



CORROSÃO E PASSIVAÇÃO DE AÇOS BAIXO CROMO (4-6%_p) EM MATRIZES CIMENTÍCIAS CURADAS POR CARBONATAÇÃO

Rafaela F. Felipe^{1*} e Guilherme Y. Koga^{1,2}

1 - Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM);

2 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.

rafaelaffelipe@gmail.com

RESUMO

O cimento Portland e o aço baixo carbono são os principais constituintes das estruturas de concreto armado, o qual é vital para a infraestrutura moderna. O concreto armado é uma solução acessível para projetos de pequenas e grandes proporções, com propriedades mecânicas satisfatórias para construção civil. A solução alcalina de poros do cimento garante ao aço embebido na matriz a capacidade de passivação espontânea, o que protege a armadura de processos de degradação. Entretanto, a manufatura de produção desses elementos envolve altas emissões de CO₂, que chega a 8% das emissões antrópicas para a produção do Portland. Assim, alternativas para substituição do cimento Portland por cimentos de baixa pegada de CO₂ têm sido desenvolvidas. Neste contexto, os cimentos curados por carbonatação tornaram-se promissores para mitigar essas emissões. Contudo, essas alternativas devem garantir a passivação da armadura ao longo da vida útil do projeto. Dessa maneira, estudos relacionados a corrosão de armaduras em concretos curados por carbonatação são de grande importância para a compreensão deste processo nessa classe cimentícia. Além disso, o emprego de aços inoxidáveis é uma proposta vantajosa para garantir durabilidade e segurança a estruturas de concreto armado, principalmente em ambientes agressivos. Todavia, o custo elevado deste material limita sua utilização nesta aplicação. Assim, a utilização de aços semi inox podem ser uma alternativa para garantir maior durabilidade da armadura. Este trabalho buscou aliar o uso de aços com baixos percentuais de Cromo (4%_p e 6%_p) em soluções intersticiais sintéticas, representativas de concretos curados por carbonatação. Os aços foram produzidos em forno a arco, com elementos de pureza comercial. As ligas produzidas foram laminadas e recozidas, com intuito de mimetizar o tamanho dos grãos. A caracterização da microestrutura foi feita por meio de microscopia ótica, e a composição química por espectrometria de emissão ótica por centelha. Os aços submetidos a solução sintética serão avaliados por métodos eletroquímicos de potencial de circuito aberto (PCA), resistência à polarização linear (RPL), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização potenciodinâmica cíclica (PPC). O emprego de aços contendo baixo Cromo como reforços de matrizes cimentícias curadas por carbonatação foi avaliado.

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

INTRODUÇÃO

O cimento Portland é o material mais consumido no mundo, estimado em 4,6 bilhões de toneladas em 2016 ⁽¹⁾. Para o mesmo ano de 2016, a produção de aço bruto foi de cerca de 1,6 bilhões de toneladas ⁽²⁾. O elevado consumo desses materiais é atribuído à crescente urbanização

e industrialização de uma população mundial em franca expansão, a qual já ultrapassa os 7 bilhões de habitantes ⁽³⁾. As Nações Unidas estimam que até 2050 a população mundial será de cerca de 10 bilhões de habitantes vivendo majoritariamente em áreas urbanas ⁽⁴⁾. Neste cenário, os materiais estruturais serão ainda mais importantes para assegurar o desenvolvimento acessível, durável e sustentável da sociedade moderna.

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

Em aços com adições de cromo, há uma maior resistência à corrosão do material ^(5, 6), que aumenta conforme o pH do meio diminui, uma vez que se formam mais óxidos de Cr no filme passivo ⁽⁷⁾. É importante ressaltar que pequenas adições de cromo não garantem essa estabilidade do filme passivo com menor pH, somente em quantidades mais expressivas do elemento de liga ⁽⁷⁾. Dessa forma, este estudo busca avaliar a capacidade de passivação de aços contendo baixo Cromo em matrizes cimentícias carbonatadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Produção das ligas

Para a produção das ligas, as matérias-primas, isto é, ferro e cromo de pureza comercial, foram fundidas no forno a arco voltaico Edmund Bühler GmbH equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, uma câmara de fusão com atmosfera inerte de argônio de alta pureza e um cadinho de cobre refrigerado por água. Foi realizada uma recristalização através de uma laminação das amostras de aço, seguida de um recozimento a 830 °C por 15 minutos e de têmpera em água, a fim de se obter microestruturas nas amostras estudadas aptas à comparação com o vergalhão.

