução da espessura nesse pH, quando comparado aos pHs 13,6 e 13,22, é de 94%; e, quando relacionado ao pH 12,6, é de 94%. Da mesma forma, ao ser comparado com as pHs que utilizaram adições para a correção da força iônica, também houve a redução da espessura. No pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, a redução é de 92%.

Figura 45 – Espessura do filme de passivação do aço LC no pH 11 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$



Fonte: Elaborado pelo autor.

A redução do pH de 13,6 até 11 causou a diminuição expressiva da espessura do filme de passivação. Como visto na tabela 1, a maioria das publicações reporta a espessura do filme variando entre 0,4 nm e 15 nm em pHs que alternam entre 12,5 e 13,5 (GHODS *et al.*, 2012). Da mesma forma, Williamson e Isgor (2016) observam que em pHs entre 12,5 e 13,4 a espessura do filme de atingiu valor máximo de 0,4 nm. Novamente, o valor da espessura foi diferente ao calculado neste estudo. Esse fenômeno foi atribuído ao uso da amostra da forma como foi recebida, sem haver alteração na superfície, como abordado anteriormente.

A correção da força iônica com a adição de $C_6H_5K_3O_7$ foi realizada em os todos pHs, a partir do 12,6. Isso se mostrou eficiente, pois não provocou a corrosão como o ocorre na adição de K_2SO_4 . Modiano, Fugivara, Benedetti (2003) dizem que os íons de citrato estimulam a formação de filmes de passivação mais finos, pois reagem com íons de Fe (II) e limitam o aumento da espessura do filme de passivação. Outro fato relacionado aos íons de citrato é que durante a polarização catódica galvanostática os óxidos de ferro são transformados em íons de Fe(II).

A tabela 9 apresenta o resumo da espessura do filme de passivação de todos os aços. Ao observar a tabela se percebe com mais clareza a redução da espessura do filme de passivação de acordo com a redução do pH. Embora, seja necessário realizar estudos que relacionem a espessura estimada do filme com a qualidade protetiva do mesmo.

Tabela 9 – Resumo da espessura estimada do filme do aço LC

pH	Espessura do Filme (nm)
13,6	286
13,22	265
12,6	121
12,6 - K_2SO_4	207
12,6 - $C_6H_5K_3O_7$	204
11,0 - $C_6H_5K_3O_7$	12

Fonte: Elaborado pelo autor.

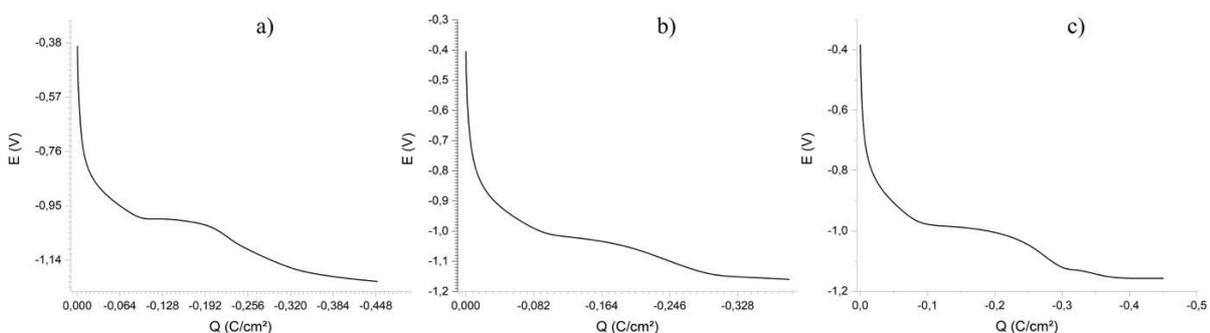
4.2.2 Aço Microcompósito

Os gráficos de PCG apresentam as curvas de potencial (V) versus carga (C/cm^2). No ensaio, aplica-se um potencial constante sobre a amostra. Como

abordado no capítulo dos métodos de ensaio, parte das amostras tiveram o filme previamente formado, durante sete dias, e são apresentadas nos gráficos 21, 23, 25 e 26. Outra parte das amostras, representadas nos gráficos 22, 24 e 27, ocorre consumidos da camada dos óxidos existentes na superfície de amostra, sem a prévia formação do filme. As deflexões na curva caracterizam a carga necessária para consumir as camadas do filme de passivação. Assim como realizado no aço LC, a camada dos óxidos é subtraída da espessura do filme para determinar a espessura final do filme de passivação.

A figura 46 apresenta as curvas de PCG com filme previamente formado. As figuras 46 (a), 46 (b) e 46 (c) exibem as curvas das soluções dos poros simuladas nos pHs 13,6, 13,22, 12,6, respectivamente. Na figura 46 (a), pode-se observar o consumo do filme em duas camadas. Primeiramente, o consumo da camada interna ocorre entre as cargas $-0,02 \text{ C/cm}^2$ e $-0,1 \text{ C/cm}^2$. A camada externa é consumida entre $-0,1 \text{ C/cm}^2$ e $-0,35 \text{ C/cm}^2$. Na figura 46 (b), para o consumo da camada interna a carga varia entre $-0,02 \text{ C/cm}^2$ e $-0,14 \text{ C/cm}^2$ e da camada externa entre $-0,14 \text{ C/cm}^2$ e $-0,32 \text{ C/cm}^2$. Na figura 46 (c), a camada interna do filme é consumida entre as cargas $-0,09 \text{ C/cm}^2$ e $-0,205 \text{ C/cm}^2$ e a camada externa entre $-0,205 \text{ C/cm}^2$ e $-0,31 \text{ C/cm}^2$. Esses resultados divergem dos encontrados por Maurice e Marcus (2012), que dizem que a adição de cromo na liga formadora do aço MC origina um filme de passivação com apenas uma camada. Maurice e Marcus (2012) também apresentam resultados distintos aos de Mancio *et al.* (2008), que notaram a presença de duas camadas no filme.

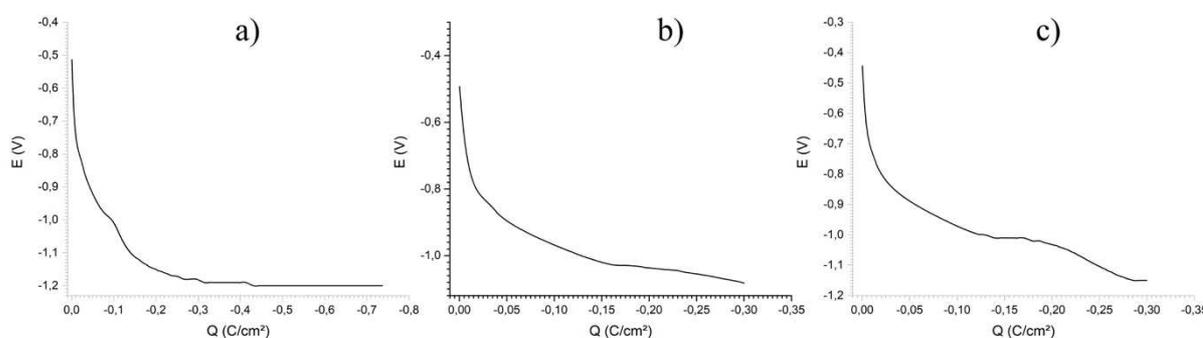
Figura 46 – PCG do aço MC nos pHs 13,6, 13,22, 12,6, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 47 apresenta as curvas de PCG para as mesmas amostras exibidas no gráfico anterior, sem formação prévia de filme de passivação. As g figuras 47 (a), 47 (b) e 47 (c) evidenciam as curvas das soluções simuladas nos pHs 13,6, 13,22, 12,6, respectivamente. Na figura 47 (a), os dados do esgotamento da camada dos óxidos existentes seguem desde o início do ensaio até a carga de $-0,31 \text{ C/cm}^2$. Na figura 47 (b), o consumo da camada dos óxidos ocorre do início do ensaio até a carga de $-0,3 \text{ C/cm}^2$. Na figura 47 (c), a camada dos óxidos é consumida entre as cargas $-0,018 \text{ C/cm}^2$ e $-0,29 \text{ C/cm}^2$.

Figura 47 – PCG do aço MC nos pHs 13,6, 13,22 e 12,6, respectivamente, sem a formação do filme de passivação

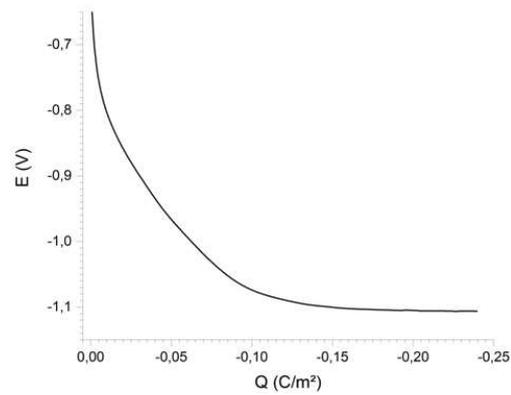


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para pH 13, Luo *et al.* (2015) encontraram filme de passivação de 6 nm em aço com 17,5 de cromo, com superfície polida. A composição química do filme de passivação continha entre 20 % e 30% de ferro na superfície do filme de passivação. Esse percentual aumentava à medida que a análise ingressava para o interior do filme. Já presença de cromo permanecia constante. Os componentes primários do filme são do de cromo e o oxido de ferro.

A figura 48 apresentada a curva de PCG do pH 11 com filme previamente formado. Primeiramente, o consumo da camada interna ocorre entre as cargas $-0,01 \text{ C/cm}^2$ e $-0,05 \text{ C/cm}^2$. A camada externa é consumida entre $-0,05 \text{ C/cm}^2$ e $-0,14 \text{ C/cm}^2$.

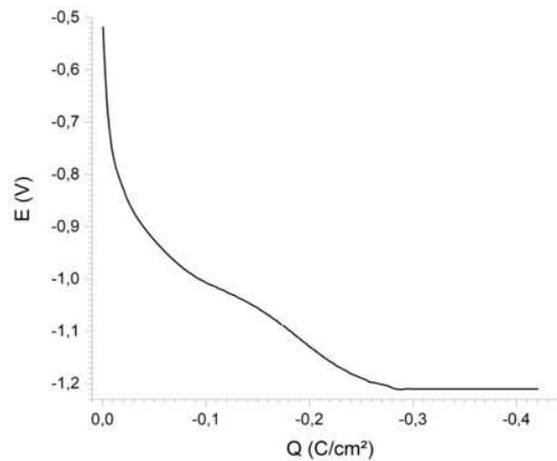
Figura 48 – PCG do aço MC no pH 11



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 49 demonstra a curva de PCG da solução simulada no pH 11 sem filme previamente formado. O consumo da camada dos óxidos existentes na superfície da amostra ocorre entre as cargas $-0,1 \text{ C/cm}^2$ e $-0,25 \text{ C/cm}^2$.

