

Porque Aços Patinaíveis?

O reconhecimento da existência do aquecimento global e a degradação ambiental a que todos estamos expostos têm causado mudanças tecnológicas no sentido do desenvolvimento, produção e uso de produtos (mais) sustentáveis. O aço estrutural é um dos mais materiais mais ambientalmente amigáveis disponíveis no século XXI.

Nosso ambiente consiste principalmente de água (doce e salgada), ar e solo. A quase totalidade das estruturas de aço está exposta a estes ambientes. Aços patinaíveis tem sido amplamente aceitos, em anos recentes, sob ponto de vista da economia de dinheiro, energia e recursos naturais.

História

Aços patinaíveis contém, fundamentalmente, Cu, P, Cr, Ni e Si como elementos de liga, totalizando um máximo de 3% da liga. Durante sua exposição à atmosfera, uma camada de óxidos densa, aderente e protetora é desenvolvida sob a camada de ferrugem “desagregada” que se forma sobre a superfície metálica, retardando sua corrosão.

Estes aços foram desenvolvidos originalmente pela U.S. Steel em 1932, com a marca COR-TEN – um aço de alta resistência mecânica (> 35 kgf/mm²) e resistência à corrosão atmosférica superior aos conhecidos “Aços ao Cobre”¹. A composição química original deste aço é mostrada na Tabela I, em conjunto com outras especificações mais recentes.

Buck² fez uma revisão das investigações descritas na literatura desde 1908, e que já mostravam os efeitos benéficos do Cu como um elemento de liga de aços expostos à atmosfera. Em 1916, a ASTM tomou a iniciativa de conduzir ensaios de longa duração, com o objetivo de comprovar o efeito do Cu sobre a resistência à corrosão atmosférica de vários aços. O relatório³ final confirmava a resistência superior de aços contendo 0,3% de Cu quando comparado aos aços com teores “residuais” (< 0,03%) deste elemento químico. O efeito benéfico adicional do P até 0,09% também foi observado. O papel do Cu, Cr, Ni, P, Al e Mo na resistência à corrosão atmosférica foi determinado em diversos estudos sistemáticos nos Estados Unidos da América¹, Reino Unido⁴ e Alemanha^{5,6}.

Tabela I: Composições de alguns aços patinaíveis.

Aço	C,%	Si,%	Mn,%	P,%	S,%	Cu,%	Cr,%	N,%	Obs.
USS COR-TEN A	≤ 0,12	0,25-0,75	0,20-0,50	0,07-0,15	≤ 0,05	0,25-0,55	0,50-1,25	≤ 0,65	–
USS COR-TEN B	≤ 0,19	0,30-0,65	0,80-1,25	≤ 0,04	≤ 0,05	0,25-0,40	0,40-0,65	≤ 0,40	V 0,02-0,10
ASTM A242	≤ 0,15	–	≤ 1,00	≤ 0,15	≤ 0,05	> 0,20	–	–	–
ASTM A588 A	≤ 0,19	0,30-0,65	0,80-1,25	≤ 0,04	≤ 0,05	0,25-0,40	0,40-0,65	≤ 0,4	V 0,02-0,10
ASTM A588 B	≤ 0,20	0,15-0,50	0,75-1,35	≤ 0,04	≤ 0,05	0,20-0,40	0,40-0,70	≤ 0,5	V 0,01-0,10
ASTM A588 C	≤ 0,15	0,15-0,40	0,80-1,35	≤ 0,04	≤ 0,05	0,25-0,40	0,20-0,50	0,25-0,50	V 0,01-0,10
EN 10025-5 (S355J0WP)	≤ 0,12	≤ 0,75	≤ 1,0	0,06-0,15	≤ 0,035	0,25-0,55	0,30-1,25	≤ 0,65	Nb/V/Ti ≤ 0,30 Mo ≤ 0,15% Zr
ABNT NBR 5921 (QRC 300)	≤ 0,17	0,10-1,50	≤ 1,30	≤ 0,05	≤ 0,03	≤ 0,55	≤ 1,25	≤ 0,65	–
ABNT NBR 5921 (QRC 350)	≤ 0,18	0,10-1,50	≤ 1,40	≤ 0,05	≤ 0,03	≤ 0,55	≤ 1,25	≤ 0,65	Nb/V/Ti

A adição de 0,2-0,3% de Cu aumenta a resistência a resistência à corrosão atmosférica de aços por um fator de ~ 2. Aços patinaíveis com 0,5% Cr em adição ao Cu melhoram a resistência à corrosão por um outro fator ~ 2, como observado na Figura 1¹.

¹ C. P. Larrabee e S. K. Coburn, **Proceedings, First International Congress Metallic Corrosion**, Butterworths, London, 1971, p.276.

² D. M. Buck, *Ind. Eng. Chem.*, 5, 458 (1913).

³ **Reports of Committee A5**, Proc. ASTM, 53, 110 (1953).

⁴ J. C. Hudson, *JISI*, 148, 168 (1955).

⁵ O. Bauer, O. Vogel e C. Holthaus, **Metals Alloys**, 1, 890 (1930).

⁶ O. Bauer, *Stahl Eisen*, 41, 37, 76 (1921).

