

Copyright 2008, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Resistência à corrosão de aço baixo carbono com diferentes concentrações de cobre **Alexandra S. Oliveira¹, Isolda Costa²**

Abstract

In this work the influence of copper addition on the aqueous corrosion resistance and mechanical properties of low carbon steel (SAE 1008) was investigated. Two carbon steel samples with 0.14% and 0.28% of copper were electrochemically tested in 0.1 mol L⁻¹ and 0.6 mol L⁻¹ sodium chloride solutions at room temperature. Mechanical characterization was performed through the tensile strength, yield strength and elongation on two types of steel before the electrochemical measurements. Corrosion potential measurements as a function of time and polarization curves showed similar corrosion behavior to both carbon steels, indicating that the increase in copper concentration from 0.14% to 0.28% had no significant effect on their corrosion resistance. Microscopic observations confirmed the electrochemical results. The results showed that the aqueous corrosion resistance and mechanical resistance of both tested steels were similar indicating that there is no beneficial effect in increasing the copper content in low carbon steel from 0.14% to 0.28% for applications under immersion.

Keywords: corrosion, carbon steel, copper

Resumo

Neste trabalho a influência da adição de cobre na resistência à corrosão aquosa e propriedades mecânicas do aço baixo carbono (SAE 1008) foi investigada. Amostras de dois aços contendo concentrações de cobre, 0,14% e 0,28%, foram submetidas a ensaios eletroquímicos em solução de cloreto de sódio 0,1 mol L⁻¹ e 0,6 mol L⁻¹ a temperatura ambiente. A caracterização mecânica foi realizada através da resistência à tração, limite de escoamento e alongamento nos dois tipos de aços antes das medidas eletroquímicas. Medidas do potencial de corrosão obtidas por dez horas e curvas de polarização anódica e catódica mostraram comportamentos de corrosão similares para ambas amostras, indicando que para as condições adotadas, o aumento de concentração de 0,14% para 0,28% não resultou em variações na resistência à corrosão e na resistência mecânica do aço. Observações realizadas pelo microscópio metalográfico confirmaram os resultados eletroquímicos. Os resultados mostram que sob o ponto de vista da corrosão não se justifica o aumento do teor de cobre na faixa adotada para aplicações em meios onde os materiais trabalhem sob imersão.

Palavras-chave: corrosão, aço carbono, cobre

¹ Mestre, Gerente do Laboratório de Materiais – Modine do Brasil Sistemas Térmicos LTDA

² Doutora, Pesquisadora – Instituto de Pesquisas de Energia Nuclear (IPEN)

1. Introdução

Aços baixa liga com alta resistência (HSLA) são um grupo de aços que contêm pequenas quantidades de elementos de liga e apresentam resistência ao escoamento superior a 275 MPa na condição laminada ou normalizado, além de terem melhor resistência à corrosão que os aços carbono. Dentre as classificações que esses aços possuem, destaca-se a categoria de “aços patináveis”, que contêm pequenas porcentagens de elementos de liga como o cobre, cromo e níquel, para aumentar a resistência à corrosão atmosférica e a resistência mecânica [1].

A presença desses elementos de liga também inibe a reação de redução do hidrogênio no aço, aumentando também a resistência à “corrosão sob tensão fraturante” em meios aquosos [2]; além de reduzir a taxa de corrosão por um quarto ou até a metade quando comparado aos aços convencionais [3]. O efeito benéfico da adição de cobre nas ligas de aço baixo carbono foi estudado por alguns autores, confirmando o seu comportamento quanto a melhor resistência à corrosão em condições atmosféricas e também sob imersão em solução contendo cloretos [4 - 9].

O grande diferencial dos aços patináveis em relação aos aços convencionais, é o fato que sob certas condições ambientais de exposição, ele pode desenvolver em sua superfície uma película de óxidos aderentes e protetores, chamada de pátina, que atua reduzindo a velocidade do ataque dos agentes corrosivos presentes na atmosfera [10].