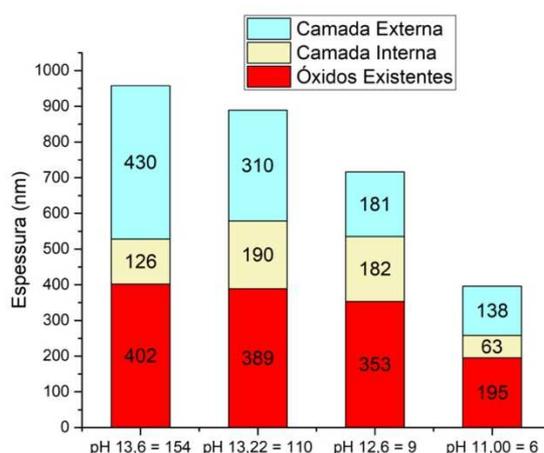
Figura 49 – PCG do aço MC no pH 11 sem a formação do filme de passivação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 50 são apresentadas as espessuras das camadas do filme de passivação e a camada dos óxidos existentes. A espessura final do filme nos pHs 13,6, 13,22, 12,6 e 11 são, respectivamente, 154 nm, 110 nm, 9 nm e 6 nm.

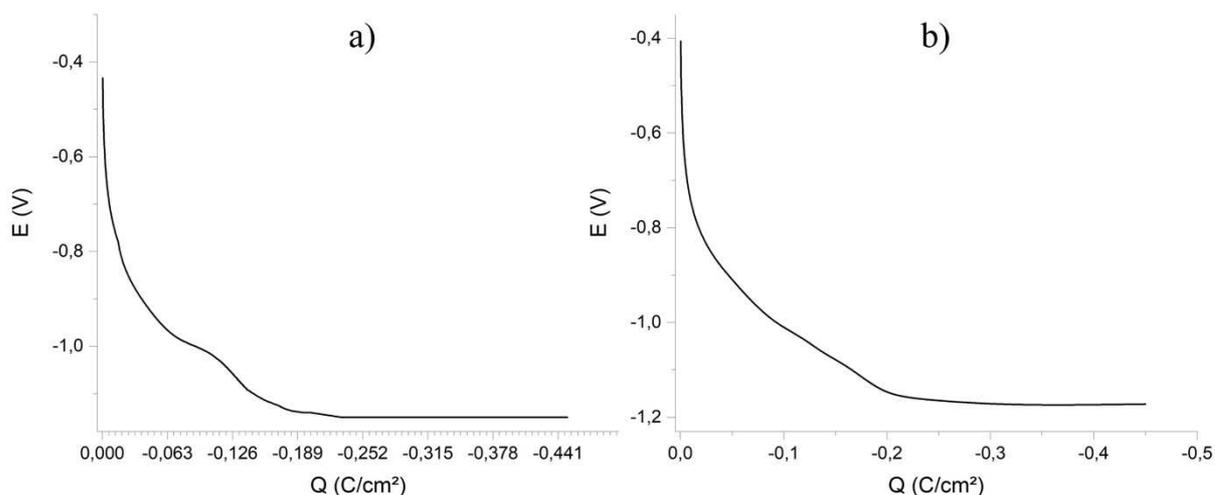
Figura 50 – Espessura do filme de passivação do aço MC nos pHs 13,6, 13,22, 12,6 e 11, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 51 demonstra as curvas de PCG com filme formado previamente. Os gráficos 25 (a) e 25 (b) representam as curvas das soluções simuladas no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente. Na figura 51 (a), K_2SO_4 é consumido em duas camadas. A camada interna começa a ser consumida quando a carga atinge $-0,015 C/cm^2$ e segue até $-0,09 C/cm^2$. A camada interna degenera até a carga de $-0,25 C/cm^2$. Na figura 51 (b), $C_6H_5K_3O_7$ altera o perfil de consumo, sendo a camada externa consumida entre as cargas $-0,04 C/cm^2$ e $-0,11 C/cm^2$ e a camada interna entre $-0,11 C/cm^2$ e $-0,3 C/cm^2$.

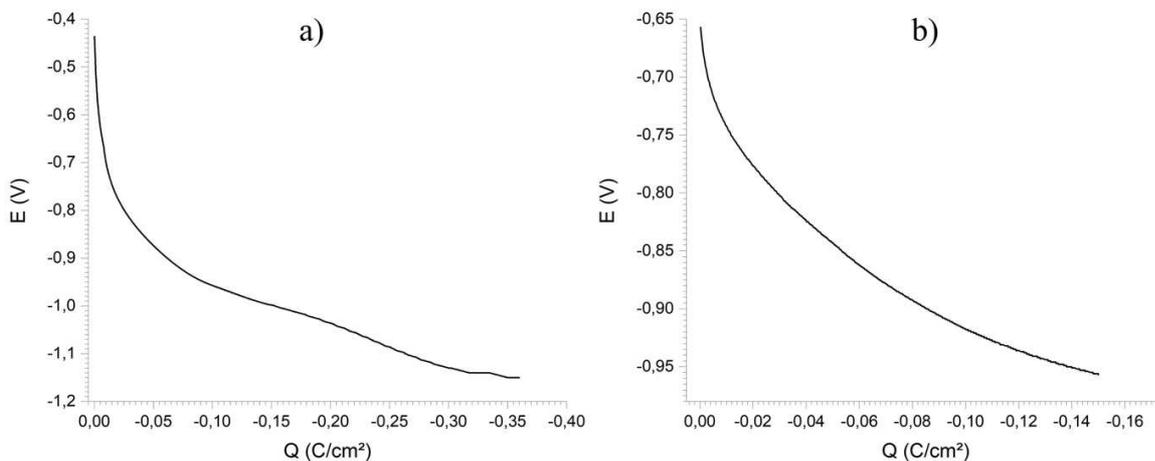
Figura 51 – PCG do aço MC no pH 12,6 com a adição de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 52 demonstra as curvas de PCG com filme formado previamente. As figuras 52 (a) e 52 (b) apresentam as curvas das soluções do poros simuladas nos pH 9 e 8 com a adição de K_2SO_4 , respectivamente. No pH 9, a camada interna foi consumida entre as cargas $-0,16 C/cm^2$ e $-0,2 C/cm^2$ e a camada externa entre $-0,2 C/cm^2$ e $-0,25 C/cm^2$. Como esperado, ocorreu mudança no perfil de consumo, pois a camada interna foi reduzida quando a carga atinge $-0,02 C/cm^2$ e segue até $-0,07 C/cm^2$. A camada externa, por sua vez, foi destruída entre as cargas $-0,07 C/cm^2$ e $-0,14 C/cm^2$.

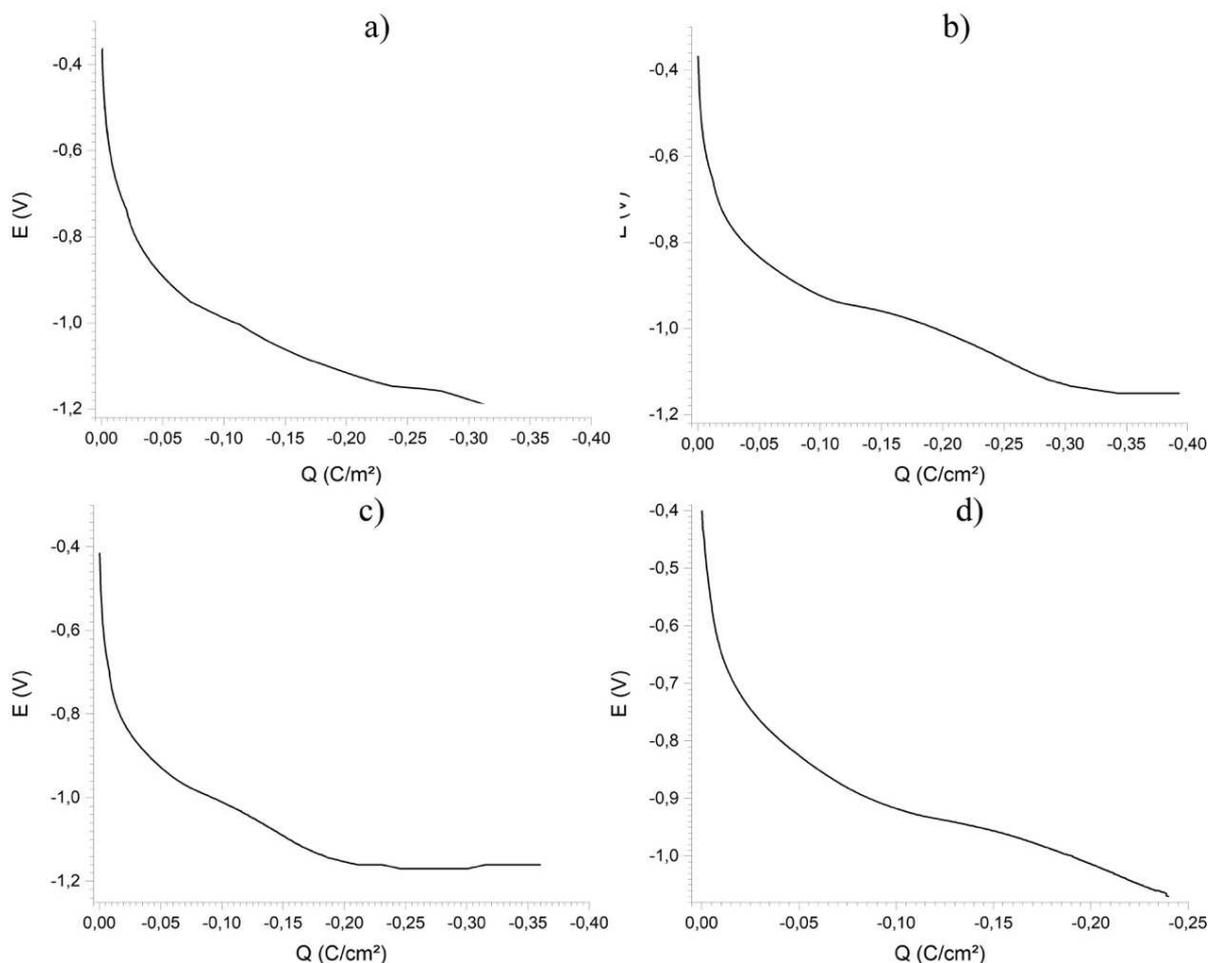
Figura 52 – PCG do aço MC nos pHs 9 e 8 com a adição de K_2SO_4 , respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 53 exibe as curvas de PCG com filme previamente formado. As figuras 53 (a), 53 (b), 53 (c) e 27 (d) apresentam as curvas das soluções nos pHs 11, 10, 9 e 8 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente. Na figura 53 (a), a camada interna do filme de passivação é consumida a partir da carga de $-0,01 C/cm^2$ e segue até $-0,085 C/cm^2$. A partir desse valor, a camada externa passa a ser consumida e se estende até a carga de $-0,18 C/cm^2$. Na figura 53 (b), a camada interna é consumida entre as cargas $-0,012 C/cm^2$ e $-0,154 C/cm^2$ e a camada externa entre $-0,154 C/cm^2$ e $-0,30 C/cm^2$. Na figura 53 (c), a camada interna tem consumo entre as cargas $-0,06 C/cm^2$ e $-0,1 C/cm^2$ e a camada externa entre $-0,01 C/cm^2$ e $-0,21 C/cm^2$. Na figura 53 (d), a camada interna é reduzida entre as cargas $-0,1 C/cm^2$ e $-0,175 C/cm^2$ e a camada externa com carga de $-0,25 C/cm^2$.