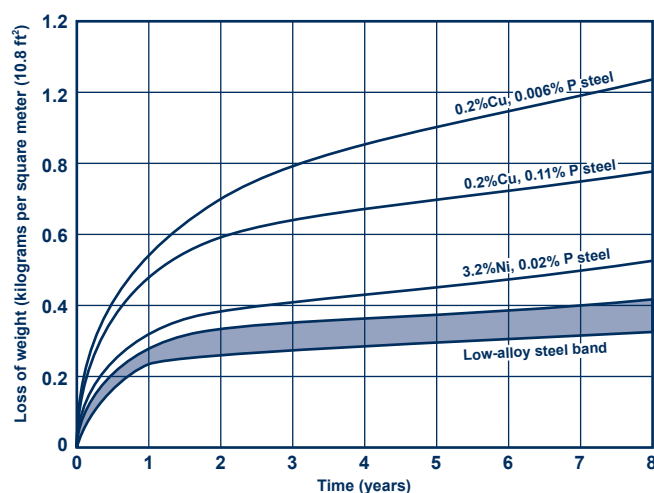


Figura 1: Corrosão atmosférica do aço em função do tempo (atmosfera industrial)¹.

A resistência à corrosão é feita pela medida da redução da espessura de ambos os lados de chapas de aço durante um tempo específico de exposição à atmosfera.

Aplicações Práticas

A primeira versão do COR-TEN era baseada no sistema Fe-Cu-Cr-P; as últimas versões são baseadas no sistema Fe-Cu-Cr-Ni-P. O COR-TEN B foi especificamente projetado com $P \leq 0,04\%$ – comparado com P de 0,07% a 0,15% do COR-TEN A – para evitar o desenvolvimento de trincas durante a soldagem de chapas grossas de espessura > 37 mm. O Ni foi adicionado para minimizar o problema de fragilização a quente⁷ e também para melhorar a resistência à corrosão em ambientes sujeitos à deposição de cloretos¹.

Os primeiros usos dos aços patináveis foram em vagões ferroviários, caminhões e máquinas agrícolas, utilizando vários sistemas de pintura. Ensaios de exposição atmosférica de 8 anos mostraram que os sistemas de pintura aplicados sobre os aços patináveis apresentavam durabilidade de 1,5x a 4x superior aos mesmos sistemas aplicados sobre aços convencionais⁸.

O aço patinável, não pintado, foi utilizado, pela primeira vez, em uma grande edificação, em 1963. Era, então, o edifício sede da John Deere and Co., em Moline, Illinois. Esta primeira obra estimulou o uso dos aços patináveis em outros edifícios, como o Chicago Civic Center, torres de transmissão de energia e pontes ferroviárias. O uso de aços patináveis se expandiu nos Estados Unidos da América; em 1993 havia cerca de 2.300 pontes sem pintura⁹.

Expansão do Uso dos Aços Patináveis

Aços patináveis foram inicialmente comercializados nos Estados Unidos da América, e a utilização destes aços foi se espalhando pelo mundo, onde diferentes condições ambientais existem. No final dos anos 50, os aços patináveis foram modificados, no Japão¹⁰, para sistemas Cu-P, Cu-P-Ti, Cu-Cr-Ni-P (COR-TEN), Cu-P-Cr-Mo e

outros sistemas menos importantes. As principais características destes sistemas eram: <1>- diversificação dos aços de acordo com o teor de P (alto fósforo para alta resistência à corrosão e baixo fósforo para melhor soldabilidade); <2>- três graus de resistência, compreendendo 41, 50 e 58 kgf/mm² para estruturas soldadas; e uma variedade de revestimentos para a estabilização dos produtos de corrosão nos estágios iniciais de formação da ferrugem, com o objetivo de evitar o manchamento (p.ex., do concreto) causado por produtos de corrosão^{11,12}.

Em 1980, a aplicação de aços patináveis não pintados em pontes rodoviárias já abrangia 12% de todas as pontes norte-americanas¹³. A corrosão de pontes construídas em aço patinável era observada predominantemente no tabuleiro superior e juntas, onde os sais utilizados para o degelo (NaCl e CaCl₂) eram aplicados, durante o inverno¹⁴. A análise dos problemas causados pela corrosão mostrou que, para garantir o desempenho satisfatório do aço patinável, é importante evitar o desenvolvimento de bolsões contendo água onde os sais se concentram e degeneram a pátina protetora¹⁵. Esta experiência indicou a importância do detalhamento de projeto no uso dos aços patináveis. É essencial evitar o acúmulo de água sobre a estrutura, que pode dissolver e concentrar sais oriundos da deposição marinha.

Elementos de liga

O papel dos elementos de liga nos aços patináveis pode ser dividido em: <1>-efeito sobre a formação da pátina protetora; <2>- melhoria das propriedades mecânicas e tenacidade; e, <3>- melhoria da soldabilidade. A qualidade da pátina formada sobre o aço depende do crescimento contínuo de uma camada interna – densa, aderente e de baixa porosidade – de óxidos complexos. A análise estatística de dados oriundos de ensaios de longa exposição de aços em diferentes atmosferas demonstra que a cinética de corrosão obedece à equação:

$$C = At^B \quad (1)$$

onde C é a perda causada pela corrosão, t é o tempo, e, A e B, são constantes.

⁶ O. Bauer, *Stahl Eisen*, 41, 37, 76 (1921).