Embora a principal aplicação dos aços patináveis seja para aplicação sob exposição atmosférica, a indústria de autopeças vem utilizando-o para aplicações onde se exige resistência à corrosão sob severas condições de imersão, como componentes de radiadores utilizados em máquinas agrícolas.

Considerando a competitividade de mercado, no sentido de obter fontes alternativas e com menor custo, novas ligas de aço baixo carbono vêm sendo desenvolvidas, apresentando menores concentrações de cobre, compensado pelo aumento do teor de silício e fósforo [11].

O objetivo desse trabalho é investigar e comparar a resistência à corrosão e resistência mecânica de dois aços baixa liga com diferentes concentrações de cobre (0,14 e 0,24%) em soluções de cloreto de sódio, a fim de avaliar o potencial de substituição do aço com teor superior a 0,20% de cobre por um com menor concentração de cobre (< 0,20%).

A investigação da resistência à corrosão dos aços com os dois teores de cobre foi realizada por medidas do potencial em circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica. As superfícies das amostras foram examinadas usando o microscópio metalográfico após as medições eletroquímicas a fim de comparar a intensidade do ataque corrosivo na superfície das amostras dos dois aços ensaiados.

2. Procedimentos Experimentais

Os materiais utilizados neste trabalho foram dois aços baixo carbono laminados a frio com adição de cobre, qualidade EP, fornecido pela Modine do Brasil, como chapas com dimensões de 100 x 100 x 1,5 mm. A Tabela 1 apresenta a composição química dos aços estudados. O aço # 1 segue a norma ASTM A-606 [12] e contém concentração de cobre superior a 0,20%. O aço # 2 corresponde a uma liga desenvolvida pela COSIPA, chamada COS COR [13] que apresenta teor de cobre superior a 0,10% e inferior a 0,20%.

Tabela 1 – Composição química (% em massa) das ligas estudadas.

Aço	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu
# 1	0,04	0,30	0,01	0,01	0,01	0,04	0,24%
# 2	0,08	0,39	0,02	0,01	0,01	0,03	0,14%

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em célula de três eletrodos, com eletrodo de referência de calomelano saturado e contra eletrodo de platina, os quais eram posicionados sempre no mesmo lugar relativamente ao eletrodo de trabalho. As células eletroquímicas foram construídas pela montagem do eletrodo de trabalho na posição frontal ao eletrodo de referência e contra-referência. As soluções utilizadas nos ensaios foram de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, naturalmente aeradas.

Para todos os ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato acoplado a um analisador de resposta em frequências (Gamry).

As curvas de polarização catódica foram obtidas desde o potencial de circuito aberto (PCA) até um potencial de $-1,0 \text{ V}$ em relação ao PCA, e as anódicas, do PCA até um potencial de $+2,0 \text{ V}$ em relação ao PCA, ou então o ensaio era interrompido quando a corrente total atingia 1 mA/cm^2 . A taxa de varredura adotada foi de $0,5 \text{ mV/s}$.

Observações microscópicas foram feitas nas amostras após as curvas de polarização. O equipamento usado para observação microscópica foi um microscópio metalográfico Olympus modelo SZ61.

Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina universal da marca Emic, seguindo os parâmetros conforme ASTM E-8 [14].

3. Resultados e discussão

3.1 Propriedades mecânicas e microestrutura

Os resultados dos ensaios mecânicos realizados com ambos os aços são apresentados na Figura 1. Os resultados mostram que o aumento na concentração de cobre, não teve grande influência nas propriedades mecânicas do aço, especificamente na resistência à tração, limite de escoamento e alongamento.

Segundo Comineli *et al.* [15], pequenas adições de cobre (0,2%) são frequentemente adotadas nos aços de baixa liga para aumentar a resistência mecânica, sem prejudicar a resistência ao impacto. Entretanto, o cobre pode também causar menor ductilidade no aço sob condições de oxidação, pois um filme de cobre com baixo ponto de fusão pode ser formado durante a fusão do material e penetrar ao longo do contorno de grão, iniciando a falha intergranular.

