

Universidade de Lisboa

Faculdade de Ciências

Departamento de Química e Bioquímica



LISBOA

UNIVERSIDADE
DE LISBOA

**Efeitos Galvânicos na Utilização Seletiva do Aço Inoxidável
no Betão**

Andreia Maria da Conceição Gonçalves

Dissertação

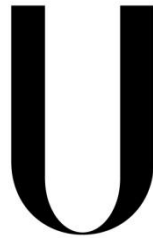
Mestrado em Química Tecnológica

2013

Universidade de Lisboa

Faculdade de Ciências

Departamento de Química e Bioquímica



LISBOA

UNIVERSIDADE
DE LISBOA

**Efeitos Galvânicos na Utilização Seletiva do Aço Inoxidável
no Betão**

Andreia Maria da Conceição Gonçalves

Dissertação

Mestrado em Química Tecnológica

Orientadores:

Doutora Maria João Ribeiro Montês Correia

Doutor Manuel Luís Matos Lopes

2013

Agradecimentos

Agradeço em especial à minha família e amigos que sempre me apoiaram e nunca me deixaram desistir apesar dos vários obstáculos que com a ajuda de todos foram rapidamente superados.

Deixo aqui uma palavra de agradecimento aos professores da FCUL, do Departamento de Química e Bioquímica que acreditaram em mim e me proporcionaram a realização deste estágio, bem como pela ajuda prestada em tudo o que foi preciso, especialmente ao meu orientador interno, o professor Manuel Matos Lopes.

Passei praticamente um ano no LNEC, DM-NMM a estagiar para realizar a presente dissertação e desde o primeiro dia que me senti em casa, o ambiente foi sempre o melhor, as pessoas que lá trabalham são muito profissionais e acima de tudo amigas, fico com as melhores recordações possíveis do tempo que lá passei. Sinto que todo o esforço valeu a pena, pois contei sempre com a ajuda de todos. Agradeço especialmente à minha orientadora externa a Dr^a. Maria João Correia que sempre me ajudou e orientou na parte experimental bem como agora na última fase relativa à redação da dissertação. Agradeço ainda à Paula Melo, à Paula Menezes, à Fátima Menezes e ao Nuno Garcia que me ajudaram diretamente no trabalho não deixando de parte quem sempre teve uma palavra amiga, como a D. Idalina, a D. Fátima Forreta, a D. Luzia e a Ângela Amaral.

Foi uma excelente oportunidade realizar a minha Tese de Mestrado num ambiente profissional e de grande qualidade.

Resumo

A eficácia da utilização seletiva de aço inoxidável para prevenção da corrosão no betão armado poderá ser afetada por efeitos galvânicos envolvidos na ligação do aço inoxidável ao aço não ligado. Deste modo, nesta dissertação estudaram-se os efeitos galvânicos envolvidos na ligação do aço não ligado a diferentes ligas de aço inoxidável austeníticas, uma liga convencional e uma nova liga menos dispendiosa, através da monitorização de potencial e corrente galvânica em betão alcalino, carbonatado e fissurado em contacto com solução de NaCl.

Os resultados dos estudos em betão foram complementados com um desenvolvimento paralelo em solução (pH 9 e pH 12) que permitiu avaliar alguns dos fatores condicionantes das principais reações envolvidas no processo de corrosão e os efeitos galvânicos assegurando a minimização dos fatores geométricos no estudo do comportamento de pares de amostras polidas expostas a baixo pH e/ ou à ação de agentes agressivos (íões cloreto).

No caso do aço não ligado ativar, quer em áreas de betão carbonatado quer quando exposto à ação de íões cloreto, a ligação entre o aço não ligado ativo e o aço inoxidável passivo pode promover a corrosão galvânica do par. Este risco é em particular verificado em betão carbonatado ou fissurado em que a ativação do aço não ligado ocorre imediatamente desde que a resistência do meio não limite a propagação da corrosão. Pelo contrário, o agravamento da corrosão do aço não ligado por efeitos galvânicos da ligação ao aço inoxidável em betão alcalino e em solução de pH 12 é pouco significativo. De acordo com os resultados do estudo em solução, os diferentes comportamentos registados, em pH 9 (betão carbonatado/ betão fissurado) e pH 12 (betão alcalino), podem ser devidos a diferenças na cinética da reação de redução de oxigénio no betão nos aços em estudo.

Palavras-chave: Corrosão Galvânica, Betão, Aço não ligado, Aço inoxidável

Abstract

Current requirements for durability and performance of concrete structures justify the implementation of sustainable solutions.

The selective use of stainless steel as reinforcement in areas susceptible to corrosion is therefore an attractive solution especially for rehabilitation works. The effectiveness of this solution may however be affected by galvanic effects due to coupling of stainless steel with unalloyed steel. Thus, this dissertation studies the effects of galvanic coupling of non-alloy steel with different austenitic stainless steel alloys, a conventional alloy and a less expensive new alloy, by monitoring the galvanic current and potential in alkaline, carbonated, and cracked concrete in contact with NaCl.

The results of this studies (in concrete) were complemented with a parallel evaluation in solution (pH 9 and pH 12) that allowed to evaluate some of the determining factors of corrosion reactions as well as the galvanic effects, on the behavior pairs of polished samples exposed to low pH and/ or to chloride ions, ensuring the geometric factors minimization.

When non-alloy steel activates, both in carbonated and cracked concrete or when exposed to chloride ions, corroded non-alloy steel coupling with passive stainless steel can aggravate corrosion of non-alloy steel. This risk noticed in carbonated or cracked concrete occurs immediately if the concrete resistance does not limit the corrosion. By the contrary, steel corrosion due to stainless steel coupling galvanic effects in concrete and in alkaline solution of pH 12 is negligible. According to the results of the study in solution, the behaviors recorded in pH 9 (carbonated concrete/ concrete fissure) and pH 12 (alkaline concrete) can be due to differences in the oxygen reduction reaction efficiency and respective limit current densities in the studied steels.

Keywords: Galvanic Corrosion, Concrete, Non alloy steel, stainless steel

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Os símbolos aqui enunciados apresentam as unidades usadas no sistema internacional (SI), porém ao longo da dissertação estes podem, por conveniência, adotar submúltiplos das mesmas.

Abreviaturas:

ct – Transferência de carga (*do inglês: charge transfer*)

CPE – Elemento de Fase Constante (*do inglês: constant phase element*)

dl – dupla camada (*do inglês: double layer*)

CG – Corrosão Galvânica

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

E_{Ref.} – Elétrodo de referência

FEM – Série de Força Eletromotriz

O – Espécie Oxidante

OC – Circuito aberto (*do inglês open circuit*)

PC – Polarização Catódica

pf – Filme de passivação (*do inglês: passivation film*)

PRE – Número Equivalente de Resistência à Picada (*do inglês pitting resistance equivalent*)

R – Espécie Redutora

RP – Resistência de Polarização

RE – Ruído Eletroquímico

SCE – Elétrodo de Referência Saturado de Calomelanos (*do inglês: Saturated Calomel Electrode*)

VC – Voltametria Cíclica

Símbolos:

A_w – Coeficiente de Impedância de Warburg ($\Omega^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^{0,5}$)

B – Coeficiente de Stern-Geary (V)

C – Capacidade (F m^{-2})

C_{dl} – Capacidade da dupla camada

- C_{pf} – Capacidade do filme de passivação
- CPE_{dl} – Elemento de fase constante relativo à dupla camada
- CPE_{pf} – Elemento de fase constante relativo ao filme de passivação
- CPE_f – Elemento de fase constante relativo ao filme
- C^*_O – concentração das espécies oxidantes no eletrólito (mol m^{-3})
- C^*_R – concentração das espécies redutoras no eletrólito (mol m^{-3})
- E – Potencial (V)
- E_{corr} – Potencial de Corrosão (V)
- E° - Potencial de eléctrodo padrão (V)
- E_a – Potencial da componente anódica do par galvânico (V)
- E_c - Potencial da componente catódica do par galvânico (V)
- E_{OC} – Potencial em circuito aberto (V)
- E_{par} – Potencial do par galvânico (V)
- E_0 – Amplitude de potencial de uma onda sinusoidal (V)
- F – Constante de Faraday (Cmol^{-1})
- I – Corrente Elétrica (A)
- I_0 – Amplitude do sinal de corrente (A)
- I_G – Corrente galvânica (A)
- I_{corr} – Corrente de corrosão (A)
- i – Densidade de corrente (A m^{-2})
- i_{corr} – Densidade de corrente de corrosão
- i_G – Densidade de corrente galvânica
- i_l – Densidade de Corrente limite
- j – Densidade de corrente de troca (A m^{-2})
- k_d – Constante de velocidade da reação direta
- k_i – Constante de velocidade da reação inversa
- k^0 – Constante de velocidade padrão
- % p/p – Percentagem em peso
- q – Carga de um condensador (C)
- Q – termo do elemento de fase constante ($\text{F m}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$) *
- Q_{dl} – relativo às características da dupla camada na interface metal | filme
- Q_f - relativo às características da interface filme | eletrólito

(*) Dependendo da definição as unidades podem ser $\Omega^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^\alpha$. Como, no sistema em estudo na presente dissertação, α normalmente se situa entre 0,8 e 1 optou-se por utilizar $\text{F m}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$.

R – Constante dos gases perfeitos ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

R – Resistência por unidade de área ($\Omega \text{ m}^2$)

R_e – Resistência do eletrólito/ **R_s** – Resistência da solução

R_m – Resistência metálica

R_{ct} – Resistência de transferência de carga

R_{pf} – Resistência do filme de passivação

R_f – Resistência do filme

R_{dl} – Resistência de polarização relativa à dupla camada

RP – Resistência de polarização

t – tempo (s)

T – Temperatura (K)

v – Velocidade de varrimento (Vs^{-1})

v_d – Velocidade da reação direta (mols^{-1})

v_i – Velocidade da reação inversa (mols^{-1})

Z – Impedância por unidade de área ($\Omega \text{ m}^2$)

Z_c – Impedância de um condensador

Z_f – Impedância do processo farádico

Z_R – Impedância de uma resistência

Z' – Componente real da impedância

Z'' – Componente imaginária da impedância

Z_w – Impedância de Warburg

α – Expoente na impedância do elemento de fase constante

α_{dl} – relativo às características da dupla camada

α_f – relativo às características do filme

β – Coeficiente de Tafel (V dec^{-1})

β_a – Coeficiente de Tafel anódico

β_c – Coeficiente de Tafel catódico

φ – Diferença de fase entre dois sinais sinusoidais (graus)

ω – Frequência angular de uma onda sinusoidal (s^{-1})

ΔV – Variação de Potencial (V)

ΔV_a – Variação de potencial do componente anódico

ΔV_c – Variação de potencial do componente catódico

η – sobrepotencial (V)

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Lista de Símbolos e Abreviaturas	vii
Capítulo 1 Introdução	1
Capítulo 2 Fundamentos Teóricos	5
2.1 Corrosão/ Passivação.....	5
2.1.1 Corrosão por Picada	5
2.1.2 Corrosão Intersticial	7
2.1.3 Corrosão Galvânica	8
2.1.3.1 Fatores Determinantes da Corrosão Galvânica.....	14
2.2 Resistência à Corrosão do Aço não Ligado no Betão	20
2.3 Aço Inoxidável	24
2.3.1 Definição, Propriedades e Tipos de Aço Inoxidável	24
2.3.2 Características de Passivação/ Resistência à Corrosão.....	25
2.3.2.1 Corrosão por Picada	27
2.3.2.2 Corrosão Intersticial.....	29
2.3.2.3 Corrosão Galvânica.....	29
2.4 Métodos Eletroquímicos	31
2.4.1 Monitorização do Potencial de Corrosão.....	31
2.4.2 Monitorização de Corrente Galvânica.....	31
2.4.3 Resistência de Polarização.....	32
2.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	33
2.4.5 Polarização Potenciodinâmica	38
Capítulo 3 Procedimento Experimental.....	43
3.1 Materiais.....	43

3.1.1	Aço Não Ligado e Ligas Metálicas	43
3.1.2	Eléttodos	43
3.1.3	Eletrólitos	44
3.2	Célula Eletroquímica e Condições de Exposição.....	45
3.3	Equipamento.....	49
3.4	Métodos Eletroquímicos	50
Capítulo 4	Estudo em Betão	51
4.1	Corrosão Galvânica em Betão.....	51
4.1.1	Monitorização de Potencial e Corrente Galvânica	51
4.1.2	Resistência de Polarização.....	57
4.1.3	Potencial e Corrente Galvânica	59
4.2	Corrosão Galvânica em Betão Fissurado	61
4.2.1	Monitorização de Potencial e Corrente Galvânica	61
4.2.2	Resistência de Polarização.....	68
4.2.3	Potencial e Corrente Galvânica	70
4.3	Discussão.....	72
Capítulo 5	Estudo em Solução.....	77
5.1	Potencial e Corrente Galvânica	77
5.2	Espetroscopia de Impedância Eletroquímica	80
5.3	Curvas de Polarização	83
5.4	Voltametria Cíclica	86
5.5	Discussão.....	88
Capítulo 6	Conclusões	91
Capítulo 7	Custos de Materiais e Reagentes	93
Capítulo 8	Ambiente e Segurança	95
Capítulo 9	Referências Bibliográficas	97
Anexos	105
Anexo A	Resultados de Resistência de Polarização em Betão.....	106
Anexo B	Resultados de Resistência de Polarização em Betão Fissurado	107

Anexo C Resultados de Potencial e Corrente Galvânica em Betão Fissurado	108
Anexo D Resultados de Ajuste aos Espectros de EIS em Solução	109
Anexo E Parâmetros determinados através da análise das Curvas de Polarização obtidas em Solução.....	110
Anexo F Algumas Informações Relativas às Fichas MSDS dos Reagentes	111

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Processo autocatalítico de corrosão por picada, induzido por iões Cl^- [32]	6
Figura 2.2 – Uma curva voltamétrica para um metal que forma um filme de passivação [Adaptado de 33]	7
Figura 2.3 - Desenho esquemático de corrosão intersticial [Adaptado de 34]	8
Figura 2.4 - A corrosão do metal B (mais ativo que o metal A) originando uma fissura na junção entre os dois metais [33]	9
Figura 2.5 - Diagrama de polarização da corrosão galvânica para uma ligação entre A e B, sendo que (a) representa a redução em A e (b) a redução em B [Adaptado de 35]	12
Figura 2.6 - Estimativa gráfica da corrente galvânica [Adaptado de 36]	14
Figura 2.7 - Fatores críticos na corrosão galvânica [Esquema adaptado de 36]	15
Figura 2.8 - Diagrama de polarização de um metal galvanicamente ativo se ligado ao metal B e passivo se ligado ao metal C, onde (a) indica a redução em A, (b) indica a redução em B e (c) indica a redução em C [Adaptado de 35]	16
Figura 2.9 - Efeito da ligação galvânica de um metal (A) a cátodos de diferentes tamanhos, sendo que (a) indica a redução em A, (b) indica a redução em B e (c) indica a redução em B' [Adaptado de 35]	17
Figura 2.10 - Ilustração esquemática das curvas de polarização anódica e catódica para quatro modos de controlo diferentes: (a) controlo catódico, (b) controlo anódico, (c) controlo de resistência e (d) controlo misto [Adaptado de 36]	18
Figura 2.11 - Efeito da condutividade da solução na distribuição da corrosão galvânica: (a) baixa condutividade e (b) elevada condutividade [Esquema adaptado de 36]	19
Figura 2.12 – Processo de carbonatação no betão [39]	21
Figura 2.13 - Relação entre sinais alternos de corrente e de potencial à frequência ω [72]	33
Figura 2.14 - Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica para um processo de eletrodo simples [28]	36
Figura 2.15 - Dois circuitos com a mesma impedância para todas as frequências [33] ...	37
Figura 2.16 - Um circuito equivalente para uma reação de eletrodo de dois passos com intermediário fortemente adsorvido [33]	37
Figura 2.17 - Modelos de circuito equivalente alternativos para o ajuste dos resultados de EIS [4, 74, 75]	38

Figura 2.18 - Curva de corrente-sobrepotencial para uma reação de eléctrodo simples, com $\alpha=0,5$, $T=298\text{ K}$, $i_{1,c}=-i_{1,a}=i_1$ e $i_0/i_1=0,2$ [Adaptado de 60].	40
Figura 2.19 – Representação de Tafel para uma reação de eléctrodo simples com $\alpha=0,5$, $T=298\text{ K}$ e $j_0=10^{-6}\text{ Acm}^{-2}$ [60].	41
Figura 3.1 - Fotografia das três lajetas utilizadas no estudo da avaliação do comportamento dos pares de aço não ligado/ aço inoxidável no betão.	46
Figura 3.2 - Fotografia dos quatro prismas utilizados no estudo da avaliação do comportamento dos pares de aço não ligado/ aço inoxidável em condições diferenciais promovidas pela fissuração do betão.	47
Figura 3.3 - Esquema identificativo da denominação dos pares galvânicos formados em condições de exposição diferenciais promovidas pela fissuração do betão.	48
Figura 3.4 - Fotografia da célula eletroquímica utilizada nos estudos em solução.	49
Figura 4.1 - Valores médios diários de monitorização de potencial dos pares galvânicos (E_{par}) e de E_{OC} de amostras das ligas utilizadas como referência relativamente a eléctrodos de referência internos de titânio ativado (Ti_A) nas lajetas de betão L1, L2 e L3.	52
Figura 4.2 - Valores médios diários de monitorização de potencial dos pares galvânicos (E_{par}) e de E_{OC} de amostras das ligas utilizadas como referência relativamente a um eléctrodo de referência externo saturado de calomelanos (SCE) nas lajetas de betão L1, L2 e L3.	53
Figura 4.3 - Valores médios diários da monitorização de I_G dos pares galvânicos nas lajetas de betão L1, L2 e L3.	54
Figura 4.4 – Valores de E_{OC} (V) vs SCE das diferentes ligas de aço inoxidável e do aço não ligado que servem de referência a um recobrimento de 1,5 cm (C_1,5; SS0_1,5; SS3_1,5) e de 3 cm (C_3; SS0_3; SS3_3).	58
Figura 4.5 - Valores de RP ($\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$) das diferentes ligas de aço inoxidável e do aço não ligado que servem de referência a um recobrimento de 1,5 cm (C_1,5; SS0_1,5; SS3_1,5) e de 3 cm (C_3; SS0_3; SS3_3).	58
Figura 4.6 - Valores médios diários de monitorização de E_{OC} de amostras das diferentes ligas utilizadas como referência relativamente a um eléctrodo de referência externo de calomelanos (SCE).	62
Figura 4.7 - Valores médios diários de E_{par} e I_G para os diferentes pares formados com as diferentes ligas de aço inoxidável (SS0) e de aço não ligado (C) relativamente a um	

elétrodo de referência externo de calomelanos (SCE): u – distante da fenda, f – sob a fenda, d* - disposição em linha do par e r- - resistência baixa.....	63
Figura 4.8 - Valores médios diários de I_G para os diferentes pares formados com as diferentes ligas de aço inoxidável (SS0) e de aço não ligado (C) relativamente a um elétrodo de referência externo de calomelanos (SCE): u – distante da fenda, f – sob a fenda, d* - disposição em linha do par, r- - resistência baixa e r+ - resistência elevada.....	65
Figura 4.9 - Valores médios diários de E_{par} e de I_G para os diferentes pares formados com as diferentes ligas de aço inoxidável (SS0) e de aço não ligado relativamente a um elétrodo de referência externo de calomelanos (SCE): f – fenda, u – distante da fenda, d - disposição paralela do par, r- - resistência baixa.....	67
Figura 4.10 – Valores de E_{OC} (V) da liga SS0 e do aço não ligado que servem de referência: f – sob a fenda e u – distante da fenda.....	68
Figura 4.11 - Valores de RP (ohms*cm ²) da liga SS0 e do aço não ligado que servem de referência: f – sob a fenda e u – distante da fenda.....	69
Figura 4.12 - Valores de E_{par} (V) vs SCE para os diferentes pares galvânicos formados em condições diferenciais promovidas pela fissuração do betão: f – fenda, u – distante da fenda, d* - disposição em linha do par, d - disposição paralela do par, r- - resistência baixa, r+ - resistência elevada.	70
Figura 4.13 - Valores de I_G (A) para os diferentes pares galvânicos formados em condições diferenciais promovidas pela fissuração do betão: f – fenda, u – distante da fenda, d* - disposição em linha do par, d - disposição paralela do par, r- - resistência baixa, r+ - resistência elevada.....	70
Figura 5.1 – Valores de E_{OC} vs SCE para o aço não ligado e para os diferentes tipos de aço inoxidável após 1 h e 24 h de estabilização em soluções de pH 9 e de pH 12 (sem iões Cl ⁻) e em presença de 3 % de iões Cl ⁻ (26 h).....	77
Figura 5.2 - Valores de E_{par} vs SCE e I_G para os diferentes tipos de pares galvânicos após 1 h e 24 h de estabilização em solução a pH 9 (sem iões Cl ⁻) e em presença de 3 % de Cl ⁻ (26 h).....	78
Figura 5.3 - Valores de E_{par} vs SCE e I_G para os diferentes tipos de pares galvânicos após 1 h e 24 h de estabilização em solução a pH 12 (sem iões Cl ⁻) e em presença de 3 % de Cl ⁻ (26 h).....	79

Figura 5.4 – Valores dos parâmetros de ajuste R_s , R_{pf}/R_f , Q_{dl} , α_{dl} e R_{dl} aos espetros de EIS em solução a pH 9 antes (1 h de estabilização E_{OC}) e após a adição de iões Cl^- (26 h).....	81
Figura 5.5 – Valores dos parâmetros de ajuste R_s , R_{pf}/R_f , Q_{dl} , α_{dl} e R_{dl} aos espetros de EIS em solução a pH 12 antes (1 h de estabilização E_{OC}) e após a adição de iões Cl^- (26 h).....	82
Figura 5.6 - Curvas de polarização para as amostras de aço não ligado e das ligas SS0 e SS3 (Ref.) em solução a pH 9 e a pH 12 antes e após a dição de iões Cl^- (0 % e 3 %), $\nu = 1mVs^{-1}$	84
Figura 5.7 – Resultados de β_c para as amostras de aço não ligado e das ligas SS0 e SS3 (Ref.) em solução a pH 9 e a pH 12 antes e após a dição de iões Cl^- (0 % e 3 %), $\nu = 1mVs^{-1}$	85
Figura 5.8 – Representação dos valores de i_i para as amostras de aço não ligado e das ligas SS0 e SS3 (Ref.) em solução a pH 9 e a pH 12 antes e após a dição de iões Cl^- (0 % e 3 %).	85
Figura 5.9 - Voltamogramas de amostras das ligas SS0, SS3 e do aço não ligado, em solução aq. a pH 9 e a pH 12 após 26 h de estabilização a E_{OC} vs SCE; $\nu = 50 mVs^{-1}$ (3º Ciclo).	87

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Potenciais de elétrodo padrão ^[Adaptado de 35]	10
Tabela 2.2 - Série galvânica em água do mar ^[Adaptado de 35]	11
Tabela 2.3 - Teor máximo de cloretos do betão ^[Adaptado de 46]	23
Tabela 2.4 – Risco de ocorrência de corrosão de acordo com medidas efetuadas de potencial em circuito aberto relativamente a um elétrodo saturado de calomelanos (SCE) ^[Adaptado de 47]	23
Tabela 2.5 – Densidade de corrente de corrosão como indicador do grau de corrosão dos varões de aço não ligado no betão ^[Adaptado de 49]	24
Tabela 3.1 - Análise química de varões nervurados do aço inoxidável (SS0 e SS3) e do aço não ligado (C).....	43
Tabela 3.2 – Composições de água, areias e brita, resistência à compressão, coeficiente de absorção capilar (S) e coeficiente de difusão (D) dos iões Cl ⁻ do betão utilizado na manufatura das lajetas e dos prismas utilizados neste estudo ^[4]	44
Tabela 3.3 - Identificação dos pares formados e dos elétrodos que servem de referência (Ref.) nas três lajetas utilizadas no estudo com indicação do recobrimento de betão....	46
Tabela 3.4 - Identificação dos pares formados bem como dos elétrodos que servem de referência (Ref.) nos quatro prismas usados no estudo com indicação do recobrimento.	48
Tabela 4.1 - Valores de E _{par} (V) vs SCE e de I _G (A) para os diferentes pares formados com as diferentes ligas de aço inoxidável e de aço não ligado nas três lajetas em estudo.	60
Tabela 7.1 – Custo associado às quantidades utilizadas dos materiais específicos e reagentes químicos.	93
Tabela A.1 - Valores de RP (ohms*cm ²) e de E _{OC} (V) vs SCE das diferentes ligas de aço inoxidável e do aço não ligado que servem de referência (Ref.) a diferentes recobrimentos (1,5 cm e 3 cm).	106
Tabela B.1 - Valores de RP (ohms*cm ²) e de E _{OC} (V) da liga SS0 e do aço não ligado que servem de referência (Ref.) em estudo.	107
Tabela C.1 - Valores de E _{par} (V) vs SCE e de I _G (A) para os diferentes pares galvânicos formados em condições diferenciadas promovidas pela fissuração do betão.	108

Tabela D.1 – Valores de ajuste aos espectros de EIS das amostras de aço não ligado e das ligas SS0 e SS3 tomadas como referência (Ref.) após estabilização a E_{OC} (1 h e 26 h) em solução a pH 9 e a pH 12, antes e após a adição de iões Cl^- (0 % e 3 %). 109

Tabela E.1 – Valores de β_a , β_c , i_{corr} e i_l resultantes da análise das curvas de polarização para as amostras de aço não ligado e das ligas SS0 e SS3 (Ref.) em solução a pH9 e a pH12 antes e após a adição de iões Cl^- (0 % e 3 %), $\nu = 1mVs^{-1}$ 110

Capítulo 1 | Introdução

Prevenção da Corrosão

A corrosão das armaduras é a principal causa da deterioração prematura das estruturas de betão. Este fenómeno pode causar fissuração e delaminação do betão, podendo conduzir a graves problemas estruturais ou mesmo à falha da estrutura ^[1], sendo portanto essencial a aplicação de medidas de prevenção da corrosão.

Apesar do betão conferir ao aço condições que favorecem a sua passivação, este pode sofrer alterações que afetam a sua capacidade protetora, tais como a carbonatação do betão e a penetração de cloretos que são as principais causas de nucleação e propagação da corrosão das armaduras ^[2, 3].

As medidas preventivas da corrosão primárias compreendem o uso de práticas construtivas adequadas e as decisões tomadas na fase de projeto, que incluem a seleção da composição do betão e da espessura do recobrimento. A utilização de medidas preventivas adicionais é contudo essencial para que as estruturas tenham uma vida útil longa, especialmente quando construídas em ambientes corrosivos. Os métodos atualmente utilizados para aumentar o respetivo tempo de vida útil incluem a utilização de sistemas de proteção catódica ou de inibidores de corrosão, a aplicação de revestimentos ou impregnação do betão e a utilização de armaduras de materiais mais resistentes à corrosão. Entre estas medidas preventivas adicionais, a utilização de armaduras resistentes à corrosão, como as de aço inoxidável, é considerada uma abordagem técnica bastante atrativa para prevenir a corrosão. Esta solução proporciona uma nova visão sobre o projeto assegurando a funcionalidade e aumentando a durabilidade das estruturas construídas em ambientes corrosivos ^[1, 4, 5].

Aço Inoxidável no Betão

O aço inoxidável para além de ser durável, como material de construção requer um mínimo de manutenção eliminando-se a necessidade de utilização de outros materiais potencialmente poluentes. É também um material reciclável constituindo uma matéria-prima preferencial para o fabrico de outras ligas de aço. São portanto inúmeras as vantagens da utilização de armaduras de aço inoxidável em betão, para além de custos de ciclo de vida competitivos ^[6 - 10].

A utilização de armaduras de aço inoxidável remonta aos anos 30 ^[11], correspondendo ao início do uso da tecnologia de aço inoxidável, encontrando-se atualmente diversos exemplos de aplicação na literatura. ^[6, 12 - 15].

Desde os estudos pioneiros em Itália ^[12] vários trabalhos comprovam o bom desempenho de varões de aço inoxidável em relação a armaduras de aço não ligado ^[13, 14, 15].

Alguns investigadores acreditam que as estruturas com armaduras de aço inoxidável podem atingir uma vida útil de mais de 100 anos, sem manutenção significativa, mesmo quando construídas em ambientes muito agressivos ^[6, 10, 16-19]. A prova prática da durabilidade do aço inoxidável como armadura é fornecida por um pontão em *Progreso*, no México que tem vindo a mostrar um bom desempenho há mais de 65 anos num ambiente subtropical sujeito apenas às atividades de manutenção de rotina ^[20].

A principal desvantagem do aço inoxidável é o seu custo inicial que, de acordo com o preço de mercado ^[21], pode ser de seis a dez vezes maior para as ligas austeníticas que o do aço não ligado. Para minimizar esta desvantagem têm-se vindo a desenvolver e aplicar novas ligas menos dispendiosas ^[22, 23], com um desempenho similar ao das ligas austeníticas comuns.

O custo bastante mais elevado do aço inoxidável também é compensado pelas suas vantagens, e, geralmente, a sua utilização em estruturas de betão tem um efeito positivo sobre a análise económica do custo do ciclo de vida da estrutura ^[7, 10, 22], se tivermos em conta a sua durabilidade e os benefícios associados a uma menor manutenção e reparação. O custo deste método de prevenção da corrosão depende de vários fatores, tais como a extensão da aplicação e as propriedades dos varões de aço.

A elevada resistência à corrosão de ligas de aço inoxidável permite ainda uma menor preocupação no projeto, em comparação com o uso de aço não ligado, em relação ao recobrimento e qualidade do betão, aos tratamentos de superfície e à espessura de fendas admissíveis. Do bom desempenho do aço inoxidável advêm assim vias alternativas para economizar no custo total do projeto ^[24].

Corrosão Galvânica

A utilização seletiva do aço inoxidável em substituição do aço não ligado nas áreas críticas das estruturas prolongará significativamente a sua vida útil com apenas um

ligeiro aumento no custo inicial a par com uma redução significativa nos custos do ciclo de vida da estrutura [24]. Esta abordagem é especialmente relevante na reparação de estruturas de betão armado deterioradas.

O uso criterioso de varões de aço inoxidável em novas construções e na reabilitação de estruturas antigas é uma opção de custo-benefício viável para prolongar a sua vida útil e reduzir os respetivos custos de manutenção. Embora tenha havido um interesse considerável nesta solução, o risco associado à ocorrência de corrosão galvânica é alvo de alguma preocupação, uma vez que as diferentes ligas na maioria dos casos estão em contacto (elétrico) nas estruturas de betão.

Existe assim um potencial risco da corrosão aumentar devido aos efeitos da corrosão galvânica entre o aço inoxidável mais nobre e o aço não ligado menos nobre. Num dos possíveis cenários poderá ligar-se o aço inoxidável passivo ao aço não ligado ativo em betão carbonatado ou contaminado por cloretos, porém prevê-se que esta ligação seja menos perigosa do que a natural ligação entre zonas passivas e ativas do aço não ligado, pois o aço inoxidável passivo é um cátodo menos eficaz do que o aço não ligado passivo, daí ser considerado um material bastante útil para aplicação seletiva [25 - 28]. No entanto, têm sido referidas na literatura várias pesquisas, cujos resultados e conclusões nem sempre são consensuais.

Alguns estudos referem que a corrosão pode ocorrer se duas ligas diferentes forem ligadas eletricamente, sendo necessário impedir a transferência de eletrões entre o ânodo e o cátodo para evitar danos de corrosão devido à corrosão galvânica. Referem também que a ligação do aço não ligado com armaduras de aço inoxidável não é recomendada, pois o efeito galvânico iria promover a corrosão do aço não ligado [25, 26, 27, 29].

Por outro lado, *Knudsen et al* [13] e *Bertolini et al.* [30], que chegaram a conclusões similares, concluíram pelas suas experiências, que a utilização do aço não ligado conjuntamente com o aço inoxidável não aumenta o risco de corrosão para o aço não ligado desde que ambos os metais se encontrem num estado passivo. *Quian et al.* [26, 27 e 28] comprovaram também a ausência de risco de corrosão galvânica na ligação do aço não ligado e diferentes ligas de aço inoxidáveis através de estudos em solução e em betão armado tendo em conta essencialmente os fatores temperatura e exposição a diferentes quantidades de iões cloreto.

Perante a persistência de dúvidas acerca do risco de corrosão galvânica e alguma precaução na utilização seletiva de aço inoxidável em estruturas de betão é portanto

essencial o estudo dos efeitos galvânicos entre o aço não ligado e diferentes ligas de aço inoxidável.

Objetivo

As atuais exigências de durabilidade e desempenho das estruturas justifica a implementação de soluções sustentáveis, tais como a utilização seletiva do aço inoxidável em áreas especialmente suscetíveis à corrosão. Os efeitos galvânicos envolvidos na sua ligação ao aço não ligado poderão porém afetar a eficácia desta solução sendo portanto relevante o seu estudo.

Este estudo tem assim como principal objetivo avaliar os efeitos galvânicos envolvidos na ligação do aço inoxidável ao aço não ligado no betão, contribuindo simultaneamente para o conhecimento desta solução. Deste modo, o estudo incide na avaliação da corrosão galvânica entre o aço não ligado e cada uma de duas ligas austeníticas de aço inoxidável, uma liga convencional e uma nova liga menos dispendiosa, sob condições que potenciam a ocorrência de corrosão nomeadamente sob a ação de iões cloreto e baixo pH.

Capítulo 2 | Fundamentos Teóricos

2.1 Corrosão/ Passivação

A corrosão é um processo de deterioração de materiais pela ação do meio ambiente que produz alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais. Sendo o produto da corrosão diferente do material original, um elemento sofre alterações nas suas propriedades, tais como, resistência mecânica, elasticidade e ductilidade, com consequentes efeitos na sua funcionalidade.

Geralmente as ligas metálicas passivas estão protegidas por um filme de passivação formado na sua superfície que lhes confere uma maior estabilidade.

A passivação corresponde à formação de um filme fino superficial de óxidos, que protege os metais e ligas de sofrerem corrosão. O filme de passivação apresenta a característica de se autorreparar mesmo quando danificado. Contudo, a proteção conferida pelos filmes de passivação pode ser falível ficando o metal exposto ao meio externo e a condições potencialmente agressivas que conduzem à sua corrosão [4, 5, 31].

São três os mecanismos de rutura (mecânica, eletrónica e iónica) possíveis para a perda de passivação. Na rutura mecânica são causadas fendas no filme, que permitem a penetração do eletrólito e consequentemente a possível ocorrência de processos de corrosão. Na rutura eletrónica alguns iões presentes no eletrólito podem agir como impurezas penetrando no filme e originando níveis de energia adicionais, que por ionização promovem a libertação de eletrões para a banda de condução do filme, levando à sua rutura. A rutura iónica ocorre normalmente em filmes finos e consiste na dissolução local do filme por diferentes mecanismos devido à adsorção de aniões agressivos na interface entre o filme e o eletrólito [1, 4, 5].

2.1.1 Corrosão por Picada

A corrosão por picada é causada pela rutura do filme de passivação, normalmente na presença de espécies aniónicas agressivas. O processo de corrosão uma vez iniciado conduz a uma redução de espécies oxidantes na picada, o que causa a separação espacial de zonas catódicas e anódicas. A hidrólise de cationes e a limitação da reação catódica na picada pode conduzir à depleção local de oxigénio e à diminuição do pH. Estas restrições suportam a propagação autocatalítica da corrosão (Figura 2.1).

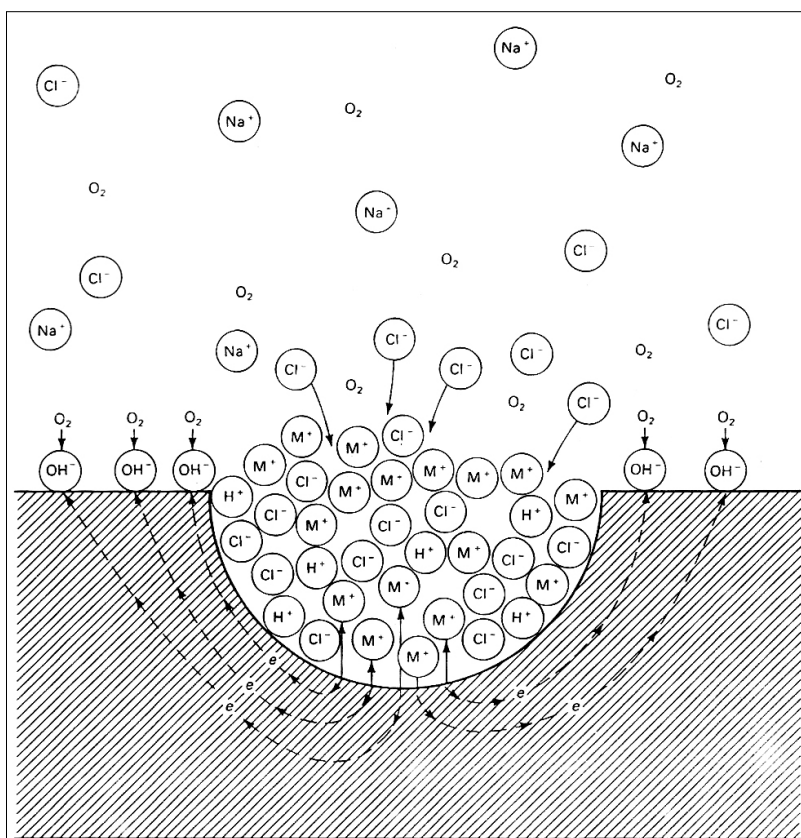


Figura 2.1 - Processo autocatalítico de corrosão por picada, induzido por íons Cl^- [32].