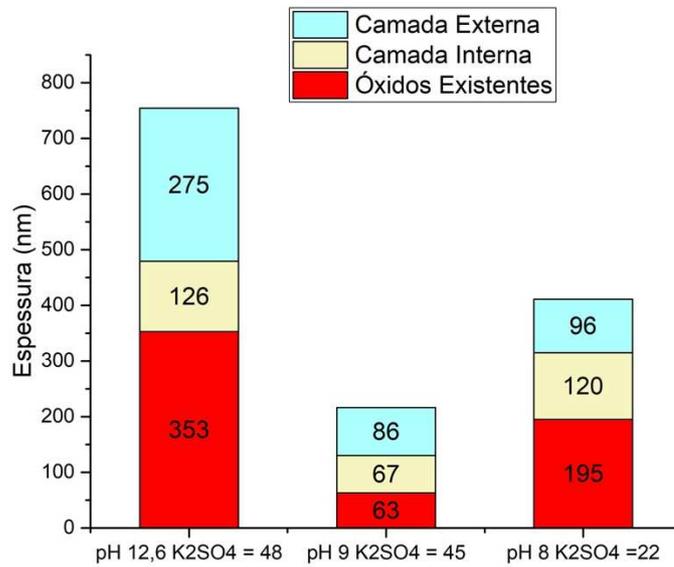
Figura 53 – PCG do aço MC nos pHs 11, 10, 9 e 8 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 54 são detalhadas as espessuras das camadas do filme de passivação e dos óxidos existentes. Tem-se como espessura final do filme nos pHs 12,6, 9 e 8, com a adição de K_2SO_4 , os valores: 48 nm, 45 nm e 22 nm, respectivamente. O efeito de K_2SO_4 sobre as amostras de aço MC foram detalhados anteriormente.

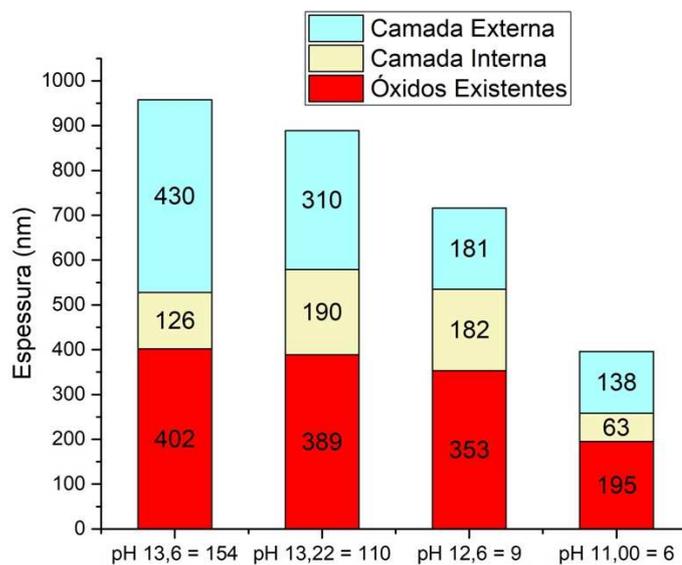
Figura 54 – Espessura do filme de passivação do aço MC nos pHs 12,6, 9 e 8 com a adição de K_2SO_4 , respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 55 são apresentadas as espessuras das camadas externa e interna do filme de passivação e da camada dos óxidos existentes. A espessura final do filme nos pHs 12,6, 11, 10, 9 e 8, com a adição de $C_6H_5K_3O_7$, é de 84 nm, 87 nm, 248 nm, 230 nm e 195 nm, respectivamente.

Figura 55 – Espessura do filme de passivação do aço MC nos pHs 12,6, 11, 10, 9 e 8 com a adição de $C_6H_5K_3O_7$, respectivamente



Fonte: Elaborado pelo autor.

A tabela 10 apresenta o resumo dos valores da espessura estimada do filme de passivação do aço MC. Como ocorreu no aço LC, o pH também provoca a redução da espessura estimada do filme de passivação do aço MC. Da mesma forma, a relação entre a qualidade e a espessura do filme necessitam de estudos.

Tabela 10 - Resumo da espessura estimada do filme do aço LC

pH	Espessura do Filme (nm)
13,6	154
13,22	110
12,6	9
11	6
12,6 - K ₂ SO ₄	48
9 - K ₂ SO ₄	45
8 - K ₂ SO ₄	22
12,6 - C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	84
11 - C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	87
10 - C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	248
9 - C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	230
8 - C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	195

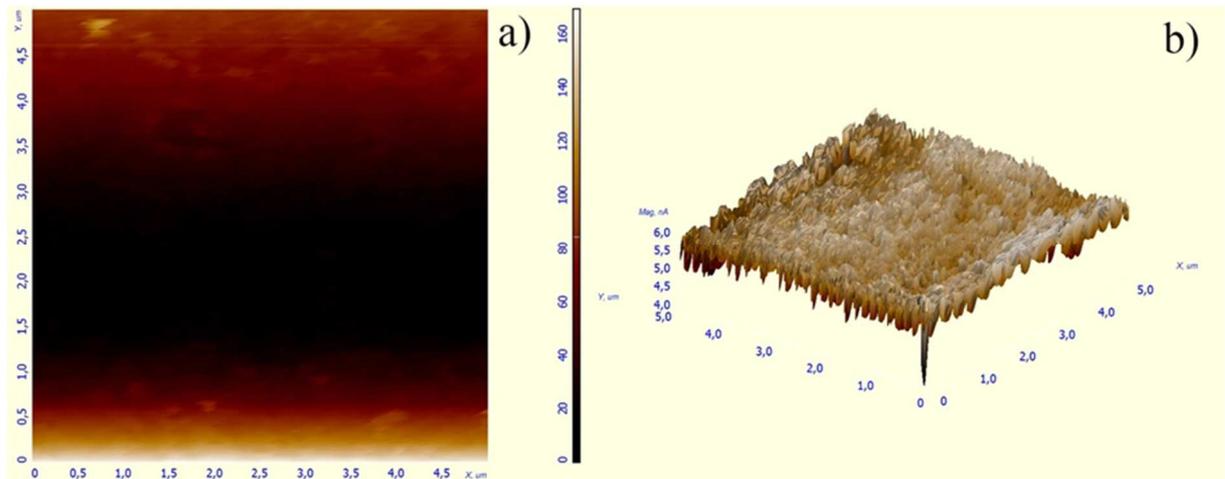
4.3 ANÁLISES ATRAVÉS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Neste item é abordada a análise da superfície do filme de passivação realizada em microscópio de força atômica. Nesse aspecto, será apresentada a rugosidade do filme de passivação e a análise visual das imagens obtidas.

4.3.1 Rugosidade do Filme de Passivação do Aço Baixo Carbono

A figura 56 apresenta as imagens obtidas na varredura com AFM após a imersão em solução dos poros simulada por sete dias. Na figura 56 (a), uma imagem 2D e, na 56 (b), uma imagem tridimensional (3D) da superfície da amostra imersa em solução no pH 13,6.

Figura 56 – Varredura em AFM do aço LC no pH 13,6

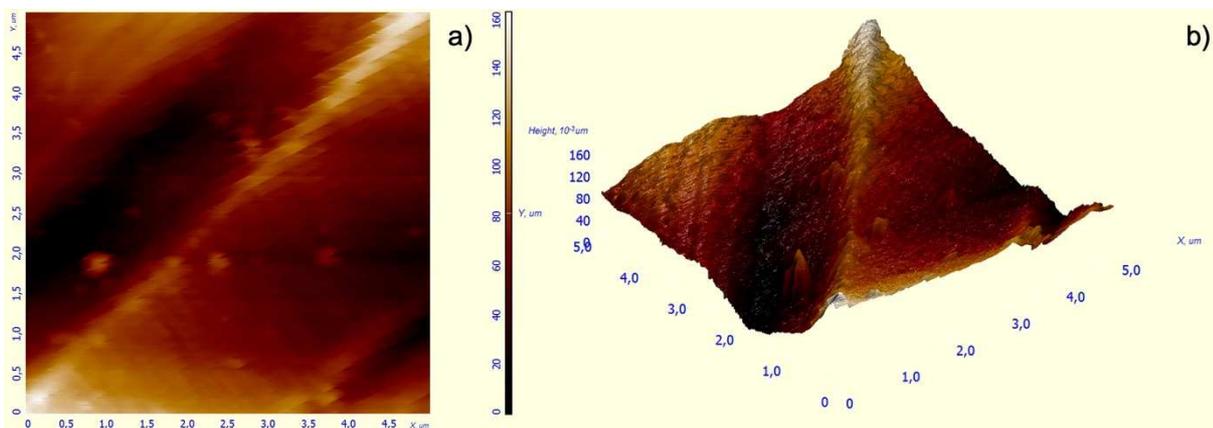


Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao inserir a amostra despассивada na solução de pH 13,6, a alcalinidade estimulou a formação do filme de passivação. A rugosidade despассивada de 11,803 nm, posteriormente à formação do filme, passou a um valor final (passivada) de 34,724 nm. Deste modo, a presença do filme gera um aumento na rugosidade da amostra de cerca de 294,19%.

A mesma amostra foi mantida em contato com solução de pH 13,22. A rugosidade despассивada foi de 11,803 nm e, após a imersão na solução, a rugosidade passivada apresentou 28,174 nm. Esse valor representa um acréscimo de 238%, em comparação à amostra despассивada. As imagens dos ensaios são apresentadas na figura 57. A figura 57 (a) mostra imagem 2D e a 57 (b) exibe a imagem 3D do mesmo ensaio.