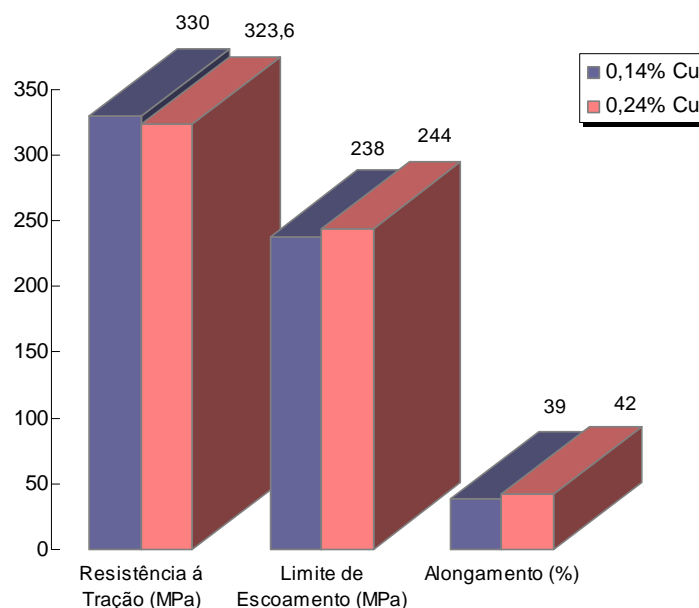


Figura 1 – Propriedades mecânicas dos aços utilizados neste trabalho.

As Figuras 2 (a e b) apresentam as microestruturas dos dois aços estudados, reveladas com ataque de Nital. É possível observar tamanhos de grãos um pouco maiores para o aço com 0,14% de Cu comparado ao aço com 0,24%. Essa diferença pode ser explicada pelo tratamento térmico realizado nos aços. A amostra com 0,14% foi submetida a recozimento completo após a laminação enquanto a amostra com 0,24% Cu foi normalizada, o qual consiste na austenitização completa do aço, seguida de resfriamento ao ar. Tem por objetivo refinar e homogeneizar a estrutura do aço.

O tratamento térmico nas ligas com adição de cobre é extremamente necessário, não somente para obter as propriedades mecânicas desejadas, mas também para reduzir a quantidade de precipitados segregados de CuS [16]. Entretanto, segundo Comineli *et al.* [17] essas segregações não devem ter efeito na ductilidade do material trabalhado a altas temperaturas, condição favorável para aplicação em autopeças.

