



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
Núcleo de Materiais Metálicos

Proc. 0204/11/16162

APLICAÇÃO DE TITÂNIO E SUAS LIGAS NA CONSTRUÇÃO

Estudo da Corrosão Galvânica do Par Aço Inoxidável/Titânio em Meio Alcalino

Estudo "Inovação em ligas metálicas e nos sistemas de protecção dos materiais metálicos", inserido no Tema "Conservação e Requalificação" do Plano de Investigação Programada do LNEC para 2005-2008

Lisboa • Setembro de 2007

I&D MATERIAIS

RELATÓRIO 274/2007 – NMM

Aplicação de titânio e suas ligas na construção.
Estudo da corrosão galvânica do par aço inoxidável/titânio em meio alcalino

Neste relatório, após uma introdução em que se resumem as características do titânio e das suas ligas mais relevantes para a aplicação como material de construção e se apresentam aplicações destes materiais na construção civil, apresentam-se resultados de um trabalho experimental preliminar desenvolvido com o objectivo de estudar a corrosão galvânica de aço inoxidável quando associado a titânio, em meio alcalino, a várias temperaturas.

Application of titanium and titanium alloys as building material.
Study of the galvanic corrosion of stainless steel and titanium in alkaline
environment

In this report, after an introduction, where the most relevant characteristics of the titanium and its alloys are presented, for the application as building material in civil construction, the results of a preliminary experimental work, developed with the objective to study the galvanic corrosion of stainless steel when associated to titanium, in alkaline environment, to several temperatures are presented.

INDICE DO TEXTO

Preâmbulo	1
1. Introdução	3
2. Propriedades do titânio e das suas ligas	4
2.1. Graus e ligas de titânio	4
2.2. Propriedades físicas	8
3. Resistência à corrosão	9
4. Aplicações na construção civil	11
5. Parte experimental	16
5.1. Introdução	16
5.2. Detalhes experimentais	16
5.2.1. Materiais e reagentes	16
5.2.2. Equipamento	17
5.2.3. Montagem experimental	18
5.2.4. Construção das pontes salinas	19
5.3. Resultados e sua análise	20
5.3.1. Ensaio electroquímico	20
5.3.1.1. Comportamento galvânico do par titânio/aço de construção	20
5.3.1.2. Comportamento galvânico do par titânio/aço inoxidável	27
5.3.1.3. Análise geral	33
5.3.2. Observação e caracterização da superfície dos eléctrodos	36
5.3.2.1. Observação visual	36
5.3.2.2. Observação em MEV e análise por EDS	37
5.3.2.3. Análise geral	58
6. Conclusões	59
7. Bibliografia	60

Preâmbulo

A associação de excelentes características mecânicas com uma baixa densidade e elevada resistência à corrosão tem despertado o interesse na utilização do titânio e suas ligas como material estrutural. Os maiores desenvolvimentos têm-se verificado em aplicações aeroespaciais e industriais onde as ligas de titânio representam uma alternativa às ligas de alumínio e na medicina devido às características de biocompatibilidade. Na indústria da construção civil a sua utilização é relativamente recente, sendo o titânio utilizado sobretudo como revestimento exterior de edifícios.

Neste relatório, após uma introdução em que se resumem as características do titânio e das suas ligas mais relevantes para a aplicação como material de construção e se apresentam aplicações destes materiais na construção civil, apresentam-se resultados de um trabalho experimental preliminar desenvolvido com o objectivo de estudar a corrosão galvânica de aço inoxidável quando associado a titânio, em meio alcalino, a várias temperaturas.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do estudo "Inovação em ligas metálicas e nos sistemas de protecção dos materiais metálicos", inserido no tema "Conservação e Requalificação" do Plano de Investigação Programada do LNEC para 2005-2008 (Proc. 0204/11/16162).

A actividade experimental foi realizada no Núcleo de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais, pelo Dr. Pedro Miguel Ramos Ferreira, no âmbito do estágio profissionalizante para a obtenção da licenciatura em Química Tecnológica pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. O estágio teve como orientadora, por parte do LNEC, a Investigadora Auxiliar Elsa Vaz Pereira e, por parte da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, a Professora Estrela Jorge.

1. Introdução

O titânio foi pela primeira vez identificado como constituinte da crosta terrestre nos finais do século XVIII. Embora se encontre entre os dez elementos mais abundantes da crosta terrestre, o metal na forma pura é extremamente difícil de obter pelo que a sua utilização, fora do ambiente laboratorial, se iniciou apenas nos anos 40, com o desenvolvimento do processo Kroll, ainda hoje utilizado. Nos anos 50, assiste-se ao desenvolvimento das primeiras ligas de titânio na indústria aeronáutica, principalmente com o aparecimento dos aviões supersónicos, tendo-se desde então difundido a sua utilização a várias outras indústrias.

Actualmente, o titânio e suas ligas são utilizados sobretudo em aplicações aeroespaciais e industriais onde representam uma alternativa às ligas de alumínio, em particular quando é requerida elevada resistência a altas temperaturas. A sua utilização é, no entanto, também competitiva na indústria química, devido à excelente resistência à corrosão, bem como em medicina, por exemplo na construção de próteses, devido à associação da biocompatibilidade com excelentes características mecânicas.

Cerca de 94% do titânio extraído é comercializado na forma de dióxido de titânio (TiO_2), principalmente para a indústria de pigmentos. No Quadro 1 apresenta-se o consumo mundial de titânio puro e sua distribuição pelos vários segmentos de mercado [1].

Quadro 1: Consumo de titânio por segmentos de mercado [1]

<i>Segmentos de mercado do titânio</i>	<i>Consumo, toneladas</i>
Indústria aeroespacial civil	14000 – 19000
Indústria aeroespacial militar	3000 – 4000
Indústria química/energética	20000 – 25000
Desporto/lazer	3000
Arquitectura	500
Medicina	800
Outros	1000
Total	42300 - 53300

Embora o elevado custo tenha limitado uma mais ampla utilização noutro tipo de indústrias, Quadro 2, assiste-se a investimentos por parte da indústria americana e japonesa no desenvolvimento de novos processos produtivos, perspectivando-se, assim, a curto prazo uma maior utilização deste tipo de metal [2, 3, 4].

Na indústria da construção civil a utilização do titânio é relativamente recente, existindo referências à aplicação em elementos de reforço para restauro de monumentos, como é o caso do *Parthenon* em Atenas e a *Colonna Antonina* em Roma [5], em janelas, ventiladores e vários acessórios para aplicação exterior e interior. A maior utilização tem sido, contudo, como revestimento exterior de edifícios, devido não só à sua excelente resistência à corrosão como aos efeitos estéticos que pode permitir. O exemplo mais emblemático é o conhecido museu Guggenheim em Bilbao, construído em 1997.

Quadro 2: Comparação do consumo e custo do titânio como o de outros metais utilizados em engenharia [1]

<i>Metal</i>	<i>Consumo mundial (1000 Toneladas)</i>	<i>\$/Tonelada</i>
Aço	730 000	400
Alumínio	20 000	1 500
Aço Inoxidável	13 000	2 000
Titânio	50 - 73	25 000 – 18 000

2. Propriedades do titânio e das suas ligas

2.1. Graus e ligas de titânio

O titânio encontra-se em vários minerais tais como a *ilmenita*, FeTiO_3 , o *rutilo* (TiO_2), e a *perovquita*, CaTiO_3 , não existindo na natureza na forma metálica. As minas de titânio encontram-se uniformemente distribuídas pelo mundo, no entanto, a Rússia, o Kazaquistão e o Japão são os responsáveis por 75% da produção mundial.