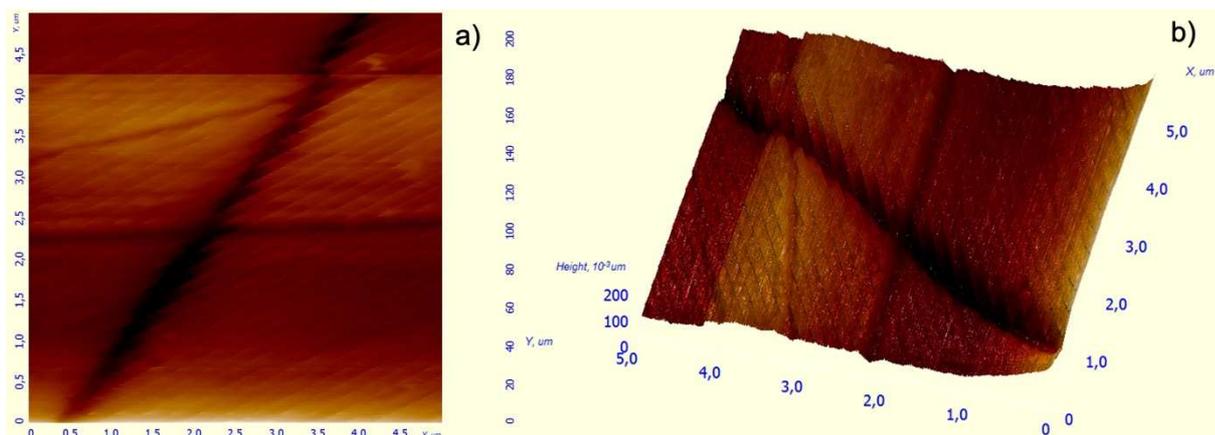
Figura 57 - Varredura em AFM do aço LC no pH 13,22



Fonte: Elaborado pelo autor.

A amostra também foi passivada em solução de pH 12,6 e apresentou uma rugosidade inicial de 19,595 nm e final de 26,450 nm, o que equivale a um aumento de 134,98% na rugosidade. A figura 58 exibe a imagem dos ensaios do pH 12,6. A 58 (a) apresenta a imagem 2D do ensaio e a imagem 58 (b) a 3D.

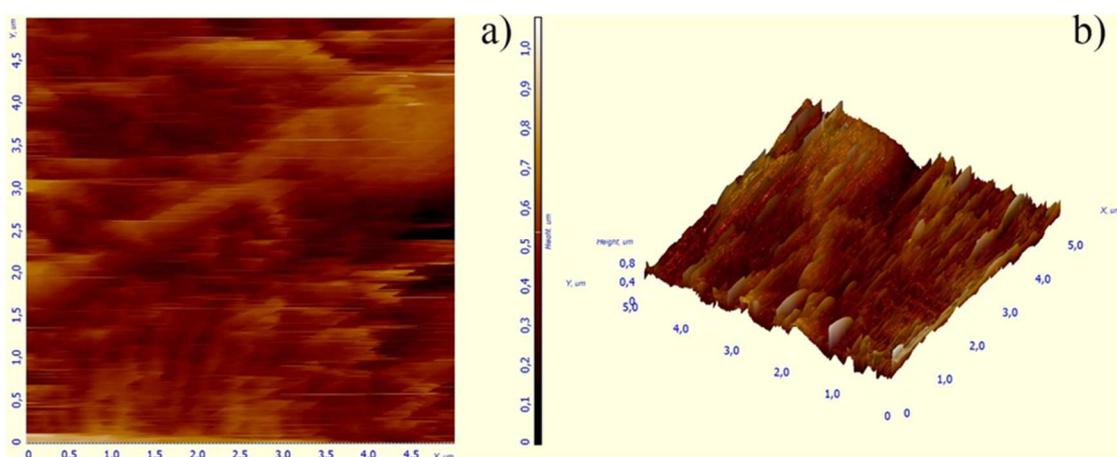
Figura 58 - Varredura em AFM do aço LC no pH 12,60



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 59 evidencia as imagens obtidas na varredura com AFM após a imersão em solução dos poros simulada pelo mesmo período de tempo mencionado anteriormente. As figuras 59 (a) e 59 (b) são as imagens 2D e 3D, respectivamente, da varredura realizada em solução no pH 8. Como visto no item 4.1.1, o pH da solução não foi capaz de formar filme de passivação e nessa condição despassivada o aço corrói.

Figura 59 – Varredura em AFM do aço LC no pH 8,0



Fonte: Elaborado pelo autor.

O pH 8 não é capaz de formar filme de passivação e, nessa condição, a amostra imersa entra em um processo de corrosão. A rugosidade medida antes da imersão foi de 11,803 nm e, posteriormente, o valor foi de 109,116 nm. A presença da corrosão representa um aumento de 924,47% na rugosidade da amostra.

A tabela 11 mostra o resumo dos valores da rugosidade do filme de passivação formado no aço LC. Pode-se observar que são apresentados os valores da amostra despassivada e passivada. Como dito anteriormente, no pH 8 o aço LC não forma filme de passivação. Portanto, o que foi medido no pH 8 foi a rugosidade dos produtos de corrosão. Destaca-se, que a relação entre a rugosidade, espessura e qualidade do filme de passivação não foi estudada.

Tabela 11 - Resumo da rugosidade do filme do aço LC

pH	Rugosidade despassivado (nm)	Rugosidade passivado (nm)
13,6	11,803	34,724
13,22	11,803	28,174
12,6 - $C_6H_5K_3O_7$	19,595	26,45
8 - $C_6H_5K_3O_7$	11,803	109,116*

* No pH 8 - $C_6H_5K_3O_7$ o filme não é formado, a rugosidade medida é referente aos produtos de corrosão

Fonte: Elaborado pelo autor.

A tendência vista nos ensaios de formação do filme de passivação em aços LC também foi vista por Cheng *et al.* (2017), que utilizou aço usinado com superfície polida em contato com pH. Os autores perceberam que à medida que o filme começou a se formar, ocorre um aumento da rugosidade pela formação de óxidos.

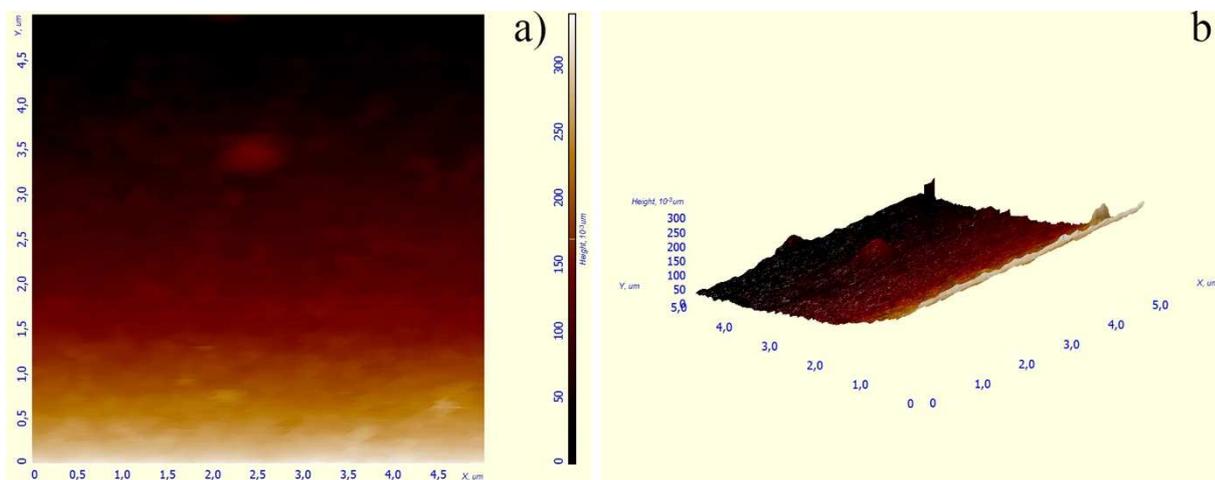
No pH 8 a amostra despassivada corroeu, o que causa um aumento substancial na rugosidade. Zuo *et al.* (2019) utilizaram amostras de ferro dúctil inseridas em pHs entre 10,5 e 13,6 e observaram que a amostra, quando corroída, tem aumento significativo na rugosidade. Os processos de corrosão causam aumento na rugosidade da amostra pela disposição dos produtos de corrosão e, principalmente, pela acentuação das ranhuras da superfície. Desta forma, quanto mais rugosa a superfície, maior a taxa de corrosão. (LI E CHENG, 2016; EVGNY, HUGHES E ESKIN; 2016; SHI *et al.*, 2018).

Já Cheng *et al.* (2019) utilizaram soluções simuladas de cimento e cinza volante para estimular a formação do filme de passivação. Nesse estudo, o aumento foi de cinco vezes na rugosidade quando o aço foi inserido na solução de cimento Portland. Quando inserida em solução de cinza volante, a rugosidade cresceu 45 vezes em relação à rugosidade da amostra despassivada.

4.3.2 Rugosidade do Filme de Passivação do Aço Microcompósito

A figura 60 apresenta as imagens obtidas na varredura com AFM após a imersão em solução dos poros simulada por sete dias. Na figura 60 (a), uma imagem 2D e, na 60 (b), uma imagem 3D da superfície da amostra imersa em solução no pH 13,6. A amostra, preliminarmente, apresentou rugosidade despassivada de 26,864 nm e, após a imersão na solução, a rugosidade diminuiu para 22,068 nm. Essa diferença na leitura evidencia a formação da camada passivadora e demonstra a existência de uma diferença em relação ao filme formado pelo aço LC no mesmo pH, cujo valor diminuiu cerca de 17,85% na espessura.

Figura 60 – Varredura em AFM do aço MC no pH 13,6

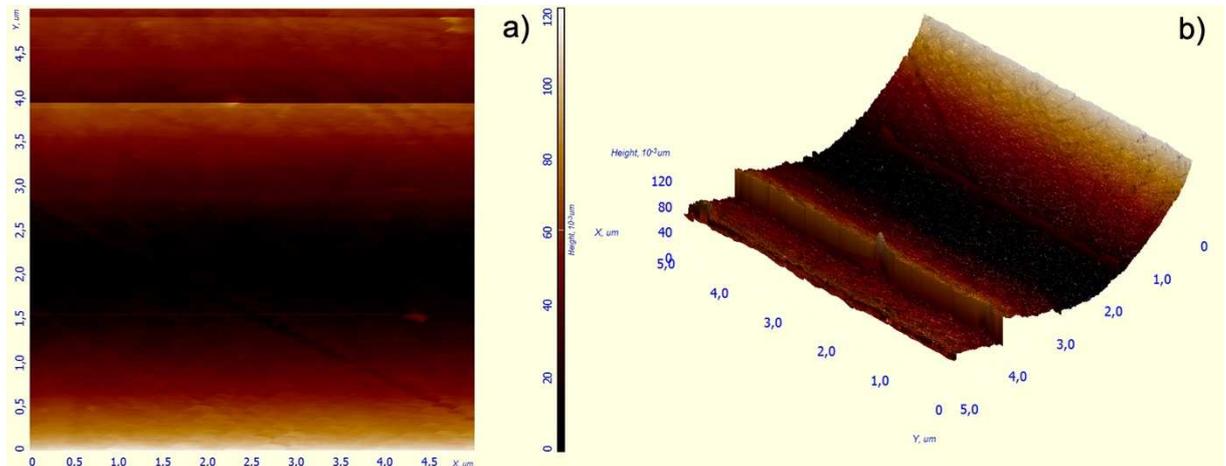


Fonte: Elaborado pelo autor.