A corrosão por picada ocorre a potenciais característicos. As picadas estáveis formam-se a potenciais mais positivos (nobres) que o potencial de picada e crescem para valores de potenciais mais nobres do que o potencial de repassivação (por vezes referido como o potencial de proteção).

Considerando uma experiência de polarização cíclica durante o varrimento de potencial no sentido anódico (Figura 2.2) inicia-se o crescimento de uma picada estável a partir do potencial de picada, registando-se um aumento acentuado da densidade de corrente. Após a inversão do varrimento de potencial, atingido o potencial de repassivação, a picada repassiva verificando-se então uma diminuição acentuada da densidade de corrente.

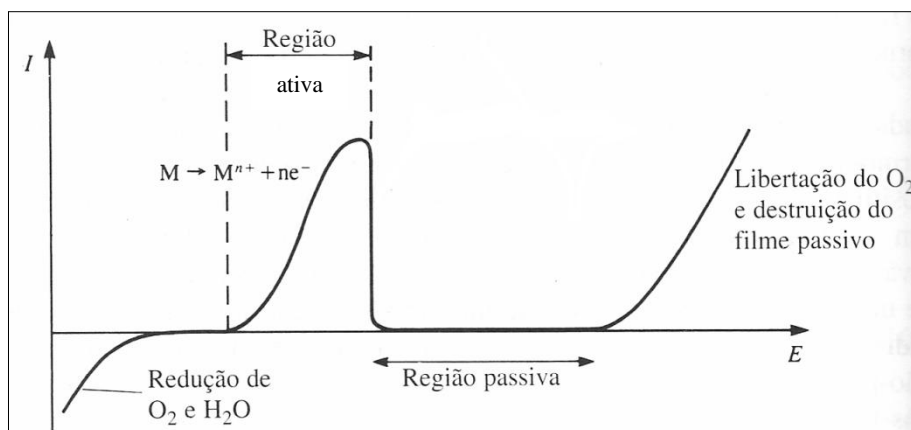


Figura 2.2 – Uma curva voltamétrica para um metal que forma um filme de passivação [Adaptado de 33].

Normalmente considera-se que os materiais que exibem valores de potenciais de picada e de repassivação mais elevados são mais resistentes a esta forma de corrosão localizada. Outra medida da suscetibilidade à corrosão por picadas é a diferença entre o potencial de picada e o potencial de repassivação, ou seja, a extensão da histerese da curva de polarização [5, 32].

A temperatura é também um fator crítico para o fenómeno de corrosão por picadas. Uma vez que muitos materiais exibem imunidade a esta forma de corrosão localizada abaixo de um determinado valor de temperatura, a determinação da temperatura crítica possibilita a classificação dos materiais quanto à sua resistência à corrosão por picadas [1].

Independentemente do mecanismo, tanto a rutura do filme de passivação como a resistência à corrosão por picadas são caracterizadas por um potencial crítico de picada e por um período de indução, embora os outros parâmetros, tais como a temperatura crítica de picada e o teor crítico de cloretos, sejam também vulgarmente utilizados para caracterizar a resistência à corrosão por picada de um material [1, 32].

2.1.2 Corrosão Intersticial

A corrosão intersticial apresenta mecanismos de propagação semelhantes à corrosão por picadas. Ambos os processos são considerados autocatalíticos pelo que, uma vez iniciados progredem sob condições tais que se auto sustentam.

De forma semelhante à corrosão por picada, a corrosão intersticial ocorre em áreas da superfície metálica para as quais a geometria do sistema limita a transferência de massa. Estas restrições conduzem à depleção em oxigénio comportando-se o sistema

como uma célula de arejamento diferencial. Verifica-se então um aumento de acidez local e consequentemente a propagação da corrosão [1, 34].

Esta corrosão é influenciada por vários fatores inerentes à geometria da fenda, tais como a razão de áreas superficiais e o volume de solução na fenda (Figura 2.3) [34].

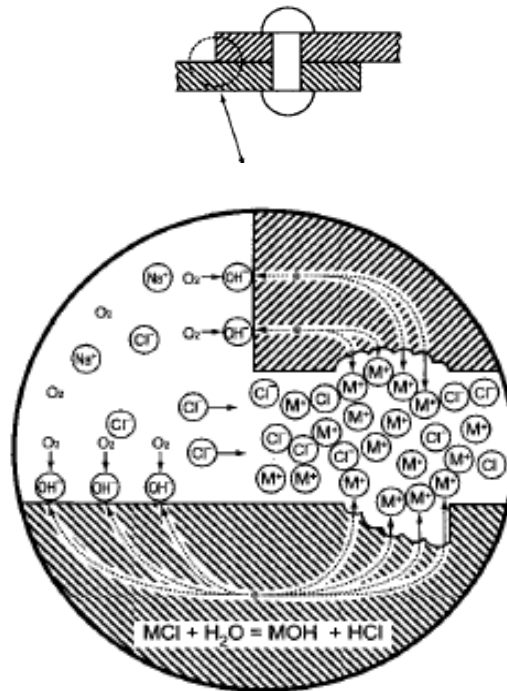


Figura 2.3 - Desenho esquemático de corrosão intersticial [Adaptado de 34].

2.1.3 Corrosão Galvânica

A corrosão galvânica ocorre em consequência da ligação elétrica de diferentes metais ou ligas metálicas num eletrólito comum. Para a ocorrência da corrosão galvânica é essencial (i) a existência de materiais com diferentes potenciais de eletrodo, (ii) com um percurso elétrico comum (iii) num dado meio eletrolítico.

Um sistema metálico misto num eletrólito comum que se mantenha eletricamente isolado não sofrerá corrosão galvânica, independentemente da proximidade dos metais, da sua diferença de potencial ou do respetivo tamanho.

A forma mais usual de corrosão galvânica envolve o contacto físico ou uma ligação elétrica de dois metais diferentes imersos num eletrólito. Daí o nome de corrosão bimetálica, pelo qual também é conhecida a corrosão galvânica (Figura 2.4). A diferença de potencial entre estes metais produzirá uma corrente elétrica entre eles. O metal menos nobre sofrerá um aumento da sua velocidade de corrosão em relação à que

teria se não estivesse ligado. Em contrapartida, o material mais nobre sofre uma redução na sua velocidade de corrosão. O material menos nobre torna-se anódico, enquanto o mais nobre se torna catódico ^[33].

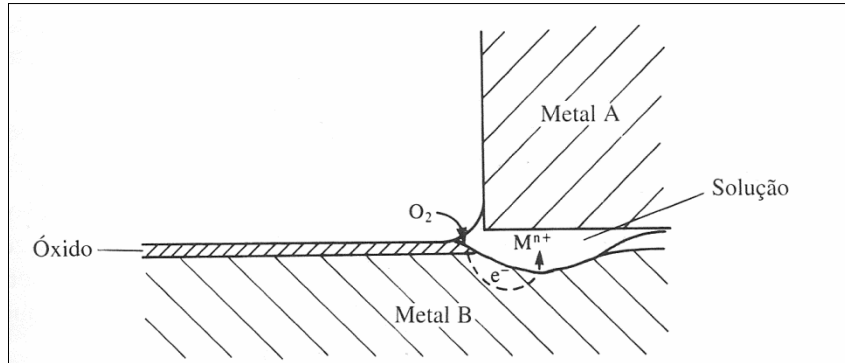


Figura 2.4 - A corrosão do metal B (mais ativo que o metal A) originando uma fissura na junção entre os dois metais ^[33].

A força motriz para a corrosão é a diferença de potencial desenvolvido entre os diferentes metais. A polaridade das ligações galvânicas em situações reais é geralmente diferente do previsto pelo potencial termodinâmico reversível na série de força eletromotriz (FEM), que traduz a reatividade dos elementos metálicos puros em soluções contendo os seus próprios íons (Tabela 2.1), porque os potenciais de corrosão são determinados pela cinética da reação. A posição relativa de cada metal ou liga num ambiente específico forma uma série galvânica, que geralmente difere da série FEM, permitindo assim avaliar a possibilidade de formação de par galvânico ^[35].

Tabela 2.1 - Potenciais de elétron padrão [Adaptado de 35].

Reação		E ⁰ (V)
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,498	Nobre (Catódico)
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,451	
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,358	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,232	
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,229	
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,118	
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957	
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0,951	
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,800	
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0,797	
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771	
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,536	
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0,401	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,342	
$\text{Cu}^{2+} (\text{sat.}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{CuSO}_4)$	0,316	Elétron de Referência
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^- (0.1 \text{ M KCl})$	0,288	Elétron de Referência
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- (\text{KCl sat.})$	0,241	Elétron de Referência
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126	
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,138	
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0,200	
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257	
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277	
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403	
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,447	
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,744	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,762	
$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1,099	
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,630	
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662	
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,847	
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,372	
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,711	
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,931	
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,040	Ativo (Anódico)

Porém a série galvânica é dependente de diversos fatores externos específicos (composição da solução, temperatura, fluxo, ...) e do material (composição, condição superficial, área, ...). A Tabela 2.2 mostra a título de exemplo uma série galvânica na água do mar. Os potenciais correspondentes não são indicados porque estes são determinados por diversos fatores, tais como o tempo de exposição, a quantidade de sais dissolvidos e a presença de O_2 na água [35].

Tabela 2.2 - Série galvânica em água do mar ^[Adaptado de 35].

Mais Nobre	Grafite
	Platina
	Aço não ligado
	Titânio
	Liga de Aço Inoxidável 316 (passivo)
	Liga de Aço Inoxidável 304 (passivo)
	Prata
	Níquel
	Solda de Prata
	Ligas de Cupro-Níquel
	Bronze
	Cobre
	Níquel (ativo)
	Estanho
	Chumbo
	Solda de Chumbo-Estanho
	Aço inoxidável 316 (ativo)
	Ferro-Níquel fundido
	Aço inoxidável 304 (ativo)
	Aço não ligado
Ligas de Alumínio	
Zinco	
Ligas de Magnésio	
Mais Ativo	Magnésio

As posições relativas de dois metais ligados (ou ligas) na série galvânica indicam apenas a polaridade ou a direção do fluxo de corrente galvânica, mas não a grandeza da corrente ou a velocidade de corrosão ^[36, 37].

A extensão da corrosão sob efeito galvânico é condicionada por vários fatores, tais como a diferença de potencial entre os metais ou ligas e o respetivo comportamento de polarização, a relação geométrica entre os dois componentes e a natureza do meio ambiente ^[38].

Através de um diagrama de polarização pode-se ilustrar como a corrosão galvânica aumenta com a velocidade de corrosão de um metal ativo (Figura 2.5).

A é um metal que irá sofrer corrosão a uma velocidade proporcional a I_A . Já o metal **B**, que é mais nobre, sofre corrosão apenas a uma velocidade proporcional a I_B caso não esteja ligado ao metal **A**. Quando **A** e **B** se ligam entre si, a reação do cátodo pode ocorrer em ambos os metais (indicado pela linha a tracejado), no entanto, quase toda a reação do cátodo ocorre em **B** ^[35]. O par galvânico sofre corrosão a uma velocidade proporcional à I_{corr} no potencial, E_{corr} . Neste potencial o metal **B** não sofre corrosão por completo, pois a linha correspondente à reação de oxidação de **B** não se estende até E_{corr} . Só o metal **A** é que sofre corrosão e a uma velocidade muito superior à que exibiria se não estivesse ligado ao metal **B** ($I_{corr} \gg I_A$) ^[35].

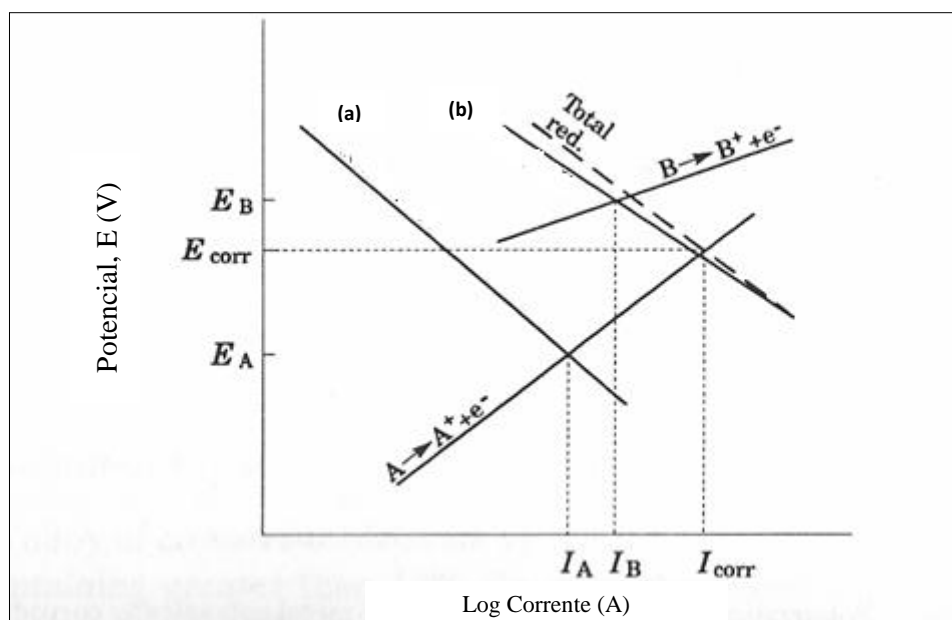


Figura 2.5 - Diagrama de polarização da corrosão galvânica para uma ligação entre A e B, sendo que (a) representa a redução em A e (b) a redução em B ^[Adaptado de 35].

A relação fundamental na corrosão galvânica é descrita pela segunda lei de Kirchhoff:

$$E_c - E_a = I_G R_e + I R_m \quad (1)$$

onde R_e é a resistência eletrolítica, R_m a resistência metálica, E_c o potencial do componente catódico do par galvânico e E_a o potencial do componente anódico do par galvânico. Geralmente, R_m apresenta um valor muito baixo podendo ser desprezado. E_a

e E_c são ambas funções da corrente galvânica, I_G , pelo que a diferença de potencial entre os dois metais (ou ligas) quando existe um fluxo de corrente através do eletrólito não é igual ao potencial de circuito aberto (E_{OC}) da célula.

A descrição matemática da corrosão galvânica pode ser simplificada em condições geométricas específicas. Não considerando os fatores geométricos, numa ligação galvânica são importantes as contribuições relativas da polarização dos metais ligados e da resistência do eletrólito, tal como descrito por:

$$E_{c,corr} - E_{a,corr} = \Delta V_c + \Delta V_a + I_G R_s \quad (2)$$

Esta equação (2) pode ser graficamente ilustrada pelas curvas de polarização anódicas e catódicas representadas na Figura 2.6. Quando a resistência da solução, R_s , é infinita, não flui corrente, sendo $E_c - E_a$ igual à diferença dos potenciais de corrosão dos metais (ou ligas) (isto é, $E_{c,corr} - E_{a,corr}$). Com a diminuição de R_s , I_G aumenta e $E_c - E_a$ torna-se menor. Quando R_s é zero, $E_c - E_a$, passa a ser zero e a corrente galvânica atinge o máximo, que se encontra graficamente no ponto de intersecção das curvas de polarização anódica e catódica (designando-se frequentemente por “corrente galvânica limite”). As formas exatas das curvas de polarização anódica e catódica dependem da cinética da reação eletroquímica de cada metal no eletrólito e, portanto, são funções do pH, temperatura, propriedades do eletrólito, formação de filmes passivos, etc. ^[36, 37].

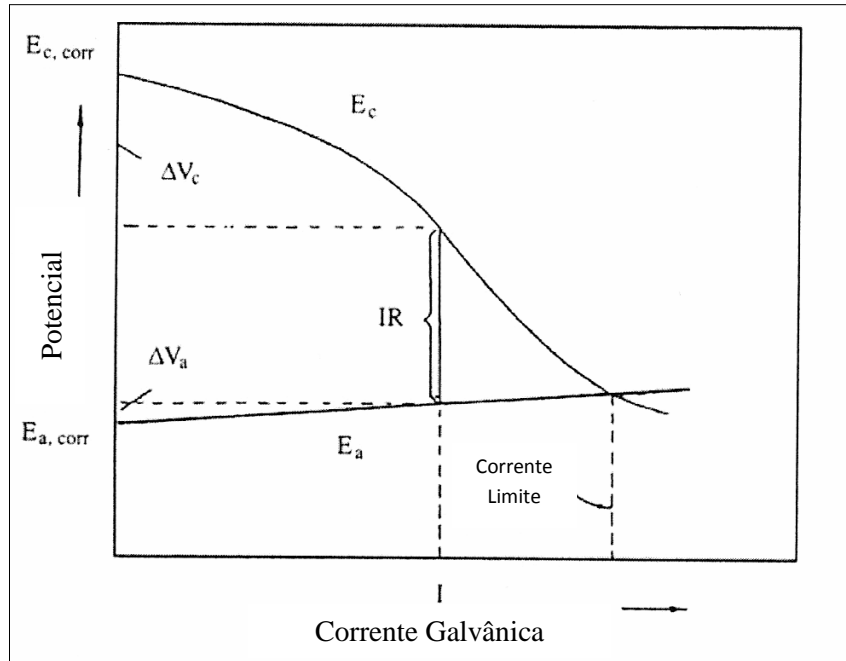


Figura 2.6 - Estimativa gráfica da corrente galvânica [Adaptado de 36].

2.1.3.1 Fatores Determinantes da Corrosão Galvânica

Para além da diferença de potencial entre os dois metais ou ligas, são diversos os fatores que desempenham um papel importante na corrosão galvânica, tal como se mostra na Figura 2.7. Geralmente o potencial de formação do par galvânico, para um dado par de eléctrodos é influenciado pelos fatores descritos nas categorias de **(a)** a **(c)** e especialmente a determinação da corrente galvânica por medidas eletroquímicas é influenciada geralmente pelos fatores das categorias **(d)** a **(g)**. Em particular os efeitos dos fatores geométricos na corrosão galvânica podem em muitos casos ser analisados matematicamente. Por outro lado, o efeito das condições de superfície do eléctrodo sobre a cinética da reação em situações reais pode ser muito difícil de determinar. A corrosão galvânica apresenta assim um elevado grau de complexidade, pois para além dos fatores ambientais e materiais, envolve ainda fatores geométricos ^[36, 38].

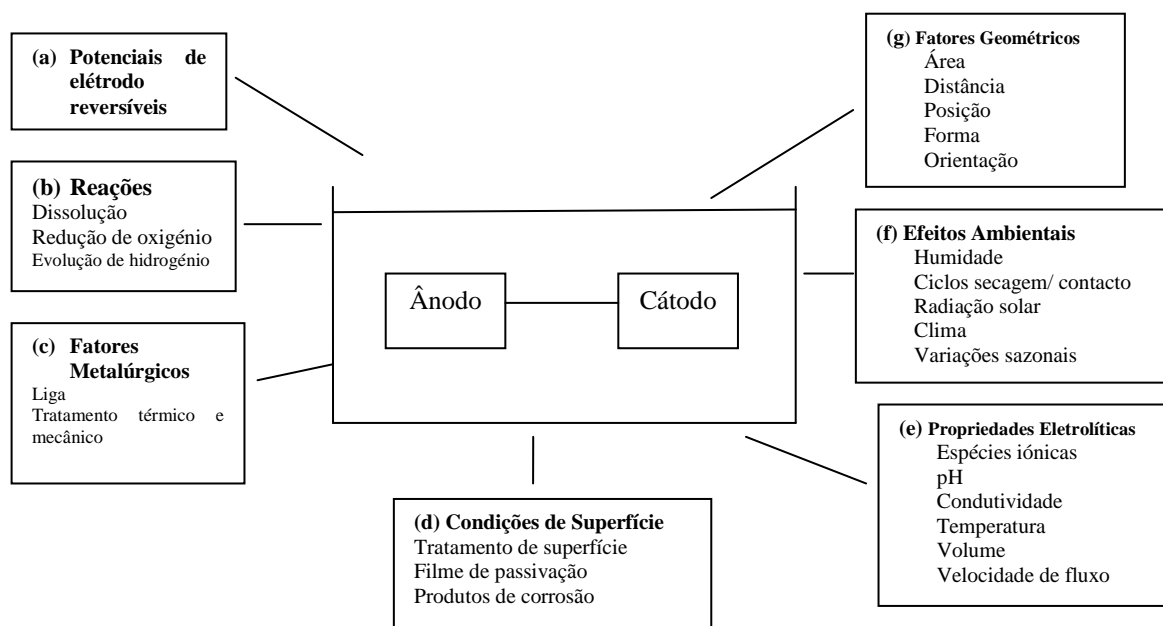


Figura 2.7 - Fatores críticos na corrosão galvânica [Esquema adaptado de 36].

Efeito da Ligação de Metais Dissimilares

Tal como descrito na Figura 2.7, todos os fatores que afetam as propriedades dos eletrodos, incluídos nas categorias de (a) a (g), têm alguma influência sobre a ligação galvânica entre os dois metais ou ligas. Os potenciais de eletrodo reversíveis dos dois metais ou ligas determinam a polaridade intrínseca de uma ligação galvânica, enquanto as reações, os fatores metalúrgicos e as condições de superfície determinam a polaridade efetiva sob uma dada situação, pois o potencial de corrosão de um metal ou liga num eletrólito é usualmente muito diferente do seu valor de equilíbrio termodinâmico, devido a efeitos da cinética das reações de eletrodo.

Na corrosão galvânica, para além das diferenças de potencial entre os dois metais ou ligas, outros fatores, tais como a cinética da reação e a formação de produtos de corrosão, são determinantes da velocidade de corrosão galvânica. Quando a reação catódica de redução de oxigénio é limitada por difusão, as diferentes velocidades da corrosão galvânica de um ânodo ligado a diferentes materiais (metais ou ligas) catódicos, podem ser explicadas pelas diferentes velocidades de difusão do oxigénio através dos filmes de óxidos formados na sua superfície. Quando o processo não é limitado por difusão, as dissimilaridades nas velocidades da corrosão galvânica podem

resultar de diferenças na eficiência da redução catódica do oxigénio nas camadas de óxidos à superfície do cátodo, o que pode não depender do potencial de corrosão.

Tendo em conta as interações bastante complexas das reações de redução e de oxidação em pares galvânicos é importante medir diretamente o valor da corrosão galvânica dos materiais em contacto elétrico. Vários estudos revelam que a monitorização constante da corrente galvânica fornece consideravelmente mais informação do que os dados de perda de massa e que as diferenças de potenciais de corrosão, que são um indicador pouco preciso da extensão da corrosão em pares galvânicos de metais dissimilares, embora possam servir como indicadores da direção da corrente ^[35, 36].

O aumento do potencial de corrosão devido à ligação galvânica pode ocasionalmente ser bem aproveitado para ajudar na passivação do metal ativo (Figura 2.8). Sem estar ligado, a velocidade de corrosão do metal **A** é igual a I_A . Ao se ligar ao metal **B** aumenta a velocidade de corrosão de **A** para I_B , mas a ligação a **C** faz com que **A** sofra passivação e reduz a sua velocidade de corrosão para I_C ^[35].

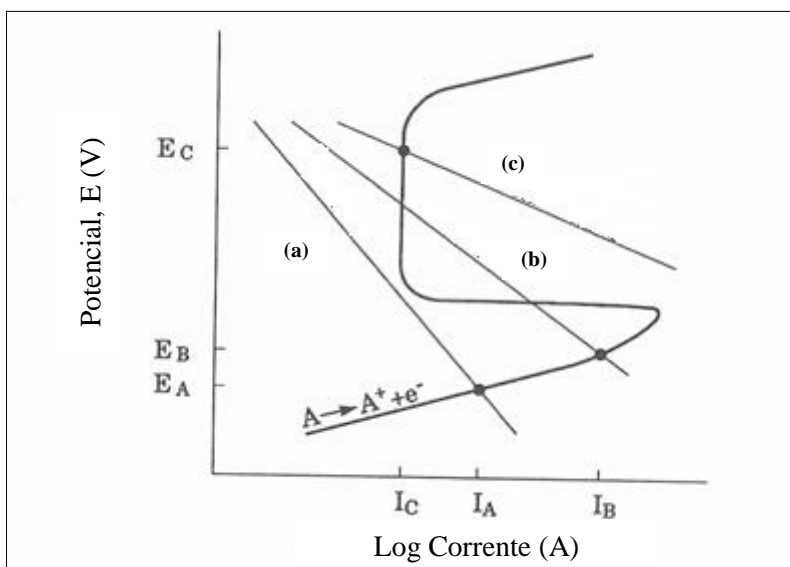


Figura 2.8 - Diagrama de polarização de um metal galvanicamente ativo se ligado ao metal **B** e passivo se ligado ao metal **C**, onde (a) indica a redução em **A**, (b) indica a redução em **B** e (c) indica a redução em **C** ^[Adaptado de 35].

Efeito da Relação Entre as Áreas Anódica e Catódica

A densidade de corrente no ânodo, isto é, a velocidade de dissolução anódica é proporcional à razão de áreas entre o ânodo e o cátodo ^[36].

O efeito da área pode também ser ilustrado num diagrama de polarização. A Figura 2.9 mostra a corrosão do metal **A** sozinho (I_A) e quando ligado a um pequeno cátodo **B** (I_B) ou a um grande cátodo **B'**, onde a corrente de troca é mais elevada ($I_{B'}$).

A quantidade relativa do controlo anódico ou catódico do processo de corrosão é indicada pelo potencial de corrosão. À medida que a reação no cátodo se torna mais fácil é menos provável que a corrosão seja limitada (controlada) pela reação catódica e os potenciais de corrosão aumentam ^[35].

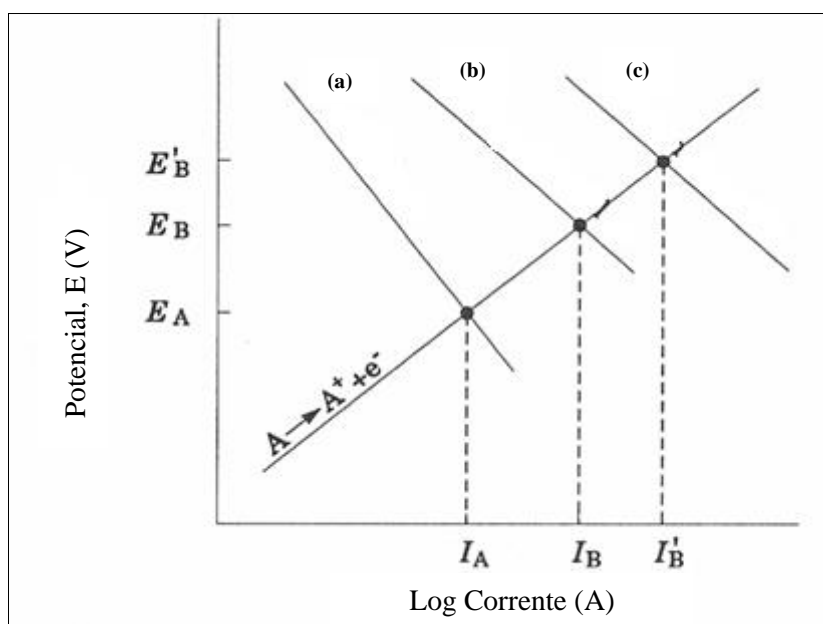


Figura 2.9 - Efeito da ligação galvânica de um metal (A) a cátodos de diferentes tamanhos, sendo que (a) indica a redução em A, (b) indica a redução em B e (c) indica a redução em B' ^[Adaptado de 35].

Efeito da Condição de Superfície

A superfície dos metais ou ligas em contacto com um eletrólito encontra-se geralmente coberta por uma camada adsorvida ou muitas vezes por camadas superficiais sólidas. Isto é um fator importante que faz com seja maior a diferença entre a polaridade intrínseca aparente traduzida pela diferença de potencial e a extensão da corrosão galvânica. A formação de uma película superficial, como por exemplo um filme de óxidos, pode alterar significativamente as propriedades eletroquímicas das superfícies metálicas provocando alterações significativas nos efeitos galvânicos.

Uma camada de produtos de corrosão pode servir como uma barreira física entre a superfície do metal e o meio ambiente, mas também pode estar diretamente envolvida nas reações eletroquímicas se permitir a passagem de corrente elétrica. A

maioria dos óxidos metálicos, tais como os comuns produtos de corrosão, são materiais condutores ou principalmente semicondutores. Dependendo da estrutura eletrónica, os filmes de óxido exibem potenciais que são geralmente muito diferentes dos metais de base. Em muitas situações, esses óxidos, em vez dos próprios metais, determinam o potencial de elétrico e a posição na série galvânica. Os óxidos têm uma elevada eficiência catódica e exibem um valor de potencial mais nobre num par galvânico, o que resulta numa maior velocidade de corrosão galvânica do metal a este ligado ^[37].

A camada de passivação superficial é determinante nos efeitos galvânicos de um par bimetálico, sendo que em soluções contendo espécies iónicas, tais como iões cloreto, a passivação poderá ser instável sob certas condições, ocorrendo a rutura do filme. Quando um filme superficial não cobre uniformemente a superfície do metal ou liga, a parte que se mantém passiva atua como cátodo, formando uma célula galvânica local, promovendo a aumento da velocidade de corrosão da parte ativa da superfície provocando a ocorrência de corrosão localizada.

Com o passar do tempo, duas mudanças básicas ocorrem invariavelmente num sistema em corrosão: (i) uma alteração da estrutura física e da composição química na superfície devido à corrosão do metal e (ii) uma alteração na composição da solução, em particular junto da superfície metálica. Estas alterações específicas podem depender da rugosidade da superfície e da área exposta, da adsorção de espécies, da formação de filmes de passivação, da saturação com produtos de dissolução, da precipitação de uma camada sólida e da depleção de reagentes. Todos estes fatores podem levar a diversas alterações, tais como nos potenciais de equilíbrio, no tipo de reações envolvidas e na forma de controlo de velocidade de corrosão (Figura 2.10), pelo que dependendo da natureza e extensão destas alterações, o potencial de corrosão pode variar muito.

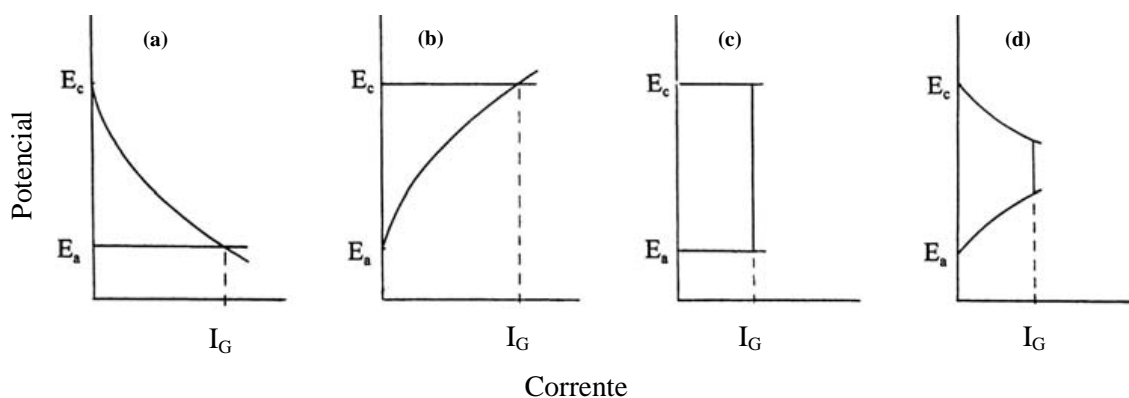


Figura 2.10 - Ilustração esquemática das curvas de polarização anódica e catódica para quatro modos de controlo diferentes: (a) controlo catódico, (b) controlo anódico, (c) controlo de resistência e (d) controlo misto
[Adaptado de 36]

Assim, a velocidade de corrosão galvânica pode mudar com o tempo em resultado de alterações várias promovidas pela própria evolução de propagação da corrosão [36].

Fatores Ambientais

Os efeitos galvânicos de um par bimetálico dependem do estado da superfície dos metais ou das ligas que, por sua vez, é também determinado pelas condições ambientais. Não só os metais ou ligas apresentam potenciais diferentes em eletrólitos distintos como também a extensão da corrosão galvânica varia com a composição da solução. Em particular, a condutividade do eletrólito é um fator muito importante que determina a distribuição da corrosão galvânica ao longo da superfície do ânodo. Quando a condutividade é elevada, como na água do mar, a corrosão galvânica do metal anódico é distribuída uniformemente por toda a superfície. Quando a condutividade é menor, a corrosão galvânica concentra-se numa zona específica perto da junção com o cátodo tal como ilustrado na Figura 2.11. Geralmente, a corrosão galvânica é menor num eletrólito pouco condutor do que em eletrólitos bons condutores [35, 36].

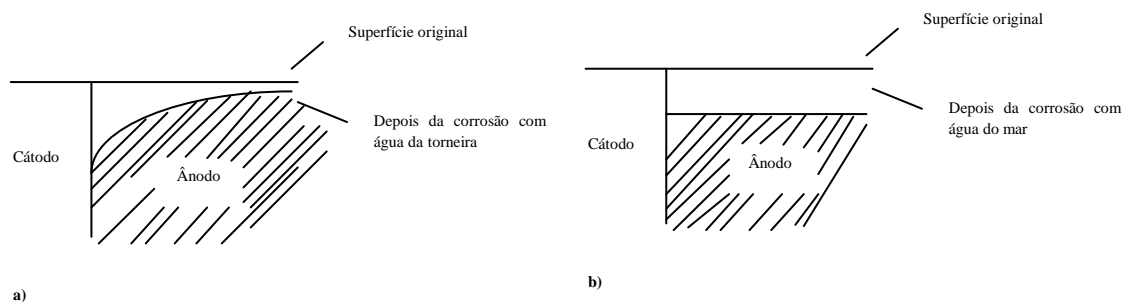


Figura 2.11 - Efeito da condutividade da solução na distribuição da corrosão galvânica: (a) baixa condutividade e (b) elevada condutividade [Esquema adaptado de 36].

Em particular na corrosão galvânica em ambientes atmosféricos, um fator a ter em conta é a espessura de eletrólitos de camada fina, pois esta afeta os processos de corrosão de diferentes formas. Afeta não só a resistência do eletrólito e, por conseguinte, a distribuição do potencial e de corrente na superfície dos metais (ou ligas) ligados, como também a velocidade de transporte de oxigénio através da camada de eletrólito e assim a velocidade da reação catódica. Altera ainda o volume e a capacidade de solvatação do eletrólito e, portanto, interfere na formação dos produtos de corrosão.

Nestes casos a corrosão galvânica é normalmente restringida a uma pequena região do metal anódico perto da junção com o cátodo devido à elevada resistência dos

eletrólitos de camada fina formados pela chuva e águas de condensação. Devido à estreita gama da ação galvânica, os fatores geométricos dos metais ligados, tais como a forma e o tamanho, em geral, não têm um grande efeito sobre a corrosão galvânica em ambientes atmosféricos [36].

2.2 Resistência à Corrosão do Aço não Ligado no Betão

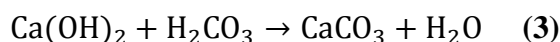
São quatro os estados a considerar relativamente ao aço não ligado no betão: (i) passivação, (ii) corrosão localizada, (iii) corrosão generalizada e (iv) corrosão a potenciais muito negativos. Como já referido anteriormente, a passivação é o estado corrente do aço não ligado no betão, que advém do elevado pH e da presença de oxigénio, que se caracteriza pela formação de um filme de óxidos à superfície do aço constituído por uma camada de Fe_2O_3 anidro e uma camada externa de $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$. Neste estado a velocidade de corrosão é sempre insignificante (0,1 mm/ ano). Na ausência de cloretos o potencial passivo do aço não ligado pode ir de + 200 mV a -700 mV relativamente a um eletrodo de referência de calomelanos (SCE) para um $\text{pH} \approx 13$. Porém em betão arejado o potencial usual do aço não ligado situa-se entre +100 mV e -200 mV [5, 31].

A corrosão localizada caracteriza-se pela rutura local do filme de passivação, formando-se picadas ou fissuras. Estas zonas atuam como ânodos enquanto que o resto da superfície age como cátodo. O potencial médio do aço não ligado nestas condições situa-se entre -200 mV e -500 mV *vs* SCE.

A corrosão generalizada é o resultado da perda geral de passivação, devido quer a carbonatação, lixiviação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou à presença de excessivas quantidades de iões cloreto. O potencial de corrosão nestas circunstâncias situa-se entre -450 mV e -600 mV *vs* SCE. Neste caso de ocorrência de corrosão generalizada há o perigo de perda das características mecânicas do aço não ligado, apesar da consequência mais imediata ser a fissuração do betão.