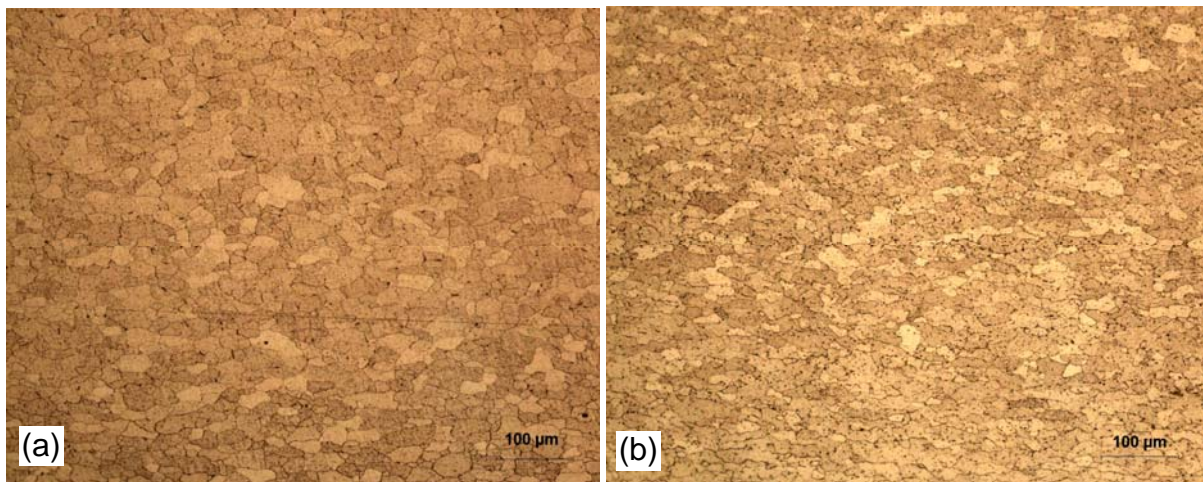


Figura 2 – Microestrutura dos aços: (a) com 0,14% de cobre (b) com 0,24% de cobre.

3.2 Resistência à corrosão

3.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto

O potencial em circuito aberto das amostras foi monitorado em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e 0,6 mol L⁻¹ por 10 horas. Como mostram as Figuras 3 e 4, ao final deste período, o potencial dos dois aços encontrava-se bastante estável. Os potenciais de estabilização, todavia, foram dependentes da concentração de NaCl, com valores menores na solução de maior concentração, mas para o meio de maior concentração foram quase coincidentes para os dois aços.

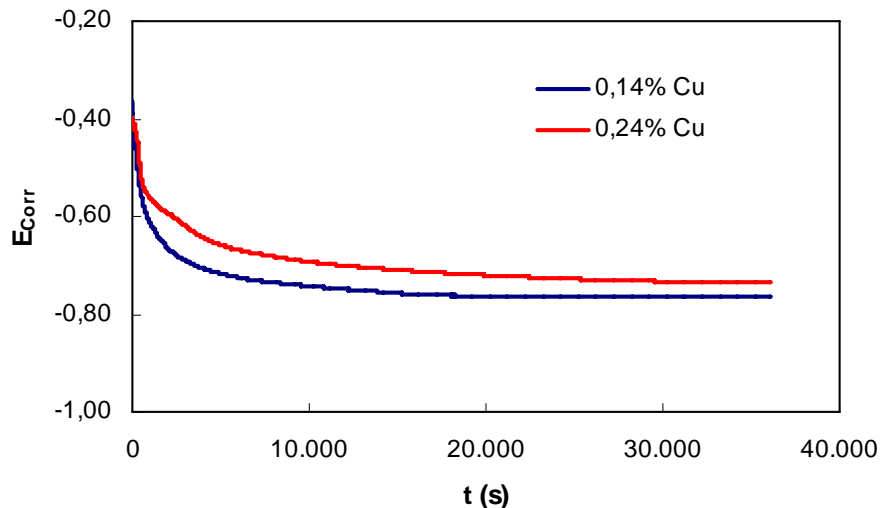


Figura 3 – Potencial em circuito aberto em função do tempo em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl.