Posteriormente, a mesma amostra foi colocada em contato com solução simulada no pH 13,22. A rugosidade reduz de 26,864 nm para 23,22 nm. Em termos percentuais, a rugosidade diminuiu 17%, após a amostra ser passivada. A figura 61

(a) apresenta a imagem do filme formado no pH 13,22. E a imagem 61 (b) a imagem 3D.

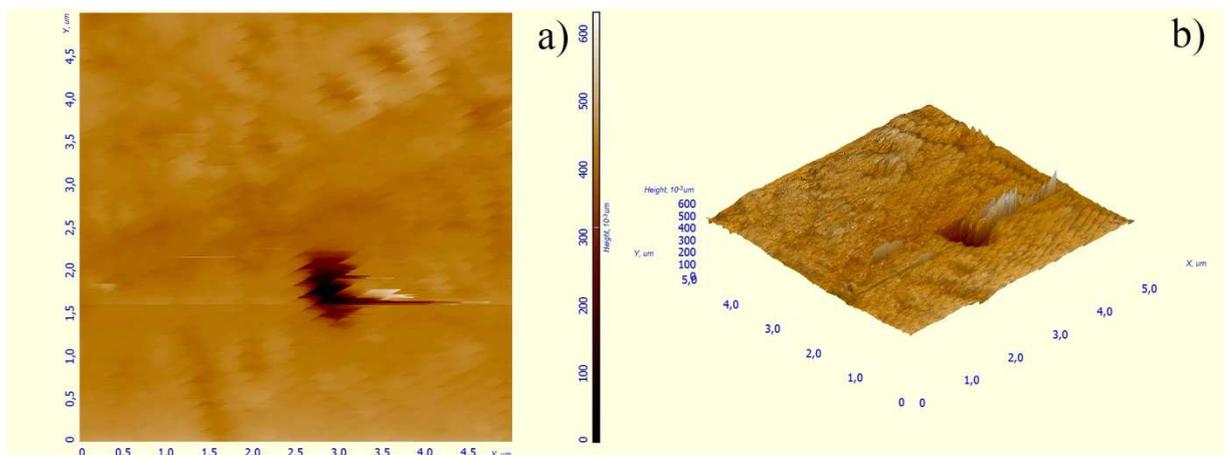
Figura 61 - Varredura em AFM do aço MC no pH 13,22



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 62 apresenta as imagens obtidas na varredura com AFM após a imersão em solução dos poros simulada pelo mesmo período de tempo mencionado anteriormente. Nas figuras 62 (a) e 62 (b) são exibidas as imagens 2D e 3D da superfície imersa em solução no pH 12,6, respectivamente. A amostra passivada nesse pH tem rugosidade inicial de 17,189 nm e final de 5,262 nm. Nessa condição, o filme de passivação reduziu 69,38% quando passivado.

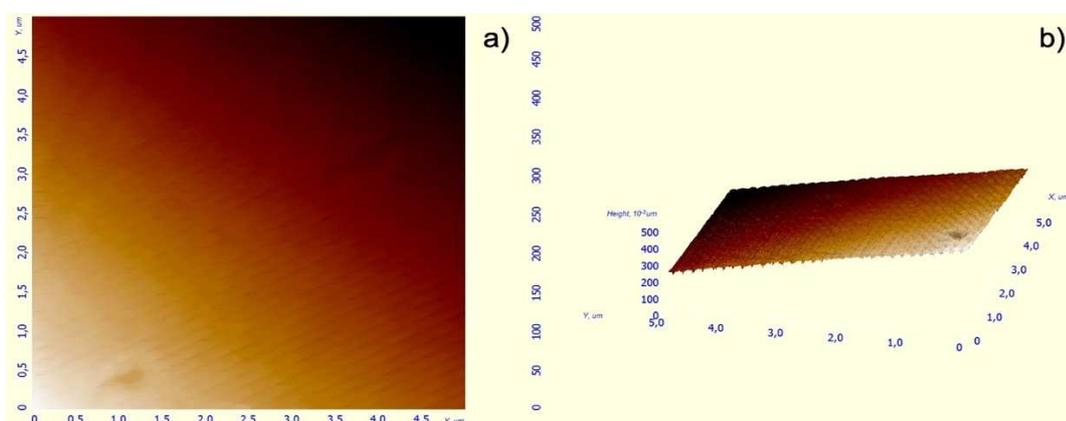
Figura 62 – Varredura em AFM do aço MC no pH 12,6



Fonte: Elaborado pelo autor.

No pH 8, a amostra apresentou rugosidade despассивada de 26,864 nm e, após a imersão, rugosidade passivada de 10,264 nm. A rugosidade diminui cerca de 61,79%. Diferentemente do aço LC, o aço MC forma filme de passivação, porém, o aço LC tem rugosidade maior do que a rugosidade medida no aço MC. Deste modo, é possível observar que a rugosidade gerada pela corrosão é maior em relação à rugosidade obtida no filme formado. Na imagem 63 (a) e (b) são apresentadas as imagens 2D e 3D.

Figura 63 - Varredura em AFM do aço MC no pH 8



Fonte: Elaborado pelo autor.

Padhy *et al.* (2011) realizaram ensaios com aço inoxidável, que também tem a adição de cromo como no aço MC, imersos em solução de ácido nítrico de 1 M, 4 M, 8 M e 11,5 M. Os resultados desses autores seguiram a mesma tendência vista neste estudo, em que a formação do filme de passivação diminui a rugosidade. Quando ocorre a queda no pH, os óxidos de ferro são substituídos por óxidos de cromo (RAMASUBRAMANIAN *et al.*, 1985; ZHIYONG *et al.*; 2017). Esse fato pode estar relacionado à redução da rugosidade quando o filme é formado.

Tabela 12 - Resumo da rugosidade do filme do aço MC

pH	Rugosidade despассивado (nm)	Rugosidade passivado (nm)
13,6	26,864	22,069
13,22	26,864	23,22
12,6 - C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	17,189	5,262
8 - C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	26,864	10,264

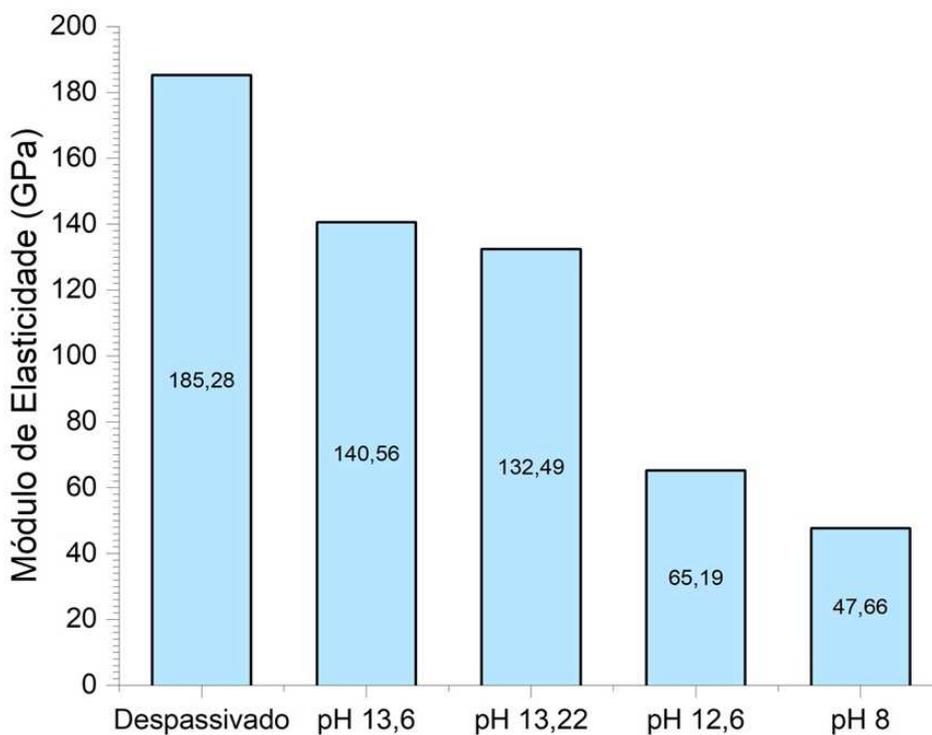
Fonte: Elaborado pelo autor.

A tabela 12 apresenta o resumo dos valores da rugosidade do filme de passivação formado no aço MC. Os valores da rugosidade da amostra passivada são menores que a amostra despassivada. Observa-se que a rugosidade diminui de acordo com a redução pH. Destaca-se, que a relação entre a rugosidade, espessura e qualidade do filme de passivação não foi estudada.

4.3.3 Módulo de Elasticidade do Filme de passivação do Aço Baixo Carbono

A figura 64 apresenta os resultados do módulo de elasticidade da superfície da amostra e do filme de passivação. A amostra despassivada tem módulo de elasticidade médio de 185,28 GPa. O filme formado no pH 13,6 reduziu o módulo de elasticidade para 140,56 GPa. No pH 13,22, a redução do módulo é menor, pois o valor reduz para 132,49 GPa. Essa tendência de redução do módulo de elasticidade acompanha a redução do pH, pois, no 12,6, o módulo tem valor de 65,19 GPa. Como visto no item 4.1.1, no pH 8 não ocorre formação de filme de passivação, mas o produto de corrosão depositado na superfície da amostra tem módulo de elasticidade de 47,66 GPa.