⁷ L. Habraken e J. LeComte-Beckers, em *Copper, Iron and Steel*, I. LeMay e L. M. Shetty (Eds.), Wiley, New York, 1982, pp. 45-81.

⁸ H. R. Copson e C. P. Larrabee, *ASTM Bull.*, Dec. 1959, p. 68.

⁹ W. L. Mathay, "Uncoated Weathering Steel Bridges", em *Highway Structures Design Handbook*, Vol. 1, American Institute of Steel Construction, Pittsburgh, PA, 1993, Chapter 9.

¹⁰ I. Matsushima, *Low-Alloy Corrosion Resistant Steels*, Chijin Shokan, Tokyo, Japan, 1995, p.21.

¹¹ S. Yoshikawa, "Development of Weather Coat", Bosei Kanri, 24, 20 (1980).

¹² T. Imazu, T. Kurusu, Y. Nakai, T. Hisano, M. Ishiwatari e T. Sato, *Kawasaki Steel Giho*, 16, 123 (1984).

¹³ W. L. Mathay, "Uncoated Weathering Steel Bridges", in *Highway Structures Design Handbook*, Vol. 1, American Institute of Steel Construction, Pittsburgh, PA, 1993, Chapter 9.

¹⁴ *Performance of Weathering Steel in Highway Bridges*, First Phase Report, American Iron and Steel Institute, Washington, DC, 1982.

¹⁵ *Guideline, Maintenance Coating of Weathering Steel, Interim Report*, FHWA-RD-91-087, U. S. Government Printing Office, Washington, DC, 1992.

Esta equação pode ser apresentada de uma forma levemente diferente:

$$\log C = \log A + B \log t \quad (2)$$

Utilizando-se análise por regressão linear, as duas constantes, A e B, podem ser expressas em termos do conteúdo de elementos de liga ou parâmetros ambientais, como concentração de íons cloreto ou sulfato, dependendo dos dados disponíveis¹⁶.

Os resultados demonstram os efeitos benéficos do Cu, P e Cr, e a pequena contribuição do Ni, Si, Al e Mo na formação de uma pátina protetora¹⁷. A aplicação dos aços patináveis é, entretanto, muito limitada na presença de sais marinhos concentrados, devido à formação insuficiente da camada protetora na presença de cloretos. Uma das soluções propostas para esta dificuldade é de aumentar a concentração de Ni na liga para 3-5%. O enriquecimento em níquel da camada amorfa interna retarda a corrosão do aço, o que suporta a hipótese de que os íons cloreto não podem penetrar a camada de pátina contendo altos teores de Ni¹⁸.

A Estimativa da Resistência à Corrosão Atmosférica de Aços Patináveis

Os esforços no desenvolvimento de novos aços patináveis devem levar em consideração o comportamento frente à corrosão atmosférica destes aços. Propriedades importantes, como resistência, tenacidade e soldabilidade, podem ser medidas em laboratório, mas, infelizmente, não existe um método laboratorial aceito para a determinação da resistência frente à corrosão atmosférica de aços de alta resistência e baixa liga, resistentes à corrosão atmosférica – os aços patináveis.

Devido ao fato de que estes ensaios consomem vários anos de exposição à atmosfera, meios confiáveis de se estimar a corrosão atmosférica são necessários para a minimização do tempo de desenvolvimento de novos aços patináveis. O guia ASTM G101 foi desenvolvido com esta finalidade¹⁹.

O guia ASTM G101 fornece dois métodos gerais para a estimativa da resistência frente à corrosão de aços patináveis. O primeiro método (descrito como 6.2 no guia) fornece uma extrapolação da exposição de curta duração de aços para tempos maiores, através do uso de regressão linear que ajusta uma equação exponencial.

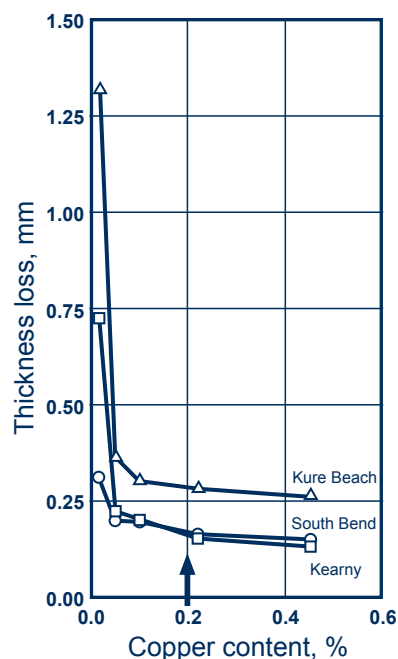


Figura 2: Efeito do cobre na perda de espessura metálica; exposição de 15,5 anos em ambiente rural (South Bend, PA), urbano-industrial (Kearny, NJ) e marinho (Kure Beach, NC)²⁰.

O segundo método (descrito no guia como 6.3) permite o cálculo de um índice de corrosão relativo baseado na composição química da liga. Até há pouco mais de duas décadas, existia somente um método de cálculo do índice de corrosão. Este método era baseado nos efeitos da composição química como apresentado por Larrabee e Coburn²⁰ e analisado por Legault e Leckie²¹.