O titânio puro é um metal dúctil e maleável, com uma tonalidade entre o branco e o prateado. No estado sólido e puro pode encontrar-se em duas fases, a fase α , estável abaixo dos 882°C, e a fase β , estável a partir deste valor de temperatura. A fase β , menos densa, pode ser encontrada à temperatura ambiente como impureza ou como inclusão na fase α .

A grande diversidade de ligas de titânio actualmente existente (no *Batelle Memorial Institute* foram testadas e avaliadas mais de 3000 composições distintas) evidencia o esforço que está a ser desenvolvido neste domínio no sentido desenvolver materiais mais competitivos. O principal esforço tem vindo da indústria aeroespacial onde as ligas à base de níquel e cobalto para a gama de temperaturas de 250°-600°C têm sido substituídas por ligas de titânio, dado que apresentam melhores propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão.

As ligas de titânio são classificadas como do tipo α , $\alpha+\beta$ e β de acordo com as fases presentes nas ligas à temperatura ambiente. Uma vez que no titânio puro, a estrutura cristalina é hexagonal compacta (α) até aos 882°C e cúbica de corpo centrado (β) até ao ponto de fusão (1668°C), a adição de elementos de liga altera a temperatura de transformação α - β . Designam-se por *estabilizadores α* os elementos que elevam esta temperatura e por *estabilizadores β* os que a diminuem.

São exemplos de *estabilizadores α* o alumínio e o zircónio, sendo o alumínio o elemento mais importante. As adições de alumínio diminuem ligeiramente a densidade e aumentam a resistência mecânica do titânio, embora as ligas deste tipo, α , não permitam tratamento térmico.

O vanádio é o *estabilizador β* mais comum. Outros exemplos deste tipo de estabilizador são o molibdénio, o ferro, o crómio, o níquel, o cobre e o silício. As ligas do tipo β podem submeter-se a tratamento térmico e são caracterizadas por uma maior densidade do que o titânio, são mais fáceis de fabricar e a resistência à corrosão é superior à do metal puro.

Existem ainda ligas que combinam elementos do tipo α e β , são ligas com resistência mecânica moderadamente elevada (600 a 1250 MPa) e podem ser tratadas mecânica e termicamente.

No Quadro 3 apresenta-se a composição e propriedades mecânicas das ligas de titânio mais comuns a temperatura ambiente [3, 6].

Quadro 3: Composição e propriedades mecânicas das ligas de titânio mais comuns a temperatura ambiente [3, 6]

<i>Liga</i>	<i>Tipo</i>	<i>Tensão de rotura, MPa</i>	<i>Densidade, g/cm³</i>	<i>Módulo de elasticidade, GPa</i>
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	Quase α	900	4,54	114
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	900	4,43	114
Ti-4Al-4Mo-2Sn	$\alpha+\beta$	1100	4,60	114
Ti-10V-2Fe-3Al	Quase β	1250	4,65	103
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	β	1000	4,76	103
Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo	β	1170	4,82	103

Sabe-se que a adição de metais nobres, tais como o molibdénio, o zircónio e o níquel, entre outros, melhora a resistência à corrosão do titânio, enquanto que a adição de ferro, crómio ou alumínio, bem como elevados níveis de oxigénio, azoto e hidrogénio reduz a resistência à corrosão [3].

Em geral as ligas do tipo α são utilizadas em aplicações criogénicas, em determinadas partes constituintes dos aviões e no fabrico de equipamento. As ligas do tipo $\alpha-\beta$ destinam-se em geral à construção de turbinas de aviões, material náutico e em próteses na medicina. As ligas β são em geral seleccionadas para aplicações que exigem elevadas solicitações mecânicas [3, 7, 8].

Nos últimos anos têm sido desenvolvidas ligas de titânio-níquel numa razão 50/50 com características inovadoras, designadas por *ligas com memória de forma*. Neste tipo de

ligas, o tipo de estrutura cristalina que prevalece depende tanto da temperatura como da sollicitação externa a que o material está sujeito. As ligas com memória de forma são essencialmente conhecidas pela sua capacidade de retomar a forma inicial por acção do calor após terem sido deformadas a uma temperatura mais baixa. As mudanças reversíveis entre as fases e consequentes alterações nas propriedades eléctricas, térmicas e mecânicas permitem inúmeras aplicações inovadoras, perspectivando-se que venham a encontrar variadíssimas aplicações na engenharia civil [9, 10].

O titânio puro comercial é classificado em seis graus (1 a 4, 7 e 11) [11]. Em todos os graus o teor de carbono é de 0,08% e de hidrogénio 0,015%. A principal diferença entre os vários graus é a quantidade de oxigénio e azoto existentes, as quais influenciam as propriedades mecânicas - Quadro 4.

Quadro 4: Composição química e resistência mecânica dos quatro graus de titânio comercial [11]

<i>Grau</i>	<i>Composição química (%)</i>				<i>Tensão de rotura (min.) MPa</i>
	N	O	Fe	Pd	
1	0,03	0,18	0,20	-	240
2	0,03	0,25	0,30	-	340
3	0,05	0,35	0,30	-	450
4	0,05	0,40	0,50	-	550
7	0,03	0,25	0,30	0,2	340
11	0,03	0,18	0,20	0,2	240

O grau 2 é o mais utilizado. Os graus 1 e 11 são sobretudo utilizados no revestimento de componentes de forma a garantir boa resistência à corrosão sem grandes exigências em termos de resistência mecânica. O titânio de grau 3 é usado principalmente em vasos de pressão. O de grau 4 é o mais utilizado na indústria aeronáutica.

2.2. Propriedades físicas

No Quadro 5 apresentam-se algumas propriedades físicas do metal.

Quadro 5: Propriedades físicas do titânio [12]

<i>Propriedades</i>	<i>Valor</i>
Ponto de fusão, °C	1668 ± 5
Ponto de ebulição, °C	3260
Densidade a 25°C, g/cm ³	4,5 (elevada pureza) 4,51 (pureza comercial)
Densidade, g cm ⁻³ (fase α a 20°C)	4,507
Densidade, g cm ⁻³ (fase β a 885°C)	4,35
Transformação de fase, °C	882,5
Coefficiente de expansão térmica, a 20°C, K ⁻¹	8,41 × 10 ⁻⁶
Condutividade térmica a 20-25°C, W cm ⁻¹ K ⁻¹	0,221 (elevada pureza) 0,226-0,201 (pureza comercial)
Resistência eléctrica, a 20°C, nΩ.m	420
Módulo de elasticidade a 25°C, GPa	100-110
Módulo de rigidez a 25°C, GPa	411,8-431,5

A característica mais importante do ponto de vista económico é a relação entre a resistência mecânica e a densidade. Também o facto do coeficiente de expansão térmica ser baixo, da ordem de grandeza do do vidro e do granito, também torna o metal competitivo para algumas aplicações [3, 6, 12].

No Quadro 6 comparam-se algumas propriedades físicas do titânio com as do ferro e alumínio, onde se pode verificar que a densidade do titânio é intermédia entre a do ferro e do alumínio, bem como o módulo de elasticidade e o coeficiente de expansão térmica é inferior ao dos outros metais.