A corrosão a potenciais muito negativos ocorre em ambientes onde o acesso de oxigénio é limitado, de tal modo que o filme de óxidos não se pode manter, o aço não ligado adquire valores de potencial ativos mesmo em meio alcalino. No entanto, as velocidades de corrosão são muito baixas e semelhantes às do domínio passivo, pelo que logo que se permitir o acesso de oxigénio o aço não ligado repassivar-se-á de novo [5, 31].

A carbonatação do betão ocorre pela ação do dióxido de carbono presente no ar que se dissolve na solução dos poros do betão formando ácido carbónico, H_2CO_3 , o qual reage com hidróxidos principalmente, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, produzindo carbonato de cálcio, CaCO_3 , como se mostra na seguinte reação (3) ^[39]:



A carbonatação tem início na superfície do betão e propaga-se ao seu interior, a uma velocidade dependente do processo de difusão do dióxido de carbono. À medida que vai ocorrendo a depleção aos diferentes níveis do sólido alcalino, propaga-se por toda a superfície do betão uma zona com baixo pH (a zona carbonatada, com valores de pH inferiores a 10). A carbonatação é um processo que ocorre naturalmente e geralmente a uma velocidade muito baixa não atingindo as armaduras de betão desde que tenham um recobrimento adequado. A magnitude média de velocidade de propagação de carbonatação situa-se entre 20 - 25 mm a 50 anos para um betão normal sob um clima com temperaturas amenas. Quando o processo de carbonatação atinge as armaduras onde o valor de pH diminui de aproximadamente 13 para valores inferiores a 10, deteriora-se o filme de passivação do aço não ligado e inicia-se a corrosão. A corrosão devido à carbonatação do betão é geralmente uniforme ao longo de toda a superfície do aço não ligado e é normalmente designada por corrosão uniforme. Na Figura 2.12 encontra-se esquematizado o processo de carbonatação do betão ^[39].

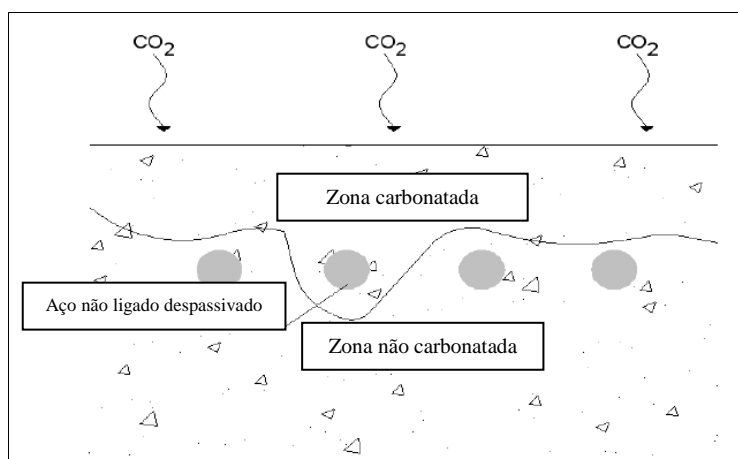


Figura 2.12 – Processo de carbonatação no betão ^[39].

Muitos são os estudos que têm vindo a ser realizados com o interesse de preparar normas de modo a regular e limitar o teor de cloretos admissíveis no betão ^[1, 2], ou seja, o limite de cloretos abaixo do qual seja possível afirmar que não ocorrerá a corrosão das armaduras. No entanto não existe consenso, sendo apenas indicado uma ampla gama de valores ^[40 - 44].

Isto acontece pois existem muitas variáveis e numerosos parâmetros que afetam a corrosão induzida por iões cloreto no betão ^[40, 45], tais como a heterogeneidade do betão, as definições para o teor crítico de cloretos, os métodos de medição ^[42], as técnicas utilizadas (observação visual, potencial de corrosão, corrente de corrosão), condições de ensaio e o resultado da natureza estocástica e da complexidade da corrosão por picadas ^[41, 44].

Os fatores de exposição ambiental também são relevantes, pois existem, por exemplo, armaduras ativas devido à presença de cloretos que se podem corroer tão lentamente que não afetam a segurança e a estética da estrutura por longos períodos de tempo. No entanto, também existem registos de armaduras ativas em betões com teores de cloretos abaixo dos limites impostos ou a situação inversa, isto é, não se observou corrosão nas armaduras que apresentavam naquele momento teores muito superiores aos limites definidos ^[40].

Para o betão fresco, chegou-se a um consenso em torno do valor de 0,4 % e, relação à massa de cimento ^[41]. Segundo a norma portuguesa, NP EN 206-1 ^[45, 46], deve ser somado o teor de cloretos de todos os constituintes do betão e o teor máximo não deverá exceder os limites apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Teor máximo de cloretos do betão [Adaptado de 46].

Utilização do betão	Classe do teor de cloretos ^(a)	Teor de Cl ⁻ máximo por massa de cimento
Betão sem armaduras de aço ou outros metais embebidos, com exceção de dispositivos de elevação resistentes à corrosão.	Cl 1,0	1,0 %
Betão com armaduras de aço ou outros metais embebidos	Cl 0,20	0,20 %
	Cl 0,40	0,40 %
Betão com aço de pré - esforço	Cl 0,10	0,10 %
	Cl 0,20	0,20 %

^(a)Para um uso específico do betão, a classe a aplicar depende das disposições válidas no local de utilização do betão.

A monitorização de potencial permite qualificar o risco de ocorrência de corrosão relativamente a eléctrodos de referência, como por exemplo, um eléctrodo de referência saturado de calomelanos (SCE) ^[47]. Segundo a norma ASTM C 876 ^[48], a probabilidade de corrosão das armaduras encontra-se descrita na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Risco de ocorrência de corrosão de acordo com medidas efetuadas de potencial em circuito aberto relativamente a um eléctrodo saturado de calomelanos (SCE) [Adaptado de 47].

E_{OC} (mV vs SCE)	Risco de corrosão
< -426	Corrosão agravada
< -276	Elevada (risco de corrosão < 90 %)
-126 a -275	Risco de corrosão intermédio
> -125	Baixo (risco de corrosão de 10 %)

Através da técnica de Resistência de polarização (RP) linear pode-se determinar a densidade corrente de corrosão (i_{corr}) para as armaduras de aço não ligado em betão, através da equação (4):

$$i_{corr} = \frac{B}{RP} \quad (4)$$

onde B é a constante de Stern-Geary. Segundo a recomendação da RILEM ^[49], o valor de B determinado experimentalmente para o aço não ligado ativo é de 26 mV e para o aço não ligado passivo é de 52 mV.

Com base nestes valores foram determinadas as densidades de corrente de corrosão para os distintos níveis de corrosão dos varões de aço não ligado ^[47, 49], tal como se mostra na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Densidade de corrente de corrosão como indicador do grau de corrosão dos varões de aço não ligado no betão ^[Adaptado de 49].

i_{corr} (μAcm^{-2})	Corrosão
< 0,1	Desprezível (condição passiva)
0,1 – 0,5	Baixa a moderada
0,5 – 1,0	Moderada a elevada
> 1	Elevada

2.3 Aço Inoxidável

2.3.1 Definição, Propriedades e Tipos de Aço Inoxidável

De acordo com a EN 10088-1:2005 ^[50], o aço inoxidável é uma designação genérica dada a um vasto grupo de ligas que contêm pelo menos 10,5 % de cromo e um máximo de 1,2 % de carbono. Outros elementos podem ser adicionados ao aço inoxidável de modo a obter diferentes propriedades mecânicas e físicas, assim como uma boa resistência à corrosão.

A EN 10088-1:2005 ^[50] classifica os aços inoxidáveis de acordo com a sua microestrutura, as suas principais propriedades e os seus elementos de liga. De acordo com a microestrutura metalúrgica dos aços inoxidáveis estes podem ser agrupados em ferríticos, martensíticos, austeníticos, endurecidos por precipitação e duplex (austenítico-ferrítico).

Os diferentes tipos de ligas proporcionam assim uma vasta gama de propriedades mecânicas e físicas. As ligas martensíticas são ligas de Fe-Cr-C (com 11-19 % p/p em Cr; $C \leq 1,2$ % p/p), com ou sem adição de outros elementos de liga (Mo, N, Nb, Ti, Cu), transformadas por arrefecimento da austenite, sendo caracterizadas por uma força elevada e uma baixa tenacidade. As ligas ferríticas são ligas de Fe-Cr

(com 10 a 30 % p/p em Cr, com baixa % em C), normalmente com adição de outros elementos, tais como Mo, Al, Nb e Ti; possuem fraca capacidade de enformação e de soldadura mas apresentam uma resistência à corrosão moderada a boa. As ligas austeníticas são maioritariamente ligas de Fe-Cr-Ni (com 16 a 28 % p/p em Cr; \leq 32 % p/p em Ni e baixa % p/p em C) podendo conter adições de Mo, Nb, Ti, Mn; possuem uma excelente resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas. As ligas de Fe-Cr-Mn com adição de outros elementos também são ligas austeníticas. Ambas as ligas, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn, apesar de maioritariamente austeníticas podem conter alguma δ -ferrite dependendo da composição e processos termomecânicos. As ligas endurecidas por precipitação podem apresentar estruturas cristalinas austeníticas, semiausteníticas ou martensíticas que normalmente são deformadas a frio para facilitar a transformação; as suas características mecânicas estão diretamente relacionadas com os precipitados intermetálicos, de Cu e de Al, que se formam durante o envelhecimento. As ligas duplex possuem uma estrutura composta por duas fases, austenite e ferrite (30 a 50 %), apresentando propriedades determinadas pela influência das duas fases, tais como uma tenacidade superior à das ligas ferríticas e uma excelente resistência à corrosão [1, 24].

2.3.2 Características de Passivação/ Resistência à Corrosão

A passivação do aço inoxidável pode ser genericamente descrita como para qualquer outro material passivo, contudo determinados fatores conferem-lhe propriedades específicas que deverão ser investigadas com algum pormenor.

A elevada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis deve-se à existência de um filme fino de passivação que protege o substrato face a ambientes agressivos, justificando o seu melhor desempenho comparativamente ao aço não ligado. Em particular, o aço é considerado "inoxidável" quando a concentração de crómio é maior do que 10,5 % pois esta promove a diminuição significativa da velocidade de corrosão (com alteração dos potenciais de corrosão na direção anódica) [1, 51]. O crómio presente nas ligas de aço inoxidável intervém no processo de oxidação das ligas, em presença de oxigénio, para a formação de uma película (muito fina e estável) de óxidos na superfície do aço. Estes óxidos constituem assim o filme de passivação, cuja principal função é proteger a superfície do aço inoxidável contra processos de corrosão.

Apesar de possuir uma excelente resistência à corrosão o aço inoxidável é suscetível de sofrer diferentes formas de corrosão, nomeadamente, corrosão localizada.

Esta é condicionada por vários fatores, quer relacionados com as condições de exposição quer com as propriedades da liga, tais como, composição, propriedades mecânicas, microestrutura e estrutura e composição dos filmes de passivação ^[51].

No aço inoxidável a rutura do filme de passivação e vulnerabilidade à ocorrência de corrosão localizada deve-se, normalmente, à ação de iões cloreto que quebram o filme de passivação ou impedem a formação do mesmo. Existem duas teorias que interpretam a ação dos iões cloreto durante o processo de corrosão, a teoria do filme de óxido e a teoria da adsorção ^[38]. Na teoria do filme de óxido, os iões Cl^- penetram no filme através de poros ou defeitos presentes no mesmo, ou dispersam as partículas do filme tornando-o mais permeável. Pela teoria de adsorção, os iões Cl^- são adsorvidos na superfície do metal em competição com o oxigénio ou iões hidróxido dissolvidos. A adsorção dos iões cloreto favorece a dissolução metálica, ao contrário do efeito do oxigénio que diminui a velocidade de corrosão do metal.

Um dos fatores que pode condicionar o local de rutura do filme é a existência de pequenas heterogeneidades, tais como inclusões. No caso do aço inoxidável as inclusões, geralmente identificadas como precursores da iniciação da corrosão localizada, são de sulfureto de manganês. Estas promovem a adsorção de iões cloreto na sua proximidade, levando à dissolução do filme ficando a superfície do metal exposta ^[1].

Na literatura existem ainda diferentes modelos que analisam a importância de cada um dos elementos de liga na resistência à corrosão do aço inoxidável e embora haja uma grande diversidade de explicações encontradas, normalmente existe acordo relativamente aos efeitos genéricos da adição dos diferentes elementos de liga ^[1, 52].

Em relação ao crómio é atribuída a excelente resistência do aço inoxidável pela sua participação na formação do filme de passivação. Porém, a experiência revela que o aumento de resistência à corrosão apenas se verifica até cerca de 17 % do elemento na liga. A partir desse valor um aumento poderá ter efeitos adversos na sua resistência à corrosão. Este facto é atribuído à alteração das propriedades dos filmes de passivação, segundo a teoria de adsorção, dependente da configuração eletrónica.

No que diz respeito ao níquel, este é adicionado especialmente como estabilizador da austenite e melhora moderadamente a resistência à corrosão por picadas. As explicações encontradas para estas observações residem no facto do níquel ser mais nobre e permanecer na superfície abaixo do filme de passivação, melhorando assim as características de passivação da liga.

Já o manganês é um elemento de liga para o qual, ao contrário dos restantes elementos referidos, apenas se encontram reportadas evidências dos seus efeitos adversos, especialmente em relação à resistência à corrosão por picadas. Porém, porque é um elemento que pode afetar a função do níquel como estabilizador da austenite, detém uma importância significativa nas investigações e desenvolvimentos recentes. Existem estudos que indicam que o Mn, como elemento mais ativo, prejudica a dissolução preferencial do ferro não ocorrendo o enriquecimento relativo em cromo interferindo conseqüentemente na estabilidade do filme de passivação. A dissolução seletiva do Mn é também indicada como causa da formação de um filme espesso com conseqüente aumento da suscetibilidade do aço inoxidável à fratura intergranular. Uma outra razão apontada é a diminuição da estabilidade do filme de passivação, como conseqüência da presença de óxidos de manganês na sua constituição [1, 4, 52].

2.3.2.1 Corrosão por Picada

Com base em diferentes investigações foram desenvolvidos modelos empíricos que permitem contabilizar os efeitos benéficos dos diferentes constituintes da liga na resistência à corrosão localizada do aço inoxidável. Um destes modelos é o número equivalente de resistência à picada (PRE) (5), que surge em diferentes estudos sob algumas variantes, que têm sido introduzidas para dar resposta aos efeitos benéficos dos diferentes elementos de liga, com base nos teores de elementos das ligas: cromo, molibdénio e azoto [1, 52].

$$\text{PRE} = 1 \% \text{ Cr} + 3,3 \% \text{ Mo} + 16 \% \text{ N} \quad (5)$$

A suscetibilidade à corrosão por picadas aumenta com o decréscimo do número equivalente de resistência à picada. Esta é uma forma simplificada de classificar a resistência à corrosão por picadas que contempla apenas o efeito da composição da liga, não considerando porém o efeito de diferentes parâmetros críticos na resistência à corrosão do aço inoxidável.

Existem diversas variáveis, tais como, a composição e a microestrutura da liga, a condição da superfície, as características dos eletrólitos e os parâmetros ambientais que foram identificadas como críticas para a resistência à corrosão do aço inoxidável [1, 4, 6, 7, 10, 12, 18, 53 - 58]. Revê-se de seguida e de forma breve a literatura existente sobre o assunto,

sendo resumidas algumas das conclusões e incluídas ainda considerações sobre a influência do meio ambiente e de algumas variáveis relacionadas com os materiais, tais como, temperatura e pH.

Apesar da elevada resistência à corrosão do aço inoxidável em meio alcalino, as diferenças nos resultados relatados na literatura podem ser devidas à diversidade de condições e parâmetros de ensaio e das técnicas usadas.

O teor crítico de cloretos para o aço inoxidável ferrítico com baixo teor em cromo varia entre 1,5 % a 2,5 %, dependendo do estado de superfície, do tipo de cimento e da qualidade do betão [55]. Com base em testes potencioestáticos [59] e potenciodinâmicos [1, 4] foram determinados em solução (pH = 12,6) teores críticos de cloretos para ligas austeníticas superiores a 5 % e 10 %, respetivamente. Também foram indicados valores de potencial de picada superior a 0,3 V vs SCE, em solução alcalina de cloretos a 10 % [1, 4, 56]. Aos aços inoxidáveis austeno-ferríticos é atribuída a maior resistência à corrosão, tanto em soluções muito alcalinas como em soluções com pH mais baixo [60, 61].

Em argamassa e betão, os teores críticos de cloretos são semelhantes aos relatados em solução, nomeadamente maiores do que 4 % e 5 %, respetivamente em argamassa e betão [50, 51] para potenciais de picada superior a 0,5 V vs SCE, inclusive em novas ligas austeníticas. Com base nestes resultados, *Garcia-Alonso et al.* [50, 51] consideram que a corrosão deverá ser altamente improvável nas condições estudadas não devendo portanto limitar a vida útil das estruturas de betão.

De acordo com *Bertolini et al.* [10], algumas ligas de aço inoxidável podem ser utilizadas com segurança em betão com teores de iões cloreto que são raramente atingidos na vizinhança da superfície do aço.

A revisão de vários estudos em betão sustenta assim a elevada resistência à corrosão das armaduras de aço inoxidável comparativamente com o aço não ligado [6, 8, 62, 63].

O risco de corrosão aumenta porém, não só com o aumento da concentração de iões cloreto, mas também com o aumento da temperatura e diminuição do pH. A condição superficial é outro fator determinante, sendo que a presença de nervuras e de defeitos superficiais nos varões tem efeitos adversos sobre a resistência à corrosão por picada de aços inoxidáveis [7, 10, 14, 18, 55, 57, 64]. Deste modo, para além da composição e da microestrutura, a condição da superfície é crítica no desempenho à corrosão do aço

inoxidável, sendo por vezes associada a alterações nas propriedades do filme de passivação [4, 58, 65, 66].

2.3.2.2 Corrosão Intersticial

As consequências da diminuição do pH são frequentemente investigadas em betão extensivamente fissurado. Neste caso, a geometria do sistema pode levar à ocorrência de corrosão intersticial.

Os teores críticos de cloretos em betão carbonatado ou fissurado são mais baixos do que em betão altamente alcalino [7, 10, 55, 56, 67], especialmente para aços inoxidáveis com baixo teor de cromo. O potencial de picada adquire valores mais negativos em betão carbonatado contaminado comparativamente com o betão alcalino, tendo ambos a mesma quantidade de cloretos [18, 54].

2.3.2.3 Corrosão Galvânica

As consequências da ligação galvânica entre o aço não ligado e o aço inoxidável têm provado ser insignificantes na maioria dos estudos [10, 14, 18, 30, 56, 68]. Quando ambas as armaduras de aço não ligado e aço inoxidável se encontram passivos, o seu potencial no betão é semelhante e a corrente galvânica é normalmente insignificante [30, 68]. Uma corrente galvânica significativa surge apenas em condições muito particulares, tais como, quando na superfície do aço inoxidável se encontram óxidos [10, 18, 56, 68] provenientes por exemplo da soldadura, ou quando o aço inoxidável está contaminado com excesso de iões cloreto e privado do acesso de oxigénio em contacto com o aço não ligado ativo ou passivo [22].

Estudos realizados com aço não ligado e três ligas diferentes de aço inoxidável (304 LN, 316 LN e 2205) permitiram concluir que o uso do aço inoxidável e do aço não ligado na mesma estrutura de betão não proporciona o aumento do risco de corrosão do aço não ligado, mesmo quando estes se encontram em contacto direto (elétrico) e que o aumento da velocidade de corrosão do aço não ligado ativo devido à ligação galvânica com o aço inoxidável é menor do que a velocidade de corrosão entre o aço não ligado passivo e o aço não ligado ativo [25, 26, 27].

Com estudos adicionais em solução, os autores [25, 26, 27] concluíram ainda que o passo determinante na velocidade de corrosão galvânica é a reação de redução catódica para o aço não ligado ou aço inoxidável passivos quando estes são ligados ao aço não

ligado ativo. Verificaram também que a densidade de corrente da reação de redução catódica é cerca de 50 % inferior para o aço inoxidável do que para o aço não ligado passivo e que o aumento da velocidade de corrosão no aço não ligado é cerca de 2 % a 3 % devido à ligação galvânica entre o aço não ligado ativo e o aço inoxidável passivo e cerca de 1 % devido à ligação entre o aço não ligado e o aço inoxidável ativos.

A partir de medidas de corrente galvânica realizadas em amostras de betão foi possível concluir que quando o aço inoxidável passivo se liga ao aço não ligado ativo a corrente galvânica é muito menor do que numa ligação galvânica entre o aço não ligado ativo e passivo [25, 26, 27].

Segundo estes estudos o uso seletivo de aço inoxidável, em vez de aço não ligado, não será prejudicial para o aço não ligado na estrutura.

Atendendo à maioria dos estudos referidos, uma vez que em geral o aço inoxidável passivo está ligado ao aço não ligado ativo, em betão carbonatado ou contaminado por cloretos, esta ligação deve ser menos perigosa do que a ligação entre as zonas passivas e ativas no aço não ligado. Deste modo, o aço inoxidável é considerado como um material útil para aplicação seletiva, uma vez que é um cátodo menos eficaz do que o aço não ligado passivo [10, 18, 25, 26, 27, 30, 56, 68].

Persiste porém alguma preocupação sobre o risco dos efeitos galvânicos na ligação dos dois tipos de aços fundamentados por algumas investigações que indicam que sob condições particulares esta ligação poderá ser prejudicial. *Seibert* [29] afirmou que a ligação do aço não ligado com armaduras de aço inoxidável não é recomendada, pois o efeito galvânico iria promover a corrosão do aço não ligado. Este fez experiências em amostras de argamassa estabelecendo ligações galvânicas entre varões de aço não ligado e de aço inoxidável (316 e duplex), expostas a diferentes quantidades de iões cloreto, e em solução simulando os interstícios da argamassa, efetuando a monitorização simultânea da corrente galvânica e do potencial eletroquímico. Para todas as ligações testadas de aço não ligado com aço inoxidável, verificou-se sempre que o aço inoxidável era o cátodo e o aço não ligado, o ânodo. Foram determinadas maiores densidades de corrente para três ligações de aço não ligado e aço inoxidável (aço inoxidável exposto a 1 % e 10 % de iões Cl⁻ e com o aço não ligado exposto a 0 % de iões Cl⁻) do que para as ligações de aço não ligado e aço inoxidável, ambos sem exposição a iões cloreto.

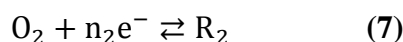
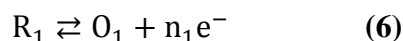
2.4 Métodos Eletroquímicos

2.4.1 Monitorização do Potencial de Corrosão

A técnica de monitorização do potencial de corrosão permite acompanhar a evolução de um dado sistema sem necessidade de impor qualquer tipo de perturbação.

A corrosão é determinada pelo equilíbrio entre as reações eletroquímicas anódica e catódica. O potencial de equilíbrio de um metal ou liga corresponde ao potencial de corrosão, E_{corr} , quando as velocidades das reações parciais são equivalentes e iguais à velocidade de corrosão. Assim, o valor da corrente anódica ou catódica em E_{corr} equivale à corrente de corrosão (I_{corr}).

Considerando a Teoria de Potencial Misto, que indica que a reação de corrosão é o resultado de duas ou mais reações eletroquímicas parciais, o potencial de corrosão (E_{corr}) corresponde a um potencial misto que se localiza entre os potenciais reversíveis das reações individuais ($E_{O_1} < E_{\text{corr}} < E_{O_2}$), traduzidas genericamente pelas equações (6) e (7).



Situando-se o potencial de corrosão suficientemente afastado dos potenciais de equilíbrio, a velocidade de redução da espécie O_1 (metal) é desprezável quando comparada com a velocidade de oxidação. De igual modo a redução da espécie O_2 é predominante^[4].

Na polarização de um metal, o potencial do mesmo é afastado do potencial de circuito aberto, E_{OC} , (através da imposição de um sinal externo) obtendo-se uma resposta sob a forma de variação de potencial ou de corrente, cuja análise permite determinar a I_{corr} e o E_{corr} . Estes parâmetros dependem de diferentes variáveis do sistema, tais como, as propriedades do material, composição do eletrólito e temperatura^[36].

2.4.2 Monitorização de Corrente Galvânica

Quando dois metais ou ligas diferentes estão em contacto elétrico (direto) e expostos a um eletrólito comum, a corrente que flui entre os diferentes metais (ou ligas) denomina-se corrente galvânica. A direção do fluxo da corrente galvânica é então

determinada pelos potenciais de eléctrodo, ou seja, o metal ou liga que possui um potencial de eléctrodo mais nobre é o cátodo na ligação galvânica, enquanto que o outro é o ânodo.

De acordo com documentos normativos referentes a ensaios de corrosão galvânica [39, 69], os dados da monitorização da corrosão galvânica devem incluir medições de potencial e de corrente galvânica dos pares formados, bem como de amostras de elementos do par em relação a uma referência apropriada, como é o caso de eléctrodos de referência de calomelanos (SCE), que servem de controlo em relação aos pares (de metais ou ligas) galvânicos. Teoricamente a corrente que flui entre os dois eléctrodos é medida idealmente com um amperímetro de resistência nula e os dados de corrente galvânica assim adquiridos podem ser convertidos na velocidade de corrosão utilizando como base a lei de Faraday.

A normalização indica também que, independentemente do método de avaliação, o comportamento dos materiais ligados deve ser comparado com os materiais que servem de controlo, ou seja, os que não estão ligados. Subtraindo os valores das amostras de controlo dos valores das amostras ligadas produz-se o aumento da velocidade de corrosão devido à ligação dos dois metais ou ligas [69].

2.4.3 Resistência de Polarização

A técnica não destrutiva de Resistência de polarização (RP) linear permite facilmente detetar a ocorrência de corrosão com uma ligeira perturbação no sistema. Ao se polarizar um eléctrodo, é gerada uma corrente, e ocorre uma variação no potencial devido à resistência que o eléctrodo apresenta, a resistência de polarização (RP) [70] que é descrita pela equação 8, correspondendo ao declive da curva de polarização, na zona do potencial de corrosão.

$$RP = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, \frac{dE}{dt} \rightarrow 0} \quad (8)$$

A partir da resistência de polarização é possível determinar a velocidade de corrosão sob a forma de densidade de corrente, definida através da equação de Stern-Geary (9).

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{RP} \quad (9)$$

Na aplicação da equação de Stern-Geary é necessário conhecer o parâmetro B (coeficiente de Stern-Geary), calculado a partir dos declives de Tafel, β_a e β_c (equação 10).

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (10)$$

2.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os sistemas eletroquímicos podem ser estudados com métodos baseados em medições de impedância, que envolvem a aplicação apenas de uma pequena perturbação de potencial ou da corrente.

A técnica não destrutiva de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) consiste usualmente na aplicação de uma perturbação de potencial sinusoidal, obtendo-se como resposta um sinal sinusoidal de corrente, sendo a relação entre potencial imposto e corrente de resposta traduzida pela impedância.

Tendo em conta as expressões que traduzem o potencial (11) e a corrente (12) puramente sinusoidal e a definição de função exponencial para uma variável, deduz-se a expressão da impedância (13). A Figura 2.13 representa os sinais sinusoidais de corrente (linha a tracejado) e de potencial (linha a cheio) [71, 72, 73].

$$E = E_0 \text{sen} \omega t \quad (11)$$

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (12)$$

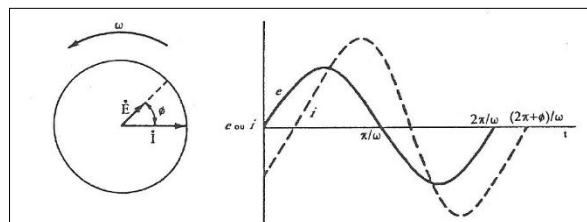


Figura 2.13 - Relação entre sinais alternos de corrente e de potencial à frequência ω [72].

$$Z = \frac{E_0 \text{sen} \omega t}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} \Leftrightarrow Z = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \phi)}} = |Z| e^{-j\phi} \quad (13)$$

Em que E_0 corresponde à amplitude do sinal de potencial, I_0 é a amplitude do sinal de corrente, ω a frequência angular da onda sinusoidal ($= 2\pi f$), t o tempo e ϕ a diferença de fase entre os dois sinais.

Representando o vetor em notação complexa, a impedância é expressa em função das suas partes real (Z') e imaginária (Z''), respetivamente, equações (14) e (15) [71, 72, 73].

$$Z' = |Z|\cos\phi \quad (14)$$

$$Z'' = |Z|\sin\phi \quad (15)$$

Os resultados obtidos nos ensaios de EIS para diferentes frequências analisadas (normalmente gamas de 10^{-4} a 10^5 Hz) são geralmente representados nos diagramas de Bode (coordenadas polares) e de Nyquist (coordenadas retangulares). Os diagramas de Bode compreendem representações gráficas independentes para a variação do módulo da impedância ($\log |Z|$) e do ângulo de fase θ em função do logaritmo da frequência ($\log \omega$). Os diagramas de Nyquist compreendem a representação da componente imaginária (Z'') em função da componente real (Z'), sendo esta representação bastante útil pois permite extrair diretamente parâmetros, tais como, as resistências do eletrólito e de polarização [72, 73].

As células eletroquímicas podem ser representadas por modelos constituídos por elementos elétricos simples, tais como resistências e condensadores [37, 71]. A resistência elétrica, R , relaciona-se com o potencial e com a corrente através da Lei de Ohm representada na equação 16.

$$R = \frac{E}{I} \quad (16)$$

Assim, como resposta a um potencial sinusoidal é obtida uma amplitude de corrente sinusoidal (com a mesma frequência e fase, logo $I_0 = E_0/R$), que se relaciona com a impedância através da equação 17.

$$Z_R = R \quad (17)$$

A representação da impedância da resistência, no diagrama de Nyquist, corresponde a um ponto no eixo real (a uma distância R da origem) e nos diagramas de Bode a uma linha horizontal independente da frequência com o ângulo de fase igual a zero.

Para um condensador, $q = CE$, a impedância é representada pela equação 18.

$$Z_C = \frac{E_0 \operatorname{sen} \omega t}{C E_0 \omega \operatorname{sen}(\omega t + \frac{\pi}{2})} = \frac{1}{j \omega C} = -\frac{j}{\omega C} \quad (18)$$

A representação da impedância do condensador no diagrama de Nyquist corresponde a uma série de pontos no eixo de Z'' (para $Z'=0$) e nos diagramas de Bode obtém-se uma reta de declive -1 (para o $\log|Z|$) e uma reta horizontal de ângulo de fase igual a -90° [33, 72, 73].

A análise da resposta de um dado sistema à aplicação de uma perturbação requer a adoção de um circuito elétrico equivalente que traduza o seu comportamento [1, 33, 72].

Considerando uma reação de eléctrodo simples ($O + ne^- \rightleftharpoons R$, onde O corresponde à espécie oxidante e R à espécie redutora), cuja velocidade de reação dependa exclusivamente do processo de transferência de carga e do transporte de massa das espécies eletroquímicas, genericamente a célula eletroquímica será equivalente a um circuito elétrico composto, na sua forma mais simples, pelos seguintes elementos (Figura 2.14):

- Resistência não compensada ou Resistência óhmica, R_Ω ou R_s , devida à solução entre eléctrodos de trabalho e de referência.
- Capacidade da dupla camada traduzida por um condensador de capacidade, C_{dl} .
- Resistência à transferência de carga, R_{ct} , ou impedância do processo farádico, Z_f .

A resistência não compensada da célula é o resultado do somatório das resistências do eletrólito, do material de eléctrodo e dos cabos de ligação. Porém, como estas duas últimas são normalmente desprezáveis, a resistência não compensada é normalmente igual à resistência do eletrólito.

O condensador é o elemento equivalente à dupla camada eletroquímica, cujo comportamento se assemelha a um condensador de placas paralelas devido à separação de cargas em cada um dos lados da interface. A sua capacidade depende da constante dielétrica, da concentração iónica e da espessura da camada.

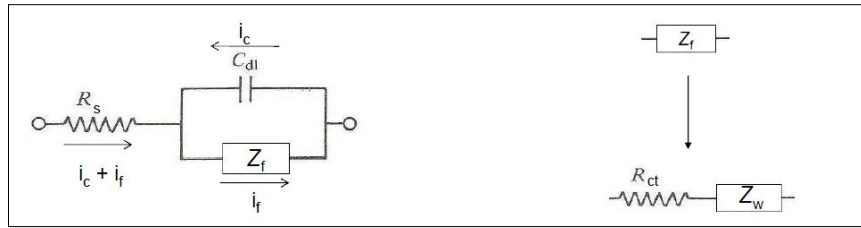


Figura 2.14 - Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica para um processo de eletrodo simples
[28]

A impedância farádica (equação 19) corresponde à soma da impedância da transferência de carga (R_{ct}) e da impedância devida ao transporte de massa designada por impedância de Warburg (Z_W)^[33, 71, 72, 73].

$$Z_f = R_{ct} + Z_W \quad (19)$$

A impedância de Warburg (equação 20) é composta por uma resistência dependente da frequência (R_W) em série com uma pseudo capacidade (C_W)^[4].

$$Z_W = R_W + C_W \Rightarrow Z_W = \frac{A_W}{\omega^{0,5}} - j \frac{A_W}{\omega^{0,5}} \quad (20)$$

onde A_W representa o coeficiente da impedância de Warburg.

Para uma reação reversível e quando $R_{ct} \rightarrow 0$, $Z_f = Z_W$, o ângulo de fase observado é de $\frac{\pi}{4}$.

Em sistemas eletroquímicos reais a impedância experimental inclui contribuições de todos estes parâmetros. O método mais comum de tentar distinguir estas contribuições é o estudo da variação de Z com a frequência, de tal modo que valores de parâmetros, tais como, R_Ω , C_{dl} , R_{ct} e A_W podem ser extraídos.

Os circuitos acima considerados, usados no desenvolvimento teórico, pressupõem o caso de uma reação de eletrodo simples. Na maioria dos casos, na prática, a situação é mais complexa impondo-se a necessidade da modificação do circuito, no sentido de se traduzir adequadamente a resposta do sistema à perturbação imposta.

A Figura 2.15 mostra dois circuitos com valores de impedância precisamente iguais para todas as frequências, revelando deste modo a importância do modelo físico.

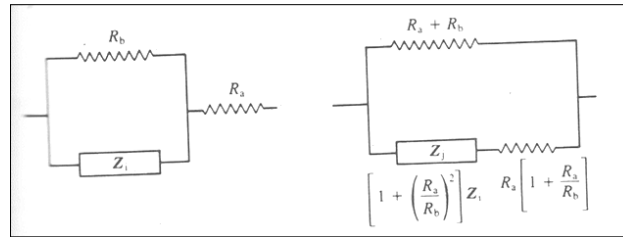


Figura 2.15 - Dois circuitos com a mesma impedância para todas as frequências [33].

Para reações de eléctrodo paralelas ou consecutivas, é lógico construir circuitos baseados no circuito de Randles, mas com mais componentes. A Figura 2.16 mostra a título de exemplo uma simulação de uma reação de eléctrodo de dois passos, com intermediários fortemente adsorvidos, na ausência de controlo de transporte de massa.

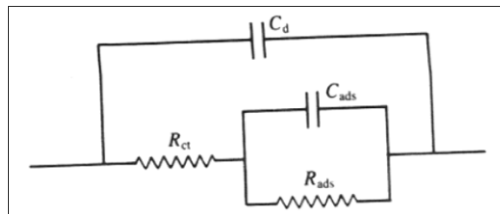


Figura 2.16 - Um circuito equivalente para uma reação de eléctrodo de dois passos com intermediário fortemente adsorvido [33].

A rugosidade e porosidade geralmente dão lugar à introdução ao chamado elemento de fase constante (CPE), que traduz a resposta não ideal do condensador. O CPE manifesta-se assim em sistemas reais por um espectro de impedância alterado, especialmente na parte difusiva, onde se obtém um ângulo menor que $\frac{\pi}{4}$ [33].

Genericamente, a impedância do sistema aço/ betão a frequências elevadas reflete a influência das propriedades dielétricas do betão, a frequências médias é condicionada pelos processos farádicos e a baixas frequências é o resultado dos fenómenos de difusão e da possível influência de outros processos redox [1, 4].

Neste estudo em concreto, espera-se que os resultados de EIS sejam analisados quantitativamente por ajuste a um de dois dos circuitos eléctricos [74, 75] apresentados na Figura 2.17, sendo os elementos identificados com os índices pf e dl, respetivamente atribuídos a fenómenos na interface entre o betão e o filme de passivação (nas proximidades da fissura, caso exista) e na dupla camada. Os elementos com índice dl são relativos à dupla camada e R_{pf} representa a resistência de polarização do filme. Geralmente a utilização dos elementos de fase constante é imposta pelo desvio relativamente ao comportamento ideal do condensador [1, 4, 74, 75].