Dados da USX (ex-USS) e a análise de Legault-Leckie

O desenvolvimento de aços patináveis se beneficiou de numerosos estudos sobre os efeitos dos elementos de liga sobre a resistência à corrosão atmosférica de aços. Os resultados publicados mais conhecidos são os de Larrabee e Coburn²⁰. A Figura 2 ilustra o papel desempenhado pelo Cu no aumento da resistência à corrosão atmosférica de aços. Este estudo fornece resultados de 15,5 anos de exposição de 273 aços de alta resistência e baixa liga em três diferentes atmosferas: industrial (Newark-Kearney, NJ), rural (State College, PA) e marinha (Kure Beach, NC, a 250 m do oceano). Estes resultados ajudaram a definir os efeitos benéficos do Cu, P, Cr, Ni e Si.

¹⁶ V. Kucera, S. Haagenrud, L. Atteraa, e J. Gullman, "Corrosion of Steel and Zinc in Scandinavia with Respect to the Classification of the Corrosivity of Atmospheres", in Degradation of Metals in the Atmosphere, S. W. Dean e T. S. Lee (Eds.), STP 965, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1986, pp. 264-281.

¹⁷ T. Murata, "Weathering Steels", in "Uhlig's Corrosion Handbook", 3rd Ed., R. Winston Revie (Ed.), The Electrochemical Society Series e Wiley, New York, 2011, p. 625.

¹⁸ A. Nishikata, Y. Yamashita, H. Katayama, T. Tsuru, A. Usami, K. Tanabe e H. Mabuchi, Corros. Sci., 32, p. 2059 (1995).

¹⁹ ASTM G101 "Standard Guide for Estimating the Atmospheric Corrosion Resistance of Low-Alloy Steels"

²⁰ C. P. Larrabee e S. K. Coburn, "The Atmospheric Corrosion of Steels as Influenced by Changes in Chemical Composition", in Proceedings of the First International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, pp. 276 - 285 (1961).

Em 1974, Legault e Leckie²¹, da Inland Steel, publicaram uma análise estatística dos dados gerados por Larrabee-Coburn. Os resultados foram descritos como uma série de equações de regressão relacionando a perda de massa após 15,5 anos de exposição, para cada um dos três ambientes atmosféricos testados:

Atmosfera industrial (Newark-Kearney, NJ):

$$CR=10,00-26,01(\%Cu)-3,88(\%Ni)-1,20(\%Cr)-1,49(\%Si)-17,28(\%P)+7,29(\%Cu\%Ni)+9,10(\%Ni\%P)+33,39(\%Cu^2)$$

CR = velocidade de corrosão, mils (1 mil = 25,4 micrometros)

Atmosfera rural (State College, PA):

$$CR=8,50-13,39(\%Cu)-3,03(\%Ni)-21,27(\%P)+3,48(\%Cu\%Ni)+2,41(\%Cu\%Si)+9,55(\%Ni\%P)-1,11(\%Cr\%Si)+15,31(\%Cu^2)-0,65(\%Cr^2)-2,82(\%Si^2)$$

Atmosfera marinha (Kure Beach, NC – 250 m do oceano):

$$CR=15,49-16,30(\%Cu)-4,34(\%Ni)-4,79(\%Cr)-12,41(\%Si)-32,01(\%P)+2,93(\%Cu\%Ni)+2,46(\%Cu\%Cr)+4,36(\%Cu\%Si)+2,74(\%Ni\%Si)+12,82(\%Ni\%P)+1,75(\%Si\%P)+16,60(\%Cu^2)+1,20(\%Cr^2)+4,25(\%Si^2)$$

onde CR corresponde à velocidade de corrosão, em milésimos de polegada (1 mil = 25,4 micrometros), para 15,5 anos de exposição.

O manuseio matemático das três equações permitiu determinar as concentrações ótimas dos elementos químicos avaliados (Tabela II).

Tabela II: Níveis ótimos dos elementos de liga²¹.

	Pensylvania (rural)	New Jersey (industrial)	North Carolina (marinho)
Cu	0,17	0,18	0,25
Ni	1,1 (max)	1,1 (max)	1,1 (max)
Cr	1,3 (max)	1,3 (max)	1,3 (max)
Si	0,64 (max)	0,64 (max)	0,42 (max)
P	0,12 (max)	0,12 (max)	0,12 (max)

Em 1991, Pannoni e Marcondes publicaram estudo semelhante²². Os dados de Larrabee e Coburn foram tratados estatisticamente, assim como dados de Hudson e Stanners²³, Taylerson²⁴, Copson²⁵ e Marcondes.

A aplicação da técnica de regressão múltipla stepwise permitiu a obtenção de equações que correlacionavam redução de espessura causada pela corrosão em função das composições químicas das ligas. Algumas destas equações, obtidas para atmosfera industrial, são descritas

abaixo:

Atmosfera industrial:

Hudson e Stanners²³ - (5 anos de exposição em Sheffield (UK):

$$CT=507,882-367,997(\%Ni)-943,78(\%Cu)-268,101(\%Cr)+178,188(\%Cu\%Cr)+101,08(\%Ni^2)+982,963(\%Cu^2)+48,607(\%Cr^2)$$

Taylerson²⁴ – (5 anos de exposição em Vandergrift (EUA):

$$PM=52,564-42,628(\%Cu)-9,761(\%Ni)$$

Larrabee e Coburn²⁰ – (15,5 anos de exposição em Newark-Kearney, NJ):

$$RE=10,129-26,286(\%Cu)-3,462(\%Ni)-3,996(\%Si)-21,272(\%P)+5,236(\%Cu\%Ni)+4,542(\%Cu\%Si)+1,282(\%Ni\%Si)+24,333(\%Cu^2)-0,9(\%Cr^2)$$

Onde: <1>- CT corresponde à corrosão total, em micrometros, após 5 anos de exposição; <2>- PM corresponde à perda de massa (g), após 5 anos de exposição; <3>- RE corresponde à redução de espessura, em mils, após 15,5 anos de exposição.