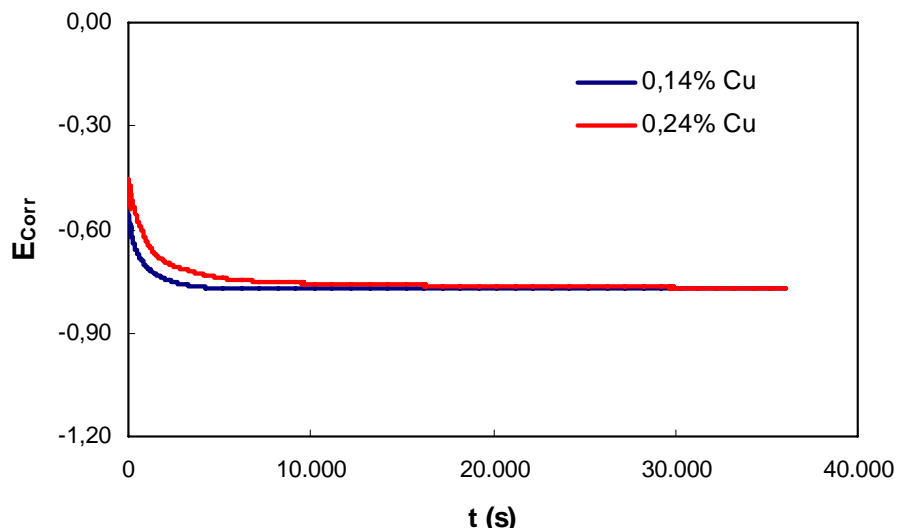


Figura 4 – Potencial em circuito aberto em função do tempo em solução 0,6 mol L⁻¹ de NaCl.

3.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As Figuras 5 e 6 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, para os dois aços. É possível observar resultados muito próximos para os dois aços nas duas soluções eletrolíticas usadas (0,1 mol L⁻¹ e 0,6 mol L⁻¹), com praticamente o mesmo potencial de corrosão, e densidades de corrente quase coincidentes, o que sugere que nas condições investigadas o aumento no teor de cobre no aço não afeta a resistência à corrosão.

Embora os ensaios tenham sido realizados a temperatura ambiente e em condição aerada, sabe-se que a resistência à corrosão dos aços baixa liga com pequena adição de cobre também é superior em solução altamente salinas e anaeróbica, comparado a outros tipos de aço-carbono [18].

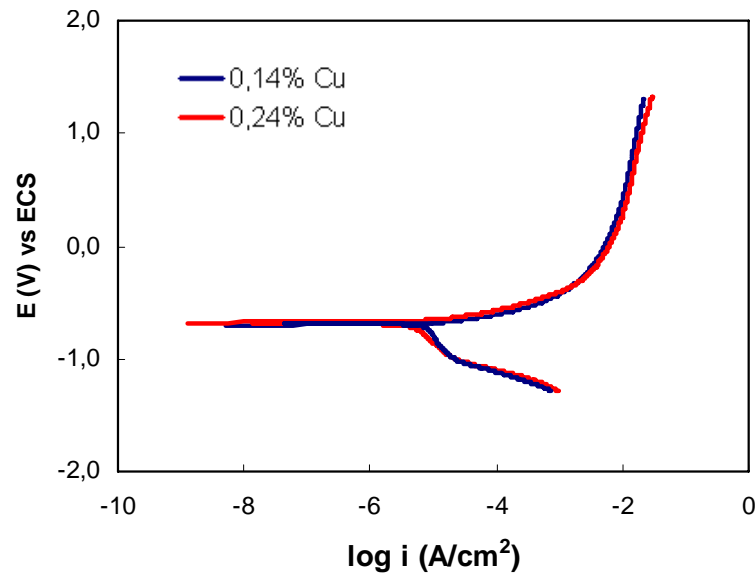


Figura 5 – Curvas de polarização anódica e catódica, em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ para amostras de aço com 0,14 e 0,24% de cobre.