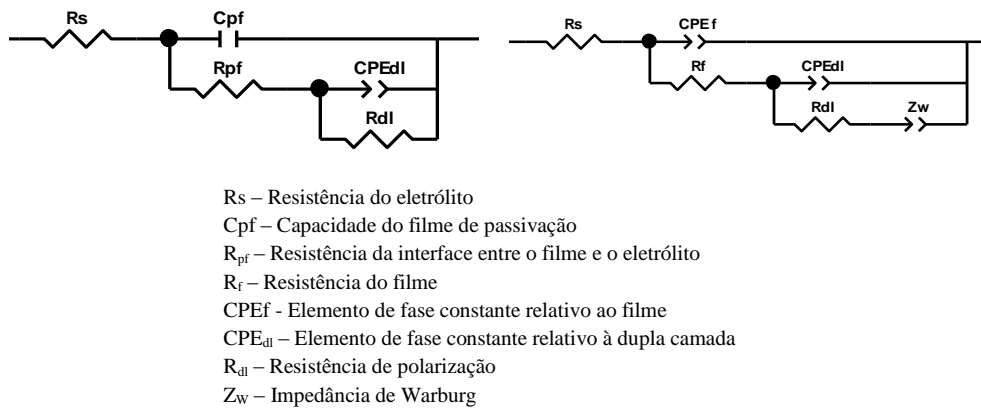
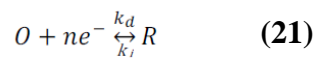


Figura 2.17 - Modelos de circuito equivalente alternativos para o ajuste dos resultados de EIS [4, 74, 75].

2.4.5 Polarização Potenciodinâmica

Através das curvas de corrente-potencial obtidas pela técnica de Polarização Potenciodinâmica (técnica destrutiva) pode-se estudar a cinética dos processos, que ocorrem no eletrodo. A equação 21 representa uma reação de eletrodo simples.



Na equação 21, estão indicadas as reações direta e inversa, às quais correspondem as constantes de velocidade, k_d e k_i , respetivamente. O potencial da reação em equilíbrio é estudado a partir da aplicação da equação de Nernst.

A corrente pode ser relacionada com o sobrepotencial (η) que é traduzido pelo desvio do potencial relativamente ao potencial padrão. Considerando a reação direta da equação 21, a redução da espécie oxidante, produz uma corrente catódica, i_c , proporcional à velocidade da reação, v_d . A concentração da espécie oxidante varia com a distância (x) à superfície do eletrodo e com o tempo (t). Assim, na superfície do eletrodo ($x = 0$) para um período de tempo t , a espécie O apresenta uma determinada concentração, $C_O(0,t)$. Uma dedução similar pode ser utilizada para a reação inversa sendo então as velocidades de reação traduzidas pelas equações 22 e 23 [60].

$$v_d = K_d C_O(0, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (22)$$

$$v_i = K_i C_O(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (23)$$

Assim, a corrente total gerada durante a reação de eletrodo simples é expressa pela equação 24.

$$i = i_c - i_a = nFA[K_d C_O(0, t) - K_i C_O(0, t)] \quad (24)$$

As constantes de velocidade da reação direta e inversa podem ser expressas através de uma adaptação da equação de Arrhenius ^[60]. As concentrações das espécies são iguais quando se atinge uma situação de equilíbrio, bem como as constantes de velocidade das reações direta e inversa, sendo consideradas iguais a uma constante de velocidade padrão, k^0 . Deste modo, obtém-se as seguintes relações (equações 25 e 26):

$$K_d = K^0 e^{-\alpha \frac{F}{RT}(E-E^0)} \quad (25)$$

$$K_i = K^0 e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT}(E-E^0)} \quad (26)$$

As equações 25 e 26 podem relacionar-se obtendo-se a equação característica de corrente-potencial (27).

$$i = FAK^0 \left[C_O(0, t) e^{-\alpha \frac{F}{RT}(E-E^0)} - C_R(0, t) e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT}(E-E^0)} \right] \quad (27)$$

A aplicação da equação 24 pode ser simplificada se for expressa em termos de corrente de troca, i_0 , e não de k^0 , sendo assim estabelecida uma relação com o sobrepotencial e não com o potencial de equilíbrio, obtendo-se a equação de corrente-sobrepotencial (28) ^[60].

$$i = i_0 \left[\frac{C_O(0, t)}{C_O^*} e^{-\alpha \frac{F}{RT}\eta} - \frac{C_R(0, t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT}\eta} \right] \quad (28)$$

A Figura 2.18 traduz o comportamento da equação 28, onde se encontram representados a corrente total (linha contínua) e as contribuições das componentes anódica e catódica (linhas tracejadas).

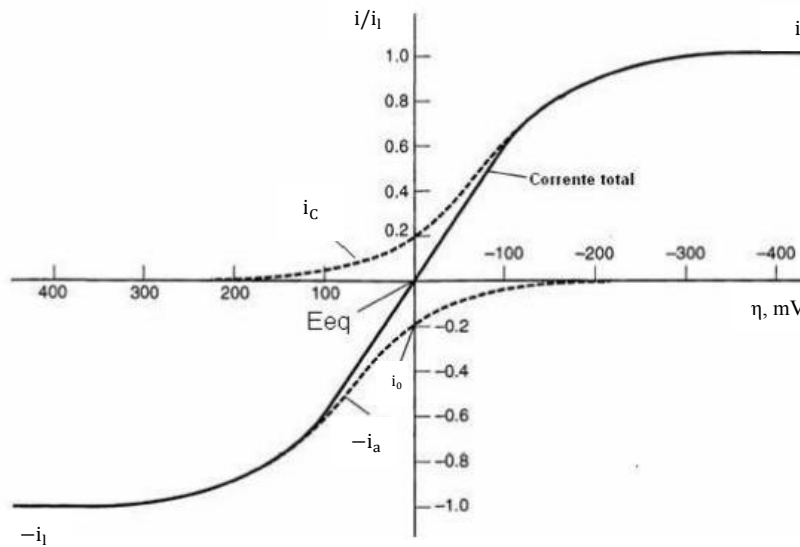


Figura 2.18 - Curva de corrente-sobrepotencial para uma reação de eletrodo simples, com $\alpha=0,5$, $T=298\text{ K}$, $i_{1,c}=-i_{1,a}=i_1$ e $i_0/i_1=0,2$ [Adaptado de 60].

Podem ser feitas algumas alterações na equação 28 como a eliminação dos termos relativos à transferência de massa, considerando que a concentração das espécies na superfície do eletrodo não difere significativamente da concentração das mesmas no seio do eletrólito, obtendo-se a equação de Butler-Volmer (29) [76].

$$i = i_0 \left[e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} - e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta} \right] \quad (29)$$

A partir da equação de Butler-Volmer, pode-se considerar um caso extremo com sobrepotenciais muito elevados. É, assim, obtido o comportamento de Tafel, em que uma das componentes, anódica ou catódica, se torna desprezável.

Para sobrepotenciais negativos elevados, apenas a componente catódica é considerada, obtendo-se a equação 30.

$$i = i_0 \left[e^{-\alpha \frac{F}{RT} \eta} \right] \quad (30)$$

Para uma dada reação e a uma determinada temperatura, i_0 é constante, sendo o sobrepotencial representado pela equação 31.

$$\eta = a - b \log i \quad (31)$$

onde a e b são constantes e b corresponde ao declive de Tafel da componente catódica (equação 32).

$$b = \frac{2,303RT}{\alpha F} \quad (32)$$

Para sobrepotenciais positivos elevados, é considerado apenas a componente anódica, obtendo-se a equação 33.

$$i = i_0 \left[e^{(1-\alpha)\frac{F}{RT}\eta} \right] \quad (33)$$

em que o declive de Tafel da componente anódica corresponde à equação 34.

$$b = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)F} \quad (34)$$

O gráfico de Tafel, ilustrado na Figura 2.19, representa assim o comportamento cinético das componentes anódica e catódica.

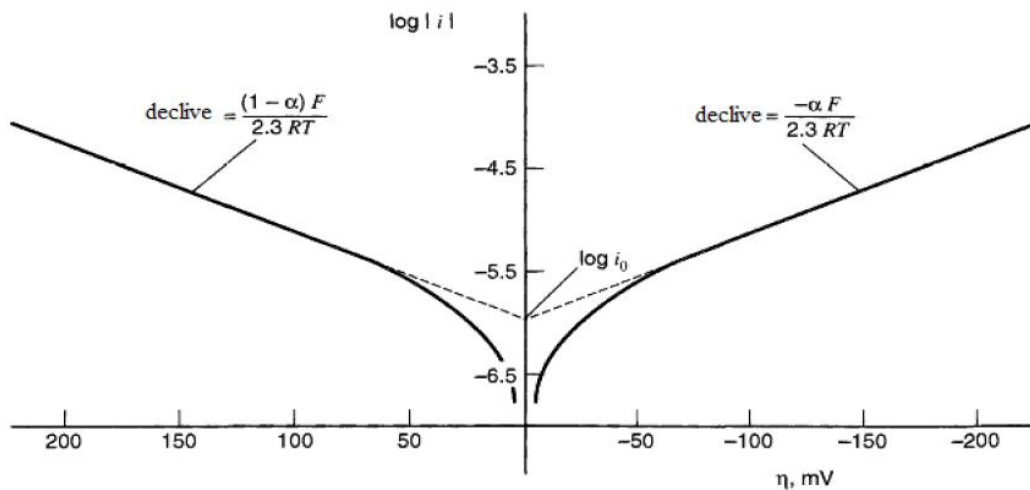


Figura 2.19 – Representação de Tafel para uma reação de eléctrodo simples com $\alpha=0,5$, $T=298$ K e $j_0=10^{-6}$ Acm^{-2} [60].

Capítulo 3 | Procedimento Experimental

3.1 Materiais

3.1.1 Aço Não Ligado e Ligas Metálicas

A corrosão galvânica foi estudada em pares de aço não ligado com cada uma de duas ligas de aço inoxidável austeníticas: (i) uma liga convencional de Fe-Cr-Ni, 1.4301 de acordo com a EN 10088-1:2005, designada por SS0 e (ii) uma nova liga com elevado teor em manganês designada por SS3.

Os resultados da análise química das ligas de aço inoxidável e de aço não ligado efetuada por espectrometria de emissão ótica por faísca com espectrómetro SPECTRO são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Análise química de varões nervurados do aço inoxidável (SS0 e SS3) e do aço não ligado (C).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V	N
SS0	0,05	0,39	1,49	0,04	0,01	18,21	0,43	8,50	0,36	0,085	0,077
SS3	0,04	0,39	11,30	0,02	<0,001	16,85	0,07	2,17	2,50	0,067	0,360
C	0,25	0,20	0,69	0,012	0,050	0,21	0,05	0,22	0,43	0,002	0,012

Note-se que a liga com elevado teor em manganês (SS3), para além de diferentes teores de Ni e Mn, contém percentagens de N e de Cu superiores à da liga convencional apesar do conteúdo em Mo ser inferior.

3.1.2 Eléttodos

Para os estudos em betão os eléctrodos de trabalho foram preparados a partir de varões nervurados da liga SS3 (14 mm de diâmetro), da liga SS0 e do aço não ligado (ambos com 12 mm de diâmetro). Destes foram cortadas amostras com 8 cm de comprimento, que foram furadas numa das extremidades para se efetuar a ligação eléctrica a fio de cobre multifilar. As extremidades foram devidamente protegidas com resina epoxídica de dois componentes, definindo uma área de trabalho de 22 cm² para a liga SS3 e de 17 cm² para a liga SS0 e para o aço não ligado.

Os elétrodos de titânio ativado (Ti_A), utilizados como referência na monitorização de E_{OC} das amostras de aço no betão, são constituídos por um troço de fio de titânio, com cerca de 3 cm de comprimento, ligado a um fio de cobre, sendo as suas extremidades protegidas com resina epoxídica de dois componentes. Em particular nos estudos em betão fissurado foi apenas utilizado um elétrodo de referência externo de calomelanos saturado.

Os elétrodos de trabalho para os estudos em solução foram preparados a partir de amostras de varões nervurados (de 12 ou 14 mm de diâmetro) de cada uma das ligas em estudo. Destes varões foram cortados troços com 2,5 cm de comprimento e com 10 mm de diâmetro. Três elétrodos de cada tipo de aço foram montados em resina não condutora para serem posteriormente adaptados à célula eletroquímica.

As amostras obtidas em ambas as condições foram polidas com abrasivos da Struers de distintas granulometrias até à categoria final correspondente a 2,4 mm.

Para o desenvolvimento dos estudos em solução foi construída uma célula eletroquímica que permitiu definir uma área de trabalho em cada elétrodo de $0,28 \text{ cm}^2$, sendo o contacto elétrico efetuado através de fios de cobre, permitindo efetuar dois pares galvânicos por cada experiência e manter dois elétrodos de controlo.

3.1.3 Eletrólitos

Os estudos em betão foram efetuados em lajetas e em prismas de betão, cuja composição e propriedades se encontram indicadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composições de água, areias e brita, resistência à compressão, coeficiente de absorção capilar (S) e coeficiente de difusão (D) dos iões Cl^- do betão utilizado na manufatura das lajetas e dos prismas utilizados neste estudo^[4].

Betão	Classe de resistência	Cimento	Água total ($l m^{-3}$)	Areia fina ($l m^{-3}$)		Areia grossa ($l m^{-3}$)	Brita ($l m^{-3}$)		Resistência à compressão (MPa)		S ($kg m^{-2} h^{1/2}$)	D ($10^{-12} m^2 s^{-1}$)
				G	F		1	2	7	28		
A	C25/30	II 42,5R 280	182	467	467	240	240	499	28,2	34,5	0,77	42,4

Atendendo às dificuldades experimentais associadas ao estudo da corrosão no betão, devido à heterogeneidade deste material, frequentemente são utilizadas soluções que simulam de um modo aproximado a solução intersticial dos poros no betão. Muitas soluções ($Ca(OH)_2$ sat., KOH, NaOH e extratos cimentícios entre outras) têm sido utilizadas com este propósito. Nos estudos em solução desenvolvidos no âmbito da

presente dissertação foi utilizada a solução de hidróxido de cálcio saturada ($\text{pH} \approx 12$) para simular a solução intersticial dos poros do betão e uma solução aquosa de hidrogenocarbonato e carbonato de sódio ($\text{pH} \approx 9$) para simular a alteração da solução intersticial devido à ocorrência de carbonatação, sendo em certos casos adicionada uma solução de cloreto de sódio com 3 % de Cl^- de modo a simular a contaminação por iões cloreto.

Na preparação das soluções foi sempre usada água destilada. A solução de hidróxido de cálcio saturada foi preparada com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) da Riedel-de-Haën® com grau de pureza de 96 %. A solução a $\text{pH} 9$ foi preparada através da mistura de 1 litro de solução aquosa de hidrogenocarbonato de sódio 0,3 M (NaHCO_3 , Panreac®) com 1 litro de solução aquosa de carbonato de sódio 0,1 M (Na_2CO_3 , Panreac®).

Para o contacto com o eléctrodo de referência nas células eletroquímicas para o estudo em solução bem como para o estudo no betão, nos prismas e nas lajetas, foram usadas várias pontes salinas preparadas com uma solução aquosa de nitrato de potássio 1 M (KNO_3) e agar-agar (Agar Bacteriológico Tipo Europeu, Panreac®), numa relação de 1 g de agar-agar por 10 ml de KNO_3 . A solução de KNO_3 foi preparada através da dissolução de 25 g de KNO_3 (Riedel-de-Haën® com grau de pureza de 99 %) em 250 ml de água destilada.

3.2 Célula Eletroquímica e Condições de Exposição

Para promover condições de exposição diferenciais nos pares de eléctrodos de forma a potenciar a ocorrência de corrosão galvânica foram preparadas três lajetas ilustradas na Figura 3.1 em que foram colocadas as diferentes amostras em posições relativas variáveis com diferentes recobrimentos de betão tal como indicado na Tabela 3.3.

As três lajetas foram inicialmente expostas a ciclos variáveis de secagem e contacto com água destilada até ao 95º dia, sendo nesse mesmo dia expostas a uma solução de NaCl com 3 % de iões Cl^- até ao 147º dia, ficando em processo de secagem até ao 157º dia em que voltaram a ser expostas a solução com 3 % de iões Cl^- até ao 164º dia.

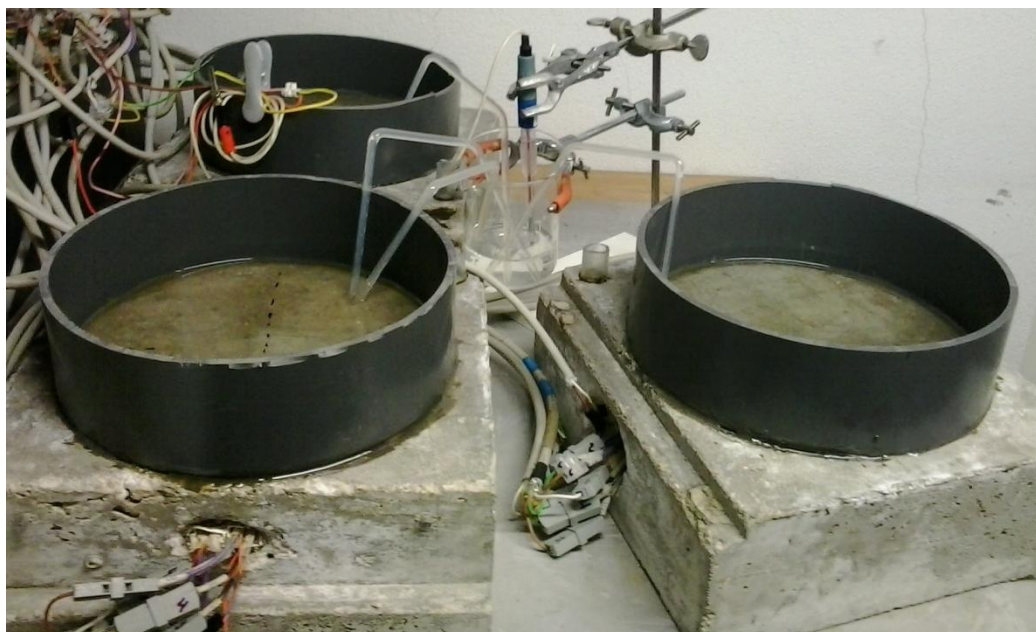


Figura 3.1 - Fotografia das três lajetas utilizadas no estudo da avaliação do comportamento dos pares de aço não ligado/ aço inoxidável no betão.

Tabela 3.3 - Identificação dos pares formados e dos eléctrodos que servem de referência (Ref.) nas três lajetas utilizadas no estudo com indicação do recobrimento de betão.

Recobrimento (cm)		Pares	Ref.
Lajeta L1			
SS0/SS3	C	SS0(1)_C(1)	
		SS0(2)_C(2)	
		C(3)_C(4)	SS0(3)
1,5	1,5	SS0(4)_SS3(2)	SS3(1)
		C(5)_SS3(3)	
		C(6)_SS3(4)	
Lajeta L2			
SS0/SS3	C	SS0(1)_C(1)	
		SS0(2)_C(2)	SS0(4)
		SS0(3)_C(3)	C(4)
3	1,5	SS0(4)_SS3(2)	SS3(1)
		C(5)_SS3(3)	SS3(2)
		C(6)_SS3(4)	
Lajeta L3			
SS0/SS3	C	SS0(1)_C(1)	SS0(4)
		SS0(2)_C(2)	C(4)
		SS0(3)_C(3)	SS3(1)
1,5	3	C(5)_SS3(3)	SS3(2)
		C(6)_SS3(4)	

Com o objetivo de avaliar a corrosão galvânica em condições diferenciais promovidas pela fissuração do betão foram também preparados quatro prismas

(40×10×10 cm) fissurados por aplicação de esforços de flexão como ilustrado na Figura 3.2., com amostras de varões nervurados da liga SS0 e de aço não ligado.

Como preparação prévia as amostras de aço foram colocadas no molde de forma a obter-se um recobrimento de cerca de 44 mm. Após a betonagem, os prismas foram curados e armazenados em cura húmida durante 28 dias após a desmoldagem. Após um período de tempo sob condições de ar e temperatura ambiente os prismas foram montados em bastidores de aço e sujeitos a esforços de flexão, através da aplicação de carga em três pontos, para promover o aparecimento de uma fissura no betão. Desta forma obteve-se em cada prisma uma fissura aproximadamente centrada, com 0,20 mm de espessura medida na superfície do betão. Passado algum tempo, depois de fissurados os prismas de betão armado foram a partir do 32º dia expostos a água destilada, pouca quantidade de cada vez praticamente todos os dias até ao 94º dia em que se iniciou a exposição com uma solução de cloreto de sódio com 3 % de iões Cl^- até ao 109º dia.



Figura 3.2 - Fotografia dos quatro prismas utilizados no estudo da avaliação do comportamento dos pares de aço não ligado/ aço inoxidável em condições diferenciais promovidas pela fissuração do betão.

As designações dos eléctrodos que servem de referência (SS0 ou C) ou dos pares formados que se encontram aproximadamente sob a fenda acrescem do índice f, caso contrário as designações daqueles que não se encontram sob a fenda acrescem do índice u. Se o par em questão apresenta uma disposição em linha a designação deste acresce de d* e se apresenta uma disposição paralela a designação deste acresce de d||. Dando seguimento à completa denominação do par, esta acresce de r- se a resistência é baixa e

de r+ se a resistência elétrica é relativamente mais alta. Esta informação encontra-se de seguida esquematizada (Figura 3.3), como forma de exemplificar alguns dos casos, sendo que cada traço representa um elétrodo (SS0 ou C):

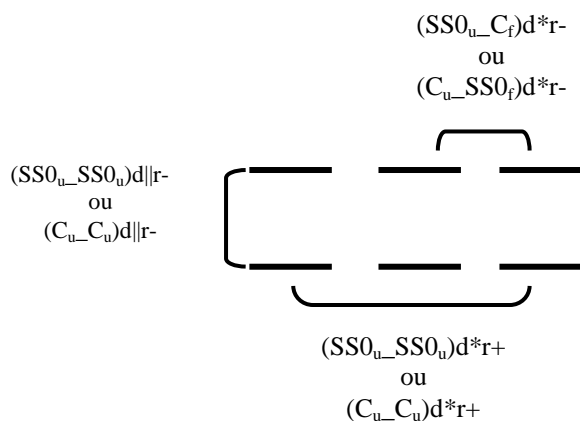


Figura 3.3 - Esquema identificativo da denominação dos pares galvânicos formados em condições de exposição diferenciais promovidas pela fissuração do betão.

Na Tabela 3.4 encontra-se a identificação dos prismas, bem como os pares de elétrodos formados e os elétrodos que serviram de referência.

Tabela 3.4 - Identificação dos pares formados bem como dos elétrodos que servem de referência (Ref.) nos quatro prismas usados no estudo com indicação do recobrimento.

Recobrimento (cm)	Pares	Ref.
4,4	Prisma P1	
	(SS0 _u -C _f)d*r-	SS0 _u
	(C _u -SS0 _f)d*r-	C _u
	Prisma P2	
		SS0 _u
		SS0 _f
		C _u
		C _f
	Prisma P3	
	(C _u -C _f)d*r-	
	(SS0 _u -SS0 _f)d*r-	
	(C _u -SS0 _u)d r-	
	Prisma P4	
	(C _f -SS0 _f)d r-	
	(C _u -C _u)d*r+	
	(SS0 _u -SS0 _u)d*r+	

De modo a complementar os estudos em betão na avaliação da corrosão galvânica foi construída uma célula eletroquímica para os estudos em solução, tal como se mostra na Figura 3.4.

A célula utilizada nos estudos eletroquímicos, em solução ou no betão, para a medição da corrente galvânica, é composta por dois elétrodos de trabalho e um eléctrodo de referência. Nos ensaios em solução e no betão como eléctrodo de referência utilizaram-se elétrodos externos de calomelanos saturados do tipo XR300 (Radiometer Analytical), SCE, sendo que em particular na monitorização de E_{OC} no betão referente às lajetas foram utilizados também elétrodos de titânio ativado (Ti_A) como elétrodos de referência internos; como elétrodos de trabalho foram utilizadas amostras das ligas em estudo (aço não ligado e aço inoxidável). Em particular, para as medidas de EIS e RP (Resistência de Polarização) utilizou-se uma célula composta por três elétrodos sendo usado como contra eléctrodo um fio de platina (nos estudos em solução) ou uma rede de aço inoxidável 1.4436 (para os estudos em betão).



Figura 3.4 - Fotografia da célula eletroquímica utilizada nos estudos em solução.

3.3 Equipamento

Para efetuar a monitorização de E_{OC} e de I_G utilizou-se um sistema de aquisição automática Hp/ Agilent 34970A.

Na aplicação dos diferentes métodos eletroquímicos utilizou-se um potenciostato da Gamry Instruments (REF600).

Para o polimento das amostras para o estudo em solução utilizou-se um equipamento da Struers RotoPol-21.

3.4 Métodos Eletroquímicos

Na análise do comportamento do aço não ligado e das duas ligas no betão efetuou-se a monitorização do E_{OC} e da I_G com uma frequência de aquisição automática de 0,0017 Hz. Na monitorização de E_{OC} em relação aos elétrodos de referência internos de titânio ativado, nem sempre foi possível utilizar o elétrodo de referência mais próximo da amostra de aço ou liga em questão porque em alguns casos os contactos com os elétrodos de Ti_A perderam-se sendo necessário usar o mesmo elétrodo de Ti_A para diferentes amostras. Para a monitorização de I_G , entre os elementos dos pares galvânicos utilizaram-se resistências de 100 ohms.

No betão e em solução foram usadas várias técnicas eletroquímicas, nomeadamente, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), Resistência de Polarização (RP), Corrosão Galvânica (CG), Potencial de Corrosão (E_{CORR}), Ruído Eletroquímico (RE), Polarização Catódica (PC) e Voltametria Cíclica (VC). As condições definidas para a aplicação de cada técnica foram baseadas em estudos já realizados [1, 4, 25, 26, 27, 77 - 80]. Os ensaios foram efetuados à temperatura ambiente e com recurso a uma placa de ensaio para permitir fazer as medidas sem interromper a monitorização dos dados e por forma também a não interferir com o sistema em análise.

Na técnica de RP foi efetuado um varrimento de potencial entre $-0,01$ V e $0,01$ V em relação ao E_{OC} a uma velocidade de varrimento de $0,0417$ mVs⁻¹. Esta técnica usa-se essencialmente por permitir facilmente acompanhar não destrutivamente a evolução do estado das armaduras em estruturas de betão armado e avaliar o seu desempenho.

Para os ensaios de EIS foi usada uma gama de frequências entre 10^5 e $0,01$ Hz e uma amplitude de potencial de 10 mV rms em relação ao E_{OC} . No RE foi utilizada uma frequência de aquisição de 1 Hz com gamas automáticas de I e E. Na PC foi usado um varrimento entre $0,1$ V em relação ao E_{OC} e $-1,2$ V em relação ao $E_{Ref.}$, a uma velocidade de varrimento de 1 mVs⁻¹. Na VC efetuou-se um varrimento entre $0,7$ V e $-1,2$ V em relação ao $E_{Ref.}$ com uma velocidade de varrimento de 50 mVs⁻¹.

Capítulo 4 | Estudo em Betão

Neste capítulo procede-se ao tratamento e discussão dos resultados obtidos durante o estudo da avaliação do comportamento de pares galvânicos de aço não ligado com aço inoxidável no betão. Deste modo, esta secção inclui os resultados de monitorização do potencial e de corrente galvânica de pares aço não ligado com aço inoxidável, aço não ligado com aço não ligado e aço inoxidável com aço inoxidável, bem como os resultados de monitorização de potencial das amostras dos diferentes tipos de aço em estudo que são utilizados como condição de referência.

São também apresentados neste capítulo os resultados da aplicação de diferentes técnicas eletroquímicas que permitem complementar a caracterização da resistência à corrosão de cada liga em estudo.

4.1 Corrosão Galvânica em Betão

4.1.1 Monitorização de Potencial e Corrente Galvânica

É de salientar que todos os gráficos aqui apresentados têm por base os valores médios diários da monitorização de potencial de pares galvânicos (E_{par}), potencial em circuito aberto (E_{OC}) das amostras que servem de referência e de Corrente galvânica (I_G) dos pares de eléctrodos formados, bem como valores médios das diferentes medidas eletroquímicas efetuadas.

A avaliação do comportamento dos diferentes pares em betão foi efetuada em condições diferenciais permitindo simular condições de exposição de distinta agressividade entre elementos dos mesmos pares. Na prática estas condições de exposição são concretizadas com utilização de diferentes lajetas de betão: L1 – condições de exposição idênticas para os diferentes pares em estudo em betão carbonatado; L2 – condição que permite estudar os efeitos da formação de par entre aço não ligado ativo e aço inoxidável passivo; L3 – condição que mais se aproximará da utilização prevista para o aço inoxidável na qual este estaria mais exposto aos agentes agressivos e então mais suscetível à eventualidade de despassivar quando ligado ao aço não ligado que dever-se-ia manter protegido.

Por uma questão de simplificação na apresentação e discussão de resultados, os resultados de monitorização serão apresentados agrupados por cada uma das lajetas.

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 contêm respectivamente os resultados da monitorização de potencial dos pares e amostras das ligas em relação aos eléctrodos de referência interno e externo e os resultados de corrente galvânica dos pares nas lajetas L1, L2 e L3.

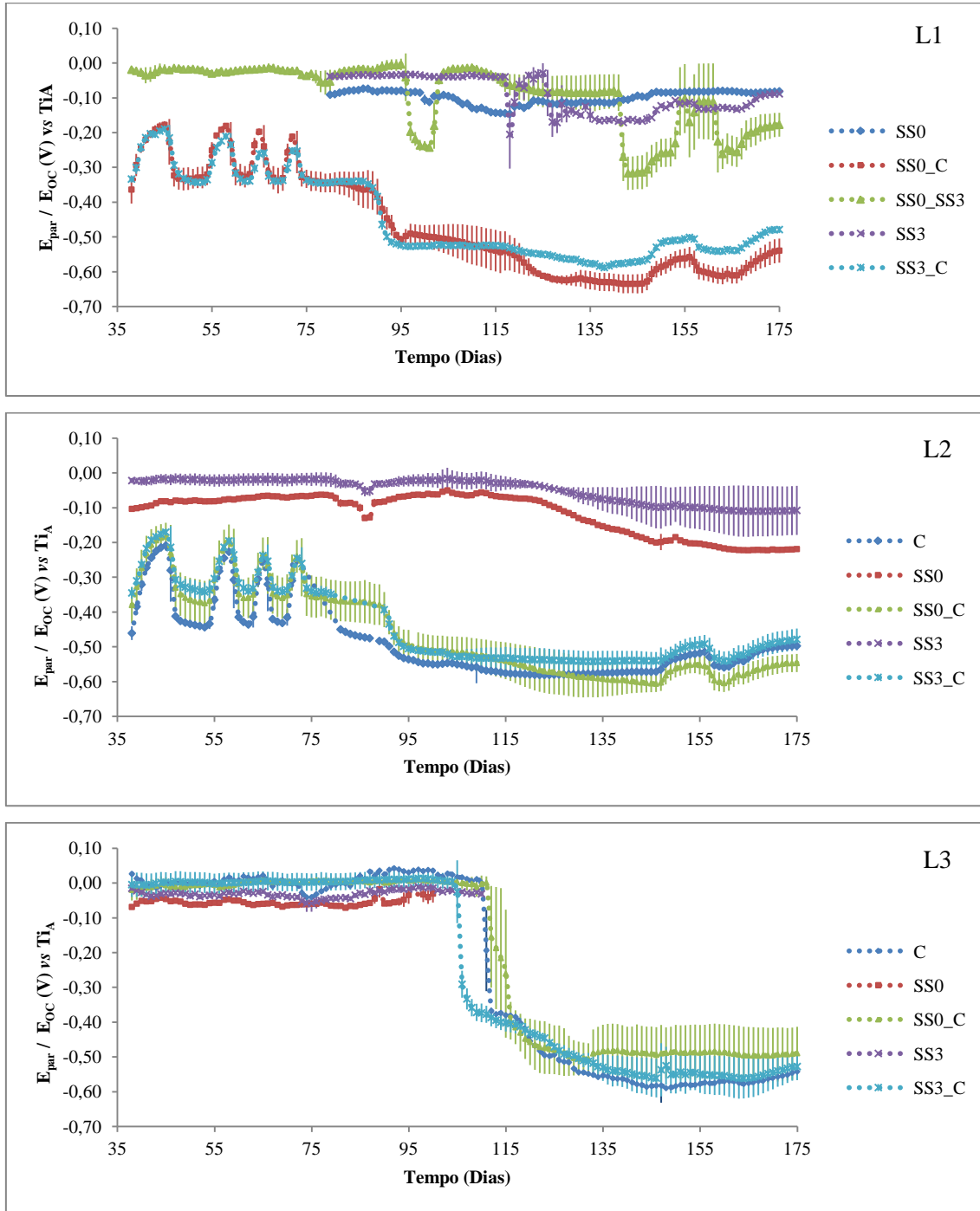


Figura 4.1 - Valores médios diários de monitorização de potencial dos pares galvânicos (E_{par}) e de E_{OC} de amostras das ligas utilizadas como referência relativamente a eléctrodos de referência internos de titânio ativado (Ti_A) nas lajetas de betão L1, L2 e L3.

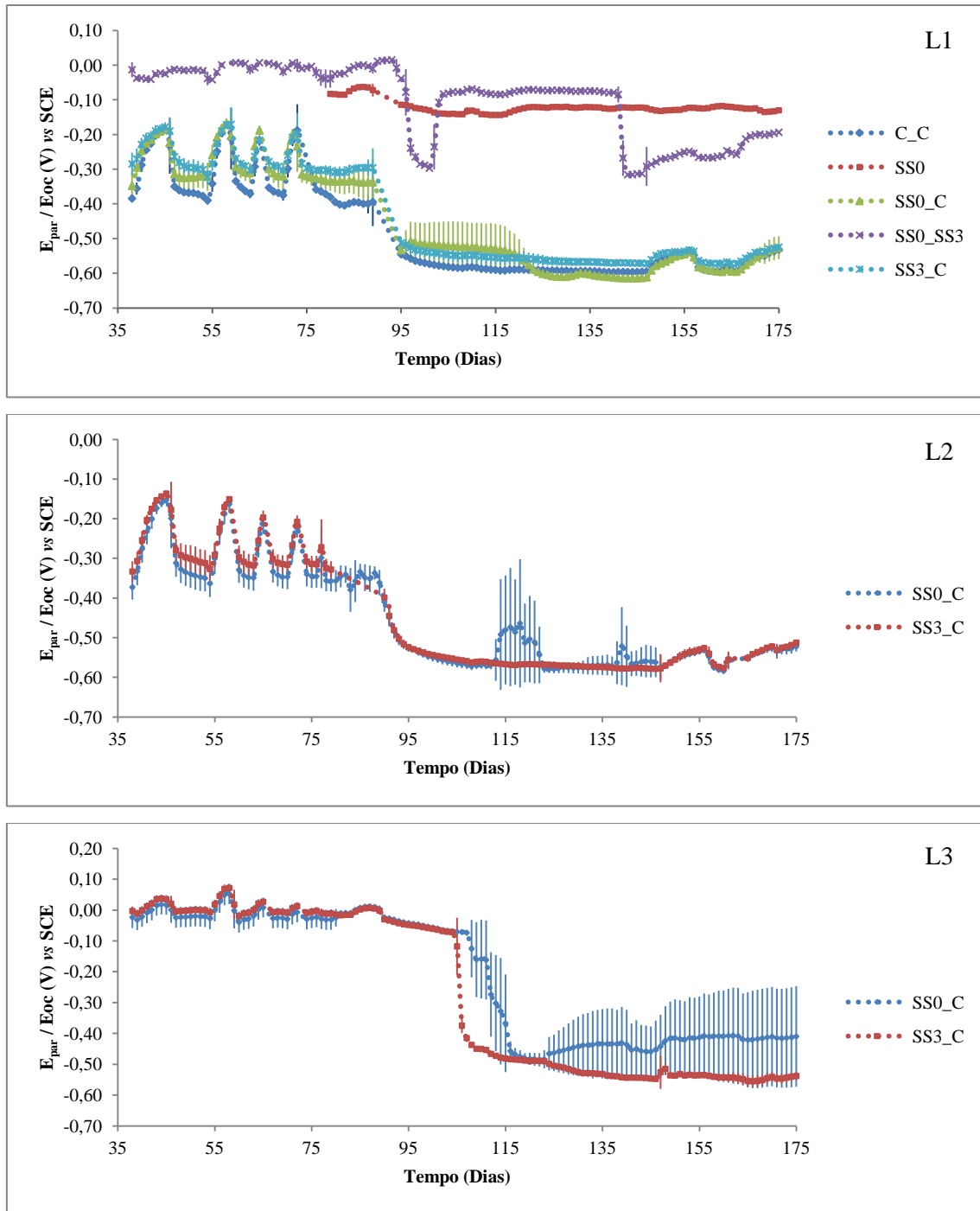


Figura 4.2 - Valores médios diários de monitorização de potencial dos pares galvânicos (E_{par}) e de E_{OC} de amostras das ligas utilizadas como referência relativamente a um eléctrodo de referência externo saturado de calomelanos (SCE) nas lajetas de betão L1, L2 e L3.