Produção da solução

A solução foi preparada com base nos estudos feitos por Huet et al. ⁽⁸⁾, nos quais diversas soluções foram propostas com intuito de analisar a corrosão em concretos, bem como a despassivação de estruturas em função da composição de soluções. Dessa maneira, a solução é identificada na Tabela 1.

Tabela 1: Solução sintética carbonatada.

Solução	CaCO ₃		NaHCO ₃		SiO ₂		pH
	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	
	4	400	25	2100	6,7	400	

Ensaio eletroquímico

Para a realização dos ensaios de corrosão foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de mercúrio/óxido de

mercúrio, preenchido com solução 1 M de NaOH para evitar a contaminação da solução com cloretos. As superfícies dos eletrodos de trabalho foram preparadas através de lixamento até grana 600. Um potenciostato Gamry 600+ foi usado para aquisição de dados.

Ao longo de 72 horas de imersão, o potencial de circuito aberto (PCA), a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e a resistência a polarização linear (RPL) foram obtidos para avaliar, de modo não-destrutivo, a formação e o crescimento do filme passivo. Ao final de 72 horas de imersão, ensaios de polarização potenciodinâmica serão utilizados para avaliar a resistência do filme passivo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resistência a polarização linear (Rp)

Para os resultados de resistência a polarização linear, os dados apontam que as ligas de 2 e 6%p Cr apresentam valores superiores a $200 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ após 6 horas de ensaio, já a liga de 4%p Cr mostrou este mesmo comportamento após 8 horas. A tendência na medição de Rp foi de crescimento até as primeiras 48 horas. Em comparação ao vergalhão comercial, as ligas produzidas mostraram resultados muito superiores, como é observado na Figura 01.

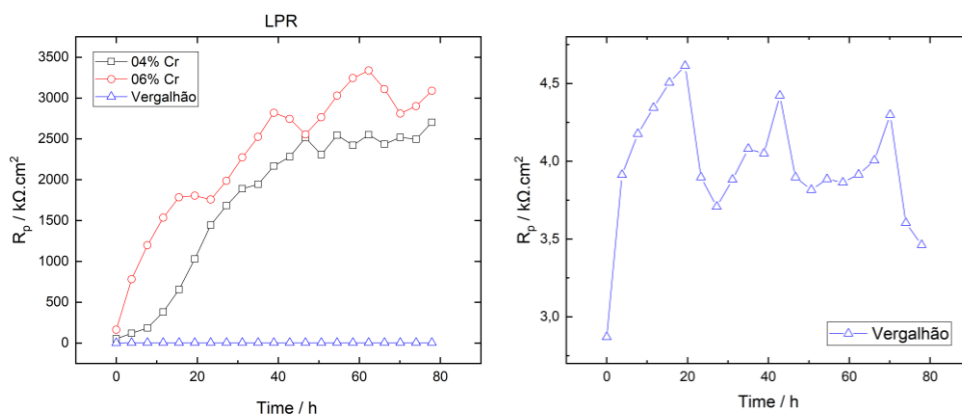


Figura 1: Evolução dos valores de Rp. (a) Evolução de Rp para as ligas de 4, 6%p e vergalhão. (b) Evolução de Rp para o vergalhão.

Este comportamento sugere uma rápida e espontânea passivação da liga, como elucidada Koga⁽⁹⁾. É importante frisar que o pH da solução é de grande relevância para a passivação. Neste estudo, o pH variou de 8,38 para 9,57, o que deixa a solução mais alcalina. Ainda assim, o pH da solução empregada é inferior ao do observado no diagrama de Pourbaix, o qual estipula valores de pH para garantia da passivação.

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A Figura 2 apresenta os plots de Nyquist e Diagramas de Bode para o vergalhão comercial e as ligas produzidas.