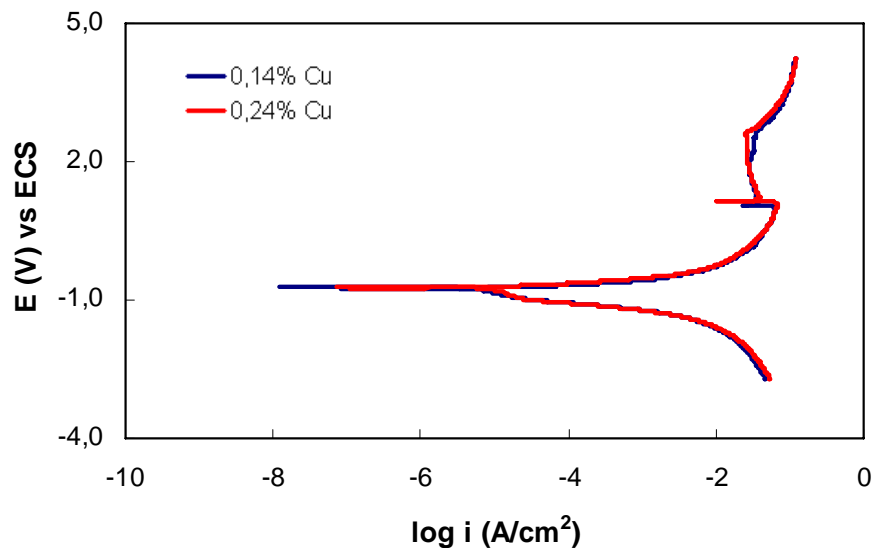


Figura 6 – Curvas de polarização anódica e catódica, em solução $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ para amostras de aço com 0,14% e 0,24% de cobre.

Embora haja concordância na literatura [1, 6, 7] sobre o efeito benéfico da adição de cobre na resistência à corrosão do aço baixa liga, os resultados obtidos no presente trabalho indicam que o aumento de 0,14% para 0,24% de cobre não resulta em aumento na resistência à corrosão que justifique este custo adicional. O comportamento eletroquímico de ambos os aços foi muito similar.

Para condições atmosféricas, a resistência à corrosão dos aços patináveis pode ser explicada como ocorrendo em duas etapas. Na primeira, a taxa de corrosão é mais alta, enquanto na segunda, onde ocorre uma redução significativa desta taxa devido à camada compacta e protetora de produtos de corrosão formada gradualmente durante a exposição [19]. Entretanto sob imersão, Melchers *et al.* [20] explica que o processo de corrosão generalizada dos aços carbono e patináveis, sendo catodicamente controlado, ou seja, limitado pela difusão do oxigênio, não é afetado significativamente pela composição do aço.

3.4 Observação Microscópica

As micrografias mostradas nas Figuras 7 e 8 apresentam alguns aspectos da superfície das amostras após os ensaios de polarização. As imagens apresentadas foram obtidas de uma região previamente selecionada.

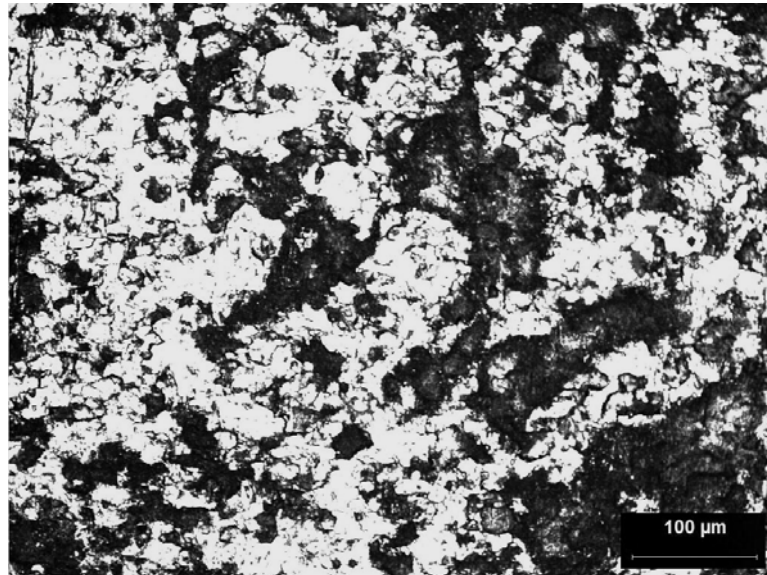


Figura 7 – Superfície da amostra de aço com 0,14% Cu após ensaio de polarização.