Figura 64 – Módulo de elasticidade do filme de passivação no aço LC



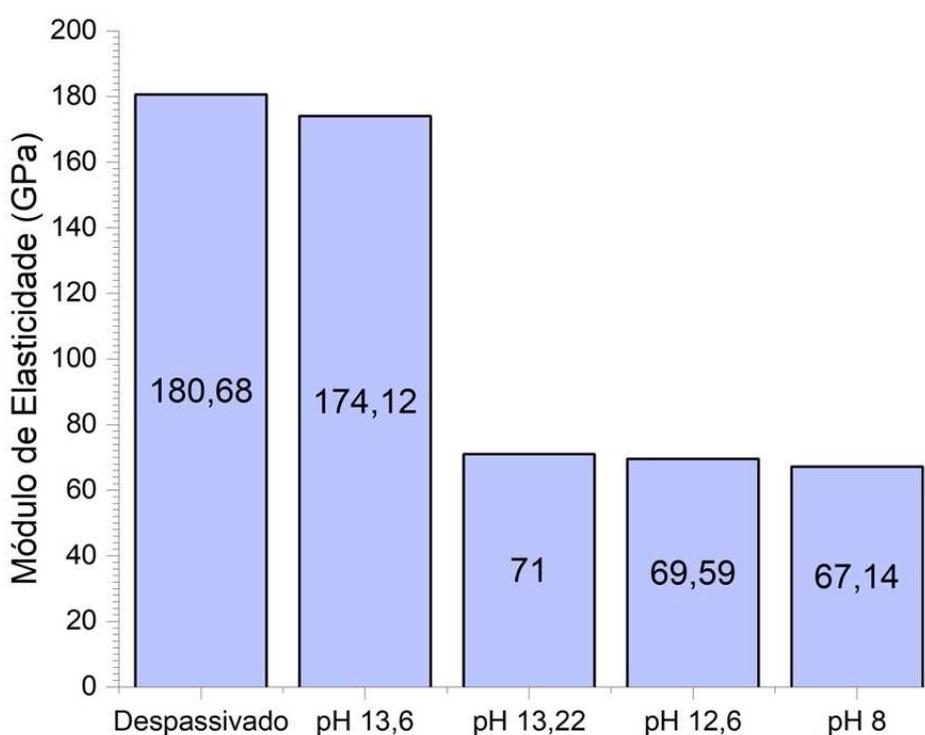
Fonte: Elaborado pelo autor.

O módulo de elasticidade das amostras passivada é menor do que o módulo do substrato, isso significa que a deformação elástica ocorre com mais facilidade. Essa redução acontece devido à presença de Fe_3O_4 . (KUAL *et al.*; 2010). Acredita-se que a espessura do filme impacte no módulo de elasticidade, pois em pHs mais altos o filme é mais espesso e filmes mais espessos tem módulo de elasticidade mais alto, com valor mais próximo ao valor do módulo da amostra despассивada.

4.3.4 Módulo de Elasticidade do Filme de passivação do Aço Microcompósito

O gráfico 65 apresenta os resultados do módulo de elasticidade para o aço MC nas condições vistas anteriormente. O valor do módulo de elasticidade na amostra despассивada é de 180 GPa. Na amostra passivada com pH 13,6, o módulo é de 174,12 GPa. Com a redução do pH, as amostras tem valor de módulo de elasticidade similar. No pH 13,22, o módulo é de 71 GPa, no pH 12,6, de 69,59 GPa e, no pH 8, de 67,14 GPa.

Figura 65 – Módulo de elasticidade do filme de passivação no aço MC



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como exposto na figura 11, nas fases da microestrutura do aço MC existe a presença de bainita. Morales-Rivas *et al.* (2015) estudaram aços que continham cromo na sua composição. Nesses estudos, o módulo de elasticidade da bainita foi medido através de nanoindentação e o valor de módulo encontrado da bainita é de 180 GPa, valores próximos encontrados neste estudo em que a amostra não está passivada.

No aço MC, o comportamento foi diferente em relação ao aço LC. Os pH 13,22, 12,6 e 8 tem praticamente o mesmo módulo elasticidade. Acredita-se que esse fato esteja relacionado à presença de cromo no filme de passivação, pois, conforme Zhiyong *et al.* (2017), o pH mais baixo provoca a dissolução dos íons de Fe^{+2} e não estimula a formação de uma camada, o que diminui a presença dos íons. Posteriormente, o cromo começa a se dissolver e, devido à estabilidade, seus óxidos precipitam. Esse fenômeno estimula a precipitação do cromo na superfície do metal. Fu *et al.* (2020) relacionam a quantidade de cromo com o aumento do módulo de elasticidade.

5 CONCLUSÃO

A partir dos estudos, dos ensaios e das análises realizados, conclui-se que a **alteração do pH das soluções dos poros simuladas** provoca mudanças no potencial de formação dos picos na voltametria cíclica. No aço LC ocorreram mudanças, principalmente, nos potenciais para originar $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e Fe_3O_4 . Com a redução do pH, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precisou de potenciais menos negativos para se formar. Portanto, foi originado mais tardiamente no ensaio. Diferentemente, Fe_3O_4 necessitou de potenciais mais negativos e se formou mais próximo ao início do ensaio. Os picos da fase anódica foram formados mais tarde e apresentaram menor amplitude devido à alteração do pH. O aço MC teve comportamento parecido em relação aos picos da fase anódica e à amplitude.

A força iônica foi corrigida com a adição de K_2SO_4 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ nas soluções simuladas. **O pH limítrofe, das soluções testadas, para a formação do filme de passivação no aço LC**, sem correção da força, é de 12,6. Quando adicionado K_2SO_4 , o pH limítrofe também foi de 12,6 e, com a adição de $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$, o filme é formado no pH 11. O aço MC é diferente no seu comportamento. Nas soluções sem correção da força, o pH limítrofe é 11. Ao adicionar K_2SO_4 , apenas os pHs 10 e 11 não originam filme. De maneira diferente, a adição de $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ permitiu a formação do filme em todos os pHs. Portanto, em pHs mais baixos, a força iônica tem **papel importante na formação do filme de passivação**. Porém, a **adição de K_2SO_4 não se apresentou efetiva** para formar filme nos aços LC e MC. A **adição do $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$, por sua vez, demonstrou-se efetiva para corrigir a força iônica**.

A redução do pH causou diminuição da **espessura do filme de passivação** em ambos os aços. Porém, os filmes foram mais espessos do que os relatos da bibliografia. O aço LC no pH 12,6, com a adição de K_2SO_4 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$, formou filmes com espessuras idênticas. Contudo, quando as soluções de pH 12,6 são comparadas às soluções sem adições, a espessura do filme é menor. No aço MC, a adição de $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ gerou filmes mais espessos em relação ao K_2SO_4 . Salienta-se que a superfície das amostras pode interferir nos resultados pois, na literatura se utilizou amostras com superfície polida, na maioria dos estudos.

A **rugosidade do filme de passivação** teve comportamento oposto. No aço LC, o filme foi mais rugoso do que a amostra despassivada. Além disso, o pH mais alto gerou rugosidade mais alta. Diferentemente, o aço MC apresentou rugosidade

menor na amostra passivada e a redução da rugosidade é diretamente proporcional à redução do pH.

O módulo de elasticidade do filme de passivação no aço LC tem comportamento semelhante à espessura. Nos pHs elevados, o módulo também é elevado. No pH 13,6, o módulo tem valor próximo ao da amostra despassivada. A redução do pH provoca redução do módulo de elasticidade. No pH 8, a amostra despassivada e corroída tem módulo de menor valor. O aço MC não seguiu esse padrão de comportamento, apenas no pH 13,6, o módulo de elasticidade tem valor próximo ao da amostra despassivada. Nos pHs 13,22, 12,6 e 8, o valor do módulo varia entre 67,14 e 71 GPa.

O estudo não apurou a relação entre a espessura, rugosidade e módulo de elasticidade. Desta forma, não é possível averiguar a relação entre essas propriedades. Também não é possível relacionar as propriedades acima citadas com a qualidade do filme de passivação.

Conclui-se que o aço MC forma filme de passivação mesmo em carbonatação extrema, o que o torna mais protegido. Ademais, necessita de correção da força iônica para gerar filme em condição de laboratório. Nesse contexto, as soluções simuladas com a adição de $C_6H_5K_3O_7$ apresentaram resultados mais satisfatórios. Embora a rugosidade do filme seja menor, a presença de óxidos de cromo fornece maior proteção. Portanto, as características desse aço justificam sua utilização em mais larga escala na construção civil.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O tema de corrosão é muito abrangente e devido a vários fatores que influenciaram a pesquisa, bem como as delimitações impostas, se sugere os seguintes trabalhos futuros:

- a) Avaliar o comportamento dos ensaios utilizando a superfície das amostras polida;
- b) Verificar o comportamento do filme de passivação em pH mais elevado, característicos de cimentos geopolímeros;
- c) Realizar ensaios em amostras de concreto armado com diferentes pH, expostos à ambientes favoráveis à carbonatação e com presença de cloretos.

REFERÊNCIAS

_____. **ASTM G71**. Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes. EUA, 2014.

_____. **NBR 12655** – Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 14931**: Execução de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 15158** - Limpeza de superfícies de aço por produtos químicos. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 15575-1**: Edificações Habitacionais – Desempenho Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2013.

_____. **NBR 6118**. Projeto de estruturas de concreto – Procedimento. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 8965** – Barras de aço CA 42 S com características de soldabilidade destinadas a armaduras de concreto armado. Rio de Janeiro, 1985.

ABREU, C. M., CRISTÓBAL, M. J., LOSADA, R., NÓVOA, X. R., PENA, G., & PÉREZ, M. C. Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17-18, p. 3049-3056, 2004.

AFM considering capillary force interactions. **Scientia Iranica**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 121–129, 2011.

AKHTAR, A.; SARMAH, A.J. Construction and demolition waste generation and properties of recycled aggregate concrete: A global perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 262-281, 2018.

ALHOZAIMY, A.; HUSSAIN, R. R.; AL-NEGHEIMISH, A.; AL-ZAID, R.; SINGH, D. D. N. Effect of simulated concrete pore solution chemistry, chloride ions, and temperature on passive layer formed on steel reinforcement. **ACI Materials Journal**, v. 111, p. 411-421, 2014.

ALVES, V.A. PAQUIM, A.M.C. CAVALEIRO, A. AND BRETT, C.M. The nanostructure and microstructure of steels: Electrochemical Tafel behaviour and atomic force microscopy. **Corrosion science**, 47. n. 12. sep. 2005, p.2871-2882.

AMINI, K. PRITZKER, M.D. Electrodeposition and electrodisolution of zinc in mixed methanesulfonate-based electrolytes. **Electrochimica Acta**, 268. mar. 2018. p.448-461.

ANDERSSON, K.; ALLARD, B.; BENGTSSON, M.; MAGNUSSON, B. Chemical composition of cement pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 327-332, 1989.