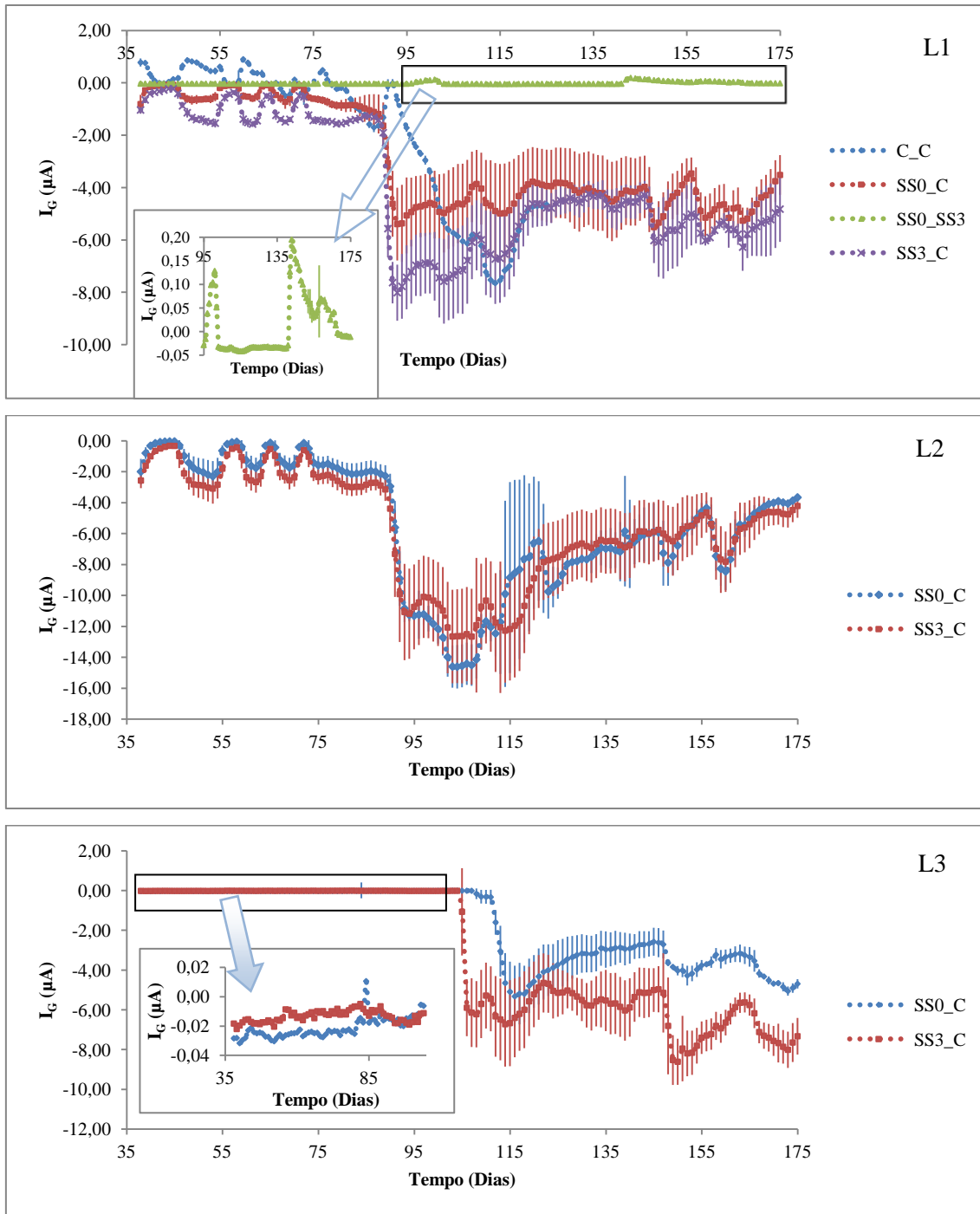


Figura 4.3 - Valores médios diários da monitorização de I_G dos pares galvânicos nas lajetas de betão L1, L2 e L3.

Neste estudo (realizado em lajetas de betão), apesar de haver dados anteriores aos representados neste capítulo, estes foram desprezados face a um erro detetado no sistema de aquisição que influenciou os valores iniciais. Assim sendo, só a partir do 38º dia é que os dados são considerados válidos. Por este motivo, nas lajetas L1 e L2 não se

pode observar a ativação inicial dos pares formados pois os ciclos de secagem e contacto com água destilada começaram antes deste dia.

Para uma maior clareza dos gráficos resultantes da monitorização apresentam-se as barras de erro (desvio padrão relativamente à média das réplicas existentes) associadas a cada valor médio diário calculado, (i) correspondente a cada um dos tipos de par galvânico ou a (ii) amostras de cada uma das ligas tomadas como referência. Estes erros são devidos essencialmente a contribuições de diferentes fatores decorrentes do arranjo experimental nomeadamente (i) heterogeneidade do meio e diferenças na queda óhmica (ii) utilização de elétrodos de referência de Ti_A que não sendo uma verdadeira referência apresentam alguma variabilidade (na ordem de ~ 50 mV).

É também de salientar que as barras de erro são maiores quando pelo menos uma das réplicas num dos pares em estudo tem um comportamento diferenciado das restantes, nomeadamente quando não ocorre ativação simultânea de todos os pares ou das amostras tomadas como referência.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 os resultados médios diários de monitorização de E_{OC} e E_{par} são representados respetivamente em relação aos elétrodos de referência usados: (i) um eletrodo de referência saturado de calomelanos (SCE) externo e (ii) elétrodos de referência de titânio ativado internos.

Na monitorização de E_{OC} e E_{par} nas lajetas L1 e L2 de betão carbonatado, em relação a ambos os elétrodos de referência, é evidente por observação dos gráficos os vários ciclos variáveis de secagem e contacto com água destilada até ao 95º dia, especialmente para os pares galvânicos C_C, SS0_C, SS3_C e para o eletrodo de aço não ligado que serve de referência, para os quais se registou ativação desde o início da exposição. Durante estes ciclos verifica-se que os pares ativos durante a secagem apresentam valores de potencial de aproximadamente -200 mV vs SCE e durante a exposição a água destilada apresentam valores de aproximadamente -350 mV vs SCE. As diferenças de potenciais medidas em relação ao eletrodo de referência externo de calomelanos (SCE) relativamente às medidas em relação ao eletrodo de titânio ativado são de aproximadamente 50 mV, sendo devidos não só a diferenças de potencial do Ti_A como também à queda óhmica que é menor neste caso devido à sua proximidade com os elétrodos de trabalho. O aço não ligado ativo (1,5 cm de recobrimento) apresenta valores de aproximadamente -220 mV vs Ti_A durante a secagem e de aproximadamente -430 mV vs Ti_A durante a exposição. O par galvânico SS0_SS3 e as ligas SS0 e SS3 que servem de referência possuem valores de potenciais nobres,

indicando o seu estado passivo. A partir do 95º dia, com a adição de uma solução com 3 % de iões cloreto verifica-se que nos pares galvânicos ativos, bem como no aço não ligado ativo, os valores de potencial diminuíram no sentido catódico. As ligas SS0 e SS3 assim como o correspondente par continuam a apresentar com poucas exceções valores de potencial nobres e potenciais anódicos com a adição de cloretos, indicando o estado passivo, sendo que apesar de o betão estar carbonatado a concentração de iões cloreto junto às armaduras não é suficiente para que ocorra a despassivação destas ligas. Contudo, regista-se a ativação temporária do par SS0_SS3, logo após a adição de solução com 3 % de iões cloreto ao 95º dia, tal como a partir do 140º dia e por fim ao 160º dia, correspondentes aos dias em que se adicionou solução de NaCl com 3 % de cloretos. Atendendo aos resultados de monitorização de E_{OC} da amostra da liga SS3 esta ativação temporária deve-se à instabilidade da liga de elevado teor em manganês em meios carbonatados na presença de cloretos.

A ligação do aço não ligado ativo ao aço inoxidável passivo faz com que o valor de potencial do par galvânico se aproxime do valor que o aço não ligado apresenta, ou seja, valores de potencial muito catódicos quando exposto a água destilada e ainda mais quando exposto a iões cloreto.

Nos resultados de I_G nas lajetas L1 e L2 verifica-se que os pares galvânicos C_C, SS0_C, SS3_C apresentam correntes elevadas, corroborando o seu estado ativo de corrosão, enquanto o par galvânico SS0_SS3 apresenta geralmente I_G muito baixas, apesar de I_G aumentar esporadicamente, indicando a ativação temporária, tal como também indicado pelos resultados de E_{par} .

Os resultados de monitorização de potencial na L3 em relação a ambos os elétrodos de referência mostram que até ao 95º dia, os pares galvânicos SS0_C e SS3_C bem como os elétrodos que servem de referência (C, SS0 e SS3) possuem valores de potenciais nobres, indicando o estado passivo, pois neste caso o aço não ligado tem um recobrimento de 3 cm encontrando-se numa região de betão não carbonatado. A partir do 95º dia, devido à adição de cloretos verifica-se uma acentuada diminuição no sentido catódico, indicando a ativação do aço não ligado. Os resultados de I_G na L3 permitem comprovar que os pares galvânicos SS0_C e SS3_C apresentam I_G muito baixas características de um estado passivo previamente à adição de iões cloreto (até ao 95º dia) e I_G elevadas depois da ativação do aço não ligado, uma vez atingido o teor crítico de cloretos a um recobrimento de 3 cm.

Quando o aço não ligado está ativo, os pares SS0_C e SS3_C tendem para valores de E_{par} próximos do aço não ligado, se o aço não ligado se encontra passivo os valores de potencial dos pares SS0_C e SS3_C também são característicos do estado passivo.

Ambas as medidas de monitorização de E_{par} e de I_G permitem a deteção de ativação dos pares galvânicos.

Os elétrodos de referência internos de titânio ativado apresentam uma boa estabilidade relativa quando comparados com o eléctrodo saturado de calomelanos externo, que serviu de controlo, sendo este mais suscetível aos efeitos de queda óhmica especialmente quando exposto aos ciclos de secagem e contacto com água destilada e com uma solução de NaCl com 3 % de iões cloreto.

Os pares galvânicos, possivelmente devido a efeitos geométricos sofrem muito mais influência aos ciclos de exposição à água e a solução com iões cloreto, possuindo na generalidade dos casos potenciais mais anódicos do que os elétrodos que servem de referência.

4.1.2 Resistência de Polarização

Para se obter informação complementar da condição das amostras de cada uma das ligas utilizadas como referência efetuaram-se medidas discretas de Resistência de Polarização. A técnica de RP serviu não só para comprovar a resistência à corrosão das amostras mas também para estimar a densidade de corrente de corrosão das duas ligas de aço inoxidável (SS0 e SS3) em estudo e do aço não ligado.

As Figuras 4.5 e 4.6 ilustram graficamente os valores de RP e de E_{OC} determinados a partir dos resultados obtidos com a técnica de Resistência de Polarização para as diferentes ligas de aço inoxidável e para o aço não ligado tomados como referência a 1,5 cm e a 3 cm de recobrimento nas três lajetas utilizadas para o estudo, sendo que C_1,5; SS0_1,5 e SS3_1,5 indicam respetivamente que o aço não ligado, a liga SS0 e a liga SS3 apresentam um recobrimento de 1,5 cm e C_3; SS0_3 e SS3_3 indicam respetivamente que o aço não ligado, a liga SS0 e a liga SS3 apresentam um recobrimento de 3 cm. Os respetivos valores encontram-se indicados em anexo (Anexo A, Tabela A.1).

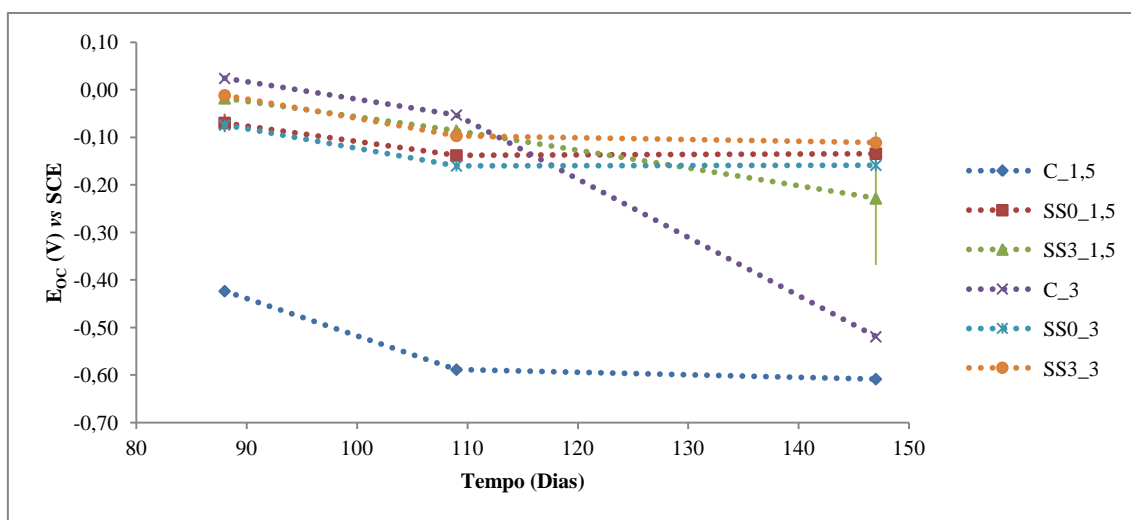


Figura 4.4 – Valores de E_{OC} (V) vs SCE das diferentes ligas de aço inoxidável e do aço não ligado que servem de referência a um recobrimento de 1,5 cm (C_1,5; SS0_1,5; SS3_1,5) e de 3 cm (C_3; SS0_3; SS3_3).

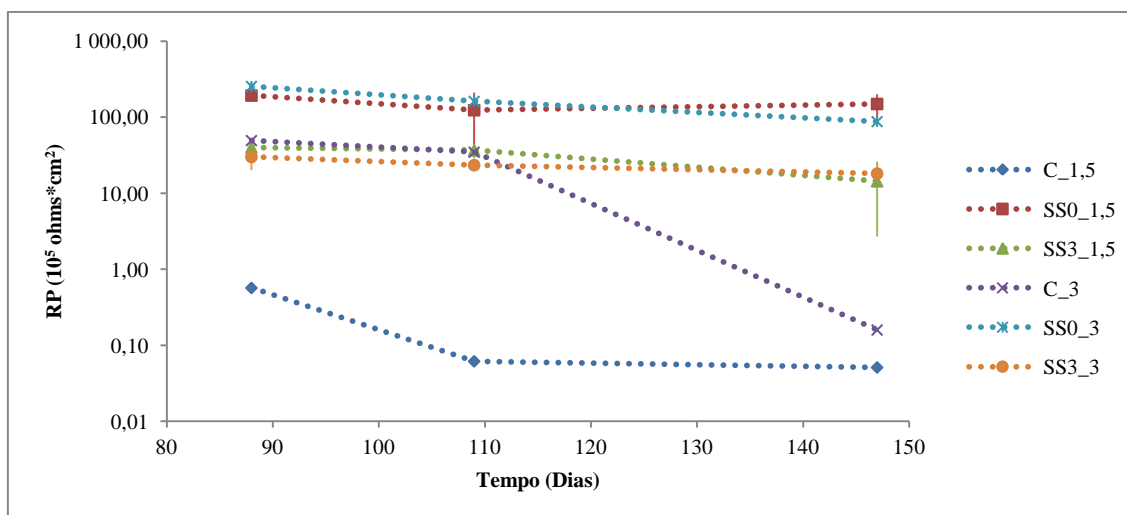


Figura 4.5 - Valores de RP (ohms*cm²) das diferentes ligas de aço inoxidável e do aço não ligado que servem de referência a um recobrimento de 1,5 cm (C_1,5; SS0_1,5; SS3_1,5) e de 3 cm (C_3; SS0_3; SS3_3).

Todas as ligas de aço inoxidável apresentam valores de RP superiores a 1×10^6 ohms * cm² e valores de E_{OC} anódicos, ambos indicativos de uma condição passiva. Contudo a liga SS3 (recobrimento a 1,5 cm) após o contacto do betão com solução com 3 % de iões Cl⁻ apresenta um erro elevado indicando a existência de diferenças entre as diferentes réplicas. Através da análise dos respetivos valores verificou-se que a réplica SS3(1) pertencente à L3, ou seja, a 1,5 cm de recobrimento está claramente ativa, atingindo valores na ordem de -300 mV corroborando os resultados da monitorização de potencial. Regista-se ainda que os valores de RP da liga SS0 são geralmente maiores do que os valores exibidos pela liga SS3 e que a liga SS0 apresenta geralmente valores de E_{OC} mais catódicos que a liga SS3. Pelo contrário, o

aço não ligado com 1,5 cm de recobrimento está ativo, uma vez que se encontra numa faixa de betão carbonatado, enquanto se mantém passivo quando está a 3 cm de recobrimento até ser atingido o teor crítico de iões cloreto junto às armaduras (3 cm), tal como evidenciado pelos resultados da monitorização.

Estes valores confirmam os estados das diferentes amostras na faixa de betão carbonatado (recobrimento de 1,5 cm) e em betão alcalino (recobrimento a 3 cm) corroborando os resultados de monitorização de potencial. Os resultados de RP obtidos nas amostras de cada uma das ligas de aço inoxidável e do aço não ligado tomados como referência confirmam ainda que a condição dos pares se deve em todos os casos à ativação do aço não ligado inicialmente devido à carbonatação do betão e finalmente (especialmente quando o aço não ligado se encontra a 3 cm) devido à ação dos iões cloreto. Em particular no caso do par que compreende as duas ligas de aço inoxidável (SS0 e SS3) o aumento da corrente galvânica foi devido à ativação temporária de SS3.

Através do coeficiente B determinado experimentalmente para o aço não ligado passivo ($B = 52 \text{ mV}$) e ativo ($B = 26 \text{ mV}$), tendo por base a recomendação da RILEM ^[49] e das medidas de RP efetuadas para o aço não ligado a 3 cm de recobrimento, estimou-se a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) de acordo com a equação de Stern-Geary: $i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_P}$. Deste modo estimaram-se valores de densidade de corrente de $1,0 \times 10^{-8} \text{ Acm}^{-2}$ e $1,6 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ respetivamente para o aço não ligado passivo no betão exposto a água destilada e para o aço não ligado ativo sob a ação de iões cloreto.

4.1.3 Potencial e Corrente Galvânica

Para se obter informação complementar da condição dos pares formados com a minimização de interferências decorrentes das condições experimentais efetuaram-se medidas discretas de potencial e corrente galvânica com um potenciostato que se aproxima da condição de medida ideal.

É de salientar que ao 37º dia correspondendo à data em que se trocou o sistema de aquisição se efetuaram medidas de potencial e corrente galvânica em todos os pares de elétrodos formados nas três lajetas. Ainda assim estas medidas, bem como as de RP já não contemplam o estado passivo das amostras de aço não ligado nas lajetas L1 e L2, pois estas já tinham sido anteriormente expostas ao contacto com água destilada. Na L3 ainda se verifica o estado passivo pois o aço inoxidável encontra-se a um recobrimento

de 1,5 cm e o aço não ligado a 3 cm correspondente a uma região de betão não carbonatado. Posteriormente, colocou-se uma placa de ensaio fundamentalmente na L3, por forma a efetuar medidas especialmente de correntes baixas características do estado passivo com um amperímetro de resistência nula sem interferir com a monitorização, cobrindo todos os pares formados na L3 e ainda um dos pares da L2.

A Tabela 4.1 indica os valores médios de E_{par} e de I_G (valores absolutos) dos diferentes pares formados com as ligas de aço inoxidável e de aço não ligado nas três lajetas utilizadas no estudo.

Tabela 4.1 - Valores de E_{par} (V) vs SCE e de I_G (A) para os diferentes pares formados com as diferentes ligas de aço inoxidável e de aço não ligado nas três lajetas em estudo.

Dia	Lajeta	Par	E_{par} (V) vs SCE	I_G (A)
37	L1	SS0_SS3	$(-4,99 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(1 \pm 2) \times 10^{-9}$
		SS3_C	$(-9,8 \pm 0,01) \times 10^{-2}$	$(2 \pm 1) \times 10^{-5}$
		SS0_C	$(-3,3 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(2 \pm 3) \times 10^{-6}$
		C_C	$-3,6 \times 10^{-1(*)}$	$1,4 \times 10^{-6(*)}$
	L2	SS3_C	$-2,5 \times 10^{-1} \pm 9 \times 10^{-2}$	$(3,39 \pm 0,06) \times 10^{-5}$
		SS0_C	$-3,4 \times 10^{-1} \pm 4 \times 10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,6) \times 10^{-6}$
	L3	SS3_C	$(-1,899 \pm 0,0006) \times 10^{-2}$	$(7,0 \pm 0,2) \times 10^{-9}$
		SS0_C	$(-5,9 \pm 0,01) \times 10^{-2}$	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-8}$
84	L3	SS3_C	$(-6 \pm 4) \times 10^{-4}$	$(3,8 \pm 0,3) \times 10^{-8}$
		SS0_C	$(1 \pm 4) \times 10^{-3}$	$(2 \pm 1) \times 10^{-8}$
	L2	SS3_C	$-3,4 \times 10^{-1(*)}$	$3,5 \times 10^{-6(*)}$
147	L3	SS3_C	$(-5,5 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(5 \pm 1) \times 10^{-6}$
		SS0_C	$(-5,1 \pm 0,1) \times 10^{-1}$	$(3 \pm 2) \times 10^{-6}$
	L2	SS3_C	$-5,9 \times 10^{-1(*)}$	$8,3 \times 10^{-6(*)}$

(*) Nestes pares não foram consideradas todas as réplicas, daí não se apresentar o erro associado (desvio padrão).

Na L1 o par SS0_SS3 apresenta valores de E_{par} nobres e valores de I_G baixos, indicando o seu estado passivo, enquanto os restantes pares galvânicos apresentam valores de E_{par} catódicos e I_G elevadas o que indica a condição ativa do aço não ligado. Na L2 todos os pares galvânicos apresentam potenciais catódicos e valores de I_G elevados, tanto mais com a adição de cloretos, indicando a condição ativa do aço não ligado. Geralmente, depois do aço não ligado estar ativo verifica-se que o par galvânico SS0_C apresenta valores de I_G menores que o par SS3_C. Na L3 regista-se que os pares galvânicos SS3_C e SS0_C apresentam valores de E_{par} nobres e I_G baixas mantendo-se passivos até se atingir o teor crítico de iões cloreto junto às armaduras de aço não ligado (3 cm no betão não carbonatado).

Estes valores confirmam o que se evidencia na monitorização de E_{par} e I_G . Verifica-se assim que o par de aço inoxidável com elevado teor em manganês ligado ao aço não ligado (SS3_C) é o que corresponde ao pior desempenho especialmente se o betão se encontra carbonatado e sujeito ao ingresso de agentes agressivos. Tendo por base os valores calculados de i_{corr} do aço não ligado passivo e ativo com os valores de corrente galvânica obtidos para os pares SS0_C e SS3_C verifica-se que no estado passivo a razão entre o par SS3_C e o aço não ligado é quatro vezes maior e entre o par SS0_C e o aço não ligado é duas vezes maior. No estado ativo a razão entre o par SS3_C e o aço não ligado é três vezes maior e entre o par SS0_C e o aço não ligado é duas vezes maior, o que está de acordo com os dados da monitorização.

Os valores extraídos da monitorização de I_G são muito próximos daqueles que se obtêm através das medidas discretas efetuadas, pelo que o uso do sistema de aquisição é uma mais-valia neste estudo, encontrando-se porém as correntes medidas no estado passivo no limite de deteção do equipamento.

4.2 Corrosão Galvânica em Betão Fissurado

4.2.1 Monitorização de Potencial e Corrente Galvânica

A avaliação do comportamento dos diferentes pares galvânicos bem como das amostras tomadas como referência foi efetuada em condições geométricas diferenciais (disposição e resistência) sob ação da corrosão promovida pela fissuração do betão.

Na Figura 4.7 encontram-se os valores médios diários da monitorização de E_{OC} para a liga SS0 e para o aço não ligado quando se encontram sob a fenda, $SS0_f$ e C_f respetivamente, e quando se encontram nas extremidades do prisma, ou seja, mais distantes da fenda ($SS0_u$ e C_u).

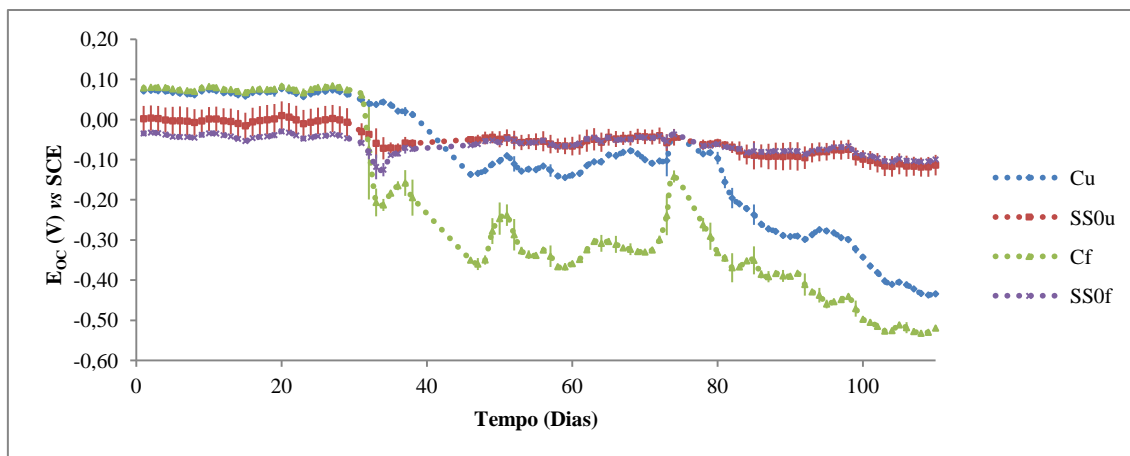


Figura 4.6 - Valores médios diários de monitorização de E_{OC} de amostras das diferentes ligas utilizadas como referência relativamente a um eléctrodo de referência externo de calomelanos (SCE).

Verificou-se que até ao 32º dia os valores de E_{OC} de todas as ligas se mantiveram estáveis indicando que todas se mantiveram passivas devido à elevada resistência do betão. Nestas condições as diferenças entre as ligas são mínimas sendo apenas de notar que o aço não ligado (70 a 80 mV *vs* SCE) exhibe valores ligeiramente mais nobres do que o aço inoxidável (-40 mV a 10 mV *vs* SCE).

A partir do momento em que se iniciaram os ciclos de secagem e contacto com água destilada (32º dia) verificaram-se ligeiras alterações nos valores de E_{OC} em todos os eléctrodos devido a diferenças na queda óhmica promovidas pela secagem e contacto com água destilada. Em particular, o contacto com água destilada promove a ativação do eléctrodo C_f que atinge um valor de E_{OC} de aproximadamente -300 mV *vs* SCE. Os restantes eléctrodos de aço não ligado atingem valores de E_{OC} de aproximadamente -100 mV *vs* SCE, mantendo-se inicialmente no estado passivo. Os eléctrodos de aço inoxidável que inicialmente atingem valores de aproximadamente -100 mV *vs* SCE, indicando a condição passiva, mantêm-se estáveis mesmo depois da adição de cloretos (94º dia).

Após a adição de cloretos verificou-se que os eléctrodos C_u e C_f sofreram maiores alterações chegando a atingir valores de E_{OC} de aproximadamente -500 mV *vs* SCE e -400 mV *vs* SCE respetivamente no caso dos eléctrodos C_f e C_u , indicando o seu estado ativo.

A Figura 4.7 evidencia as consequências da existência de degradação localizada no betão (sob a forma de fenda) no desempenho das armaduras de aço não ligado e, em particular, no risco de corrosão galvânica quando se efetua a ligação ao aço inoxidável.

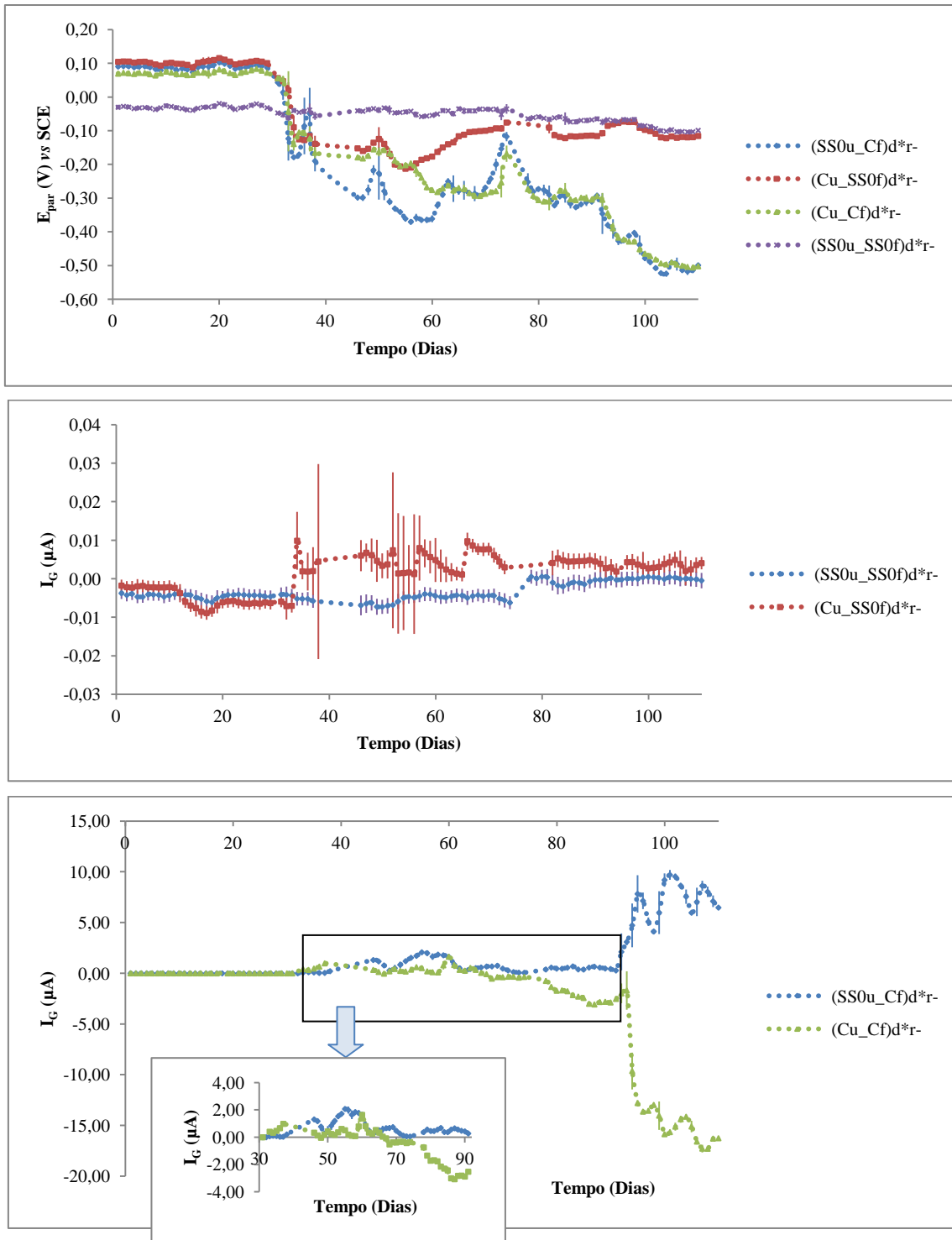


Figura 4.7 - Valores médios diários de E_{par} e I_G para os diferentes pares formados com as diferentes ligas de aço inoxidável (SS0) e de aço não ligado (C) relativamente a um elétrodo de referência externo de calomelanos (SCE): u – distante da fenda, f – sob a fenda, d* - disposição em linha do par e r- - resistência baixa.

Verificou-se que na disposição em linha com uma menor distância entre os elementos de um dado par, em todos os pares, até ao 32º dia os valores de E_{par} nobres se mantêm estáveis. A partir do 32º dia devido ao início do contacto com água destilada verificou-se um decréscimo de E_{par} no sentido catódico para todos os pares com aço não

ligado, sendo a diferença mais evidente para os pares em que o aço não ligado se encontra sob a fenda ($(C_u-C_f)_{d^*r-}$ e $(SS0_u-C_f)_{d^*r-}$ (~ -300 mV *vs* SCE), indicando a sua condição ativa. Verifica-se também uma maior suscetibilidade dos pares com o aço não ligado sob a fenda às variações de E_{par} devido à secagem e contacto com água destilada. A partir do 94º dia em que se estabelece o contacto com solução com 3% de iões cloreto verifica-se um decréscimo mais acentuado no sentido catódico dos pares com aço não ligado sob a fenda (~ -500 mV *vs* SCE). O potencial do par $(C_u-SS0_f)_{d^*r-}$ decresce inicialmente no sentido catódico a partir do 32º dia (~ -180 mV *vs* SCE), voltando a aumentar no sentido anódico (~ -120 mV *vs* SCE), mantendo-se relativamente estável mesmo após a adição de cloretos, indicando o seu estado passivo.

O par $(SS0_u-SS0_f)_{d^*r-}$ inicialmente apresenta valores de E_{par} nobres (~ -40 mV *vs* SCE) e mantem-se relativamente estável ao longo do tempo, não sofrendo alterações apreciáveis com a adição de água nem com a adição de cloretos, atingindo valores de E_{par} de aproximadamente -100 mV *vs* SCE o que indica a sua condição passiva.

A posição do aço não ligado nas proximidades da fenda é claramente desfavorável promovendo a ocorrência de corrosão.

Os dados de monitorização da I_G para estes pares de eléctrodos corroboram os resultados obtidos em relação à monitorização de E_{par} *vs* SCE, verificam-se correntes galvânicas relativamente baixas (em termos absolutos na ordem de 5×10^{-9} A) para os pares $(SS0_u-SS0_f)_{d^*r-}$ e $(C_u-SS0_f)_{d^*r-}$, indicando o estado passivo dos elementos de cada par. Em relação aos pares com o aço não ligado sob a fenda ($(SS0_u-C_f)_{d^*r-}$ e $(C_u-C_f)_{d^*r-}$) as correntes são baixas ($\sim -5 \times 10^{-9}$ A) até 32º dia oscilando na ordem dos microamperes ($\sim 2 \times 10^{-7}$ A a 2×10^{-6}) durante a exposição a água destilada e agravando a corrente do par após a adição de cloretos (8×10^{-6} A para o par $(SS0_u-C_f)_{d^*r-}$ e de aproximadamente $-1,5 \times 10^{-5}$ A para o par $(C_u-C_f)_{d^*r-}$). Estes valores comprovam a condição ativa dos elementos de aço não ligado especialmente sob a fenda quando o betão é exposto ao contacto com água destilada e 3 % de iões cloreto. Verifica-se que a ligação do aço não ligado ativo ao aço inoxidável passivo é inicialmente desfavorável comparativamente com a ligação ao aço não ligado passivo, porém esta diferença tende a atenuar-se ao longo do tempo e pelo contrário a ser

desfavorável a ligação entre eléctrodos de aço não ligado especialmente depois de promover o contacto com iões cloreto.

A corrente galvânica do par $(SS0_u-C_f)d^*r-$ é três vezes maior que no par $(C_u-C_f)d^*r-$ quando expostos ao contacto com água destilada. Antes do contacto com água e posteriormente quando estes pares se encontram expostos a solução de NaCl com 3 % de iões cloreto as diferenças são pouco significativas, sendo a razão calculada de 0,1 e 0,5 respetivamente entre as I_G de ambos os pares.

Na Figura 4.8 encontram-se os valores médios diários dos potenciais dos pares formados entre elementos da mesma liga quando são promovidas condições de exposição diferenciadas para cada um dos dois elementos do par ($(C_u-C_f)d^*r-$, $(SS0_u-SS0_f)d^*r-$, $(C_u-C_u)d^*r+$ e $(SS0_u-SS0_u)d^*r+$).