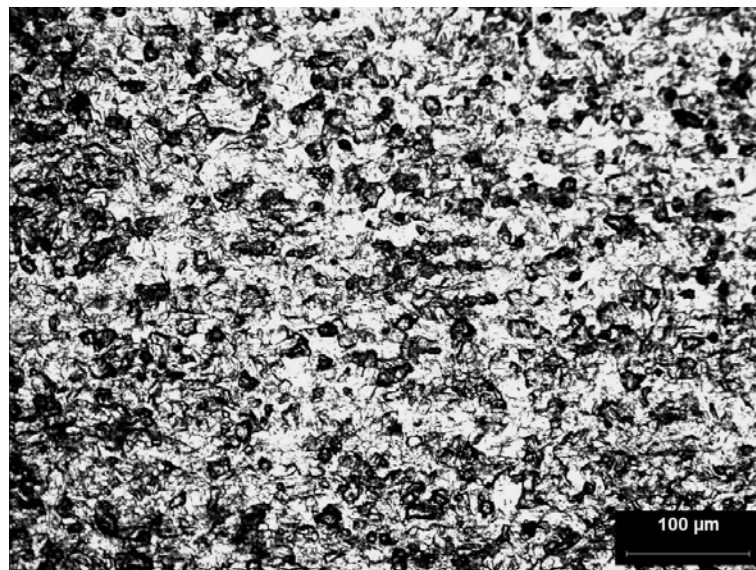


Figura 8 – Superfície da amostra de aço com 0,24% Cu após ensaio de polarização.

Os resultados indicam ataque generalizado e bastante similar na superfície dos dois aços durante a polarização, embora algumas regiões apresentem maior ataque do que outras. A pequena diferença observada pode ser devida à principal diferença entre as amostras: tratamento térmico o qual resultou em tamanhos de grãos distintos, conforme apresentado no item 3.1.

Embora o formato dos pites encontrados não tenham sido avaliados, Szauer *et al.* [21] afirma que a morfologia deles depende da composição do aço, sendo provável que a heterogeneidade dos aços seja devido à adição de cobre somado a presença dos outros

elementos de liga, como Mn, Cr, V, Ti e Al; resultando em uma maior dissolução das fases “homogêneas” dentro das cavidades dos pites.

4. Conclusões

As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão aquosa de dois aços baixa liga com teores de cobre 0,14% e de 0,28% avaliadas neste trabalho foram bastante similares indicando que o aumento de cobre de 0,14% para 0,28% não resulta em variação na resistência à corrosão ou resistência mecânica do aço que justifique o maior custo envolvido no aço de maior teor de cobre. Tais resultados sugerem que o aço de menor teor de cobre poderia ser usado sem comprometimento de suas propriedades e com vantagem econômica sobre o de maior teor de cobre.

5. Referências Bibliográficas

- [1] ASM - AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook: Fatigue and Fracture**. 4. ed. Ohio: Materials Park, 2005. v.19, p.618.
- [2] CHOI, Y.S.; KIM, J.G. – Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement cracking of welded weathering steel and carbon steel in a simulated acid rain environment. **Materials Science and Technology**, v. 19, p. 1737–1746, Dec. 2003.
- [3] High Strength Low Alloy (HSLA) Corrosion. <http://www.corrosion-doctors.org/MatSelect/corrHSLA.htm>. Acesso em 26/02/08.
- [4] CHENA, Y.Y.; TZENGB, H.J.; WEIB, L.I.; SHIH, H.C. – Mechanical properties and corrosion resistance of low-alloy steels in atmospheric conditions containing chloride. **Materials Science and Engineering A**, 2005, v. 398 (1-2), 47-59.
- [5] CHENA, Y. Y.; TZENGB, H. J.; WEIB, L. I.; WANGC, L. H.; OUNGC, J. C.; SHIH, H. C. – Corrosion resistance and mechanical properties of low-alloy steels under atmospheric conditions. **Corrosion Science**, 2005, v. 47 (4), 1001-1021.
- [6] UJIRO, T.; SATOHA, A, S.; STAEHLEB, R. W.; SMYRL, W. H. – Effect of alloying Cu on the corrosion resistance of steels in chloride media. **Corrosion Science**, 2001, v. 43 (11), 2185-2200.
- [7] GUEDESA, I.C.; AOKIA, I.V.; CARMEZIMB, M.J; MONTEMORC, M.F.; FERREIRAC, M.G.S.; BELO, M. D. C. The influence of copper and chromium on the semiconducting behaviour of passive films formed on weathering steels. **Thin Solid Films**, 2006, v. 515 (4,5), 2167-2172.
- [8] CHOI, Y.S.; KIM, J. G. – Aqueous corrosion behavior of weathering steel and carbon steel in acid-chloride environments. **Corrosion** 2000, vol. 56, no12, pp. 1202-1210.
- [9] KIHIRAA, H.; SENUMAA, T.; TANAKAB, M.; NISHIOKAB, K.; FUJIIC, Y.; SAKATA, Y. – A corrosion prediction method for weathering steels. **Corrosion Science** Volume 47, Issue 10, October 2005, Pages 2377-2390.