De mesma forma que Legault e Leckie, o manuseio matemático das equações obtidas permitiu determinar as concentrações ótimas dos elementos (Tabela III):

Tabela III: Níveis ótimos dos elementos de liga²².

	Industrial		Rural	Marinha
	Hudson	Larrabee	Larrabee	Larrabee
Cu	0,13	0,18	0,16	0,23
Ni	1,82	1,1 (max)	1,1 (max)	1,1 (max)
Cr	3,14 (max)	1,3 (max)	1,3 (max)	1,3 (max)
Si	0,83 (max)	0,64 (max)	0,64 (max)	0,39
P	0,164 (max)	0,12 (max)	0,12 (max)	0,12 (max)

O índice de corrosão original, C1, do guia ASTM G101

A análise de Legault-Leckie serviu como fundamento do método de cálculo do índice de corrosão relativo.

²¹ H. E. Legault e H. P. Leckie, "Effect of Alloy Composition on the Atmospheric Corrosion Behavior of Steels Based on a Statistical Analysis of the Larrabee-Coburn Data Set", Corrosion in Natural Environments, ASTM STP 558, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, pp. 34 – 347 (1974).

²² F. D. Pannoni e L. Marcondes, "Efeito da Composição Química da Liga Sobre o Comportamento Frente à Corrosão Atmosférica de Aços Determinado Pela Análise Estatística de Dados Publicados", in Anais do XVI Congresso Brasileiro de Corrosão/EXPOCOR-91, Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), Rio de Janeiro, pp.67-83 (1991).

²³ J. C. Hudson e J. F. Stanners, J. Iron Steel Inst., 180, p. 271 (1955).

²⁴ E. S. Taylerson, J. Iron Steel Inst., 143, p. 287 (1941).

²⁵ H. R. Copson, Transac. Am. Soc. Test. Mater., 52, p. 1005 (1952); 45, p. 554 (1945).

A equação para perda por corrosão, para 15,5 anos de exposição em *ambiente industrial* foi disposta como:

$$M=10-26,01\%Cu-3,88\%Ni-1,2\%Cr-1,49\%Si-17,28\%P+7,29\%Cu\%Ni+9,1\%Ni\%P+33,39\%Cu^2 \quad (3)$$

onde M = perda de espessura, mils²⁶.

De acordo com a equação (3), o ferro, isento de elementos de liga, apresenta uma perda de espessura por corrosão de 10 mils (250 micrometros) após 15,5 anos de exposição ao ambiente industrial de Newark-Kearney, NJ. Os termos que se seguem à constante 10 predizem a redução na espessura de corrosão causada pela adição dos elementos de liga. Tomados juntos, com o sinal invertido, estes termos compreendem o índice de corrosão original da ASTM G101:

$$C1=26,01\%Cu+3,88\%Ni+1,2\%Cr+1,49\%Si+17,28\%P-7,29\%Cu\%Ni-9,1\%Ni\%P-33,39\%Cu^2 \quad (4)$$

onde C1 = índice de corrosão original da ASTM G101.

Assim, C1 é numericamente igual a 10 menos a perda de espessura calculada da equação de Legault-Leckie, para atmosfera industrial. É uma quantidade adimensional, em uma escala que vai aproximadamente de 0 a 10, que cresce com o aumento da resistência à corrosão. Espera-se que os aços patináveis apresentem um C1 de 6 ou superior. Valores de C1 calculados para uma variedade de aços ARBL, com a equação (4), são razoáveis somente para aços cujas composições químicas estejam dentro da faixa especificada originalmente no conjunto de dados de Larrabee e Coburn. Além destes limites de composição, anomalias aparecerão, como a obtenção de índices negativos para ligas contendo altos teores de cobre ou valores superiores a 10 para ligas contendo altos teores de cromo. A Tabela IV fornece a aplicação do índice de corrosão C1 para diferentes composições²⁷.

Tabela IV: Faixas de composição e índices de corrosão (C1) para vários aços, de acordo com o índice de corrosão original da ASTM G101²⁷.

Element w/o	Range Max.	Pure Fe	Typical A36	A36+ 0,2% Cu	Min. A588	Typical A588	Alloy 1	Max. A588	Alloy 2	Alloy 3	Alloy 4	Alloy 5
P	0.120	0.000	0.012	0.012	0.005	0.012	0.007	0.040	0.007	0.004	0.010	0.017
Si	0.640	0.000	0.220	0.220	0.300	0.360	0.290	0.650	0.410	0.200	0.250	0.560
Ni	1.100	0.000	0.019	0.019	0.050	0.310	0.970	0.400	0.920	2.970	0.750	0.500
Cr	1.300	0.000	0.027	0.027	0.400	0.530	0.018	0.650	0.060	0.025	0.500	11.860
Cu	0.510	0.000	0.018	0.200	0.250	0.300	0.940	0.400	1.480	0.350	1.000	0.020
Cl		0.00	1.09	4.48	5.53	6.67	-7,42	7.74	-40.25	9.25	-8.86	17.66

O que nos revela a Tabela IV?