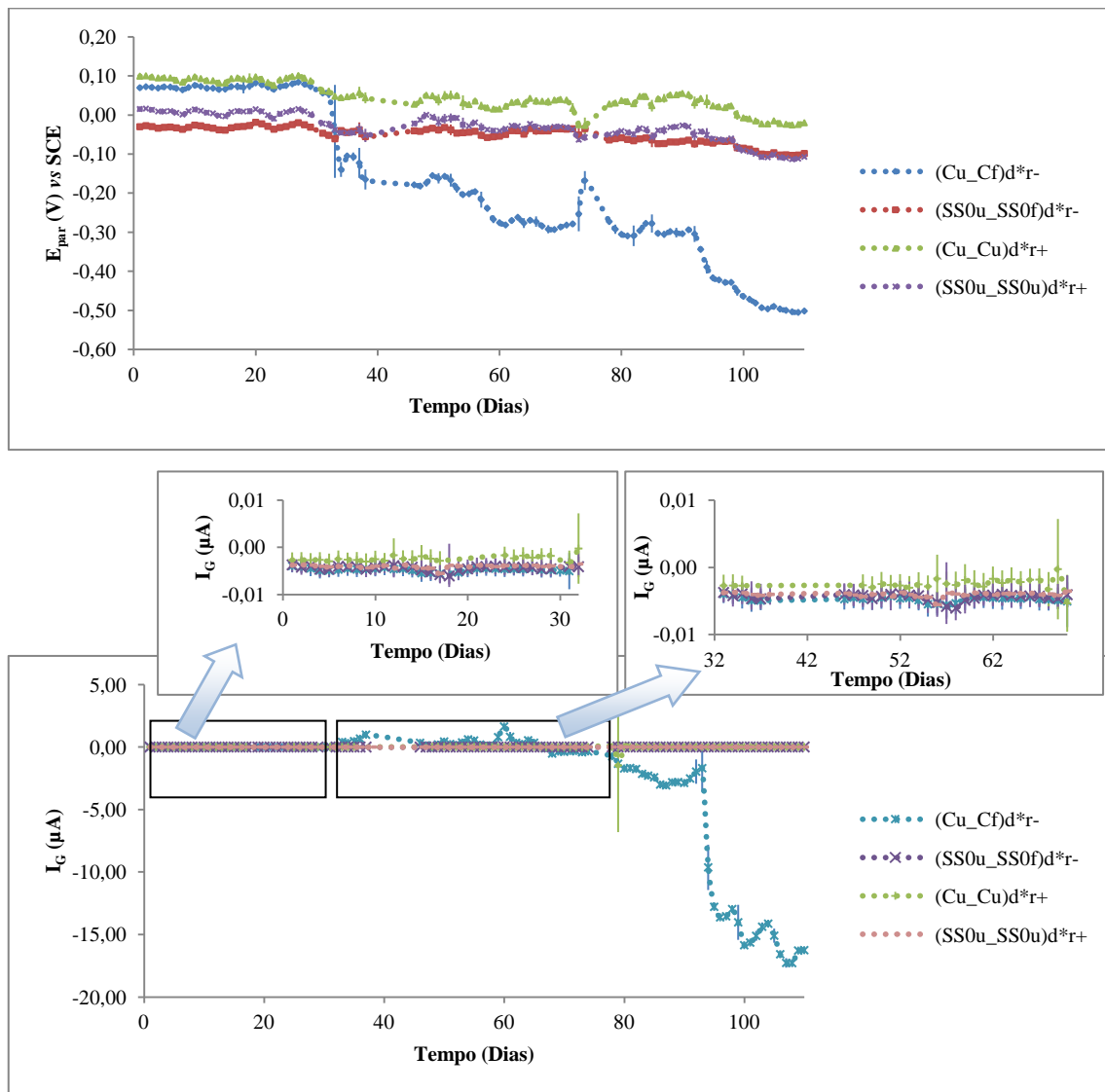


Figura 4.8 - Valores médios diários de I_G para os diferentes pares formados com as diferentes ligas de aço inoxidável (SS0) e de aço não ligado (C) relativamente a um eléctrodo de referência externo de calomelanos (SCE): u – distante da fenda, f – sob a fenda, d* - disposição em linha do par, r- - resistência baixa e r+ - resistência elevada.

Todos os pares apresentam um comportamento semelhante desde o início até ao 32º dia com valores de E_{par} relativamente nobres, indicando que nestas condições todos os pares se encontram no estado passivo.

É de notar que os pares de aço não ligado apresentam valores de potencial ligeiramente mais nobres do que os pares de aço inoxidável.

Ao 32º dia, devido à adição de água destilada verificou-se uma acentuada diminuição no sentido catódico no par em que um dos aços não ligado se encontra sob a fenda ($(C_u-C_f)d^*r-$) atingindo aproximadamente -300 mV *vs* SCE indicando a ativação deste par, enquanto que para os restantes pares foi pouco evidente a alteração do potencial mantendo-se todos relativamente estáveis, verificando-se a manutenção da condição passiva. Com a adição de cloretos o E_{par} ($C_u-C_f)d^*r-$ mostra potenciais ainda mais catódicos (~ -500 mV *vs* SCE), enquanto que os restantes pares exibem apenas uma ligeira diminuição de potencial no sentido catódico o que indica que se mantêm no estado passivo.

Os dados relativos à monitorização da I_G corroboram os resultados de E_{par} obtidos, deste modo o par ($C_u-C_u)d^*r+$ apresenta valores de I_G baixos desde o início até ao final (-5×10^{-9} A), indicando o estado passivo. O par ($C_u-C_f)d^*r-$ inicialmente apresenta também valores de I_G baixos, no entanto com a adição de água destilada a I_G aumentou, atingindo valores de aproximadamente 1×10^{-6} A, sendo que com a adição de cloretos a I_G atinge valores de aproximadamente $-1,7 \times 10^{-5}$ A, indicando o estado ativo de pelo menos um dos elementos que constituem o par. Os pares ($SS0_u-SS0_f)d^*r-$ e ($SS0_u-SS0_u)d^*r+$ apresentam um comportamento idêntico com valores de I_G na ordem dos nanoamperes (entre -4×10^{-9} A e -2×10^{-9} A), indicando a condição passiva e que a existência de degradação local do betão por fissuração não afeta o desempenho desta liga.

Estes valores médios diários não consideram porém o diferenciado posicionamento relativo entre os pares de elétrodos, desprezando os efeitos geométricos que constituem um dos fatores determinantes da corrente galvânica e respetivas medições.

Deste modo a Figura 4.9 apresenta os valores médios diários dos pares ($C_u-SS0_u)d||r-$ e ($C_f-SS0_f)d||r-$ de modo a comparar o efeito exclusivo da existência de fenda, isto é, em condições geométricas idênticas com a disposição paralela dos elétrodos na condição considerada de baixa resistência.

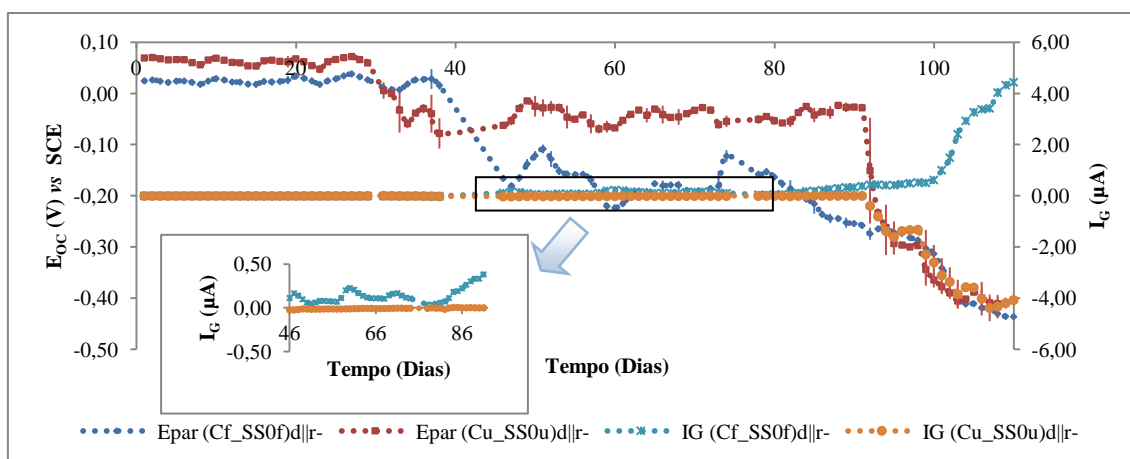


Figura 4.9 - Valores médios diários de E_{par} e de I_G para os diferentes pares formados com as diferentes ligas de aço inoxidável (SS0) e de aço não ligado relativamente a um eletrodo de referência externo de calomelanos (SCE): f – fenda, u – distante da fenda, d|| – disposição paralela do par, r - - resistência baixa.

Inicialmente e até à exposição com água destilada ao 32º dia o comportamento de ambos os pares é semelhante (30 mV e 60 mV vs SCE respetivamente para o par (C_f_SS0_f)d||r₊ e (C_u_SS0_u)d||r₊).

Relativamente aos valores de potencial dos pares representados no gráfico é evidente uma diferença das consequências de adição da água que se reflete na ativação do aço não ligado que ocorre quase imediatamente para as amostras sob a fenda. Este facto também se deve ao contacto com quantidades limitadas de água que promoveu condições diferenciais nas características do betão especialmente nas proximidades da fenda. O par (C_f_SS0_f)d||r₋ atinge valores de aproximadamente -200 mV vs SCE e o par (C_u_SS0_u)d||r₋ apresenta valores de aproximadamente -70 mV vs SCE. A partir do 94º dia em que se promove o contacto com a solução com 3 % de iões cloreto verificou-se um decréscimo de forma mais acentuada, no sentido catódico, para aproximadamente -405 mV vs SCE para o par (C_u_SS0_u)d||r₋ e para aproximadamente -420 mV vs SCE para o par (C_f_SS0_f)d||r₋, concluindo-se que ambos os pares mostram um comportamento similar quando expostos à ação dos iões cloreto.

Os valores médios da monitorização de I_G estão de acordo com os valores de E_{par} vs SCE, sendo que ambos os pares de eletrodos apresentam inicialmente valores baixos de I_G , indicando o estado passivo. A partir do 32º dia, devido à adição de água verificaram-se valores de correntes mais elevados ($\sim 3 \times 10^{-7}$ A) para o par (C_f_SS0_f)d||r₋, aumentando com a adição de cloretos ($\sim 4 \times 10^{-6}$ A), indicando a condição ativa do aço não ligado. Para o par (C_u_SS0_u)d||r₋ os valores de I_G mantêm-se relativamente baixos até à adição de cloretos em que se atinge um valor de

aproximadamente -4×10^{-6} A, indicando a passagem do aço não ligado à condição ativa.

Quando os elétrodos de aço não ligado se encontram sob a fenda verifica-se a ativação assim que se adiciona água destilada, caso contrário se os elétrodos se encontram afastados da fenda só ativam quando se atinge o teor crítico de cloretos nas suas proximidades.

Em configurações geométricas idênticas, o efeito da existência de degradação localizada no betão (neste caso específico a sua fissuração) promove a ativação imediata do aço não ligado desde que a resistência do betão não constitua um fator limite à corrosão.

A corrente galvânica do par $(C_f_SS0_f)d||r-$ é sete vezes maior que no par $(C_u_SS0_u)d||r-$ quando expostos ao contacto com água destilada. Posteriormente quando estes pares se encontram expostos a solução com 3 % de cloretos e uma vez atingidas as condições críticas junto das armaduras de aço não ligado mais distantes da fenda, as diferenças são pouco significativas, sendo a razão calculada de aproximadamente 1 entre as I_G de ambos os pares.

4.2.2 Resistência de Polarização

As Figuras 4.10 e 4.11 indicam os valores de E_{OC} vs SCE e de RP obtidos pela técnica de Resistência de Polarização para a liga SS0 e para o aço não ligado em diferentes condições consoante a relativa proximidade à fenda, estes dados encontram-se discriminados em anexo (Anexo B, Tabela B.1).

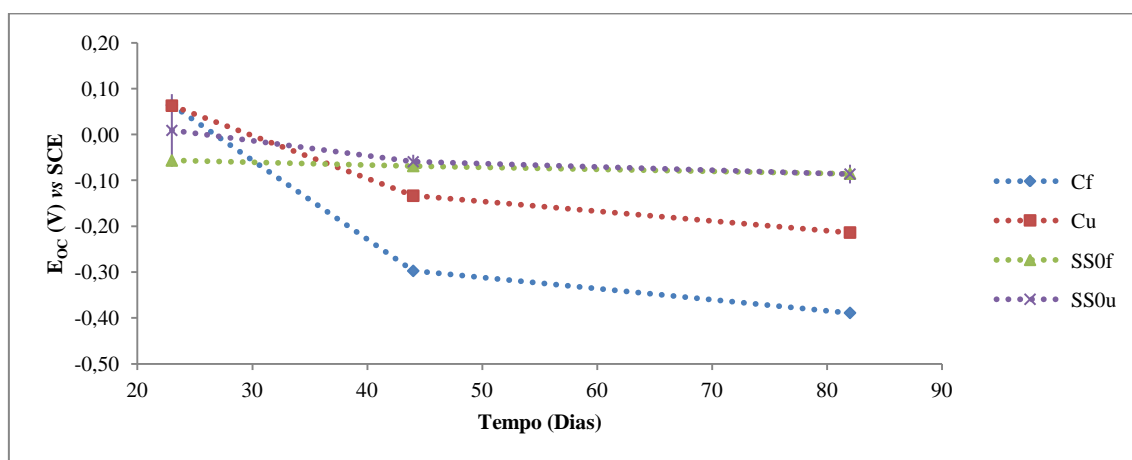


Figura 4.10 – Valores de E_{OC} (V) da liga SS0 e do aço não ligado que servem de referência: f – sob a fenda e u – distante da fenda.

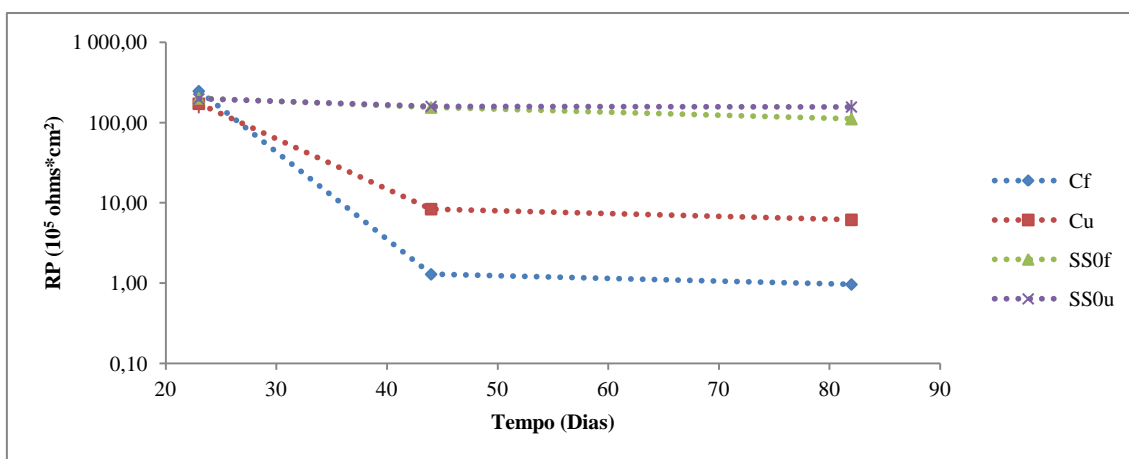


Figura 4.11 - Valores de RP (ohms*cm²) da liga SS0 e do aço não ligado que servem de referência: f – sob a fenda e u – distante da fenda.

O aço inoxidável localizado quer próximo da fenda quer nas extremidades (mais distante da fenda) apresenta valores de E_{OC} vs SCE relativamente nobres e valores de RP superiores a 1×10^7 ohms*cm², o que indica uma condição passiva. Inicialmente o aço não ligado apresenta valores de E_{OC} nobres e valores de RP superiores a 2×10^7 ohms*cm² no betão com uma resistência elevada (antes de exposto a água destilada). Depois da exposição do betão a solução com iões cloreto as amostras de aço não ligado tanto sob a fenda como mais afastados registam uma diminuição de E_{OC} no sentido catódico e valores de RP inferiores a 6×10^5 ohms*cm² indicando estes a sua condição ativa.

Verifica-se que em algumas das réplicas, o aço não ligado mais afastado da fenda (C_u) ativa após o contacto com água destilada. Nestes resultados apenas se consideram as réplicas que não ativaram após o contacto com água destilada pois a ativação muito provavelmente deveu-se ao facto de algumas das réplicas se encontrarem mais próximas da fenda do que outras pois nem sempre foi possível assegurar o posicionamento devido da fenda exatamente a meio do prisma de betão.

Estes resultados estão maioritariamente de acordo com os valores de E_{OC} vs SCE obtidos pela monitorização.

Através do coeficiente B determinado experimentalmente para o aço não ligado passivo ($B = 52$ mV) e ativo ($B = 26$ mV), tendo por base a recomendação da RILEM [49] e considerando os valores de RP obtidos determinaram-se as respetivas densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) para o C_f e para o C_u . Antes e após a exposição a água destilada, o valor de i_{corr} para o: C_f é de 2×10^{-9} Acm⁻² e 3×10^{-7} Acm⁻², respetivamente; para o C_u é de 3×10^{-9} Acm⁻² e 4×10^{-8} Acm⁻², respetivamente.

Verificando-se assim que o aço não ligado sob a fenda quando exposto a água destilada apresenta um agravamento na densidade de corrente de corrosão cerca de oito vezes maior do que quando este se encontra nas extremidades do betão. Antes da exposição a água destilada a razão calculada é de apenas 1 entre o aço não ligado sob a fenda e o aço não ligado nas extremidades do betão.

4.2.3 Potencial e Corrente Galvânica

As Figuras 4.12 e 4.13 indicam os valores de E_{par} vs SCE e os valores absolutos de I_G obtidos para os diferentes pares galvânicos formados em condições diferenciais promovidas pela fissuração do betão. Estes valores encontram-se discriminados em anexo (Anexo C, Tabela C.1).

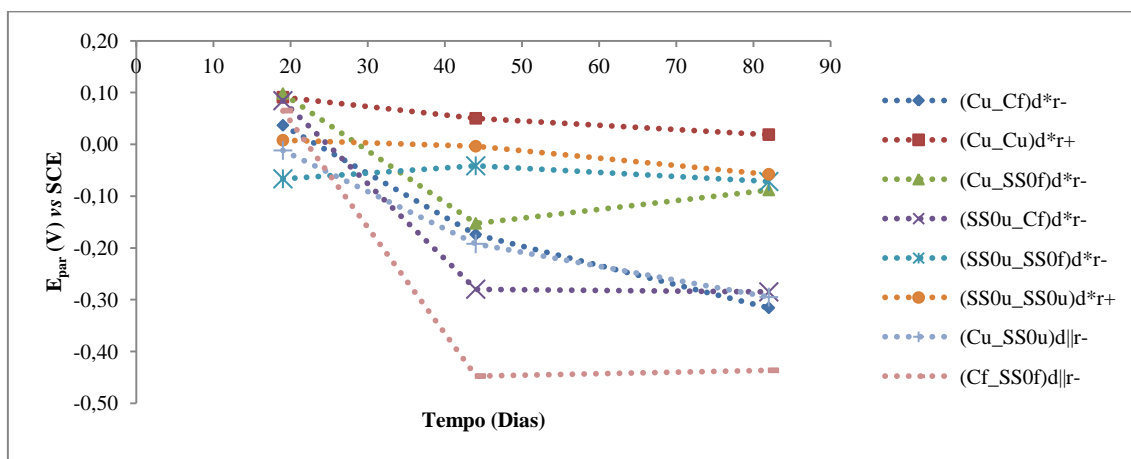


Figura 4.12 - Valores de E_{par} (V) vs SCE para os diferentes pares galvânicos formados em condições diferenciais promovidas pela fissuração do betão: f – fenda, u – distante da fenda, d* - disposição em linha do par, d|| - disposição paralela do par, r- - resistência baixa, r+ - resistência elevada.

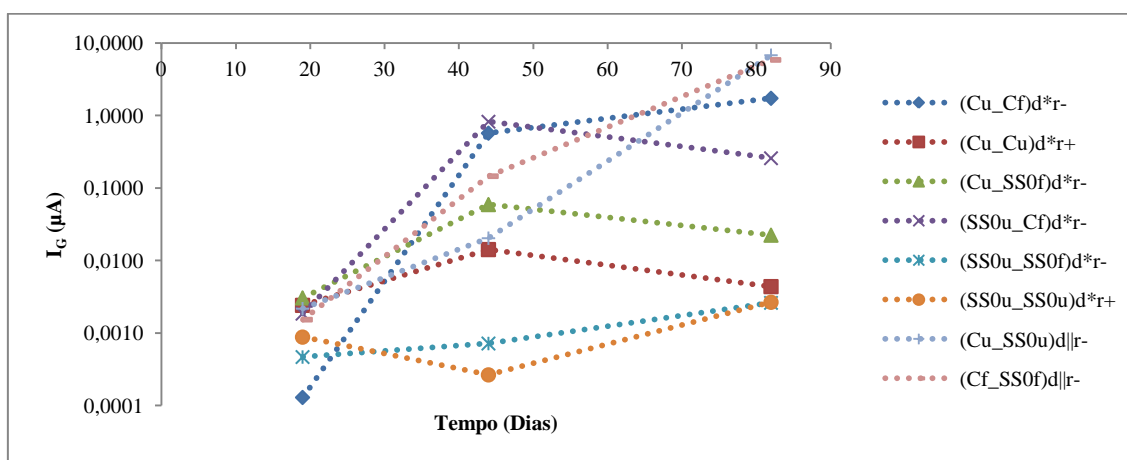


Figura 4.13 - Valores de I_G (μA) para os diferentes pares galvânicos formados em condições diferenciais promovidas pela fissuração do betão: f – fenda, u – distante da fenda, d* - disposição em linha do par, d|| - disposição paralela do par, r- - resistência baixa, r+ - resistência elevada.

No início todos os diferentes pares apresentam valores de E_{OC} nobres (na ordem de 1×10^{-2} V vs SCE) e I_G muito baixas (na ordem de 1×10^{-9} A), indicando o estado passivo.

Com a adição de água destilada, a maioria dos pares com aço não ligado sob a fenda atinge a ativação com decréscimo do E_{par} no sentido catódico e valores de I_G elevados. Os pares de aço inoxidável com aço não ligado em condições de disposição paralela ou coincidente e de baixa resistência, mesmo no caso em que um dos elementos se encontra sob a fenda continuam passivos, apresentando valores de I_G baixos e de E_{OC} nobres.

Os diferentes pares em que nenhum dos elementos está sob a fenda em condições de elevada resistência e com disposição em linha ((C_u-C_u)d*r₊ e ($SS0_u-SS0_u$)d*r₊) continuam a apresentar valores de E_{OC} nobres apesar das correntes ligeiramente mais elevadas ($\sim 1 \times 10^{-8}$ a 1×10^{-9} A) em consequência da diminuição da resistência elétrica do betão.

Ao comparar os pares com disposição geométrica idêntica e condição de exposição diferencial (d*r₋), ou seja, o par aço não ligado com aço inoxidável em que apenas o aço não ligado se encontra sob a fenda com o par aço não ligado com aço não ligado, encontrando-se um destes sob a fenda, ambos nas mesmas condições com disposição em linha e resistência baixa, ou seja, ($SS0_u-C_f$)d*r₋ e (C_u-C_f)d*r₋, verifica-se que na presença de água destilada, o par ($SS0_u-C_f$)d*r₋ apresenta uma densidade de corrente galvânica (i_G) três vezes maior que o par (C_u-C_f)d*r₋, sendo esta ligação mais favorável, ao contrário de quando expostos à ação de iões cloreto em que a razão entre ambos os pares é menor, sendo que o par (C_u-C_f)d*r₋ apresenta uma i_G duas vezes maior que o par ($SS0_u-C_f$)d*r₋. Estes resultados mostram o efeito galvânico na ligação ao aço inoxidável que está de acordo com os dados da monitorização.

Ao comparar os pares com disposição geométrica e condições de exposição idênticas verifica-se que tal como nos resultados de monitorização o par (C_f-SS0_f)d||r- apresenta i_G sete vezes maior, oferecendo este caso um maior agravamento que o par (C_u-SS0_u)d||r- quando expostos a água destilada, pelo contrário quando expostos à ação dos iões cloreto os valores de corrente galvânica são praticamente iguais.

4.3 Discussão

Nas lajetas de betão estudaram-se essencialmente os efeitos ambientais, nomeadamente, os ciclos de secagem e contacto com água destilada ou com iões cloreto, confirmando-se que a extensão da corrosão galvânica está dependente da resistência elétrica do betão. Quando se diminui a resistência elétrica do betão devido ao contacto com água destilada e de forma mais acentuada com a solução de NaCl com 3 % de iões cloreto a densidade de corrente de corrosão aumenta. A ação dos iões cloreto é também notada especialmente depois de atingido o teor crítico de cloretos nas proximidades das amostras de aço não ligado, que de acordo com a literatura é de 0,4 % em relação à massa de cimento no betão ^[40]. Por outro lado, o aço inoxidável mantém-se passivo ao longo do estudo indicando que não foram atingidas na maioria dos casos as condições que induzem a sua ativação. A sua boa resistência à corrosão está de acordo com a literatura onde são indicados teores críticos superiores a 5 % relativamente ao cimento em betão alcalino para potenciais de picada superiores a 0,5 V vs SCE, inclusive no caso de novas ligas austeníticas ^[55, 60, 61].

Nesta dissertação verifica-se que quando ambos os elementos do par estão passivos (em betão alcalino) o potencial de par mantém-se nobre e a corrente galvânica baixa, o que está de acordo com diferentes estudos ^[10, 14, 18, 30, 56, 68] que referem que quando ambas as armaduras de aço não ligado e aço inoxidável se encontram no estado passivo, o seu potencial no betão é semelhante e a corrente galvânica é normalmente muito baixa.

No caso excecional, atendendo à situação prevista de utilização seletiva do aço inoxidável em áreas para as quais o risco de corrosão é menor, do aço não ligado ativar quer em áreas de betão carbonatado quer quando exposto à ação de iões cloreto, a ligação entre o aço não ligado ativo e o aço inoxidável passivo, promove a corrosão galvânica do par. Portanto, estes resultados alertam para o risco de agravamento da corrosão do aço não ligado por efeitos galvânicos da ligação ao aço inoxidável especialmente no caso do aço de elevado teor em manganês. Estão assim de acordo com recomendações referidas na literatura acerca dos riscos da ligação ao aço inoxidável promover a corrosão do aço não ligado ativo por efeito galvânico ^[29, 30].

Em particular, no caso do aço inoxidável de elevado teor em manganês as áreas dos eléctrodos são ligeiramente diferentes (a área do SS3 é cerca de 1,3 vezes maior do

que a do aço não ligado e do SSO) podendo também contribuir para um agravamento da corrosão galvânica [36, 37].

É também de referir que nem sempre são garantidas durante o estudo condições geométricas similares podendo os dois elementos de cada um dos pares de elétrodos estarem distanciados e posicionados de forma desigual, de tal forma que nem sempre se poderão desprezar os efeitos geométricos. Por este facto foi efetuado em paralelo o estudo em betão fissurado que permitiu comparar exclusivamente a ação das diferentes ligas na corrosão galvânica.

A corrosão galvânica no betão para além de fatores ambientais e materiais envolve também fatores geométricos [35, 36, 38]. Assim, nos prismas para além dos efeitos ambientais, proporcionaram-se condições geométricas diferenciadas específicas determinadas pela disposição dos elétrodos e consequente distinta resistência do meio entre elementos de um dado par, bem como promovidas pela fissuração do betão. De forma a simplificar a análise, em alguns dos casos as condições geométricas foram as mais próximas possíveis de modo a que, para efeitos comparativos, este fator pudesse ser desprezado.

A existência de fenda no betão por si só não causou inicialmente problemas de corrosão, pois esta foi limitada pela elevada resistência do betão. Contudo, quando o betão foi exposto a água destilada ou à ação de iões cloreto, em especial o aço não ligado sob a fenda sofre uma maior influência (agravada pela exposição a iões cloreto) que o aço não ligado que se encontra afastado da fenda, ou seja, nas extremidades dos prismas de betão.

Se o aço não ligado está sob a fenda o risco de corrosão galvânica é elevado quando se efetua a ligação ao aço inoxidável ou ao aço não ligado passivos, especialmente quando o aço não ligado é exposto à ação de iões cloreto. A posição do aço não ligado sob a fenda é então desfavorável promovendo a ocorrência de corrosão.

Quando se compara o efeito exclusivo de fenda entre os pares aço não ligado e aço inoxidável com disposição paralela e uma menor resistência entre os elementos do par, ou seja em condições geométricas idênticas, verificou-se que o par que se encontra sob a fenda sofre ativação imediata quando exposto a água, sendo esta corrosão mais acentuada quando o betão é exposto à ação de iões cloreto.

Deve-se referir que em alguns casos o par que se encontra mais afastado da fenda também ativa, atingindo valores de potenciais mais catódicos e correntes elevadas

em consequência de nem sempre ser possível garantir uma idêntica posição relativa da fenda às amostras de aço.

Quando garantidas condições geométricas idênticas entre os diferentes pares em estudo, sendo o aço não ligado ativado por ação da fissuração do betão, regista-se um agravamento da corrosão por efeito galvânico da sua ligação ao aço inoxidável apenas durante o período de contacto com água destilada. Depois da adição de iões cloreto a ação da ligação ao aço inoxidável é menor do que entre a ligação com o aço não ligado que previsivelmente também se encontra ativo. Deste modo, o par aço inoxidável passivo com o aço não ligado ativo é desfavorável relativamente ao par aço não ligado passivo com aço não ligado ativo, porém após a ativação de ambos os elementos do par com aço não ligado as diferenças são atenuadas. Sendo esta a situação mais desfavorável, considerou-se que os produtos resultantes da corrosão do aço não ligado podem favorecer a reação catódica de redução de oxigénio facilitando o processo de corrosão^[1]. Assim o risco de formação de macrocélulas (que corresponde à formação de células entre a área ativa e a área passiva do aço não ligado) no aço não ligado ativo representa um potencial risco de agravamento da sua velocidade de corrosão.

Em ambos os estudos (betão carbonatado e betão fissurado) verifica-se que a monitorização com a utilização de uma resistência externa interposta entre os dois elementos do par, com exceção do estado passivo, permite avaliar e distinguir o comportamento dos diferentes pares.

Existem portanto potenciais riscos de existência de efeitos galvânicos, ainda que pouco significativos em alguns dos casos, através da ligação ao aço inoxidável. Apesar de não parecerem muito significantes as diferenças não é recomendável a ligação elétrica entre estes aços. No entanto não foi possível determinar de forma precisa todos os fatores nomeadamente geométricos que influenciam a corrente galvânica, como por exemplo a ação de distintas áreas dos elétrodos e a distância relativa entre estes, sendo que alguns dos resultados poderiam ser clarificados se todas estas condições fossem asseguradas durante o estudo dos parâmetros condicionantes do fenómeno de corrosão galvânica decorrente da ligação do aço não ligado ao aço inoxidável.

Os efeitos da área e posicionamento relativo mencionados como fatores determinantes dos resultados das medidas de corrente galvânica são reforçados pelo facto da diferença mais acentuada registada em solução ser relativa aos pares formados com a liga de aço inoxidável austenítica convencional (SS0) sendo que neste caso estão

garantidas condições geométricas idênticas (área relativa ânodo/ cátodo e posição) que não foram asseguradas na obtenção dos resultados dos estudos em betão.

Capítulo 5 | Estudo em Solução

Neste capítulo procede-se ao tratamento e discussão dos resultados obtidos durante o estudo de avaliação do comportamento de pares galvânicos de aço não ligado com aço inoxidável, aço não ligado com aço não ligado e aço inoxidável com aço inoxidável em solução aquosa de hidrogenocarbonato e carbonato de sódio com pH 9 simulando as condições existentes no betão carbonatado e em solução de hidróxido de cálcio saturada (pH 12) em ambos os casos sem e com iões cloreto (3 %), através da adição de NaCl.

5.1 Potencial e Corrente Galvânica

Na Figura 5.1 encontram-se os valores de E_{OC} medidos relativamente a um eléctrodo saturado de calomelanos (SCE) para os eléctrodos de aço não ligado e para os dois tipos de ligas de aço inoxidável tomados como referência em solução com pH 9 e pH 12, antes (1 h e 24 h de estabilização) e depois da adição de 3 % de iões cloreto (26 h).

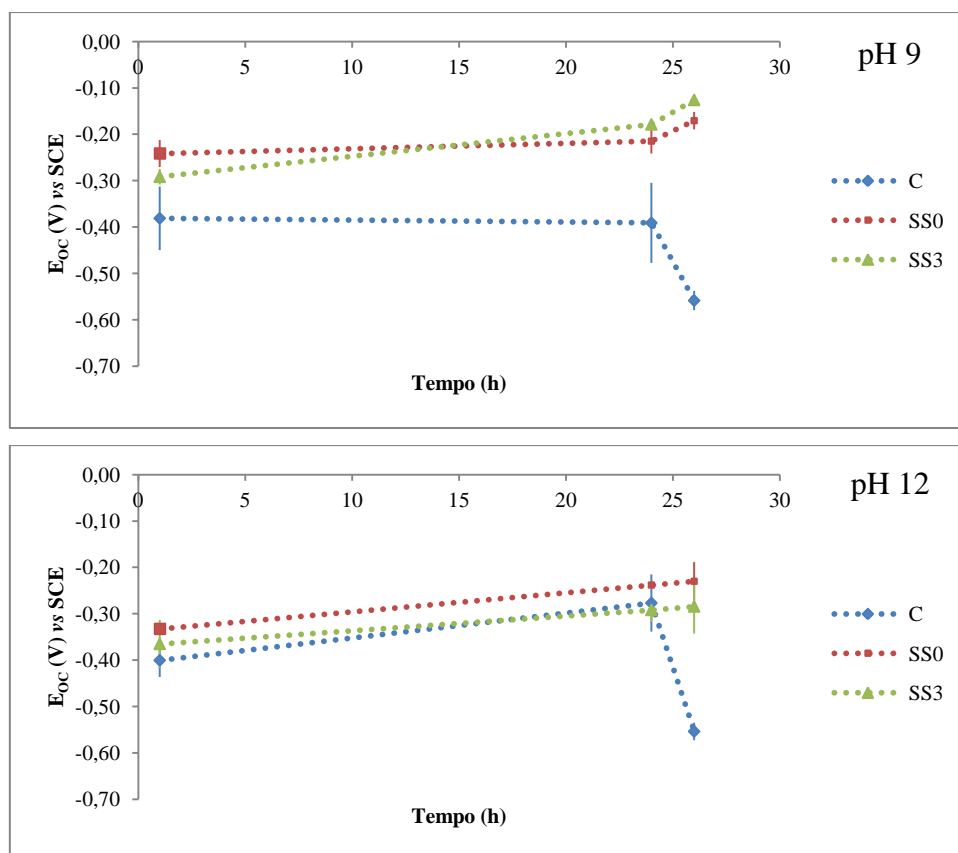


Figura 5.1 – Valores de E_{OC} vs SCE para o aço não ligado e para os diferentes tipos de aço inoxidável após 1 h e 24 h de estabilização em soluções de pH 9 e de pH 12 (sem iões Cl^-) e em presença de 3 % de iões Cl^- (26 h).

Antes da adição de iões cloreto, após 1 e 24 h de exposição a soluções com pH 9 ou pH 12, verifica-se que todos os eléctrodos de aço inoxidável apresentam valores de potenciais mais nobres enquanto que o aço não ligado regista um comportamento distinto nos dois meios, exibindo valores mais ativos na solução com pH 9. Com a adição de cloretos verifica-se um decréscimo de E_{OC} no sentido catódico no caso do aço não ligado indicando a sua ativação, enquanto se verifica uma evolução no potencial no sentido anódico no caso das ligas SS0 e SS3.

A evolução anterior à exposição a cloretos é justificada pelo facto de os eléctrodos serem polidos antes da montagem da célula utilizada no estudo, ficando a sua superfície desprotegida, sendo que com a exposição à solução ocorre a formação de óxidos na superfície do aço inoxidável que vai alterando o valor de potencial ao longo do tempo.

Na Figura 5.2 apresentam-se os valores medidos de E_{par} vs SCE e de I_G em solução com pH 9 para os diferentes pares galvânicos antes e depois da adição de 3 % de iões cloreto.

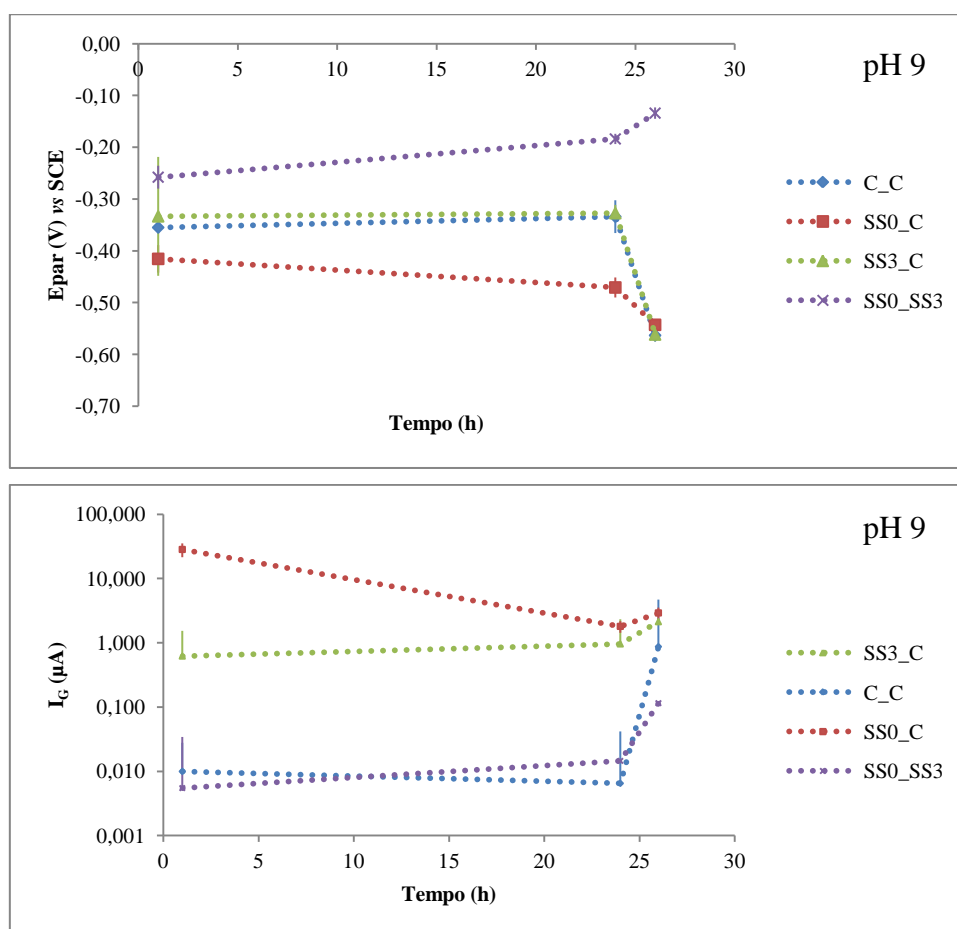


Figura 5.2 - Valores de E_{par} vs SCE e I_G para os diferentes tipos de pares galvânicos após 1 h e 24 h de estabilização em solução a pH 9 (sem iões Cl^-) e em presença de 3 % de Cl^- (26 h).