Quadro 6: Comparação entre algumas propriedades físicas do titânio, ferro e alumínio [1, 3, 12]

	<i>Titânio</i>	<i>Ferro</i>	<i>Alumínio</i>
Densidade, g cm ⁻³	4,5	7,8	2,7
Temperatura de fusão, °C	1 670	1 535	658
Módulo de elasticidade, MPa	110 000	204 000	71 000
Condutividade térmica (geral), W m ⁻¹ K ⁻¹	21,6	71	242
Difusibilidade térmica, m ² s ⁻¹	7,7x10 ⁻³	21,8x10 ⁻³	102x10 ⁻³
Coefficiente de expansão térmica (0-100°C), K ⁻¹	8,5x10 ⁻⁶	12,3x10 ⁻⁶	23,7x10 ⁻⁶

3. Resistência à corrosão

O titânio apresenta uma excelente resistência à corrosão atmosférica tanto em ambientes marítimos como industriais. A elevada resistência à corrosão resulta da formação espontânea de filmes de óxidos protectores na superfície do metal, contínuos, de elevada aderência, estáveis e com grande capacidade de regeneração quando danificados [13, 14]. Estes filmes podem também ser criados artificialmente de forma a melhorar a resistência à corrosão para certas aplicações ou para promover alterações de cor.

A composição e espessura dos filmes de óxidos protectores formados naturalmente dependem das condições ambientais e dos meios em contacto com o metal. Tipicamente os filmes de óxido formados espontaneamente quando o metal puro entra em contacto com o ar têm geralmente menos de 10 nm de espessura e são invisíveis a olho nu [15]. A espessura do filme continua, contudo a aumentar com o tempo. O composto maioritário é TiO₂, existindo também outros óxidos de Ti como o Ti₂O₃ e o TiO. A exposição a condições anodras é de evitar uma vez que o filme não terá possibilidade de regeneração uma vez danificado.

Através de anodização é possível variar a espessura do filme de óxidos, permitindo obter produtos de titânio com uma gama alargada de cores – Quadro 7 [7].

Quadro 7: Gama de cores do em função da espessura do filme de óxido [7]

<i>Espessura do filme de óxido (nm)</i>	<i>Gama de cores</i>
Até ~10	Prateado
10 – 30	Castanho
~50	Azul
~75	Amarelo
~100	Violeta
120 – 150	Verde
~150	Rosa
>150	Combinação de cores

A temperaturas superiores a 80°C o titânio e suas ligas podem sofrer corrosão localizada em soluções com cloretos, iodetos, fluoretos e sulfatos. A corrosão é em geral do tipo localizado e dá-se preferencialmente em pequenas imperfeições existentes no filme de óxidos, em particular junto a zonas de soldadura ou de junção metálica. De notar, contudo, que as ligas de titânio apresentam uma resistência a esta forma de corrosão superior à do aço inoxidável e à das ligas de níquel [14, 16].

Poderá também ocorrer corrosão galvânica quando da associação do titânio a um metal menos nobre, sobretudo se a área do titânio for superior à do metal. O aço de construção é disso um exemplo.

Na Figura 1 apresentam-se valores de velocidade de corrosão de vários metais e ligas isolados e quando em contacto com o titânio, em água do mar à temperatura ambiente, para razões de área do metal ou liga (ânodo - A_a) / área do cátodo (titânio - A_c) de 10/1 e 1/10. Da análise desta figura pode concluir-se que, para alguns metais, como é o caso, por exemplo, do aço inoxidável do tipo AISI 304, em água do mar e à temperatura ambiente, a corrosão galvânica tem pouca expressão.

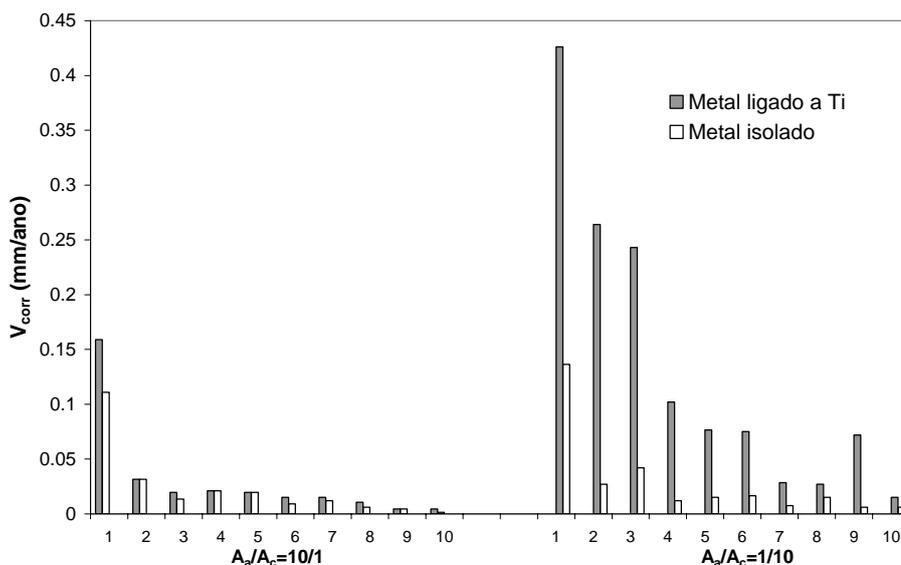


Figura 1: Velocidade de corrosão (V_{corr}) de vários metais isolados e em contacto com titânio, em água do mar à temperatura ambiente, para razões de área do ânodo (A_a)/ área do cátodo (A_c) de 10/1 e 1/10. 1 – Aço de construção, 2 – Liga Cu-10Sn-2Zn, 3 – Alumínio, 4 – Liga 70Cu-30Ni, 5 – Liga 80Cu-20Ni, 6 – Liga de Ni-Cu Monel 400, 7 – Bronze de alumínio (CDA C61400), 8 – Bronze 60/40 (CDA C28000), 9 – Bronze de alumínio (CDA C68700), 10 – Aço inoxidável (AISI 304) [adaptado de 15]

4. Aplicações na construção civil

Apesar do elevado custo, a excelente resistência à corrosão atmosférica, elevada resistência mecânica e baixa densidade tornam o titânio e suas ligas metais naturalmente interessantes para aplicações na construção civil. A maior utilização tem sido, como já foi referido, em revestimentos de fachadas de edifícios, devido não só à sua excelente resistência à corrosão como aos efeitos estéticos que pode permitir, mas também em telhados/coberturas, painéis, revestimentos protectores em portos marítimos, tubagens, esculturas e monumentos.

As primeiras utilizações de titânio no revestimento de edifícios ocorreram no Japão, nos anos 70, sendo sobretudo utilizado na arquitectura tradicional, em substituição de telhados de cobre, os quais, nalguns tipos de ambiente, devido ao aumento dos níveis de poluição atmosférica ou à proximidade ao mar revelaram ter um tempo de vida demasiado curto (Figura 2). Gradualmente o material passou a ser procurado e utilizado

em variadíssimos tipos de edifícios, como por exemplo no revestimento de coberturas móveis de estádios, não apenas pela sua elevada resistência à corrosão mas sobretudo pela possibilidade de conferir características arquitectónicas inovadoras [3] – Figura 2.