- O Fe puro apresenta C1 de 0;

- Uma composição típica de ASTM A36 apresenta C1 de 1,09;
- Um ASTM A36 contendo Cu (aço ao cobre) apresenta um C1 de 4,48;
- Um ASTM A588 típico possui um C1 de 6,67;
- Um ASTM A588 atípico, com pouco ligado, apresenta C1 de 5,53;
- Um ASTM A588 atípico, bastante ligado, apresenta C1 de 7,74;
- As ligas descritas como Alloy 1, 2, 3, 4 e 5 são descritas como anomalias. De fato, elas possuem elementos químicos em concentrações além do previsto no conjunto de dados de Larrabee e Coburn – o que induz a sérios erros.

Mesmo dentro dos limites de composição química de Larrabee e Coburn, C1 apresenta três limitações:

- Ela envolve somente cinco elementos químicos incluídos no conjunto de dados de Larrabee e Coburn: Cu, P, Cr, Ni e Si. A composição química dos 273 aços nunca foi publicada pela USX. Assim, C1 não considera o efeito possivelmente benéfico de outros elementos químicos no aumento da resistência à corrosão atmosférica de aços. Exemplos são o benéfico Mo e o maléfico S.
- C1 é baseado em dados obtidos em um único local de exposição: Kearny, NJ. Um ambiente urbano-industrial. Todo o modelo se baseia neste único local.
- C1 prevê um mínimo na resistência à corrosão de ferro puro contendo 0,39% de cobre, e, para o ASTM A588, a aproximadamente 0,25% de cobre. Esta anomalia deriva das interações binárias e quadrática existentes na equação de Legault-Leckie, e leva à valores negativos de A1 para aços com alto Cu.

Os resultados de ensaio da Bethlehem Steel

No período compreendido entre 1934 e 1938, a Bethlehem Steel Corp. iniciou uma série de ensaios de corrosão atmosférica envolvendo várias centenas de aços de alta resistência e baixa liga (ARBL). Os resultados destes ensaios foram publicados no ano de 2001²⁸. Os ensaios ocorreram nas atmosferas industriais de Bethlehem, PA, Pittsburgh, PA e Columbus, OH, por períodos de tempo de até 16 anos. A finalidade dos ensaios era o de precisar os efeitos de vários elementos de liga e impurezas sobre a resistência à corrosão atmosférica dos aços. Além dos elementos Cu, P, Cr, Ni e Si, estes aços também apresentavam variações sistemáticas nos elementos químicos C, S, Mn, As, Mo, Sn, V, W, Al e Co. Três destes aços possuíam teores de Si superiores a 1%.

Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente, e um conjunto de equações foi obtido, que permitiram o cálculo da perda de espessura metálica em função da composição química – como visto anteriormente. Isto foi feito através do ajuste dos resultados, para cada liga, de acordo com a relação:

$$L=AT^B \quad (7)$$

²⁶ Um mil (milésimo de polegada = 0,001 polegada) equivale à 25,4 micrometros.

²⁷ H. E. Townsend, "Estimating the Atmospheric Corrosion Resistance of Weathering Steels", in *Outdoor Atmospheric Corrosion*, H. E. Townsend, Ed., ASTM STP 1421, American Society for Testing and Materials, p.295 (2002).

²⁸ H. E. Townsend, "Effects of Alloying Elements on the Corrosion Resistance of Steel in Industrial Environments", *Corrosion*, 57, 6, pp. 497 – 501 (2001).

onde:

L = perda de espessura por corrosão, micrometros,
 T = tempo de exposição, meses,
 A e B são constantes.

A constante A, na equação (7), é numericamente igual à perda de espessura causada pela corrosão durante o primeiro mês de exposição. Ela é uma medida das primeiras reações que ocorrem sobre a superfície metálica antes da formação da camada de ferrugem, e está associada à agressividade da atmosfera naquele local.

A constante B indica como a corrosão varia com o tempo, sendo uma medida da qualidade protetora da ferrugem que se desenvolve sobre a superfície do aço. Um pequeno valor de B indica uma ferrugem mais protetora, que leva à diminuição da velocidade de corrosão do aço com o passar do tempo.

As constantes A e B foram calculadas para cada local de exposição, e estão relacionadas na Tabela V:

Tabela V: Constantes e coeficientes obtidos por Townsend²⁸.