Inicialmente todos os pares com aço não ligado apresentam valores de E_{par} ativos (catódicos), sendo o par SS0_C o menos nobre, enquanto o E_{par} de SS0_SS3 é o mais nobre, apresentando valores de I_G mais baixos. Com a adição de 3 % de cloretos o E_{par} de SS0_SS3 aumenta no sentido anódico, apresentando porém tendência para um aumento de I_G . Os pares com aço não ligado com a adição de íões cloreto apresentam uma tendência de decréscimo dos E_{par} no sentido catódico corroborando o estado ativo tal como evidenciado pelos valores de I_G elevados.

Na Figura 5.3 apresentam-se os valores medidos de E_{par} vs SCE e de I_G em solução a pH 12 para os diferentes pares galvânicos antes e após a adição de íões cloreto.

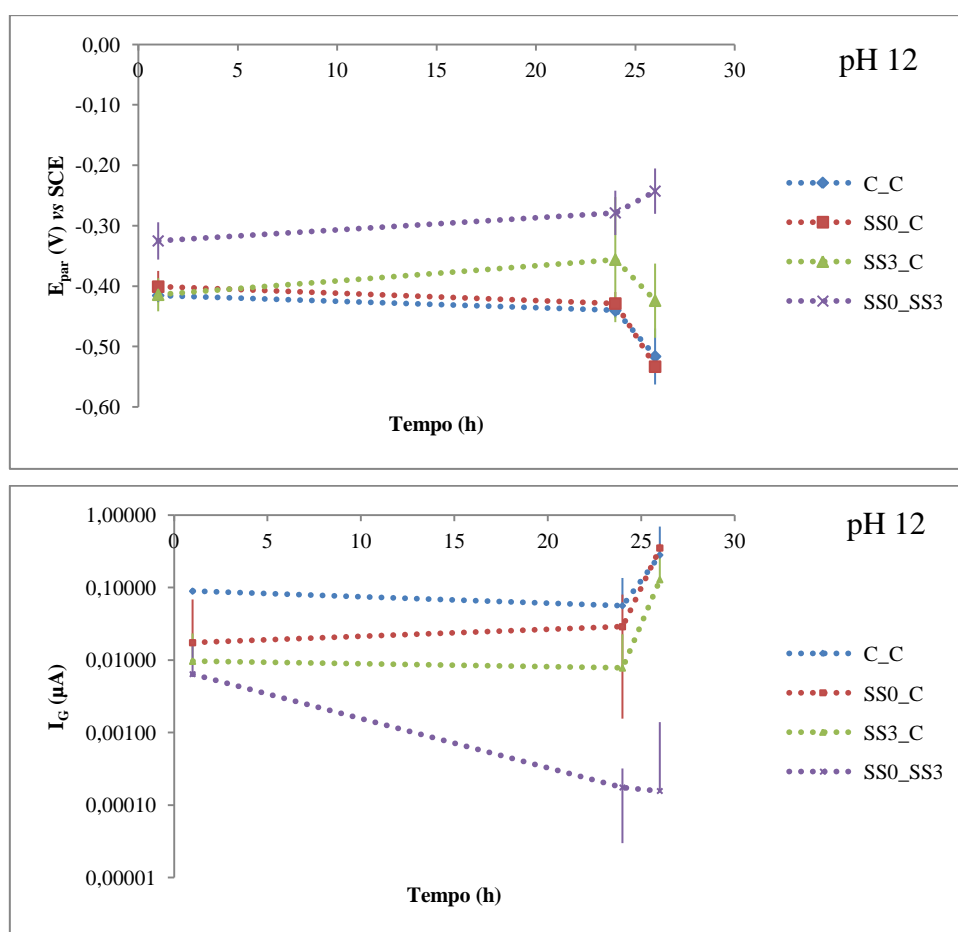


Figura 5.3 - Valores de E_{par} vs SCE e I_G para os diferentes tipos de pares galvânicos após 1 h e 24 h de estabilização em solução a pH 12 (sem íões Cl^-) e em presença de 3 % de Cl^- (26 h).

Inicialmente todos os pares galvânicos possuem valores de E_{par} aproximados, sendo o par C_C o mais catódico apresentando também os valores de I_G mais elevados e o par SS0_SS3 o mais nobre apresentando os valores de I_G mais baixos. Com a adição de íões cloreto o E_{par} SS0_SS3 sobe ligeiramente no sentido anódico apresentando I_G muito baixas ao contrário dos pares com aço não ligado em que o E_{par} diminuiu no

sentido catódico especialmente nos pares C_C e SS0_C que apresentam os valores de I_G mais elevados.

Os pares galvânicos com aço não ligado apresentam valores de E_{par} relativamente baixos (catódicos), o que talvez possa ser justificado pelo facto de ser necessário um maior período de tempo do que o da realização das experiências para que o E_{par} atinja uma situação estável.

5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

No caso dos estudos em solução os ajustes aos espectros de EIS foram efetuados em relação ao primeiro circuito equivalente apresentado na Figura 2.16 (Capítulo 2, 2.4.4) para todas as amostras de aço não ligado e para as ligas SS0 e SS3 antes e após a adição de iões cloreto em soluções de pH 9 e de pH 12, com a exceção do aço não ligado ativo em particular após a adição de iões cloreto. Nos gráficos de impedância em que para além da parte relativa ao controlo cinético também se observa a parte relativa ao controlo por transferência de massa (difusão), utilizou-se um circuito equivalente com a adição de um elemento correspondente à impedância de Warburg (segundo circuito apresentado na Figura 2. 17, Capítulo 2, 2.4.4).

Os resultados dos vários parâmetros obtidos por ajuste aos espectros de EIS para cada uma das diferentes amostras tomadas como referência, ou seja, para o aço não ligado bem como para as ligas SS0 e SS3 encontram-se discriminados no Anexo D (Tabela D.1) e representadas nas Figuras 5.4 e 5.5, respetivamente em solução de pH 9 e de pH 12.

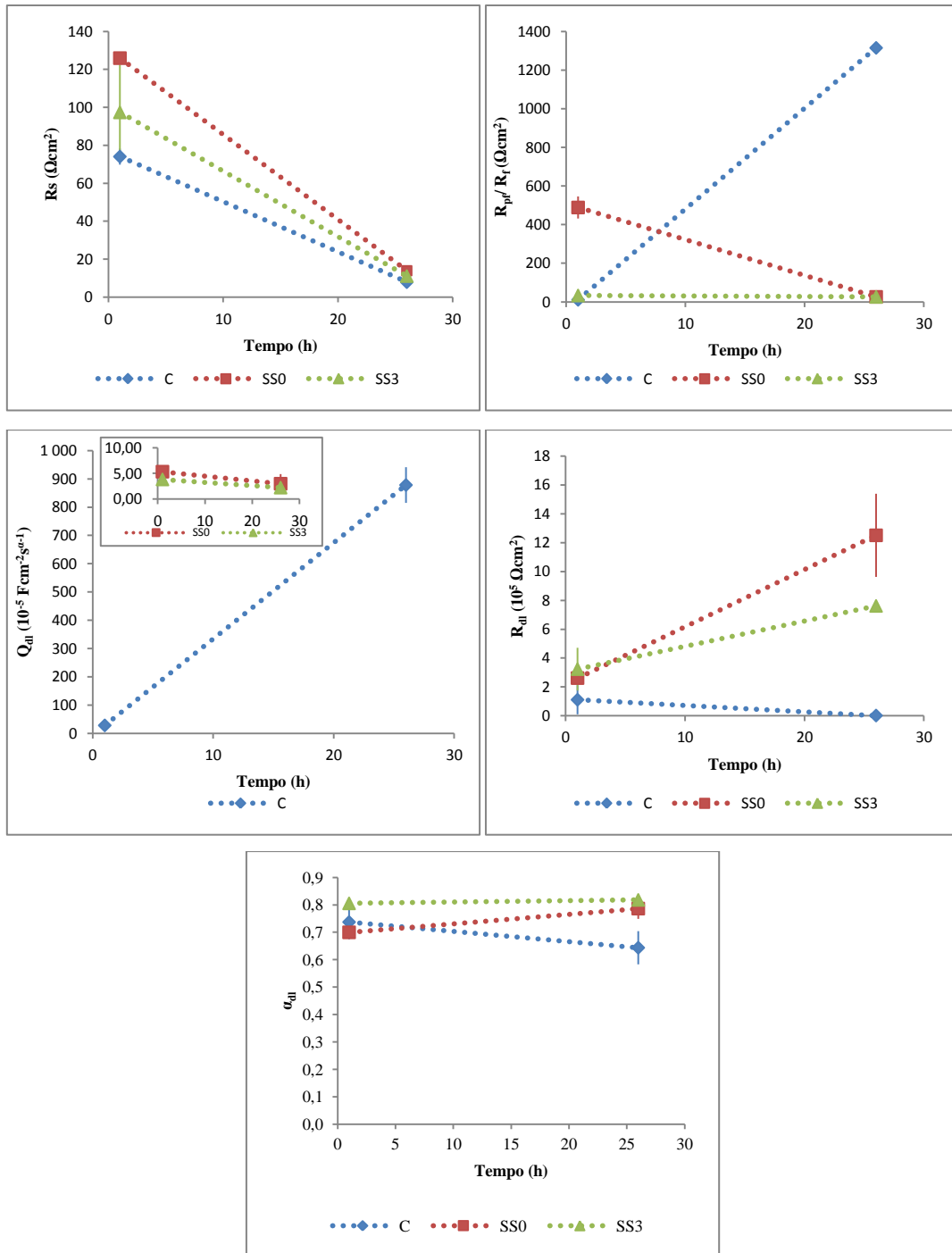


Figura 5.4 – Valores dos parâmetros de ajuste R_s , R_{pf}/R_f , Q_{dl} , α_{dl} e R_{dl} aos espectros de EIS em solução a pH 9 antes (1 h de estabilização E_{OC}) e após a adição de íões Cl^- (26 h).

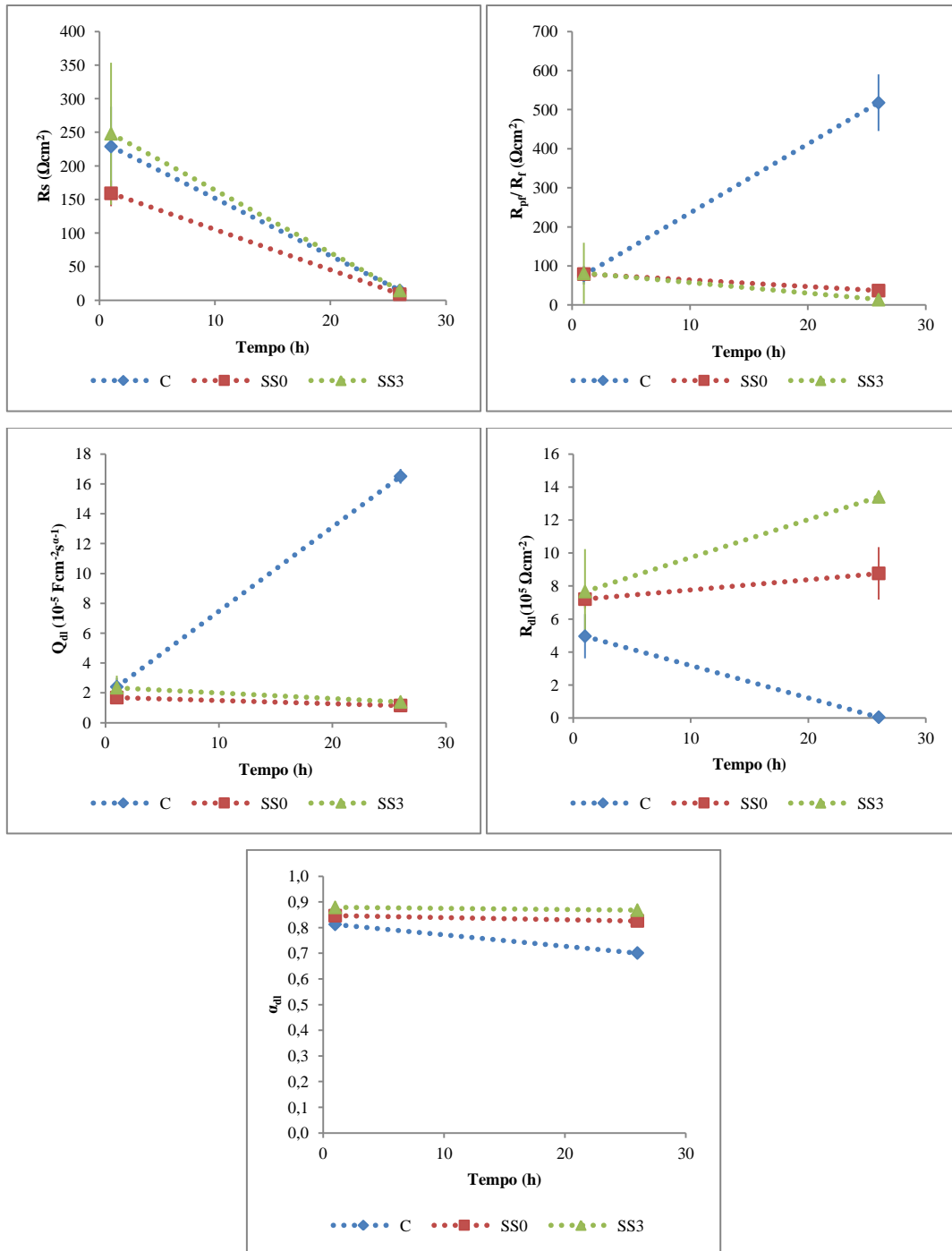


Figura 5.5 – Valores dos parâmetros de ajuste R_s , R_{pf}/R_f , Q_{dl} , α_{dl} e R_{dl} aos espectros de EIS em solução a pH 12 antes (1 h de estabilização E_{OC}) e após a adição de íons Cl^- (26 h).

Em solução a pH 9 para o aço não ligado ativo foi possível determinar o coeficiente da impedância de Warburg (A_w), obtendo-se um valor de $0,02 \pm 0,01 \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{0,5}$. Já em solução a pH 12 não foi possível determinar este parâmetro relativo à difusão pois não se consideraram no ajuste valores obtidos a baixas

frequências, sendo necessário prolongar a experiência por mais tempo para se conseguir contabilizar este elemento.

Geralmente para o aço não ligado e para as ligas SS0 e SS3 que servem de referência verifica-se que tanto em solução a pH 9 como a pH 12 com a adição de íons cloreto a resistência da solução/ eletrólito diminui, o que era de esperar devido ao aumento de espécies iônicas no meio.

Para as ligas SS0 e SS3 verifica-se que em geral a resistência do filme diminui com a adição de íons cloreto e aumenta no caso do aço não ligado de forma acentuada, estas diferenças podem ser devidas a características distintas do filme de passivação/ óxidos formados ^[4].

De acordo com o termo do elemento de fase constante relativo às características da dupla camada na interface entre o metal e o filme verifica-se que contrariamente aos resultados das ligas SS0 e SS3, em que este parâmetro diminui ligeiramente com a adição de íons cloreto, no caso do aço não ligado este tem tendência a aumentar de forma pronunciada na presença de íons cloreto tanto em solução a pH 9 como a pH 12, indicando uma diminuição da estabilidade.

Em relação ao expoente do termo do elemento de fase constante relativo às características da dupla camada (α_{dl}) verifica-se que em solução a pH 9 e a pH 12 este parâmetro diminui ao longo do tempo para o aço não ligado ao contrário das ligas SS0 e SS3 em que este parâmetro se mantém relativamente constante ao longo do tempo.

Em relação à resistência de polarização verifica-se que para as ligas SS0 e SS3 este parâmetro aumenta, o que indica uma melhoria das características protetoras do filme de passivação formado no aço inoxidável, especialmente para o SS0 em solução a pH 9 e para o aço inoxidável inovador com elevado teor em manganês (SS3) em solução a pH 12. Já para o aço não ligado este parâmetro diminui com a adição de íons cloreto tanto em solução a pH 9 como a pH 12, o que indica a suscetibilidade do aço não ligado à corrosão sob a ação dos íons cloreto.

5.3 Curvas de Polarização

As curvas de polarização para as amostras de C, SS0 e SS3 em solução a pH 9 e a pH 12 antes e após a adição de íons cloreto, tal como ilustradas na Figura 5.6 são avaliadas com recurso à análise de Tafel, permitindo obter parâmetros tais como os

declives de Tafel das reações anódica e catódica (β_a e β_c), a i_{corr} e a i_l , que se encontram discriminados em anexo (Anexo E, Tabela E.1).

Nas Figuras 5.7 e 5.8 apresentam-se respetivamente os valores dos declives de Tafel catódicos e os valores de corrente limite calculados através das curvas de polarização para cada uma das amostras em estudo (C, SS0 e SS3) em soluções com pH 9 e pH 12.

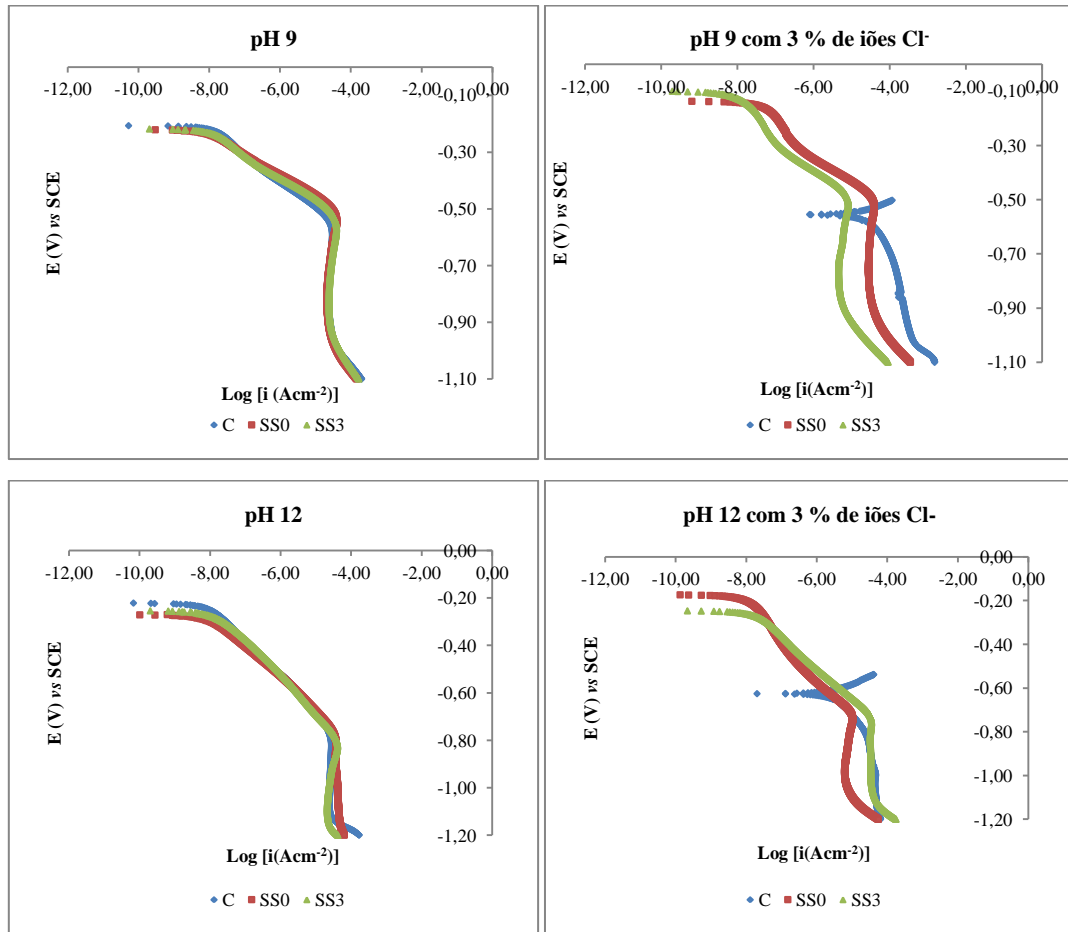


Figura 5.6 - Curvas de polarização para as amostras de aço não ligado e das ligas SS0 e SS3 (Ref.) em solução a pH 9 e a pH 12 antes e após a dição de íões Cl⁻ (0 % e 3 %), $\nu = 1\text{mVs}^{-1}$.

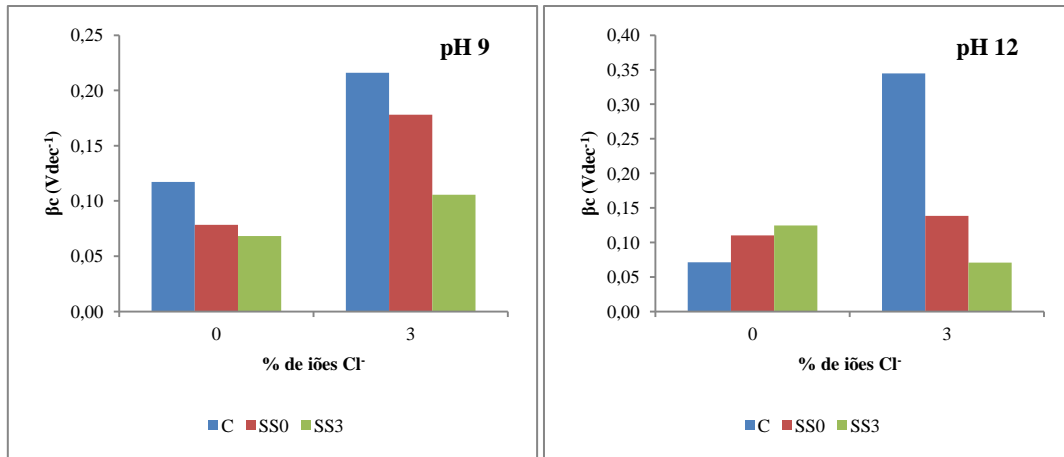


Figura 5.7 – Resultados de β_c para as amostras de aço não ligado e das ligas SS0 e SS3 (Ref.) em solução a pH 9 e a pH 12 antes e após a dição de iões Cl^- (0 % e 3 %), $v = 1mVs^{-1}$.

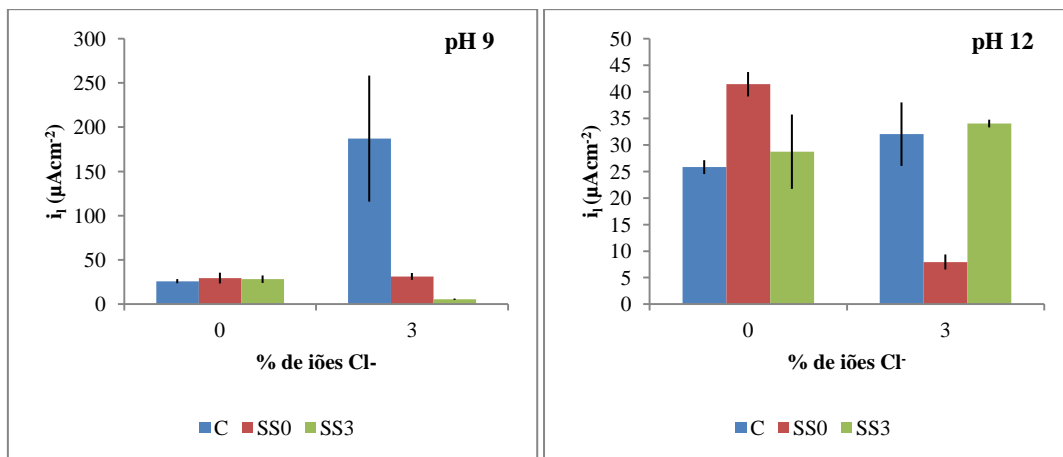


Figura 5.8 – Representação dos valores de i_i para as amostras de aço não ligado e das ligas SS0 e SS3 (Ref.) em solução a pH 9 e a pH 12 antes e após a dição de iões Cl^- (0 % e 3 %).

Através da observação das curvas de polarização não se verificam diferenças apreciáveis antes da adição de iões cloreto na reação de redução de O_2 quer no aço não ligado quer nos dois tipos de ligas de aço inoxidável (SS0 e SS3) tanto em solução a pH 9 como a pH 12.

Com a adição de iões cloreto acentua-se a diferença entre as três ligas, verificando-se que o aço não ligado ativo em solução a pH 9 com 3 % de iões cloreto é o melhor cátodo registando um comportamento similar ao da liga SS3 a pH 12 com iões cloreto. O comportamento do aço não ligado ativo pode ser explicado pela formação de produtos de corrosão na sua superfície o que facilita a reação de redução de O_2 .

Com base nos declives de Tafel catódicos calculados verifica-se que geralmente na presença de iões cloreto, estes aumentam com exceção do aço inoxidável com

elevado teor em manganês (SS3) em solução a pH 12, indicando uma alteração da cinética da reação catódica com a adição de iões Cl^- .

Em solução a pH 9 sem cloretos os valores de corrente limite são similares, enquanto que com a adição de iões cloreto a i_l para o aço não ligado aumenta, para o SS0 mantem-se praticamente igual e a para o SS3 diminui. Em solução a pH 12 a i_l aumenta para o aço não ligado e para o SS3 com a adição de iões cloreto e diminui para o SS0.

5.4 Voltametria Cíclica

Efetou-se um estudo voltamétrico para comparar os filmes formados nas diferentes ligas de aço inoxidável bem como no aço não ligado e detetar eventuais modificações provocadas pela perturbação aplicada ao sistema.

Os voltamogramas cíclicos de amostras das várias ligas em estudo registados após 26 horas de estabilização em solução aquosa de hidrogenocarbonato e carbonato de sódio e em solução aquosa de Ca(OH)_2 saturada são apresentados na Figura 5.9.

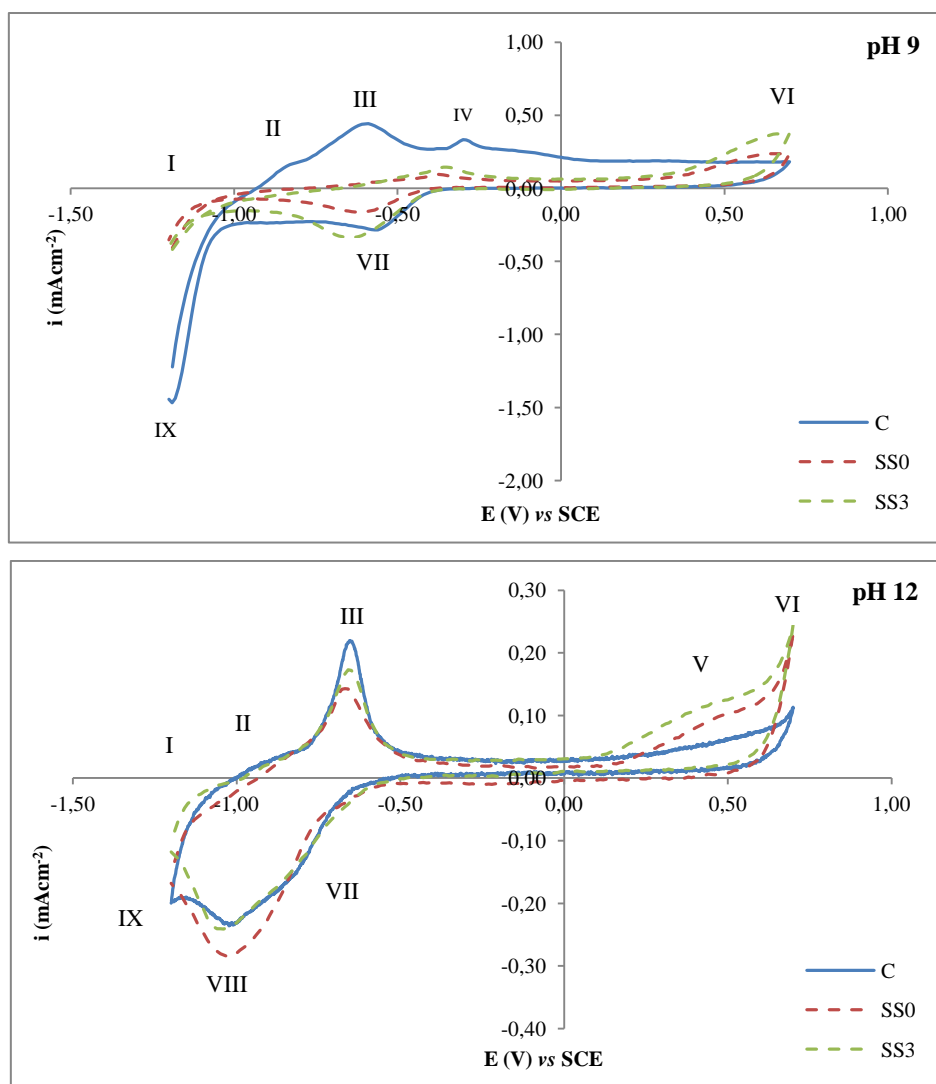


Figura 5.9 - Voltamogramas de amostras das ligas SS0, SS3 e do aço não ligado, em solução aq. a pH 9 e a pH 12 após 26 h de estabilização a E_{OC} vs SCE; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ (3º Ciclo).

Os voltamogramas apresentados revelam geralmente a ocorrência de processos similares nas duas ligas de aço inoxidável em estudo, porém com diferenças relativas nos valores de potencial de pico e de densidades de corrente nas diferentes regiões. Em solução a pH 12 e a pH 9 as elevadas densidades de corrente na região I resultam da libertação de hidrogénio. Em solução a pH 12 o pico anódico identificado como III, a cerca de -0.6 V vs SCE , é atribuído à oxidação de Fe(II) a Fe(III). Após esta região o voltamograma apresenta um patamar, entre cerca de $-0,4$ a $0,1 \text{ V vs SCE}$, devido ao crescimento do filme de passivação, até à região V na qual a densidade de corrente aumenta em consequência da instabilidade do óxido de crómio e da oxidação de Cr(III) a Cr(VI). Na região VI ocorre a libertação do oxigénio.

Na direção inversa do varrimento, o pico VIII é devido à redução do Fe(III), sendo detetado um ombro VII em determinadas curvas, provavelmente relacionado com

a redução de uma espécie ferrítica ^[4, 75, 77, 79]. Processos similares são registados a pH 9 apenas com ligeiros desvios relativamente às regiões de potencial.

Relativamente ao aço não ligado (linha contínua), as regiões I e II (de $-1,1$ V a $-0,8$ V vs SCE) correspondem à formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e/ ou FeO , a formação destes picos pode depender da composição exata da solução utilizada e/ ou da espessura do filme de passivação formado à superfície do eletrodo de aço não ligado. O pico III a cerca de $-0,6$ V corresponde à oxidação de $\text{Fe}(\text{II})$ a $\text{Fe}(\text{III})$. A região de corrente plana corresponde ao intervalo de passivação. A região VI corresponde à libertação de oxigénio e a IX à libertação de hidrogénio. A zona do pico VIII (a cerca de $-0,98$ V vs SCE) no varrimento catódico (de $-0,6$ V a $-1,1$ V vs SCE) corresponde à redução das espécies formadas na condição correspondente ao pico III, o ombro correspondente ao pico VII deve-se provavelmente à redução de uma espécie ferrítica ^[75, 77, 79, 80]. A pH 9 a maioria das regiões são também identificadas, verificando-se ainda o pico IV a cerca de $-0,3$ V provavelmente relacionado com a oxidação de uma espécie ferrítica.

O potencial de corrosão do aço não ligado ativo segundo dados da literatura ^[77, 79] é cerca de $-0,6$ V a $-0,55$ V. Em particular para esta gama de potencial verifica-se que a densidade de corrente anódica a pH 9 é mais elevada para o aço não ligado do que para as ligas de aço inoxidável SS0 e SS3, a pH 12 a diferença já não é tão significativa sendo que o aço não ligado e as duas ligas de aço inoxidável apresentam densidades de corrente anódicas semelhantes. Em relação às densidades de corrente catódicas a pH 9 estas são ligeiramente mais elevadas para o aço não ligado e para a liga SS3 do que para a liga SS0. A pH 12 os valores de densidade de corrente catódica são muito baixos e semelhantes para as três ligas em estudo.

5.5 Discussão

Tanto os resultados de potencial de corrosão como os resultados de espetroscopia de impedância eletroquímica revelam a elevada resistência à corrosão das amostras polidas das ligas de aço inoxidável nas condições em estudo (em solução com pH 9 e pH 12) mesmo após a adição de iões cloreto (valores de potencial nobres e resistência de polarização na ordem de $10^6 \Omega\text{cm}^2$). Pelo contrário o aço não ligado revela suscetibilidade à corrosão e uma baixa resistência especialmente depois da adição de iões cloreto (valores de potencial muito catódicos e resistência de polarização na ordem $10^3 \Omega\text{cm}^2$). Em ambas as soluções sem cloretos os pares formados entre aço não

ligado e cada uma das ligas de aço inoxidável apresentam comportamentos distintos nas duas condições em estudo (solução de pH 9 e pH 12), nomeadamente correntes superiores às do par de amostras de aço não ligado em pH 9 mas inferiores a pH 12. Porém após a adição de iões cloreto na generalidade as diferenças entre os pares são atenuadas exibindo todos os pares valores na ordem dos microampères.

Uma vez ativo o aço não ligado em pH 9 atinge valores de potencial na ordem de -550 mV que corresponde à região da reação de redução de oxigénio limitada por transferência de massa. No caso do aço inoxidável a corrente limite da reação de redução de oxigénio corresponde a valores superiores aos obtidos no aço não ligado. Em solução com pH 12 o potencial de corrosão do aço não ligado atinge valores na ordem de -600 mV situando-se numa região de controlo por transferência de carga. Neste caso o cátodo mais eficiente é o aço não ligado ativo, provavelmente em consequência da ação dos óxidos formados por corrosão na eficiência da reação de redução de oxigénio, justificando-se assim o pior desempenho do par constituído por duas amostras de aço não ligado ativo em solução de pH 12.

Considerando os resultados dos estudos de EIS em solução verifica-se que as diferenças comparativamente aos dois tipos de ligas de aço inoxidável em solução a pH 9 e a pH 12 podem ser devidas a diferenças nas características dos filmes de passivação formados ^[4]. No caso do aço não ligado a resistência do filme aumenta sempre com a adição de iões cloreto o que indica que se forma uma camada de óxidos sobre a superfície do elétrodo ^[75]. Ocorre também o aumento dos valores do termo do elemento de fase constante relativo às características da dupla camada na interface entre o metal e o filme do aço não ligado na presença de iões cloreto.

No que diz respeito às curvas de polarização e aos voltamogramas cíclicos, não se registam diferenças apreciáveis no comportamento das diferentes ligas em estudo na solução de pH 12, especialmente na região de potencial de corrosão do aço não ligado ativo exibido nas condições em estudo (-0,55 V a -0,60 V) que está de acordo com os valores documentados na literatura ^[77,79]. São contudo registadas diferenças apreciáveis nos estudos realizados em pH 9 nas correntes anódicas e catódicas em particular quando comparado com os valores exibidos pela liga austenítica convencional (SS0). Em particular os resultados obtidos em solução a pH 12 apresentam algumas diferenças relativamente aos dados da literatura em solução saturada de hidróxido de cálcio (pH = 12) ^[25, 26, 27, 75, 77, 79, 80] que indicam que as densidades de corrente anódica e catódica para todas as ligas de aço inoxidável são significativamente menores que as do aço não

ligado passivo. Segundo estes autores [25, 26, 27, 75, 77, 79, 80] as densidades de redução de corrente catódica de todas as ligas de aço inoxidável são muito mais baixas do que no aço não ligado passivo nesta gama de potencial, sendo a densidade de corrente galvânica limitada pela reação de redução catódica quando o aço não ligado ativo se liga ao aço não ligado ou aço inoxidável passivos. Portanto a densidade de corrente galvânica induzida pelo aço inoxidável é muito menor do que a induzida pelo aço não ligado passivo quando estes se ligam ao aço não ligado ativo. Assim estes autores consideram que o aço não ligado passivo é um cátodo mais eficaz do que o aço inoxidável e portanto não existe risco de corrosão galvânica na ligação do aço não ligado a ligas de aço inoxidável. Em solução a pH 9 antes da adição de iões cloreto registou-se à semelhança dos resultados obtidos nos estudos em betão um risco de agravamento da corrosão do aço não ligado por efeitos galvânicos consequente da ligação ao aço inoxidável. Neste caso porém alguns dos restantes resultados obtidos não permitem complementar estas observações, considerando-se serem necessários desenvolvimentos adicionais para se analisar os casos da influência registada da diminuição de pH no comportamento dos diferentes pares.