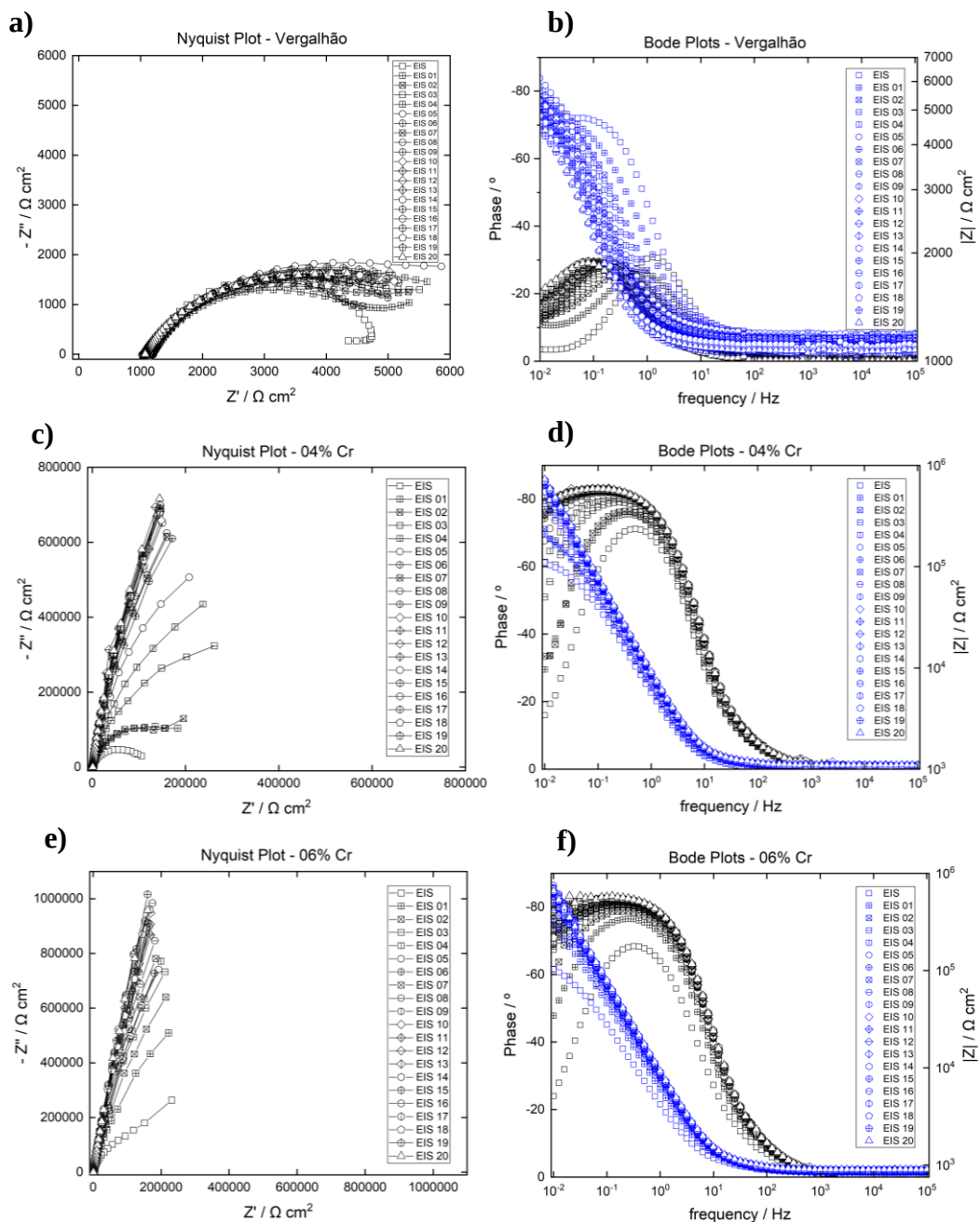


Figura 2: Plots de Nyquist para o a) vergalhão; c) liga de 4% Cr; e e) liga de 6% Cr; Diagramas de Bode correspondentes à fase e ao módulo de impedância para o b) vergalhão; d) liga de 4% Cr e f) liga de 6%Cr.

Por meio dos plots de Nyquist é possível observar que o $|Z|$ apresenta um aumento, caracterizado pelo crescimento de contínuo do diâmetro extrapolado do loop capacitivo. Essa observação é feita para as duas ligas com baixos teores Cromo e sugere que a medida que o tempo de imersão aumenta, há maior resistência a corrosão e formação de filme passivo⁽¹⁰⁾, quando comparadas ao vergalhão.

Polarização potenciodinâmica cíclica (PPC)

As curvas de polarização potenciodinâmica mostram um patamar de passivação para os aços baixo Cromo, o qual não é observado para o vergalhão, como mostra a Figura 3. Por meio destas curvas é possível inferir valores de E_{corr} e E_{pass} , os quais confirmam a tendência de resistência a corrosão mostrada nos ensaios anteriores ⁽¹⁰⁾.

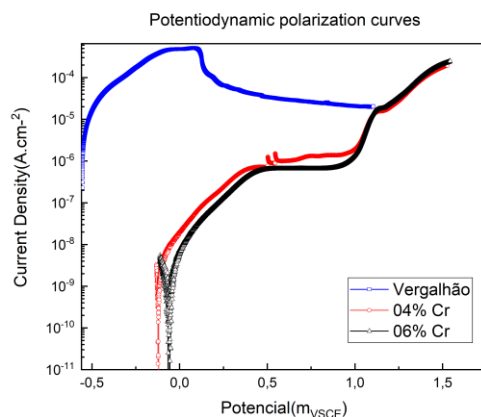


Figura 3: Curvas de PCC para as ligas e vergalhão.