n Site	A (microns)			B (microns)		
	275 Bethlehem, PA	227 Columbus, OH	248 Pittsburgh, PA	275 Bethlehem, PA	227 Columbus, OH	248 Pittsburgh, PA
Constant	15.157	16.143	14.862	0.507	0.5392	0.6037
C	6.31	(A)	3.35	-0.102	-1.103	-0.0460
Mn	(A)	-2.17	-2.37	-0.097	-0.019	0.0420
P	-1.77	-10.25	-5.12	-0.592	-0.333	-0.5460
S	-27.20	-15.97	(A)	2.408	0.908	1.0040
Si	6.50	2.96	1.38	-0.204	-0.155	-0.1320
Ni	1.97	-1.38	1.18	-0.080	-0.029	-0.0980
Cr	(A)	2.56	2.37	-0.103	-0.095	-0.1740
Cu	(A)	0.99	-1.97	-0.072	-0.067	-0.0680
Al	(A)	1.58	5.52	(A)	(A)	-0.0870
V	(A)	6.11	(A)	(A)	-0.193	(A)
Co	1.58	-1.77	-2.56	-0.063	-0.053	0.0440
As	3.15	-6.11	-7.69	-0.157	(A)	0.0970
Mo	(A)	(A)	-2.96	-0.078	-0.038	(A)
Sn	-3.74	-7.49	-9.86	-0.151	-0.038	(A)
W	(A)	-5.52	(A)	-0.148	(A)	(A)

(A) Coefficient has > 50% probability of chance occurrence.

As constantes foram, então, ajustadas a equações expressas como uma combinação linear dos elementos de liga:

$$A = a_0 + \sum a_i x_i \quad (8)$$

onde:

a_0 = constante,

a_i = coeficiente para o elemento i,

x_i = concentração do elemento químico i, em %_(p).

e

$$B = b_0 + \sum b_i x_i \quad (9)$$

onde:

b_0 = constante,

b_i = constante para o elemento i.

Os coeficientes resultantes da análise de regressão estão descritos na Tabela IV, acima.

A contribuição de cada elemento químico no desenvolvimento da pátina protetora pode ser determinado observando-se os valores de b_i , na Tabela IV.

Pode-se observar que o Cu, P, Cr, Ni, Si, C, Sn e Mo possuem ação benéfica sobre a resistência à corrosão dos aços ensaiados. O S apresenta um grande efeito adverso. O V, Mn, Al, Co, As e W tem pequeno efeito sobre a resistência à corrosão atmosférica.

A Tabela VI fornece as concentrações máximas dos elementos de liga nos aços testados por Townsend. Infelizmente, o autor não informa as concentrações mínimas e máximas dos elementos químicos, mas, somente, a máxima concentração.

Tabela VI: Concentração máxima elementar, nos experimentos de Townsend²⁸.

C	MP	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	Al	V	Co	As	Mo	Sn	W
1.5	1.5	0.3	0.3	1.5	1.1	1.1	1.5	1.5	0.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5

A derivação do índice de corrosão C2

O desenvolvimento de um novo índice de corrosão foi feito do seguinte modo:

1. Foi calculado, para cada um dos três locais de ensaio (industriais), os valores de A e B para o Fe não ligado. Para tal, utilizou-se as constantes apresentadas na Tabela IV, e equações (8) e (9).
2. Os tempos decorridos, para que o Fe puro atinja uma perda de espessura de 10 mils (254 micrometros), nos três locais de exposição, foram calculados, utilizando-se a equação (10), que é obtida através da solução da Eq. (7) para T, tomando L como 250 micrometros (10 mils):

$$T = \left(\frac{250}{A} \right)^{1/B} \quad (10)$$
3. Para um dado aço, os valores de A e B, para cada local de exposição, são calculados a partir das constantes e coeficientes de regressão descritos na Tabela IV e Eq. (8) e (9).
4. A perda de espessura metálica, para cada aço, em dado local de exposição, é calculada utilizando-se a Eq. (7) nos tempos requeridos, para o Fe puro, perder espessura de 250 micrometros, como determinado na etapa (2).
5. São calculadas as médias entre as diferenças entre as perdas de 250 micrometros para o Fe puro e as perdas calculadas para o aço, em cada local de exposição, gerando, assim, o novo índice de corrosão C2.

A Tabela VII, reproduzida de Townsend²⁸, ilustra os resultados obtidos. Diferente do índice C1, este novo índice fornece um ordenamento para estes aços, do valor 0 até 10.

O que podemos observar nesta Tabela? Diferente do índice C1, este fornece um ordenamento para os aços, de 0 a 10. A liga 5 (com 11% de Cr) apresentará um C2 de 9,98...

Tabela VII: Amplitude de composição e índices de corrosão (C2) para vários aços, de acordo com o guia ASTM G101 6.3.232.