Capítulo 6 | Conclusões

Na avaliação dos efeitos galvânicos envolvidos na ligação do aço não ligado a cada uma de duas ligas de aço inoxidável austeníticas (uma liga convencional e uma nova liga menos dispendiosa com elevado teor em manganês) verificou-se que em determinadas condições se promove a corrosão do aço não ligado por ação galvânica. Esta ação é apenas detetada para o aço não ligado ativo, sendo especialmente acentuada em áreas de betão carbonatado e menos pronunciada em betão exposto à ação de iões cloreto. Contudo, este cenário corresponde a uma situação indesejável e pouco provável se o aço inoxidável for utilizado seletivamente em áreas para as quais o risco de corrosão é maior.

Em betão carbonatado ou em betão fissurado, bem como em solução a pH 9 (simulando as condições de betão carbonatado) especialmente antes da adição de iões cloreto o risco de aumento de corrosão por efeitos galvânicos é maior. As diferenças entre os pares são atenuadas depois da adição de iões cloreto muito provavelmente devido à ação dos óxidos formados na reação catódica do aço não ligado ativo.

O comportamento dos pares galvânicos em solução a pH 9 pode ser devido às diferentes características dos filmes de passivação formados nas ligas de aço inoxidável ou então devido às diferenças nas densidades de corrente limite da reação de redução do oxigénio registadas.

Em betão alcalino e em solução a pH 12 (simulando a condição em betão alcalino) apenas se verificou a ativação das amostras de aço não ligado após a adição de iões cloreto. Sendo que nestas condições (após a exposição a iões cloreto) o agravamento da corrosão por efeitos galvânicos é muito pouco significativo. Antes de atingido o teor crítico de cloretos, o aço não ligado por se encontrar numa região de betão não carbonatado exhibe o seu estado passivo e então os valores de potencial e de corrente galvânica dos pares entre o aço não ligado e as diferentes ligas de aço inoxidável também são característicos do estado passivo. Com a adição de cloretos verificou-se um aumento da corrente das amostras de referência e da corrente galvânica dos pares devido à ativação do aço não ligado, porém não se registam diferenças apreciáveis entre os diferentes pares em estudo. Neste caso verifica-se que o aço não ligado é o cátodo mais eficiente provavelmente em consequência da ação nesta reação dos óxidos formados durante o processo de corrosão.

Através das medidas eletroquímicas discretas efetuadas ao longo deste estudo verificou-se que os valores se encontravam na maioria dos casos bastante próximos dos resultados obtidos pelo sistema de monitorização de potencial e corrente galvânica, de tal forma que ambas as medidas permitiram a deteção de ativação dos diferentes pares. É de salientar ainda assim, que os resultados obtidos sofrem uma grande influência das condições de exposição (contacto com água destilada e solução de NaCl com 3 % de iões cloreto no betão e em solução). É então importante ter em conta fatores decisivos, tais como fatores ambientais e geométricos, na análise dos resultados.

No âmbito desta dissertação foi possível concluir que existem potenciais riscos de efeitos galvânicos, ainda que pouco significativos em alguns dos casos, através da ligação ao aço inoxidável. Pelo que, apesar das diferenças não parecerem muito significativas, não se considera recomendável a ligação galvânica entre estes dois tipos de aço.

Propostas de Trabalhos Futuros

Com a realização desta dissertação não foi possível determinar a influência de diferentes fatores que condicionam fortemente a determinação da corrente galvânica, nomeadamente fatores geométricos.

Ponderando alguns destes fatores cujo efeito foi desprezado especialmente no estudo em betão poderia ser possível avaliar quais as condições que minimizam os efeitos indesejáveis de aumento de corrosão do aço não ligado por ação galvânica da ligação ao aço inoxidável.

Também se considera necessária a realização de estudos complementares que permitam interpretar e justificar os resultados obtidos em betão carbonatado que corresponde à situação de maior risco de agravamento da corrosão do aço não ligado por efeitos galvânicos da ligação ao aço inoxidável.

Capítulo 7 | Custos de Materiais e Reagentes

Para a realização deste projeto foi necessária a utilização de equipamentos, reagentes químicos e material de laboratório.

Os equipamentos utilizados não foram contabilizados no presente orçamento. Considerou-se o custo dos reagentes químicos e do material específico usado cuja estimativa é apresentada na Tabela 7.1 que inclui uma estimativa do custo total do projeto desenvolvido.

Tabela 7.1 – Custo associado às quantidades utilizadas dos materiais específicos e reagentes químicos.

Descrição	Fornecedor	Preço por Kg, m ou unidade / €	Quantidade gasta / g, mL ou unidade	Custo / €
KNO₃	Riedel-de-Haën	40,10/ Kg	200 g	8,02
Agar Bacteriológico	Panreac	95,36/ Kg	20 g	1,91
NaCl	MERCK	32,00/ Kg	16 g	0,51
Ca(OH)₂	Riedel-de-Haën	60,60/ Kg	4 g	0,24
NaHCO₃	Panreac	26,70/ Kg	6 g	0,16
Na₂CO₃	Panreac	85,20/ Kg	3 g	0,26
Cola Araldit®	Ceys®	12,36/ unidade	5 unidades	61,80
Resistência de 100 ohms	Robert Mauser	0,14/ unidade	23 unidades	3,22
Ponteiras para fio 0,5 mm² 10 mm brancas	Robert Mauser	0,07/ unidade	40 unidades	2,80
Interruptores DIP 3 vias ON-OFF	Robert Mauser	0,42/ unidade	13 unidades	5,46
Placa de ensaio “Bread Board” EIC 102 – 830 contactos	Solderless Breadboard	5,85/ unidade	3 unidades	17,55
Fio elétrico unifilar cinzento	Philips	0,16/ m	3 m	0,48
ORING	NITRIL	0,20/ unidade	12 unidades	2,40
Total				104,81

Para a estimativa do custo total relativamente a este trabalho, não foram contabilizadas as quantidades de água corrente e água destilada gastas nas lavagens e na preparação de soluções, nem a eletricidade consumida na utilização da aparelhagem.

A estimativa do custo total indicado é também marginal face a outros custos que não são incluídos, não só utilidades (água e eletricidade) mas também a utilização de equipamentos (que pode ser estimado com o tempo de utilização e amortização correspondente) a utilização de espaço (laboratórios e gabinete) e mão-de-obra (do estagiário e orientador).

Convém salientar que os materiais específicos (resistências, interruptores, placa de ensaio, etc.) utilizados poderão ser reutilizados em trabalhos de investigação futuros e conseqüentemente a estimativa do custo total do projeto pode ser de alguma forma reduzida.

Capítulo 8 | Ambiente e Segurança

No laboratório de análise química para uma rápida atuação em caso de incêndio ou qualquer outro acidente, foram localizados os equipamentos de segurança existentes, tais como: extintor de incêndio, alarme de incêndio e chuveiro. Todas as soluções necessárias para o decorrer do trabalho experimental, bem como a preparação de pontes salinas foram realizadas neste laboratório no interior de uma “hotte” com exaustão adequada, os reagentes foram pesados numa balança analítica devidamente limpa e calibrada.

Todas as áreas de trabalho mantiveram-se devidamente limpas e organizadas no decorrer de todo o trabalho.

Relativamente aos estudos em betão estes foram realizados numa pequena sala devidamente limpa e arejada.

Nos estudos em solução todos os ensaios eletroquímicos foram realizados no laboratório de eletroquímica no interior de uma “gaiola de Faraday” por forma a minimizar os riscos causados por interferências externas.

O elétrodo de referência utilizado para os ensaios eletroquímicos em betão e em solução foi um elétrodo de referência saturado de calomelanos (SCE), este era lavado com água destilada antes e após a realização dos ensaios.

A montagem dos eléttodos de aço não ligado, e dos dois tipos de aço inoxidável (SS0 e SS3) para os estudos em solução foi realizada no laboratório de preparação de amostras, adequado para o efeito, estes eléttodos foram sempre devidamente polidos e limpos antes e após os ensaios eletroquímicos.

A célula eletroquímica utilizada para os estudos em solução foi sempre lavada com água destilada antes e após os ensaios eletroquímicos.

No Anexo F encontram-se as informações associadas a cada reagente químico utilizado. Durante a realização de todo o trabalho experimental foram tomadas medidas de proteção, de acordo com as boas práticas de higiene e segurança, tais como: utilização de bata para proteção da roupa e do corpo, óculos de segurança para proteção dos olhos, calçado adequado, luvas adequadas para manuseamento dos recipientes que continham os reagentes e cabelo devidamente apanhado. Nas interrupções e finalização do dia de trabalho, procedeu-se ao descarte das luvas utilizadas, colocação da bata em local apropriado e correta lavagem das mãos, de forma a não transportar quaisquer substâncias para o exterior dos laboratórios anteriormente referidos.

Capítulo 9 | Referências Bibliográficas

- [1] Correia M. J., “Comportamento electroquímico de aços inoxidáveis em meios contaminados”; Tese de Mestrado, FCUL, Lisboa (2004).
- [2] Alonso M.C., Recio F.J. and Sanchez M.; “High strength stainless steels for prestressed structures in marine environment”; 1st International conference. Construction heritage in coastal and marine environments. Damage, maintenance and rehabilitation, LNEC, Lisboa (2008).
- [3] Alonso M.C. y Recio F.J., “Aceros inoxidables de alta Resistencia mecánica en medios alcalinos con cloruros”; Anales de la Mecánica de Fractura, **2** (2007) 649-654.
- [4] Correia M.J., “Passivação do aço inoxidável no betão”; Tese de doutoramento, FCUL, Lisboa (2009).
- [5] SALTA, M. M., “Prevenção da corrosão no betão armado”; Programa de investigação, LNEC, Lisboa (1999).
- [6] The Concrete Society, Guidance on the use of Stainless Steel Reinforcement, Catalogue ID: TR51, Berkshire, UK, 1998. Available at: <http://www.concretebookshop.com>, 22 de Novembro de 2012.
- [7] Nürnberger U., “Stainless steel in concrete”; EFC-18, The Institute of Materials, London (1996).
- [8] Hartt W. H., Powers R. G., Leroux V., and Lysogorski D. K., “Critical literature review of high performance corrosion reinforcements in concrete bridge applications”; Report No. FHWA-RD-04-093, Federal Highway Administration, Washington, July (2004).
- [9] McDonald D. B., Sherman M. R., Pfeifer D. W., and Virmani Y. P., “Stainless steel reinforcing as corrosion protection”; Concrete International, May (1995) 65-70.
- [10] Bertolini L., Elsener B., Pedferri P., and Polder R., “Corrosion of steel in concrete – Prevention”; Diagnosis, Repair, WILEY-VCH, Weinheim (2004).
- [11] BSSA, British Stainless Steel Association special report April 2003. Available at: <http://www.outokumpu.com/SiteCollectionDocuments/BSSARreport%20short.pdf>, 16 de Janeiro de 2013.

- [12] Bertolini L., Bolzoni F., Pastori T. and Pedferri P., “Behaviour of stainless steel in simulated concrete pore solution”; *Br. Corros. J.* **31** (1996) 218-222.
- [13] Knudsen A., Jensen F.M., Klinghoffer O., and Skovsgaard T., Cost-effective enhancement of durability of concrete structures by intelligent use of stainless steel reinforcement. Conference on Corrosion and Rehabilitation of Reinforced Concrete Structures, Florida, USA (1998).
- [14] Bertolini L. and Pedferri P., “Laboratory and Field Experience on the Use of Stainless Steel to Improve Durability of Reinforced Concrete”; *Corros. Rev.* **20** (2002) 129–152.
- [15] Vala D. V. and Stewart M. G., “Life-cycle Cost Analysis of Reinforced Concrete Structures in Marine Environments”; *Structural Safety* **25** (2003) 343–362.
- [16] Abbot C. J., “Corrosion-free concrete structures with stainless steel”; *Concrete*, May (1997) 28-32.
- [17] Mathur N. C. and Gopal R. R., “Use of stainless steel reinforcement bars for concrete structures”; *New Building Materials & Construction World*, September (2000).
- [18] COST 521 - Corrosion of steel in reinforced concrete structures, Final Report, ed. by R. Cigna, C. Andrade, U. Nürnberger, R. Polder, R. Weydert and E. Seitz (2003).
- [19] Bertolini L., Armature di acciaio inossidabile Part II: applicazioni e costi per le opere in c.a., *enco-Journal* **20** (2002).
- [20] ARMINOX, Pier in Progreso, Mexico: Evaluation of the Stainless Steel Reinforcement, March (1999) www.arminox.com, 17 de Janeiro de 2013.
- [21] MEPS, Stainless steel review (2009) www.meps.co.uk, 17 de Janeiro de 2013.
- [22] Markeset G., Rostam S., and Klinghoffer O., Guide for the use of stainless steel reinforcement in concrete structures, Nordic Innovation Centre project – 04118: Corrosion resistant steel reinforcement in concrete structures (NonCor), Project report 405, Norwegian Building Research Institute, Oslo (2006).

- [23] EC-HIPER Project, Increased infrastructure reliability by developing a low cost and high performance stainless steel rebars, GDR1-2000-25601, EC, HIPER Project final report (2005).
- [24] Correia M.J., Nóvoa X. R. Salta. M, “Stainless steel rebars, smart & green structural and repair materials”; Technical report, LNEC, Lisboa (2008).
- [25] Qu D., Qian S.Y., and Baldock, B., “Effects of galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcements”; NRCC-46634 (2003), <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/ircpubs>, 4 de Março de 2013.
- [26] Qian S., Qu D., and Coates G., “Galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcements”; NRCC-48162 (2005) <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/ircpubs>, 4 de Março de 2013.
- [27] Qian S., Qu D., and Coates G., “Galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcements”; NRCC-48715 (2006) <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca>, 4 de Março de 2013.
- [28] J.R. Davis, “Corrosion – Understanding the basics”; ASM International® (2000).
- [29] Seibert, P.J., “Galvanic Corrosion Aspects of Stainless and Black Steel Reinforcement in Concrete”; M. Sc Thesis, Queen's University, Ontário, Canadá (1998).
- [30] Bertolini L., Gastaldi M., Pedferri M., Pedferri P., and Pastore T., “Effects of galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcement in concrete”; Int. Conference on Corrosion and rehabilitation of reinforced concrete structures, Orlando, 7-11 December (1998).
- [31] Relatório 39/84, LNEC, “Corrosão do Aço no Betão – Contribuição para o estudo da influência dos cloretos na corrosão do aço”; Lisboa (1984).
- [32] Stansbury E.E. and Buchanan R.A., “Fundamentals of Electrochemical Corrosion”, ASM Int., Ohio, USA (2000).
- [33] A. M. O. Brett, C. M. A. Brett, “Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações”, Edições Almedina, Coimbra (1996).
- [34] Lu, Y. C.; Ives, M. B.; Clayton, C. R.; “Synergism of Alloying Elements and Pitting Corrosion Resistance of Stainless Steels” ; Corrosion Science, **35** (1993) 89-90.

- [35] Samuel A. Bradford, “Corrosion Control”; Van Nostrand Reinhold-New York (1993).
- [36] X. G. Zhang, “Galvanic Corrosion”; Copyrighted Materials, (2011) 123-143.
- [37] Mars G. Fontana and Norbert D. Greene, “Material Science and Engineering Series”; Corrosion Engineering, USA, **23** (1978) 330-335.
- [38] Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance, Designação: G82 – 98 (Reaprovado em 2009).
- [39] D.Breyse, M. Salta, A. Daly, “Concrete Structures - Part IV”, deterioration LNEC, vol. 2.
- [40] Polder, R.W., Seitz, E., “EUR 20599-Cost Action 521 - Corrosion of steel in reinforced concrete structures-Final report”; Luxemburg: Edited for the Manegement Committee, European commission, Directorate-general for Research, 2003.
- [41] Alonso, C., Andrade, C., Castellote, M., Castro, P., “Chloride threshold values to despassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar”; Cem. Concr. Res., **30** (2000) 1047-1055.
- [42] Ann, K.Y., Song, H.-W., “Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete”; Concrete Science, **49** (2007) 4113-33.
- [43] Glass, G. K., Buenfeld, N. R., “The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete”; Corrosion Science, **39** (1997a), 1001-1013.
- [44] Angst, U., Elsener, B., Larsen, C. K., Vennesland, O., “Critical chloride content in reinforced concrete - A review”; Cem. Concr. Res. **39** (2009) 1122-1138.
- [45] Norma Portuguesa – Betão Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade; NP EN 206-1 2007.
- [46] Guia para utilização da norma NP EN 206-1 – A especificação do betão, WWW.apeb.pt/fp/GUIA_APEB.pdf, 11 de Março de 2013.
- [47] Ha-Won Song, Velu Sarashwathy, “Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures – A Review”; Int. J. Electrochem. Sci., **2** (2007) 1-28.
- [48] ASTM C876-91 “Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete” (1999).

- [49] RILEM TC-154-EMC, C. Andrade, C. Alonso, J. Gulikers, R.B. Polder, R. Cigna, M. Salta, Recommendations of RILEM TC 154 – EMC: “Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion”; **37** (2004).
- [50] EN 10088-1:2005 Stainless steels. Part 1 - List of stainless steels.
- [51] C. A. Olsson, D. Landolt, “Passive films on stainless steel – chemistry, structure and growth”; *Electrochimica Acta* **48** (2003) 1093-1104.
- [52] Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L., “Recent developments in stainless steels”; *Materials science and engineering R*, **65** (2009) 39-104.
- [53] Nürnberger U., “Stainless steel reinforcement”; *Otto-Graf-Journal*, **16** (2005) 111-138.
- [54] Nürnberger U. and Beul W., “Corrosion of stainless steel reinforcement in cracked concrete”; *Otto-Graf-Journal* **10** (1999) 23-37.
- [55] Nürnberger U., “Supplementary corrosion protection of reinforcing steel”; *Otto-Graf-Journal*, **11** (2000) 77-108.
- [56] Bertolini L. and Pedefferri P., “Stainless steel in reinforced concrete structures”; *Concrete under severe conditions 2 – Environment and loading*, ed. by O. E. GjØrv, K. Sakai, N. Bathia, E. & F. N. Spon, **1** (1998) 94-103.
- [57] Castro H., Rodríguez H., and Belzunce F.J., “Mechanical behaviour and corrosion resistance of stainless steel cold rolled reinforcing bars”; *Materials Science Forum* **426-432** (2003) 1541–1546.
- [58] Landolt D. *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Switzerland (1993) 215 e 291.
- [59] Sørensen B., Jensen P. B., and E. Maahn, *The corrosion properties of stainless steel reinforcement, Corrosion of reinforcement in concrete*, edited by C. L. Page, K. W. J. Treadaway, P. B. Bamforth, Elsevier Applied Science (1990) 601-605.
- [60] Correia M. J., Salta M. M., Fonseca I. T. E., and Telegdi J., “Corrosion resistance of stainless steels in Ca(OH)₂ saturated solution”; *Duplex 2007, Grado and Aquileia* (2007) 18-20.
- [61] Bertolini L., Gastaldi M., Pedefferri P., and Redaelli E., “Factors influencing the corrosion resistance of austenitic and duplex stainless steel

- bars in chloride bearing concrete”; 15th ICC, Granada, 22-27 September (2002).
- [62] McDonald D. B. and Krauss P. D., Corrosion-resistant reinforcing steel: results from 96 weeks of in-concrete tests, Concrete under severe conditions 2 – environment and loading, edited by O. E. GjØrv, K. Sakai, N. Bathia, E. & F. N. Spon, **1** (1998) 382-391.
- [63] Cox R. N., and Oldfield J. W., “The long term performance of austenitic stainless steel in chloride contaminated concrete”, Corrosion of reinforcement in concrete construction, ed. by C. L. Page, P. B. Bamforth and J. W. Figg, Society of Chemical Industry (1996).
- [64] Bertolini L., Gastaldi M., Pastore T., and Pedferri M. P., “Corrosion behaviour of stainless steels in chloride contaminated and carbonated concrete”; Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen, Aedificatio Publishers, **3** (2000) 273-292.
- [65] Honess C., “Importance of Surface Finish in the Design of Stainless Steel”; Stainless Steel Industry (2006), available at <http://www.bssa.org.uk/cms/File/surfacefinishbssaVer2.pdf>, 16 de Janeiro de 2013.
- [66] Abreu C. M., Cristóbal M. J., Losada R., Nóvoa X. R., Pena G., Pérez M. C., “The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels”; Electrochim. Acta **51** (2006) 2991-3000.
- [67] Pedferri P., Bertolini L., Bolzoni F., and Pastore T., “Behaviour of stainless steels in concrete, Repair and rehabilitation of reinforced concrete structures”; ed. by W. Silva Araya, O. T. De Rincón and L. P. O’Neil, ASCE, Reston (1997) 192-206.
- [68] Bertolini, L., Gastaldi, M., Pastore, T. and Pedferri, M.P., “Effect of Chemical Composition on Corrosion Behaviour of Stainless Steel in Chloride Contamination and Carbonated Concrete”; Properties and Performances, Proceedings of 3rd European Congress Stainless Steel '99, Chia Laguna, AIM, **3** (1999).
- [69] Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes, Designação: G71 – 81 (Reaprovado em 2009).

- [70] M. Kouril, P. Novák, “Limitations of the linear polarization method to determine SS corrosion rate in concrete environment”, *Cement & Concrete Composites* **28** (2006) 220-225.
- [71] A. J. Bard, L.R. Faulker, “Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications”; 2ª edição, John Wiley & Sons, (2001).
- [72] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Limited (1985).
- [73] A. Lasia, “Electrochemical impedance spectroscopy and its applications – Modern aspects of electrochemistry”; **35**, Springer (2002).
- [74] M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, “Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques”; *Cement Concrete Composites* **25** (2003) 491-502.
- [75] L. Feng, Huaiyu Yang, Fuhui Wang, “Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5 % NaCl saturated Ca(OH)₂ solution”; **58** (2011) 417-436.
- [76] J. Bockris, A. Reddy, *Modern Electrochemistry 2A – Fundamentals of electrochemistry*, 2ª edição, Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2000).
- [77] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, M.F. Montemor, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, “Galvanic Coupling between carbon steel and austenitic stainless steel in alkaline media” *Electrochimica Acta* **47** (2002) 2271-2279.
- [78] L. Bertolini, M. Gastaldi, M. Pedferri, P. Pedferri, T. Pastore, “Effects of Galvanic Coupling between Carbon Steel and Stainless Steel Reinforcement in Concrete” (1998).
- [79] S. Quian, D. Qu, “Theoretical and experimental study of galvanic coupling effects between carbon steel and stainless steels”, *J Appl Electrochem* **40** (2010) 247-256.
- [80] Quian, S.Y., Cusson, D; Chagnon, N., “Corrosion inhibiting systems for durable concrete bridges – Part 2: Accelerated laboratory investigation”; NRCC-48136 (2008) <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca>, 2 de Maio de 2013.

Anexos

Anexo A | Resultados de Resistência de Polarização em Betão**Tabela A.1 - Valores de RP (ohms*cm²) e de E_{OC} (V) vs SCE das diferentes ligas de aço inoxidável e do aço não ligado que servem de referência (Ref.) a diferentes recobrimentos (1,5 cm e 3 cm).**

Dia	Recobrimento (cm)	Ref.	E _{OC} (V)	RP (ohms*cm ²)
88	1,5	C	$-4,2 \times 10^{-1} (*)$	$5,7 \times 10^4 (*)$
		SS0	$(-7 \pm 2) \times 10^{-2} (*)$	$(1,9 \pm 0,3) \times 10^7$
		SS3	$(-1,8 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(4,0 \pm 0,6) \times 10^6$
	3	C	$2,4 \times 10^{-2} (*)$	$4,9 \times 10^6 (*)$
		SS0	$-7,4 \times 10^{-2} (*)$	$2,6 \times 10^7 (*)$
		SS3	$(-1,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(3 \pm 1) \times 10^6$
109	1,5	C	$-5,9 \times 10^{-1} (*)$	$6,2 \times 10^3 (*)$
		SS0	$(-1,38 \pm 0,02) \times 10^{-1}$	$(1,2 \pm 0,9) \times 10^7$
		SS3	$(-8,6 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(3,7 \pm 0,8) \times 10^6$
	3	C	$-5,3 \times 10^{-2} (*)$	$3,5 \times 10^6 (*)$
		SS0	$-1,6 \times 10^{-1} (*)$	$1,6 \times 10^7 (*)$
		SS3	$(-9,1 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(2,3 \pm 0,4) \times 10^6$
147	1,5	C	$-6,1 \times 10^{-1} (*)$	$5,1 \times 10^3 (*)$
		SS0	$(-1,342 \pm 0,004) \times 10^{-1}$	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^7$
		SS3	$(-2 \pm 1) \times 10^{-1}$	$(1 \pm 1) \times 10^6$
	3	C	$-5,2 \times 10^{-1} (*)$	$1,6 \times 10^4 (*)$
		SS0	$-1,6 \times 10^{-1} (*)$	$8,8 \times 10^6 (*)$
		SS3	$(-1,11 \pm 0,05) \times 10^{-1}$	$(1,8 \pm 0,5) \times 10^6$

(*) Só se considera uma réplica, logo não existe erro associado (desvio padrão).

Anexo B | Resultados de Resistência de Polarização em Betão Fissurado**Tabela B.1 - Valores de RP (ohms*cm²) e de E_{OC} (V) da liga SS0 e do aço não ligado que servem de referência (Ref.) em estudo.**

Dia	Ref.	E_{OC} (V)	RP (ohms*cm²)
23	C _u	$(6,3 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(1,7 \pm 0,4) \times 10^7$
	C _f	$6,4 \times 10^{-2}^{(*)}$	$2,5 \times 10^7^{(*)}$
	SS0 _u	$(8,9 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,3) \times 10^7$
	SS0 _f	$-5,7 \times 10^{-2}^{(*)}$	$2,0 \times 10^7^{(*)}$
44	C _u	$-1 \times 10^{-1}^{(*)}$	$8,4 \times 10^5^{(*)}$
	C _f	$-3 \times 10^{-1}^{(*)}$	$1,3 \times 10^5^{(*)}$
	SS0 _u	$(-6 \pm 2) \times 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^6$
	SS0 _f	$-7 \times 10^{-2}^{(*)}$	$1,5 \times 10^7^{(*)}$
82	C _u	$-2 \times 10^{-1}^{(*)}$	$6,2 \times 10^5^{(*)}$
	C _f	$4 \times 10^{-1}^{(*)}$	$9,7 \times 10^4^{(*)}$
	SS0 _u	$(-9 \pm 2) \times 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,4) \times 10^7$
	SS0 _f	$-8 \times 10^{-2}^{(*)}$	$1,1 \times 10^7^{(*)}$

^(*) Só se considera uma réplica, logo não existe erro associado (desvio padrão).

Anexo C | Resultados de Potencial e Corrente Galvânica em Betão Fissurado**Tabela C.1 - Valores de E_{par} (V) vs SCE e de I_G (A) para os diferentes pares galvânicos formados em condições diferenciadas promovidas pela fissuração do betão.**

Dia	Par	E_{par} (V)	I_G (A)
19	(SS0 _u -C _f)d*r-	$8,43 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^{-9}$
	(C _u -SS0 _f)d*r-	$9,80 \times 10^{-2}$	$3,05 \times 10^{-9}$
	(C _u -C _f)d*r-	$3,69 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-10}$
	(SS0 _u -SS0 _f)d*r-	$-6,66 \times 10^{-2}$	$4,67 \times 10^{-10}$
	(C _u -SS0 _u)d r-	$-1,18 \times 10^{-2}$	$2,17 \times 10^{-9}$
	(C _f -SS0 _f)d r-	$6,51 \times 10^{-2}$	$1,53 \times 10^{-9}$
	(C _u -C _u)d*r+	$9,10 \times 10^{-2}$	$2,41 \times 10^{-9}$
	(SS0 _u -SS0 _u)d*r+	$7,95 \times 10^{-3}$	$8,78 \times 10^{-10}$
44	(SS0 _u -C _f)d*r-	$-2,80 \times 10^{-1}$	$8,23 \times 10^{-7}$
	(C _u -SS0 _f)d*r-	$-1,53 \times 10^{-1}$	$5,92 \times 10^{-8}$
	(C _u -C _f)d*r-	$-1,74 \times 10^{-1}$	$5,71 \times 10^{-7}$
	(SS0 _u -SS0 _f)d*r-	$-4,15 \times 10^{-2}$	$7,17 \times 10^{-10}$
	(C _u -SS0 _u)d r-	$-1,92 \times 10^{-1}$	$2,03 \times 10^{-8}$
	(C _f -SS0 _f)d r-	$-4,48 \times 10^{-1}$	$1,46 \times 10^{-7}$
	(C _u -C _u)d*r+	$5,03 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-8}$
	(SS0 _u -SS0 _u)d*r+	$-3,71 \times 10^{-3}$	$2,65 \times 10^{-10}$
82	(SS0 _u -C _f)d*r-	$-2,85 \times 10^{-1}$	$2,58 \times 10^{-7}$
	(C _u -SS0 _f)d*r-	$-8,81 \times 10^{-2}$	$2,24 \times 10^{-8}$
	(C _u -C _f)d*r-	$-3,16 \times 10^{-1}$	$1,73 \times 10^{-6}$
	(SS0 _u -SS0 _f)d*r-	$-7,19 \times 10^{-2}$	$2,61 \times 10^{-9}$
	(C _u -SS0 _u)d r-	$-2,95 \times 10^{-1}$	$6,79 \times 10^{-6}$
	(C _f -SS0 _f)d r-	$-4,36 \times 10^{-1}$	$5,85 \times 10^{-6}$
	(C _u -C _u)d*r+	$1,88 \times 10^{-2}$	$4,37 \times 10^{-9}$
	(SS0 _u -SS0 _u)d*r+	$-5,78 \times 10^{-2}$	$2,66 \times 10^{-9}$

Anexo D | Resultados de Ajuste aos Espetros de EIS em Solução**Tabela D.1 – Valores de ajuste aos espectros de EIS das amostras de aço não ligado e das ligas SS0 e SS3 tomadas como referência (Ref.) após estabilização a E_{OC} (1 h e 26 h) em solução a pH 9 e a pH 12, antes e após a adição de iões Cl^- (0 % e 3 %).**

	pH	% Cl^-	Tempo (h)	Ref.			
				C	SS0	SS3	
R_s (Ωcm^2)	9	0	1	74±4	125,9±0,4	(8±4) × 10 ¹	
		3	26	7,9375±5×10 ⁻⁴	13,96±0,07	11,14±2,60	
	12	0	1	(23±6) × 10 ¹	(16±2) × 10 ¹	(2±1) × 10 ²	
		3	26	14,8±0,1	9,09±0,02	15±6	
	C_{pf} ($10^{-5} F cm^{-2}$)	9	0	1	19,4±9,0	2,75±0,04	2,24±0,04
			3	26	-----	1,7±0,2	2,0±0,3
12		0	1	1,48±0,09	1,36±0,01	6,5±0,3	
		3	26	-----	1,50±0,04	1,11±0,06	
Q_f ($10^{-5} F cm^{-2} s^{a-1}$)		9	0	1	-----	-----	-----
			3	26	51,65±0,09	-----	-----
	12	0	1	-----	-----	-----	
		3	26	9,4±0,6	-----	-----	
	α_f	9	0	1	-----	-----	-----
			3	26	0,8494±0,0003	-----	-----
12		0	1	-----	-----	-----	
		3	26	0,88±0,01	-----	-----	
R_{pf} (Ωcm^2)		9	0	1	11±8	(49±6) × 10 ¹	33±2
			3	26	-----	(2±2) × 10 ¹	26±6
	12	0	1	(8±2) × 10 ¹	(8±2) × 10 ¹	(8±7) × 10 ¹	
		3	26	-----	(4±1) × 10 ¹	(1±1) × 10 ¹	
	R_f (Ωcm^2)	9	0	1	-----	-----	-----
			3	26	1315,50±12,50	-----	-----
12		0	1	-----	-----	-----	
		3	26	518,1±72	-----	-----	
Q_{dl} ($10^{-5} F cm^{-2} s^{a-1}$)		9	0	1	(3±2) × 10 ¹	5,31±0,04	3,80±0,02
			3	26	(88±6) × 10 ¹	3±2	2,2±0,4
	12	0	1	2,4±0,6	1,68±0,04	2,3±0,8	
		3	26	16,5±0,5	1,15±0,04	1,4±0,2	
	α_{dl}	9	0	1	0,74±0,06	0,700±0,004	0,81±0,01
			3	26	0,64±0,06	0,79±0,04	0,82±0,02
12		0	1	0,81±0,02	0,846±0,002	0,88±0,01	
		3	26	0,70±0,01	0,83±0,01	0,868±0,004	
R_{dl} ($10^5 \Omega cm^2$)		9	0	1	1±1	2,6±0,1	3±1
			3	26	0,02±0,01	12,5±2,9	7,6±0,2
	12	0	1	5±1	7,2±0,5	7±2	
		3	26	3,900±0,003)×10 ⁻²	9±1	13±0,4	
	A_w ($\Omega^{-1} cm^{-2} s^{0,5}$)	9	0	1	-----	-----	-----
			3	26	0,02±0,01	-----	-----
12		0	1	-----	-----	-----	
		3	26	-----	-----	-----	

Anexo E | Parâmetros determinados através da análise das Curvas de Polarização obtidas em Solução

Tabela E.1 – Valores de β_a , β_c , i_{corr} e i_l resultantes da análise das curvas de polarização para as amostras de aço não ligado e das ligas SS0 e SS3 (Ref.) em solução a pH9 e a pH12 antes e após a adição de iões Cl^- (0 % e 3 %), $\nu = 1mVs^{-1}$.

Ref.	pH	Tempo (h)	% Cl	β_a (10^{-2} Vdec $^{-1}$)	β_c (10^{-1} Vdec $^{-1}$)	i_{corr} (Acm $^{-2}$)	i_l (10^{-5} Acm $^{-2}$)
C	9	1	0	5,2	1,2	$1,3 \times 10^{-8}$	2,6±0,2
		26	3	7,8	2,2	$2,8 \times 10^{-5}$	18,7±7
	12	1	0	6,1	0,7	$4,3 \times 10^{-9}$	2,58±0,1
		26	3	8,4	3,4	$4,1 \times 10^{-6}$	3,2±0,5
SS0	9	1	0	6,5	0,8	$7,9 \times 10^{-9}$	2,95±0,6
		26	3	5,1	1,8	$4,7 \times 10^{-8}$	3,14±0,4
	12	1	0	6,3	1,1	$6,1 \times 10^{-9}$	4,14±0,2
		26	3	9,1	1,4	$3,1 \times 10^{-8}$	0,8±0,1
SS3	9	1	0	5,3	0,7	$8,1 \times 10^{-9}$	2,8±0,4
		26	3	9,2	1,1	$2,6 \times 10^{-8}$	0,6±0,08
	12	1	0	9,7	1,2	$1,0 \times 10^{-8}$	2,87±0,7
		26	3	7,4	0,7	$1,1 \times 10^{-8}$	3,40±0,07

Anexo F | Algumas Informações Relativas às Fichas MSDS dos Reagentes

F.1 Nitrato de Potássio

No. CAS: 7757-79-1

Formula: KNO_3

Peso Molecular: $101,1 \text{ g mol}^{-1}$

Forma: cristalino

Cor: branco

Densidade relativa: $2,109 \text{ g cm}^{-3}$

Pictograma:



Frases R: R8

Frases S: Nenhuma

F.2 Agar Bacteriológico

No. CAS: 9002-18-0

Forma: pó

Cor: bege

F.3 Cloreto de Sódio

No. CAS: 7647-14-5

Formula: NaCl

Peso Molecular: $58,44 \text{ g mol}^{-1}$

Forma: Sólido

Cor: Incolor

Densidade relativa: $2,1650 \text{ g cm}^{-3}$

F.4 Hidrogenocarbonato de Sódio

No. CAS: 144-55-8

Formula: NaHCO_3

Peso Molecular: $84,01 \text{ g mol}^{-1}$

Forma: Pó

Densidade relativa: $2,160 \text{ g cm}^{-3}$

F.5 Carbonato de Sódio

No. CAS: 497-19-8

Formula: Na_2CO_3

Peso Molecular: $105,99 \text{ g mol}^{-1}$

Forma: Pó

Cor: Branco

Densidade relativa: $2,532 \text{ g cm}^{-3}$

Pictograma:



Frases R: R 36

Frases S: S22, S26

F.6 Hidróxido de Cálcio

No. CAS: 1305-62-0

Formula: $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Peso Molecular: $74,09 \text{ g mol}^{-1}$

Forma: Pó

Cor: Bege

Densidade relativa: $2,24 \text{ g cm}^{-3}$ a 25° C

Pictograma:



Frases R: R37/38, R41

Frases S: S26, S39

F.7 Lista de Frases de Risco

R8 – Favorece a inflamação de matérias combustíveis.

R36 – Irritante para os olhos.

R37/38 – Irritante para as vias respiratórias e pele.

R41 – Risco de lesões oculares graves.

F.8 Lista de Frases de Segurança

S22 – Não respirar as poeiras resultantes.

S26 – Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.

S39 – Usar equipamento protetor para os olhos/ face.