- ANDRADE, C.; BUJAK, R. Effects of some mineral additions to Portland Cement on reinforcement corrosion. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 59-67, 2013.
- ANSTICE, D. J.; PAGE, C. L.; PAGE, M. M. The pore solution phase of carbonated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 2, p. 377-383, 2005.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM A1035**: Standard Specification for Deformed and Plain, Low-Carbon, Chromium, Steel Bars for Concrete Reinforcement. EUA, 2016.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**, 9 ed., Rio de Janeiro:LTC, 2012.
- BENOIT, M.; BATAILLON, C.; GWINNER, B.; MISERQUE, F.; ORAZEM, M. E.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, C. M. TRIBOLLET, B.; VIVIER, V. Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals. **Electrochimica Acta**, v. 201,p.340-347, 2016.
- BENOIT, MARIE, CHRISTIAN BATAILLON, BENOIT GWINNER, FRÉDÉRIC MISERQUE, MARK E. ORAZEM, CARLOS M. SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, BERNARD TRIBOLLET, VINCENT VIVIER. Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals. **Electrochimica Acta** 201. 2016. P. 340-347.
- BENTZ, D.P. DURÁN-HERRERA, A. AND GALVEZ-MORENO, D.. Comparison of ASTM C311 strength activity index testing versus testing based on constant volumetric proportions. **Journal of ASTM International**, n. 9. jan. 2011. nº1, p.1-7.
- BLANDO, E. Estudo, desenvolvimento e caracterização de revestimentos do tipo super-rede de dureza. 2005. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2005.
- BROOMFIELD, J. P. **Corrosion of Steel in Concrete**: Understanding, investigation and Repair. 2th ed. London: Taylor & Francis, 2007.
- BYFORS, K. Influence of silica fume and fly ash on chloride diffusion and pH values in cement paste. **Cement and Concrete Research**, jan. 1987. v. 17, n. 1, p. 115–130.
- CABRINI, M.; LORENZI, S.; PASTORE, T. Cyclic voltammetry evaluation of inhibitors for localised corrosion in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 156-164, 2014.
- CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas**. São Paulo; Goiânia, GO: Pini ; Editora UFMG, 1997.
- CASCUDO, O.; CARASEK, H. **Ação da carbonatação no concreto. Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011, v. 1p. 849–887.
- CHEN, R., HU, J., MA, Y., GUO, W., HUANG, H., WEI, J., YU, Q. Characterization of the passive film formed on the reinforcement surface in alkali activated fly ash: Surface analysis and electrochemical evaluation. **Corrosion Science**, p. 108393, 2019.

CHENG, M., DONG, C., CUI, Z., XIAO, K., YU, Q., & Li, X. A comparative study of primary and secondary passive films formed on AM355 stainless steel in 0.1 M NaOH. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 763-773, 2018.

CHERIF, R.; HAMAMI, A. A.; AÏT-MOKHTAR, A.; MEUSNIER, J-F. Study of the pore solution and the microstructure of mineral additions blended cement pastes. **Energy Procedia**, v. 139, p. 584-589, 2017.

DATTA, S., DAS, M., BALLA, V. K., BODHAK, S., MURUGESAN, V. K. Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 344, p. 214-222, 2018.

DAUDT, J. **Estudo da influência da concentração de íons cloreto e do teor de álcalis da solução dos poros de concreto na resistência à corrosão das armaduras**. 2018, 119 f. Monografia (Graduação), Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2018.

DE WEERDT, K., PLUSQUELLEC, G., REVERT, A. B., GEIKER, M. R., E LOTHENBACH, B. Effect of carbonation on the pore solution of mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 118, p. 38-56, 2019.

EVGENY, B., HUGHES, T.; ESKIN, D. Effect of surface roughness on corrosion behaviour of low carbon steel in inhibited 4 M hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions. **Corrosion Science**, v. 103, p. 196-205, 2016.

FERNANDES, M. C. S.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Análise da superfície de grês porcelanato por microscopia de força atômica. **Cerâmica**, v. 57, n. 342, p. 173-179, 2011.

FIGUEIRA, R. B.; SADOVSKI, A.; MELO, A. P.; PEREIRA, E.V. Chloride threshold value to initiate reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions: The influence of surface finishing and pH. **Construction and Building Materials**, v. 141, p. 183-200, 2017.

FIGUEIREDO, E. P.; MEIRA, G. Corrosão das armaduras das estruturas de concreto. In: ISAIA, G. C. (ed.) **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011, v. 1, p.903- 931.

FINŠGAR, Matjaž et al. The corrosion inhibition of certain azoles on steel in chloride media: electrochemistry and surface analysis. **Corrosion Science**, v. 111, p. 370-381, 2016.

FLIS-KABULSKA, I. J. FLIS, T. ZAKROCZYMSKI. Enhanced hydrogen entry into iron from 0.1 M NaOH at definite potentials. **Electrochimica Acta** **53**, n. 7. nov. 2008. p. 3094-3101.

FREIRE, L.; CATARINO, M. A.; GODINHO, M. I.; FERREIRA, M. G. S.; SIMÕES, A. M. P.; MONTEMOR, M. F. Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. **Cement and Concrete Composites**. v. 34, p. 1075-1081, 2012.

GAO, P. WEI, J. ZHANG, T. HU, J. & YU, Q. Modification of chloride diffusion coefficient of concrete based on the electrical conductivity of pore solution. **Construction and Building Materials**, 145. apr. 2017. p. 361-366.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**: Livros Técnicos e Científicos Editora SA. Rio de Janeiro, 1996.

GHODS, P.; ISGOR, O.B.; BENSEBAA, F.; KINGSTON, D. Angle-resolved XPS study of carbon steel passivity and chloride-induced depassivation in simulated concrete pore solution. **Corrosion Science**, v. 58, p. 159-167, 2012.

GHODS, P.; ISGOR, O.B.; MCRAE, G.; GU, G.P. Electrochemical investigation of chloride-induced depassivation of black steel rebar under simulated service conditions. **Corrosion Science**, v. 52, p.1649-1659, 2010.

GUNAY, H.B. GHODS, P. ISGOR, O.B. CARPENTER, G.J. AND WU, X. Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS. **Applied Surface Science**, 274. mar. 2013. p.195-202.

GUO, L. Q. M. C. LIN, L. J. QIAO, ALEX A. VOLINSKY. Duplex stainless steel passive film electrical properties studied by in situ current sensing atomic force microscopy. **Corrosion Science** 78. Sep. 2013. p. 55-62.

GUZMAN, RS Schrebler; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. The voltammetric detection of intermediate electrochemical processes related to iron in alkaline aqueous solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 11, n. 5, p. 551-561, 1981.

HAKIKI, N. E. Comparative study of structural and semiconducting properties of passive films and thermally grown oxides on AISI 304 stainless steel. **Corrosion Science** 53, no. 9. may. 2011. p. 2688-2699.

HANEHARA, S. TOMOSAWA, F. KOBAYAKAWA, M. & HWANG, K. Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste. **Cement and Concrete Research** 31, n. 1. 2001. p. 31-39.

HELENE, P. **Corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo: Pini, 1986

HOPPE FILHO, J. M. H. F. MEDEIROS, E. PEREIRA, P. HELENE, G. C. ISAIA. High-Volume Fly Ash Concrete with and without Hydrated Lime: Chloride Diffusion Coefficient from Accelerated Test. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 25, n. 3. 2013. p. 411.

HUET, B., L'HOSTIS, V., MISERQUE, F., IDRISSE, H. Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 1, p. 172-180, 2005.

HUET, B.; L'HOSTIS, V.; MISERQUE, F.; IDRISSE, H. Electrochemical behaviour of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonated content of concrete pore solution. **Electrochimica Acta**, v. 51, p 172-180, 2005.

HUNKELER, F. Corrosion of reinforced concrete: processes and mechanisms. In: BÖHNI, H (ed.). **Corrosion in reinforced concrete structures**. EUA: CRC Press, 2005, p. 1-45.

KANAGASABAPATHY, M. BAPU, G.R. SIVAN, R. SIVARAMAMOORTHY, K. AND RAJKUMAR, S.R. Galvanostatic cathodic polarization studies on anomalously co-electrodeposited Ni₂–18Co₁₃–97 solid solution nano films. **Surface and Coatings Technology**, 232. may. 2013. p.188-197.

KANAGASABAPATHY, M., BAPU, G. R., SIVAN, R., SIVARAMAMOORTHY, K., & RAJKUMAR, S. R. Galvanostatic cathodic polarization studies on anomalously co-electrodeposited Ni₂–18Co₁₃–97 solid solution nanofilms. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 188-197, 2013.

KEMPL, J.; ÇOPUROGLU, O. The interaction of pH, pore solution composition and solid phase composition of carbonated blast furnace slag cement paste activated with aqueous sodium monofluorophosphate. **EMABM 2015: Proceedings of the 15th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Delft, The Netherlands, 17-19 June 2015**, 2015.

KRUGER, J. Cost of metallic corrosion In:REVIE, R.W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3 ed. Ontario, EUA, John Wiley & Sons, p. 15-20, 2011.

Kuai, J. C., Zhang, H. L., Zhang, F. H., & Zhang, Y. Research on Oxide Film Mechanical Properties of ELID Grinding Wheel Surface by Nanoindentation. In: **2010 International Conference on E-Product E-Service and E-Entertainment**. IEEE, 2010. p. 1-5.

KULAKOWSKI, M.P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**, 2002. 199 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

L.B. COELHO, S. KOSSMAN, A. MEJIAS, X. NOIRFALISE, A. MONTAGNE, A. VAN GORP, M. POORTEMAN, M.-G. OLIVIER. Mechanical and corrosion characterization of industrially treated 316L stainless steel surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 382, p. 125175, 2020.

LI, D. G. FENG, Y. R. BAI, Z. Q. ZHU, J. W. & ZHENG, M. S. Influence of temperature, chloride ions and chromium element on the electronic property of passive film formed on carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution. **Electrochimica Acta**, 52. Jun. 2007.p. 7877-7884.

LI, Y, CHENG, Y. F. Passive film growth on carbon steel and its nanoscale features at various passivating potentials. **Applied Surface Science**. 396. Nov. 2017. p. 144-153.

LIU, G.; FLOREA, M. V. A.; BROUWERS, H. J. H. Characterization and performance of high-volume recycled waste glass and ground granulated blast furnace slag or fly ash blended mortars. **Journal of Cleaner Production**, v. 235, p. 461-472, 2019.

Liu, M., Cheng, X., Li, X., Zhou, C., & Tan, H. Effect of carbonation on the electrochemical behavior of corrosion resistance low alloy steel rebars in cement extract solution. **Construction and Building Materials**, v. 130, p. 193-201, 2017.

Liu, M., Cheng, X., Zhao, G., Li, X., & Pan, Y. Corrosion resistances of passive films on low-Cr steel and carbon steel in simulated concrete pore solution. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, n. 9, p. 981-989, 2016.

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. **Applied Surface Science**, v. 389, P.1182-1191, 2016.

LIU, R. JIANG, L.; XU, J.; XIONG, C.; SONG ,Z. Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions. **Construction and Building Materials**, v. 56, p. 16-20, 2014.

LOPES, Gerson Anderson de Carvalho; FONSECA FILHO, Henrique Duarte Da. Dissipated energy in tapping mode by the atomic force microscope. **Acta Scientiarum. Technology**, [s. l.], v. 37, n. 4, p. 403, 2015.