CONCLUSÕES

Dessa maneira, o estudo sugere que aços com baixos percentuais de Cromo tem capacidade de serem passivados em matrizes cimentícias carbonatadas, ainda que essas matrizes apresentem alcalinidade inferior a sugerida para passivação.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. SCRIVENER KL et al. Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂ cement based industry 2016:64.
2. Worldsteel Association. World Steel in Figures 2016. 2016. <https://doi.org/https://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/bookshop/2015/World-Steel-in-Figures-015/document/World%20Steel%20in%20Figures%202015.pdf>.
3. ONU. 2015 Revision of world population prospects n.d.
4. Nations U. World population prospects: The 2015 revision. United Nations Econ Soc Aff 2015;XXXIII:1–66.
5. LIU M, CHENG X, LI X, PAN Y, LI J. Effect of Cr on the passive film formation mechanism of steel rebar in saturated calcium hydroxide solution. Appl Surf Sci 2016;389:1182–91.
6. MING J, WU M, SHI J. Corrosion Resistance of a Cr-Bearing Low-Alloy Reinforcing Steel: Effect of Surface Condition, Alkaline Solution, and Chloride Content. J Mater Civ Eng 2020;32:04020034.

7. SHI J, MING J, WU M. Electrochemical behavior and corrosion products of Cr- modified reinforcing steels in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with chlorides. *Cem Concr Compos* 2020;110:103587
8. HUET B, L'HOSTIS V, TRICHEUX L, IDRISSE H. Influence of alkali, silicate, and sulfate content of carbonated concrete pore solution on mild steel corrosion behavior. *MaterCorros* 2010;61:111–24.
9. KOGA, G. Y.; ALBERT, B.; ROCHE, V.; NOGUEIRA, R. P. On the intrinsic passivating ability of Belite-Ye'elimite-Ferrite towards carbon steel: A straightforward comparison with ordinary Portland cement, *Corrosion Science*, v. 147, p. 141-151, 2019.
10. SHI, J.; MING, J.; WANG, D.; WU, M. Improved corrosion resistance of a new 6% Cr steel in simulated concrete pore solution contaminated by chlorides, *Corrosion Science*, v. 174, 2020.

CORROSION AND PASSIVATION OF LOW CHROME STEELS (4-6%P) IN CARBONATION-CURED CEMENT MATRICES

ABSTRACT

Portland cement and low carbon steel are the main constituents of reinforced concrete structures, which are vital for modern infrastructure. Reinforced concrete is an affordable solution for small and large projects, with satisfactory mechanical properties for civil construction. The cement pore alkaline solution guarantees the steel embedded in the matrix the ability to spontaneously passivate, which protects the reinforcement from degradation processes. However, the manufacture of production of these elements involves high CO_2 emissions, which reach 8% of anthropogenic emissions for the production of Portland. Thus, alternatives for replacing Portland cement with cements with a low CO_2 footprint have been developed. In this context, carbonation cured cements have become promising to mitigate these emissions. However, these alternatives must guarantee the passivation of the reinforcement throughout the life of the project. In this way, studies related to the corrosion of reinforcement in concretes cured by carbonation are of great importance for the understanding of this process in this cement class. In addition, the use of stainless steels is an advantageous proposal to guarantee durability and safety to reinforced concrete structures, especially in aggressive environments. However, the high cost of this material limits its use in this application. Thus, the use of semi-stainless steel can be an alternative to ensure greater durability of the reinforcement. This work sought to combine the use of steels with low percentages of Chromium (4%_p and 6%_p) in synthetic interstitial solutions, representative of concretes cured by carbonation. The steels were produced in an arc furnace, with elements of commercial purity. The alloys produced were rolled and annealed, in order to mimic the size of the grains. The microstructure was characterized by optical microscopy, and the chemical composition by spark optical emission spectrometry. The steels subjected to synthetic solution will be evaluated by electrochemical methods of open circuit potential (PCA), linear polarization resistance (RPL), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic potentiodynamic polarization (PPC). The use of low chromium steels as reinforcements of cement matrices cured by carbonation was evaluated.

Keywords: *Stainless steel, Reinforced concrete, CO_2 , Degradation, Sustainability.*