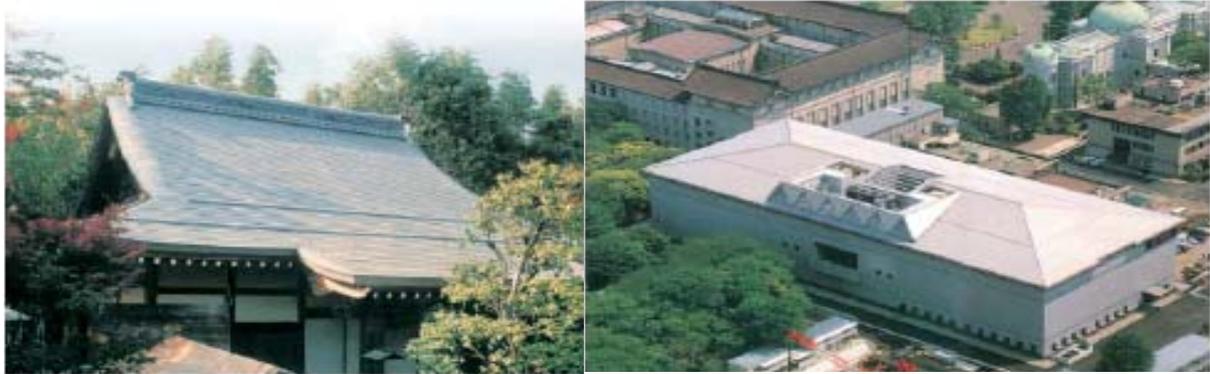


Figura 2: Aplicação de titânio em substituição de telhados tradicionais de cobre no Japão. Santuário principal do templo Koetsuji em Quioto (esquerda). Museu nacional de Tóquio (direita)



Figura 3: Aplicação de titânio no revestimento de coberturas móveis de estádios. Estádio Fukuoka (em cima). Estádio Oita - Big Eye (em baixo)

Actualmente existem já inúmeros edifícios revestidos a titânio em vários países tais como o Museu da Ciência em Glasgow, o Museu Van Gogh em Amesterdão, o novo Museu de Arte em Denver, uma nova extensão do aeroporto internacional de Paris e o novo aeroporto internacional de Abu Dhabi entre outros [20, 21, 22] – Figura 4.



Figura 4: Exemplos de aplicação de titânio no revestimento de edifícios

Na Europa, o revestimento exterior do museu Guggenheim, em Bilbao, constitui o primeiro ponto de referência de utilização do material em larga escala. O museu é revestido tanto nas fachadas como na cobertura por 42 875 folhas de titânio puro do grau 1 (0,6m X 1,2m) – Figura 5.



Figura 5: Museu Guggenheim [17]

O museu situa-se junto a um rio e a poucos quilómetros do mar. Ainda durante a fase de construção observou-se existirem diferenças de tonalidade entre as placas e a presença de manchas acastanhadas em alguns painéis. Este tipo de manchas foi atribuído, principalmente, à deposição de sujidade, sujidade essa que foi sendo incorporada no filme de passivação, à medida que a camada de óxidos foi aumentando com o tempo [18]. São, no entanto, conhecidos outros casos de descoloração de coberturas e fachadas em titânio em que a cor prateada muda gradualmente para um tom castanho pálido. Estudos efectuados recentemente mostraram, no entanto, que a descoloração poderá ser evitada com adequado tratamento de superfície do metal [19].

Existem também referências de aplicação de titânio no restauro de monumentos, por exemplo como reforço em elementos de pedra, - *Parthenon* em Atenas e a *Colonna Antonina* em Roma [5] – Figura 6. No futuro perspectiva-se que o titânio seja competitivo nesta área em que o custo perde relevância face à elevada durabilidade do material, associada à elevada resistência mecânica e ao baixo coeficiente de expansão térmica, semelhante ao de materiais cerâmicos utilizados em obras de restauro.

Outra área em franco desenvolvimento e na qual o titânio poderá ser também competitivo é na protecção de materiais menos nobres em ambientes corrosivos, encontrando-se já em desenvolvimento vários materiais compósitos em que são utilizadas lâminas de titânio de pequena espessura nas superfícies que irão ficar expostas aos meios agressivos. Por exemplo, na Figura 7 mostra-se a aplicação de um *encamisamento* de titânio na protecção de pilares de aço em ambiente marítimo [23].

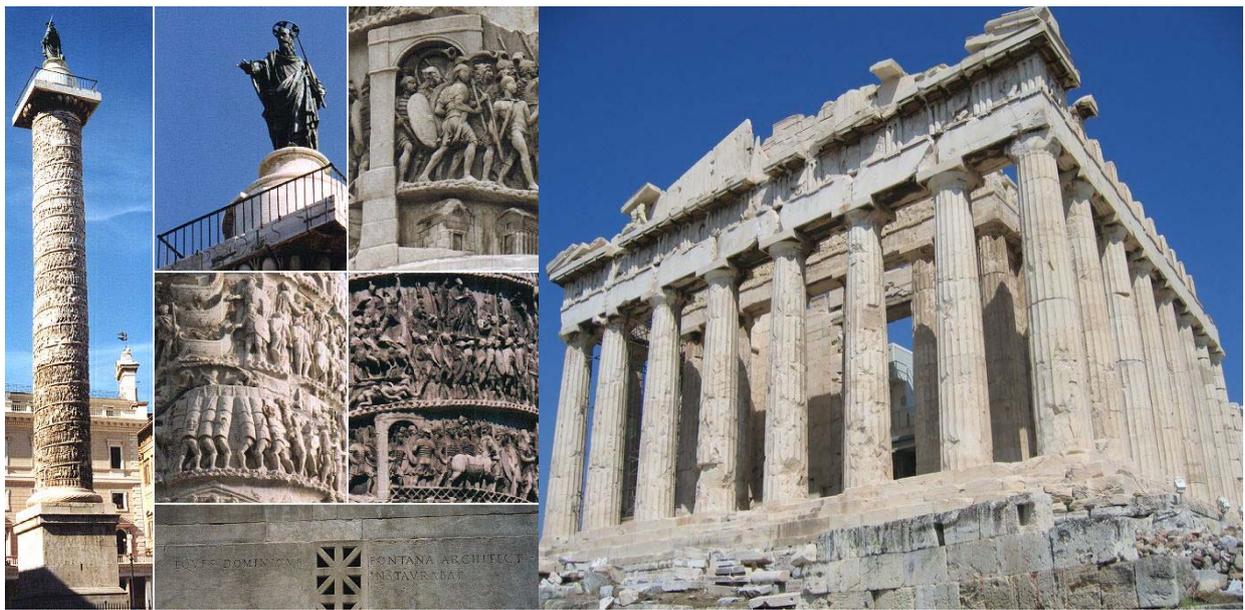


Figura 6: *Colonna Antonina* em Roma (Séc. II DC) e *Parthenon* em Atenas (Séc V AC)



Figura 7: Pilares de aço revestidos a titânio. Trans-Tokyo Bay Highway [23]

5. Parte experimental

5.1. Introdução

O trabalho experimental desenvolvido teve como principal objectivo a avaliação da existência de corrosão galvânica de aço inoxidável quando associado ao titânio, com a finalidade de analisar a possibilidade de utilizar conjuntamente estes dois metais.

O estudo foi efectuado meio alcalino para dois valores de pH (13 e 8), a duas temperaturas (25 e 55°C) e para dois teores de oxigénio. A existência de corrosão galvânica foi avaliada através de medições de corrente galvânica e através da observação da superfície das amostras por MEV/EDS, após exposição das amostras nos vários meios em análise. Comparou-se também o comportamento do par galvânico titânio/aço inoxidável com o par galvânico titânio/aço de construção cuja ocorrência de corrosão é conhecida nos meios em estudo.