Element w/o	Range Maximum	Pure Fe	Typical A36	A36 + 0.2% Cu	Min. A588	Typical A588	Alloy 1	Max. A588	Alloy 2	Alloy 3	Alloy 4	Alloy 5
C	1.500	0.000	0.160	0.160	0.060	0.100	0.060	0.190	0.032	0.091	0.060	0.020
Mn	1.500	0.000	1.010	1.010	0.800	1.180	1.090	1.250	0.480	0.580	1.000	1.360
P	0.300	0.000	0.012	0.012	0.005	0.012	0.007	0.040	0.007	0.004	0.010	0.020
S	0.300	0.000	0.013	0.013	0.001	0.011	0.002	0.050	0.006	0.001	0.002	0.003
Si	1.500	0.000	0.220	0.220	0.300	0.360	0.290	0.650	0.410	0.200	0.250	0.620
Ni	1.100	0.000	0.019	0.019	0.050	0.310	0.970	0.400	0.920	2.970	0.750	0.470
Cr	1.100	0.000	0.027	0.027	0.400	0.530	0.018	0.650	0.060	0.025	0.500	11.000
Cu	1.500	0.000	0.018	0.200	0.250	0.300	0.940	0.400	1.480	0.350	1.000	0.000
Al	1.500	0.000	0.051	0.051	0.010	0.020	0.000	0.000	0.029	0.000	0.030	0.000
V	0.500	0.000	0.003	0.003	0.020	0.040	0.000	0.100	0.009	0.000	0.060	0.000
Co	1.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000
As	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mo	0.500	0.000	0.004	0.004	0.000	0.005	0.004	0.000	0.048	0.006	0.500	0.300
Sn	0.500	0.000	0.003	0.003	0.000	0.002	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000
W	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
B	Bethlehem	0.511	0.369	0.356	0.300	0.226	0.193	0.198	0.194	0.139	0.128	-0.948
	Columbus	0.539	0.472	0.460	0.410	0.369	0.374	0.308	0.330	0.375	0.307	-0.659
	Pittsburgh	0.604	0.604	0.592	0.502	0.465	0.454	0.416	0.376	0.307	0.376	-1.390
A	Bethlehem	15.157	17.339	17303	17.523	18.420	19.118	20.033	19.410	22.803	18.613	20.347
	Columbus	16.143	14.437	14.618	16.580	15.840	14.179	16.302	16.458	11.745	15.845	42.053
	Pittsburgh	14.860	13.559	13.200	14.064	13.827	12.172	14.256	12.534	16.907	11.588	38.203
Years to 10-mil loss	Bethlehem	20.800										
	Columbus	13.820										
	Pittsburgh	9.180										
20.8-yr mils	Bethlehem	10.000	5.230	4.850	3.620	2.530	2.180	2.350	2.230	1.930	1.480	0.000
13.82-yr mils	Columbus	10.000	6.340	6.030	5.320	4.120	3.770	3.090	3.500	3.15;0	2.990	0.060
9.18-yr mils	Pittsburgh	10.000	9.140	8.400	5.860	4.840	4.050	3.960	2.890	2.820	2.670	0.000
Site Index	Bethlehem	0.000	4.770	5.150	6.380	7.470	7.820	7.650	7.770	8.070	8.520	10.000
	Columbus	0.000	3.660	3.970	4.680	5.880	6.230	6.910	6.500	6.850	7.010	9.940
	Pittsburgh	0.000	0.860	1.600	4.140	5.160	5.950	6.040	7.110	7.180	7.330	10.000
C2		0.00	3.09	3.57	5.07	6.17	6.66	6.86	7.13	7.37	7.62	9.98

Estimativas da corrosão futura de aços expostos à atmosfera podem ser feitas a partir de ensaios de curta duração, desde que se tenha à disposição um local próprio, monitorado, onde ensaios de longa duração de outros aços tenham sido feitos¹⁹. A estimativa do comportamento à corrosão de novos aços pode ser feita, nestes locais, pela exposição de corpos de prova por tempos de exposição superiores a um ano²⁹.

Aplicação dos índices de corrosão C1 e C2 a aços patináveis

Os aços patináveis norte-americanos atendem às seguintes Normas ASTM: A242, A588, A606, A709, A852 e A871. É importante ressaltar que todas utilizam o critério baseado nos dados de Larrabee e Coburn, e prescrevem um Índice de Corrosão (C1) $\geq 6,0$.

Os dois índices de corrosão, C1 e C2, podem ser facilmente calculados através de uma planilha disponível no website da ASTM:

www.astm.org/COMMIT/G01_G101Calcultr1100.xls

A Tabela VIII traz os índices de corrosão “C1” e “C2”,

calculados pela planilha fornecida pela ASTM, para diversos aços encontrados no mercado. Pode ser observado que alguns destes aços não são considerados aços patináveis à luz da normatização norte-americana, por não atenderem o critério de C1 $\geq 6,0$.

Tabela VIII: Índices de Corrosão “C1” e “C2” para o ferro puro e diversos aços patináveis encontrados no mercado.

Elemento químico, %	Ferro puro	ASTM A36 típico	ASTM A36 + 0,20%Cu	ASTM A588 típico	Aço patinável “1” típico	Aço patinável “2” típico	Aço patinável “3” típico
P	0,000	0,15	0,15	0,012	0,016	0,076	0,049
Si	0,000	0,01	0,01	0,360	0,348	0,429	1,14
Ni	0,000	0,00	0,00	0,310	0,012	0,007	0,01
Cr	0,000	0,01	0,01	0,530	0,687	0,409	0,21
Cu	0,000	0,00	0,200	0,300	0,211	0,018	0,10
C1	0,00	0,36	4,22	6,67	5,65	2,92	5,09
C2	0,00	2,01	2,60	6,17	6,18	5,88	6,55

²⁹ A. A. Bragard e H. E. Bonnarens, “Prediction at Long Terms of the Atmospheric Corrosion of Structural Steels from Short-Term Experimental Data”, in Atmospheric Corrosion of Metals, S. W. Dean e E. C. Rhea, Eds., American Society for Testing and Materials, STP 767, pp. 339-358 (1982).

www.gerdau.com.br



Ao utilizar matéria-prima reciclada na confecção deste folder, contribuimos com o desenvolvimento sustentável da sociedade. "Reciclamos sem fim" é uma iniciativa que nos mobiliza e está presente em nosso dia a dia.