LUNARDI, MONIQUE PALAVRO. **Análise da zona de transição em concretos com agregado reciclado a partir de microscopia de força atômica**, 2018. 88.f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Civil) Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos. 2018.

LUO, H., SU, H., DONG, C., XIAO, K., LI, X. Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in simulated concrete pore media. **Data in brief**, v. 5, p. 171-178, 2015.

MAHMOUD, H. Corrosion performance of carbon steel in N-doped mesoporous carbon spheres (NMCS)-containing alkaline medium in presence of chloride. **Materials Today Communications**, v. 21, p. 100677, 2019.

MANCIO, M. **Electrochemical and in-situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) study of passive films formed on low-carbon steel in highly alkaline environments**. 2008. 221 f. Tese (Ph.D em Engenharia Civil e Engenharia Ambiental), University of California, Berkeley, 2008.

MANCIO, M., KUSINSKI, G., DEVINE, T. M., & MONTEIRO, P. J. Electrochemical and in-situ SERS study of passive film characteristics and corrosion performance of microcomposite steel in simulated concrete pore solutions. **University of California, Berkeley**. p, v. 104, 2008.

MANCIO, M.; KUSINSKI, G.; DEVINE, T.M.; MONTEIRO, P.J.M. **Electrochemical and in-situ SERS study of passive film characteristics and corrosion performance of microcomposite steel in simulated concrete pore solutions**. University of California, Berkeley, 2009.

MAURICE, V. AND MARCUS, P. Passive films at the nanoscale. **Electrochimica Acta**, 84. apr. 2012. p.129-138.

MAURICE, V.; MARCUS, P. Passive films at the nanoscale. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 129-138, 2012.

MEDEIROS, M.H.F.; ANDRADE, J.J.O; HELENE, P. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto. In: ISAIA, G. C. (ed.) **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, v. 1, p.773-808, 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2 ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MODESTI, G. **Avaliação do efeito da composição da solução dos poros na qualidade da passivação e resistência à corrosão da armadura do concreto**. São Leopoldo, 2020. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo.

MODIANO, S., FUGIVARA, C. S., BENEDETTI, A. V. Effect of citrate ions on the electrochemical behaviour of low-carbon steel in borate buffer solutions. **Corrosion science**, v. 46, n. 3, p. 529-545, 2004.

MONTEMOR, M. F. A. M. SIMÕES, AND M. G. S. FERREIRA. Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation. **Progress in organic Coatings** 44, n. 2. 2002. p. 111-120.

MORALES-RIVAS, L., GONZÁLEZ-ORIVE, A., GARCIA-MATEO, C., HERNÁNDEZ-CREUS, A., CABALLERO, F. G., VÁZQUEZ, L. Nanomechanical characterization of nanostructured bainitic steel: peak force microscopy and nanoindentation with AFM. **Scientific reports**, v. 5, p. 17164, 2015.

MORENO, M.; MORRIS, W.; ALVAREZ, M. G.; DUFFÓ, G. S. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content. **Corrosion Science**, v. 46, p. 2681-2699, 2004.

MUNDRA, S.; CRIADO, M.; BERNAL, S.A.; PROVIS, J L. Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 385-397, 2017.

Nagayama, M. I., & Cohen, M. The anodic oxidation of iron in a neutral solution: I. The nature and composition of the passive film. **Journal of the Electrochemical society**, v. 109, n. 9, p. 781, 1962.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE - International). **TM 0169/G31**:Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. Texas: NACE International, 2012.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2o. ed. Porto Alegre: Ruy Alberto Cremonini, 2013.

OGUNSANYA, I. G.; HANSSON, C. M. The semiconductor properties of passive films and corrosion behavior of stainless steel reinforcing bars in simulated concrete pore solution. **Materialia**, v. 6, p. 100321, 2019.

ORTOLAN, V. **Avaliação da influência do pH e da força iônica da solução dos poros do concreto na resistência à corrosão da armadura**, 2015. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2015.

PADHY, N., PAUL, R., MUDALI, U. K., & RAJ, B. Morphological and compositional analysis of passive film on austenitic stainless steel in nitric acid medium. **Applied surface science**, v. 257, n. 11, p. 5088-5097, 2011.

PAGE, C. L. Corrosion and protection of reinforcing steel in concrete. In: PAGE, C. L.; PAGE, M. M. **Durability of Concrete and Cement Composites**. 1th ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007.

PEDROSO, F.L. Concreto: as origens e a evolução do material construtivo mais usado pelo homem. **Revista Concreto e Construções**. Ibracon, v. 53, p.14-19, 2009.

PINA, Francisco. **Resistência à carbonatação de argamassas de reparação para estruturas em betão armado: Estudo das argamassas cimentícias modificadas com polímeros**. Lisboa. Instituto Superior Técnico, 2009. Dissertação de Mestrado.

PLUSQUELLEC, G.; GEIKER, M.R.; LINDGARD, J.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B.; WEERDT, K. Determination of the pH and the free álcali metal content in the pore solution of concrete: Review and experimental comparison. **Cement and Concrete Research**, v. 96, p. 13-26, 2017.

POURBAIX, M. (1966). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. **Oxford**; New York, Pergamon Press.

POURSAEE, A. Corrosion of steel rebars in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and concrete pore solution. **Concrete Research Letters**, v. 1, p. 90-97, set. 2010.

PU, Q; JIANG, L; XU, J; CHU, H; XU, Y; ZHANG, Y. Evolution of pH and chemical composition of pore solution in carbonated concrete. **Construction and Building Materials**, v. 28, n.1, p. 519-524, mar. 2012.

RADMACHER, Manfred. Measuring the elastic properties of biological samples with the AFM. **IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine**, v. 16, n. 2, p. 47-57, 1997.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu Controle**. Hermus, São Paulo, 1986.

RAMASUBRAMANIAN, N.; PREOCANIN, N.; DAVIDSON, R. D. Analysis of passive films on stainless steel by cyclic voltammetry and Auger spectroscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 132, n. 4, p. 793-798, 1985.

RIBEIRO, D. V. *et. al.* **Corrosão em estruturas de concreto armado: Teoria, controle e métodos de análise**. Rio de Janeiro: Campus, 2014.

SCOTT, A.; ALEXANDER, M.G. Effect of supplementary cementitious materials (binder type) on the pore solution chemistry and the corrosion of steel in alkaline environments. **Cement and Concrete Research**, v.89, p. 45-55, 2016.

SHI, Hui-sheng; XU, Bi-wan; ZHOU, Xiao-chen. Influence of mineral admixtures on compressive strength, gas permeability and carbonation of high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 5, p. 1980-1985, 2009.

SHI, J.; MING, J.; SUN, W. Passivation and chloride-induced corrosion of a duplex alloy steel in alkali-activated slag extract solutions. **Construction and Building Materials**, v.155, p. 992-1002, 2017.

SHI, Y., COLLINS, L., BALKE, N., LIAW, P. K., & YANG, B. In-situ electrochemical-AFM study of localized corrosion of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys in chloride solution. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 533-544, 2018.

SKOOG, D. A. et al. Fundamentos de química analítica. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SOUZA, V. C. G. Influência das características mineralógicas, físicas e químicas dos clínques de cimento Portland sobre sua mobilidade. 2007. 396 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2007.

STEFFENS, A.; DINKLER, D.; AHRENS, H. Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures. **Cement and Concrete Research** 32. 2002, p. 935-941.

TUUTTI, K. **Corrosion of Steel in Concrete**. Stockholm: Cement and Concrete Research Institute, 1982.

VERINK JR, E. D. Simplified Procedure for Constructing Pourbaix Diagrams. In: REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3th ed. Sons, 2011.

VIRMANI, Y. P. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States**, Publication No. FHWA-RD-01-156. U.S. Federal Highway Administration, 2002.

VOLPI, E., OLIETTI, A., STEFANONI, M., & TRASATTI, S. P. Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 736, p. 38-46, 2015.

Wang, K. M., Shu, J., Wang, S. J., Hong, T. Y., Xu, X. P., & Wang, H. Y. Efficient electrochemical generation of ferrate (VI) by iron coil anode imposed with square alternating current and treatment of antibiotics. **Journal of hazardous materials**, v. 384, p. 121458, 2020.

WANG, W. CHEN, H. LI, X. & ZHU, Z. Corrosion behavior of steel bars immersed in simulated pore solutions of alkali-activated slag mortar. **Construction and Building Materials**, 143. mar. 2017. p. 289-297.

WHEAT, H.G.; KASHTURIRANGAN, J.; KITOWSKI, C.J. Behaviour of steel in simulated concrete solutions. In: SCRIVENER, K.L.; YOUNG, J.F. **Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems**. P. 143-150, 1997.

WILLIAMSON, J.; ISGOR, O. B. The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar. **Corrosion Science**, v. 106, p. 82-95, 2016.

WOYCIECHOWSKI, Piotr. Influence of mineral additives on concrete carbonation. In: **Brittle Matrix Composites** 10. 2013. p. 115-124.

XU, J., LIU, L., XIE, Z. H., & MUNROE, P. Nanocomposite bilayer film for resisting wear and corrosion damage of a Ti-6Al-4V alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 19-20, p. 4156-4165, 2012.

YAO, Y.; QIAO, L. J.; VOLINSKY, Alex A. Hydrogen effects on stainless steel passive film fracture studied by nanoindentation. **Corrosion science**, v. 53, n. 9, p. 2679-2683, 2011.

YU, HUI; CHIANG, KUANG-TSAN K.; YANG, LIETAI. Threshold chloride level and characteristics of reinforcement corrosion initiation in simulated concrete pore solutions. **Construction and Building Materials**, v. 26, n. 1, p. 723-729, 2012.

ZHANG, X. L.; JIANG, Zh. H.; YAO, Zh. P.; SONG, Y.; WU, Zh. D. Effects of Scan Rate on the Potentiodynamic Polarization Curve Obtained to Determine the Tafel Slopes and Corrosion Current Density. **Corrosion Science**. P. 581-587, 2009.

ZHIYONG, A.; SUN, W.; JIANG, J.; SONG, D.; MA, H.; ZHANG, J.; WANG, D. Passivation Characteristics of Alloy Corrosion-Resistant Steel Cr10Mo1 in Simulating Concrete Pore Solutions : Combination Effects of pH and Chloride. **Materials**, v. 9, 749, 2016.

ZHU, W., HUGHES, J. J., BICANIC, N., PEARCE, C. J.L. Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks. **Materials Characterization**, v. 58, p. 1189-1198, 2007.

ZHU, X. ZI, G. CAO, Z. & CHENG, X. Combined effect of carbonation and chloride ingress in concrete. **Construction and Building Materials**, 110. feb. 2016. p. 369-380.

ZUO, Y.; NEDELJKOVIĆ, M.; YE, G. Pore solution composition of alkali-activated slag/fly ash pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 230-250, 2019.