5.2. Detalhes experimentais

5.2.1. Materiais e reagentes

Eléctrodos

Titânio – Pequenos troços constituintes de uma rede de titânio com aproximadamente 6 cm de comprimento e de secção rectangular de 1mm x 0,5mm

Aço de construção – Varão de aço de construção liso com 1 mm de diâmetro

Aço inoxidável – Varão de aço inoxidável liso com 0,45 mm de diâmetro

Referência – Eléctrodo saturado de calomelanos da marca Radiometer XR 110

Soluções

Solução de cloreto de potássio saturada: KCL sólido P.A. Carlo Erba

Solução de hidróxido de cálcio saturada: Ca(OH)₂ sólido P.A. Panreac

Solução de nitrato de potássio 1M: KNO₃ sólido P.A. Riedel-de-Haen

Outros reagentes

Agar-Agar Bacto-Agar da DIFCO

Azoto: N₂ gasoso CG 220 Linde Sogás

Solução de Cl⁻ a 3%: NaCl sólido P.A. Merck

Dióxido de carbono: CO₂ gasoso CG 370 Linde Sogás

Outros materiais

Resina epoxídica de dois componentes: Araldite

Resina epoxídica de dois componentes: Bison Epoxy

Cabos de cobre revestidos multifilares com 2 mm de diâmetro

5.2.2. Equipamento

Medidas de potencial em circuito aberto

Multímetro Multicanal Agilent 34970 A acoplado a módulos multiplexer de 20 canais – Agilent 34901 A.

Medidas de corrente galvânica

Gamry CMS 100 e multímetro multicanal Agilent 34970 A acoplado a módulos multiplexer de 20 canais – Agilent 34901 A.

Medição do teor de oxigénio

Oximeter WTW Oxi 330/SET.

Medição de pH

Consort Microcomputer Ionmeter P307.

Microscópio electrónico de varrimento

MEV JEOL JSM 6400.

Microanálise de raios X por dispersão de energia

Noran TN 5600 (SE-RE/EDS)

5.2.3. Montagem experimental

Utilizaram-se células de propileno com 25 mL de capacidade e três entradas. Os pares galvânicos foram posicionados em duas entradas simétricas, tendo-se destinado a terceira entrada à introdução de uma ponte salina que ligava a um eléctrodo de referência colocado numa solução saturada de KCl (figura 8).

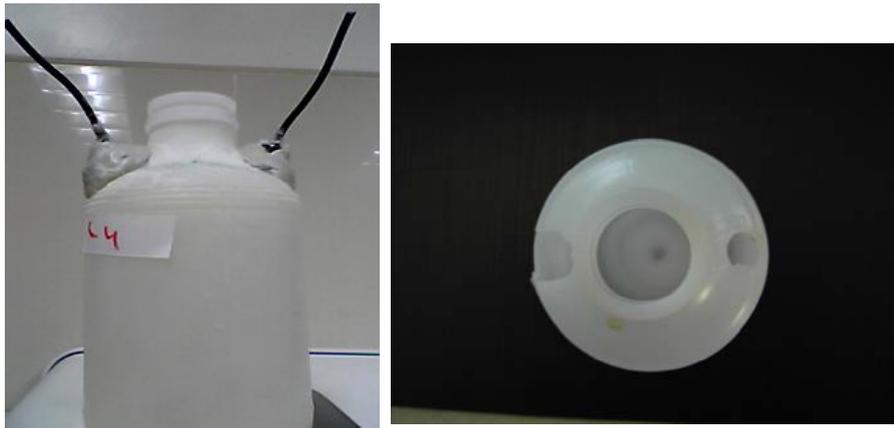


Figura 8: Aspectos da constituição das células utilizadas nos ensaios

Os eléctrodos foram preparados e ligados a fios de cobre por soldagem. O isolamento das ligações entre os eléctrodos e o fio de cobre foi efectuado com resinas epoxídicas e manga termoretráctil.

Os estudos efectuaram-se em solução saturada de Ca(OH)_2 . Logo após preparação, os eléctrodos foram introduzidos directamente na solução. Após isolamento das células com parafilme e massa estanque, estas foram introduzidas num banho termostático à temperatura de 25°C , no primeiro conjunto de ensaios, e a 55°C no segundo (figura 9). Para cada condição os ensaios foram realizados em triplicado.



Figura 9: Aspectos da montagem experimental

Utilizou-se um único eléctrodo de referência e várias pontes salinas para cada uma das células. Para a preparação das pontes salinas utilizou-se uma solução de KNO_3 que se levou à ebulição e à qual se adicionou Agar-Agar numa proporção 10 g/100 mL.

Para cada temperatura a solução de Ca(OH)_2 foi submetida a diferentes tratamentos sucessivos (carbonatação, introdução de cloretos e diminuição do teor de oxigénio dissolvido). A eliminação do oxigénio dissolvido no electrólito foi efectuada por borbulhamento de N_2 até valores próximos de zero.

Mediram-se potenciais em circuito aberto (OCP) em função do tempo até se atingir a estabilidade. Em seguida os eléctrodos foram curto-circuitados e iniciou-se a medição da corrente galvânica (I). A medição da corrente galvânica foi efectuada através de medições de queda óhmica numa resistência de 100 Ω colocada em série.

5.3. Resultados e sua análise

5.3.1. Ensaio electroquímico

5.3.1.1. Comportamento galvânico do par titânio/aço de construção

A. Solução de Ca(OH)_2 ($\text{pH} \approx 13$)

Nas figuras 10 e 11 apresenta-se a variação do potencial em circuito aberto dos dois eléctrodos e do par ao longo do tempo, bem como o valor de corrente medida após curto-circuito, a 25 e a 55°C.

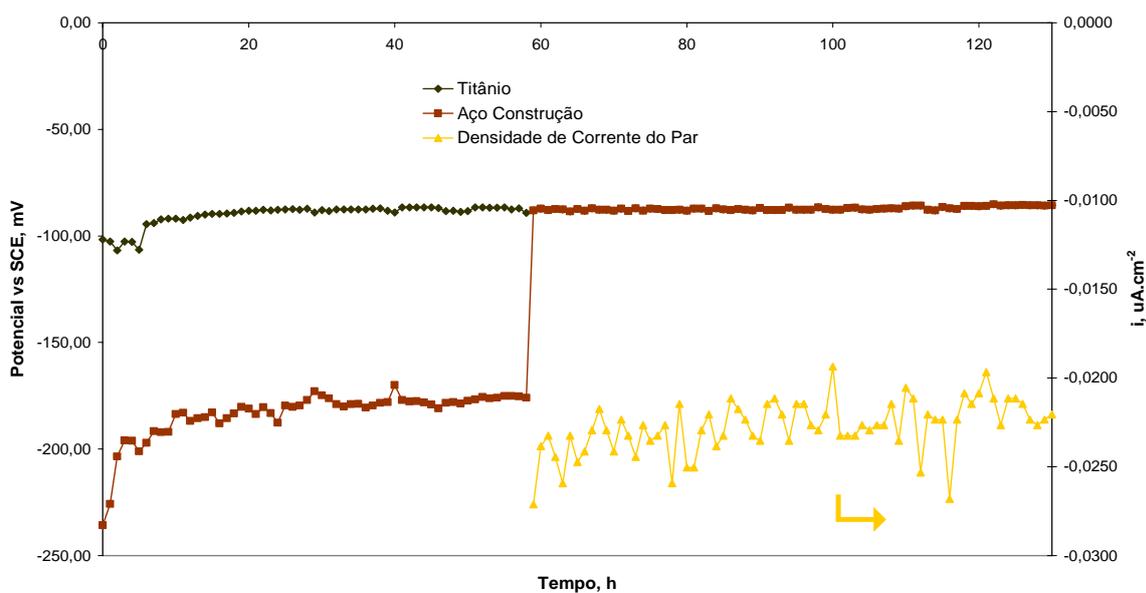


Figura 10: Comportamento galvânico do par titânio/aço de construção em Ca(OH)_2 a 25°C