- [10] PANNONI, F. D. – História, comportamento e usos dos aços patináveis na engenharia estrutural brasileira. http://www.gerdau.com.br/GerdauAcominas/upload/produtos/perfis/caracteristicatecnicapf/artigostecnicos/Historia_comportamento_e_uso_dos_acos_patinaveis.pdf
Acesso em 27/02/08.
- [11] SILVA, M. R. S.; SILVEIRA, J. H. D.; GORNI, A. A.; GUIA, J. R. P.; CAPIOTTO, N.; GOMES, H. L.; FILHO, C. C. – Desenvolvimento de novos aços patináveis laminados a quente na COSIPA COS AR COR 300 E 350. 16th IAS Rolling, Conference, 2006, San Nicolas, Argentina.
- [12] ASTM - American Society for Testing and Materials. A606-04 – Standard Specification for Steel, Sheet and Strip, High-Strength, Low-Alloy, Hot-Rolled and Cold-Rolled, with Improved Atmospheric Corrosion Resistance. 2004, Pennsylvania.
- [13] COSIPA. <http://www.cosipa.com.br/ext/produtos/laminados/prod.asp>. Acesso em 28/02/08.
- [14] ASTM - American Society for Testing and Materials. E8-04 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. 2004, Pennsylvania, v. 03.01.
- [15] COMINELI, O.; TULING, A.; MINTZ, B.; KARJALAINEN, L.P. – The influence of a small addition of Ti on the hot ductility of Cu containing steels. 62nd Congresso Internacional da ABM. 23 – 27 de Julho de 2007. Vitória – ES. **Anais**. p. 3085-3094.
- [16] DHUA, S. K.; RAY, A. A.; SARMA, D. S. – Effect of tempering temperatures on the mechanical properties and microstructures of HSLA-100 type copper-bearing steels. **Materials Science and Engineering A**, 2001, v. 318 (1-2), 197-210.
- [17] COMINELI, O.; KARJALAINEN, L.P.; DIPENAAR, R. – The influence of inclusions on the hot shortness of Cu containing steels. 62nd Congresso Internacional da ABM. 23 – 27 de Julho de 2007. Vitória – ES. **Anais**. p. 3095-3106.
- [18] MELCHERS, R.E. – Modelling of marine immersion corrosion for copper-bearing steels. **Corrosion Science**, 2003, v. 45, 2307–2323.
- [19] Zhang, Q. C.; Wua, J. S.; Wangb, J. J.; Zhengb, W. L.; Chenc, J. G.; Li, A. B. – Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere. **Materials Chemistry and Physics**, 2003, v. 77, 603-608.
- [20] MELCHERS, R. E.; WELLS, T. – Models for the anaerobic phases of marine immersion corrosion. **Corrosion Science**, 2006, v. 48, 1791–1811.
- [21] SZAUER, T.; JAKOBS, J. – The pitting corrosion of low alloy and mild steels. **Corrosion Science**, v. 16, p. 945–949, 1976.