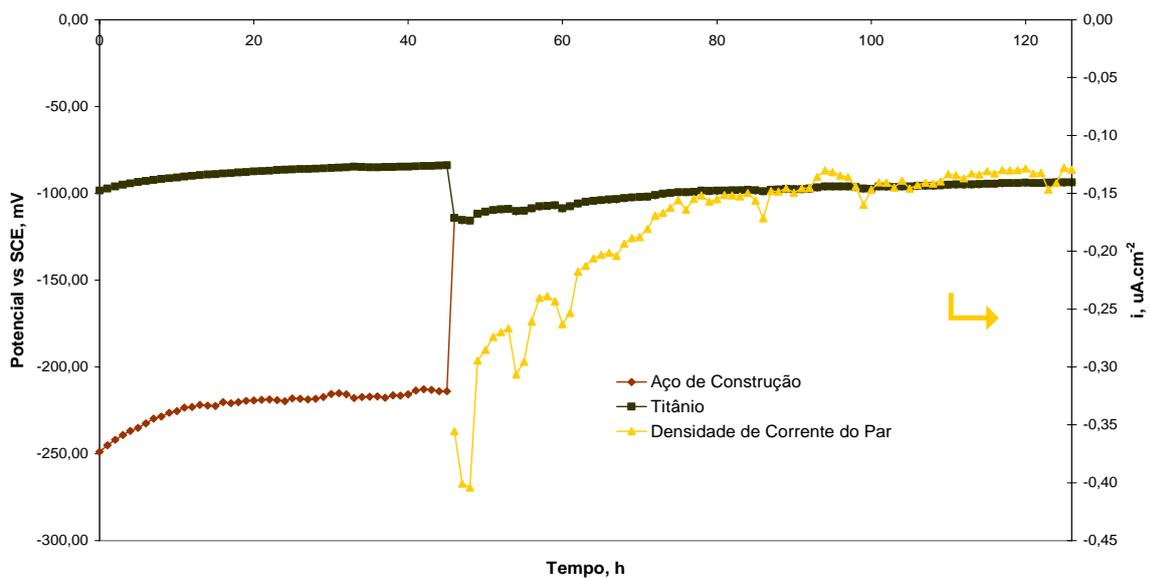


Figura 11: Comportamento galvânico do par titânio/aço de construção em Ca(OH)_2 a 55°C

Da análise dos resultados apresentados verifica-se que o OCP do titânio antes da ligação dos dois metais é sempre superior ao do aço de construção pelo que actua como cátodo no par galvânico e é protegido. O aço de construção, com o OCP mais baixo, actua como ânodo e a sua oxidação aumenta.

O OCP do titânio é semelhante a 25°C e a 55°C , verificando-se uma tendência para o potencial se deslocar ligeiramente no sentido dos potenciais mais nobres ao longo do tempo. Também o OCP do aço de construção sofre um ligeiro aumento ao longo do tempo, possivelmente devido à estabilização do filme de passivação em meio alcalino. A 55°C , o OCP do aço de construção é inferior ao valor de OCP medido a 25°C , pelo que a diferença de potencial entre os dois metais é superior a 55°C .

Após a ligação dos dois metais, e sobretudo a 25°C , o OCP do par assume um valor muito próximo do valor de OCP do titânio antes da ligação galvânica, o que indica controlo anódico. Nestas condições a velocidade de corrosão é mais sensível a variações na cinética da reacção anódica.

A corrente galvânica medida às duas temperaturas é baixa, sendo maior no caso das experiências efectuadas a 55°C, o que está de acordo com a maior diferença de OCP medido a esta temperatura.

B. Solução de Ca(OH)_2 carbonatada ($\text{pH} \approx 8$)

Após carbonatação do meio, quer a 25°C quer a 55°C, o OCP inicial dos eléctrodos sofreu uma alteração significativa (figuras 12 e 13). O OCP do titânio nos dois casos aumentou para valores positivos, da ordem dos 150 mV, tendo o OCP do aço de construção, por sua vez, diminuído para valores da ordem dos -700 mV, o que denota, como era esperado, a despassivação do aço.

Após a ligação dos dois metais, verificou-se controlo catódico do OCP, tendo o potencial do par assumido valores próximos dos valores do aço de construção. Como seria de esperar, dada a grande diferença de OCP entre os dois eléctrodos, os valores de corrosão galvânica medidos foram elevados. Logo após a ligação, a oxidação do aço aumentou, tendo depois diminuído ao longo do tempo para valores significante mais baixos, provavelmente devido à formação de grandes quantidades de produtos de corrosão na superfície do aço os quais, para além de aumentarem a resistência eléctrica do meio, constituem uma barreira ao transporte das várias espécies envolvidas no processo de corrosão.

C. Solução de Ca(OH)_2 carbonatada ($\text{pH} \approx 8$) e com a presença de cloretos (3%)

Com a introdução de cloretos no meio electrolítico, o potencial em circuito aberto do titânio, deslocou-se para valores negativos, tendo, no entanto, após algumas horas, aumentado para valores de potencial mais nobres, semelhantes aos obtidos em solução de Ca(OH)_2 (figuras 14 e 15). Este aumento de potencial poderá dever-se à estabilização do filme protector de óxidos.

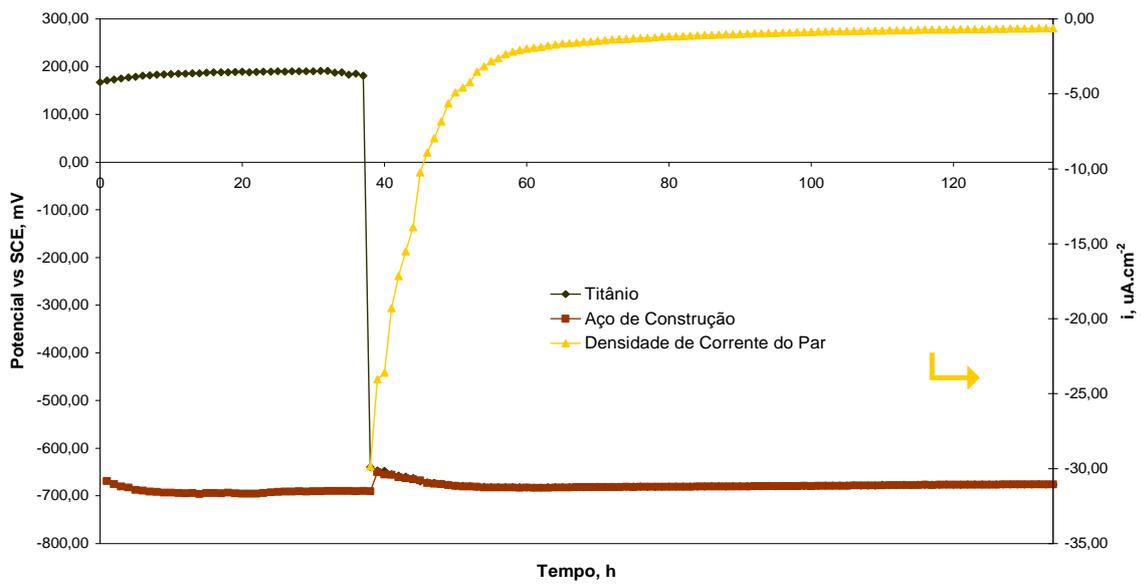


Figura 12: Comportamento galvânico do par titânio/aço de construção em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada a 25°C

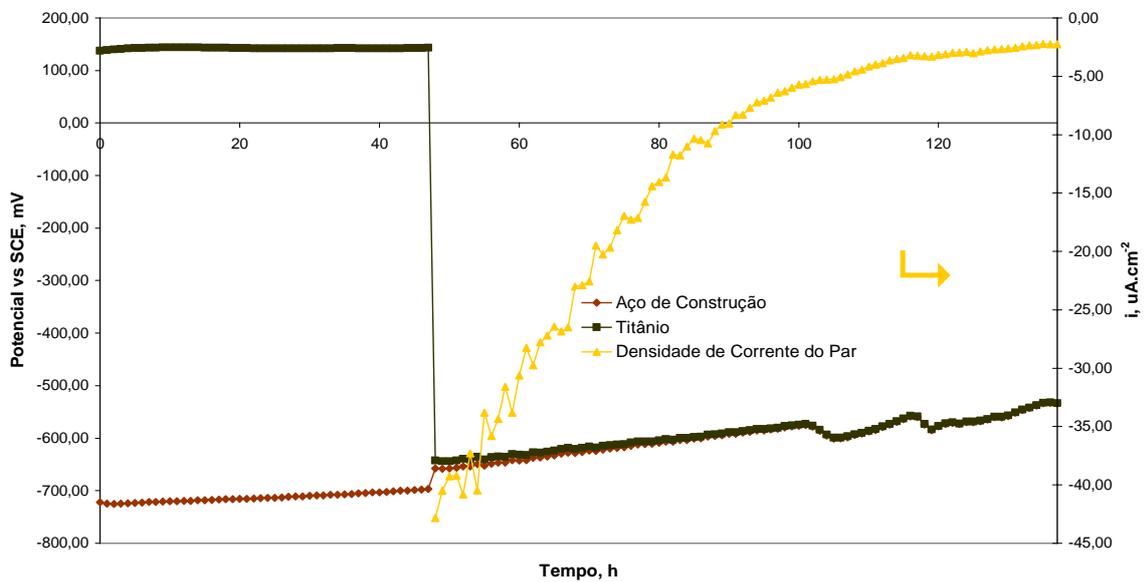


Figura 13: Comportamento galvânico do par titânio/aço de construção em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada a 55°C

Relativamente ao OCP do aço de construção verifica-se que os valores são negativos e semelhantes ao obtidos na solução de Ca(OH)_2 carbonatada. No entanto as diferenças de potencial entre os dois eléctrodos, para ambas as temperaturas, foram ligeiramente inferiores às obtidas na solução carbonatada de Ca(OH)_2 . Após a ligação dos dois metais ocorreu controlo catódico do potencial. As correntes medidas foram também elevadas, embora não tão elevadas como as obtidas na solução carbonatada de Ca(OH)_2 . Também neste meio as correntes obtidas a 55°C foram superiores às obtidas a 25°C e verificou-se uma diminuição do valor de corrente ao longo do tempo, provavelmente devido à deposição de produtos de corrosão na superfície do aço.

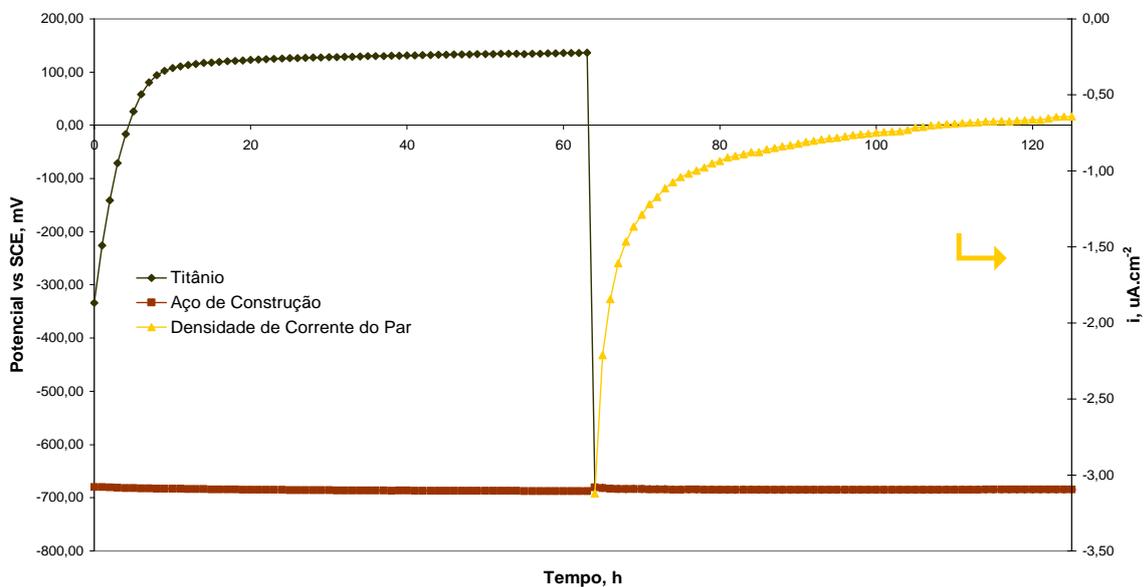


Figura 14: Comportamento galvânico do par titânio/aço de construção em Ca(OH)_2 carbonatada na presença de cloretos a 3% e a 25°C

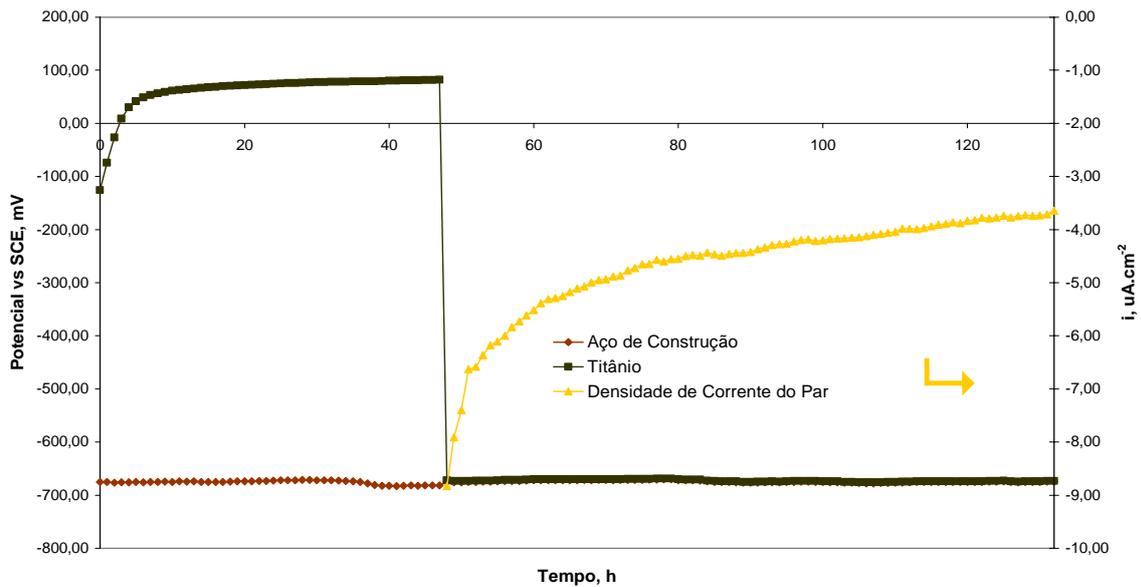


Figura 15: Comportamento galvânico do par titânio/aço de construção em Ca(OH)_2 carbonatada na presença de cloretos a 3% e a 55°C

D. Solução de Ca(OH)_2 carbonatada ($\text{pH} \approx 8$), com a presença de cloretos (3%) e na ausência de oxigénio

Em solução de Ca(OH)_2 carbonatada, com a presença de cloretos e na ausência de oxigénio, obtiveram-se valores de OCP para os dois eléctrodos semelhantes aos obtidos no meio C (figuras 16 e 17). O mesmo se verificou após ligação dos dois metais, sendo apenas de realçar, relativamente ao ocorrido no meio C, a diminuição da variação do valor inicial e final da corrente galvânica devido, por um lado, à ausência de oxigénio e, por outro, à existência de grandes quantidades de óxidos depositados na superfície do eléctrodo.

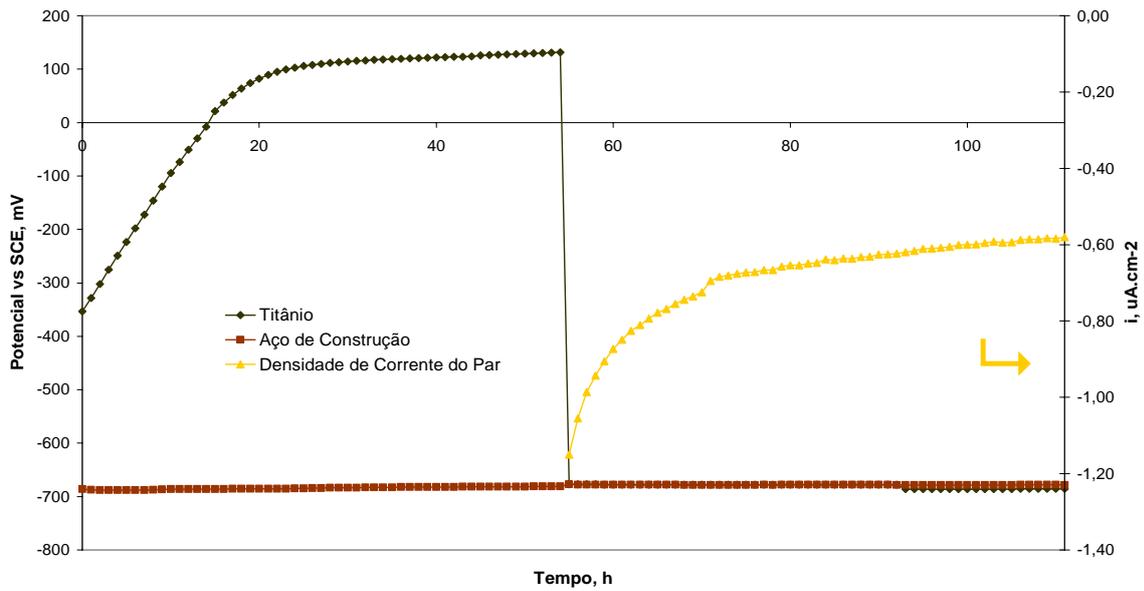


Figura 16: Comportamento galvânico do par titânio/aço de construção em Ca(OH)_2 carbonatada na presença de cloretos a 3% e na ausência de oxigênio a 25°C

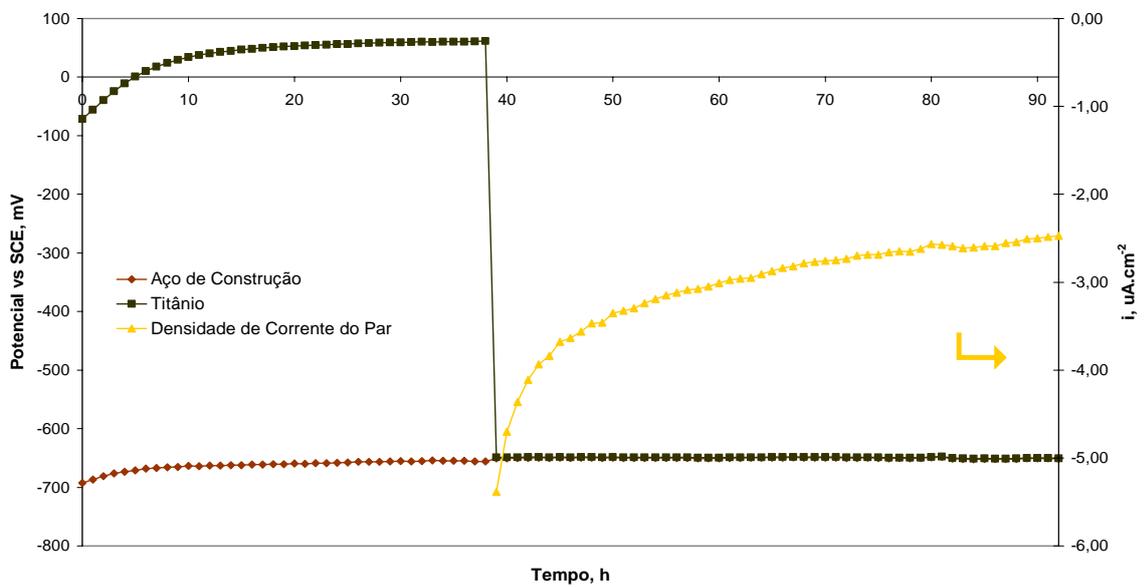


Figura 17: Comportamento galvânico do par titânio/aço de construção em Ca(OH)_2 carbonatada na presença de cloretos a 3% e na ausência de oxigênio a 55°C

5.3.1.2. Comportamento galvânico do par titânio/aço inoxidável

A. Solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH} \approx 13$)

Nas figuras 18 e 19 apresenta-se a variação do potencial em circuito aberto dos dois eléctrodos e do par ao longo do tempo, bem como o valor de corrente medida após curto-circuito, a 25 e a 55°C.

Da análise dos resultados apresentados verifica-se que, tal como no caso do par titânio/aço de construção, o titânio assume os valores de OCP mais nobres a 25 e 55°C. No par galvânico actua como cátodo e é protegido enquanto que o aço inoxidável, com o OCP mais baixo, actua como ânodo e a sua oxidação aumenta.

Tal como no caso do aço de construção, após ligação entre os dois eléctrodos verifica-se controlo anódico do potencial do par. As correntes medidas foram baixas, entre $-0,016$ e $-0,007 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, e inferiores às obtidas para o aço de construção. Também neste caso as correntes obtidas a 55°C foram superiores às obtidas a 25°C o que está de acordo com a diferença de potencial iniciais entre os dois eléctrodos às duas temperaturas.

Para ambas as temperaturas os valores da densidade de corrente decrescem ao longo do tempo em valor absoluto, aproximando-se de zero o que poderá indicar a estabilização do filme de óxido protector no aço inoxidável.

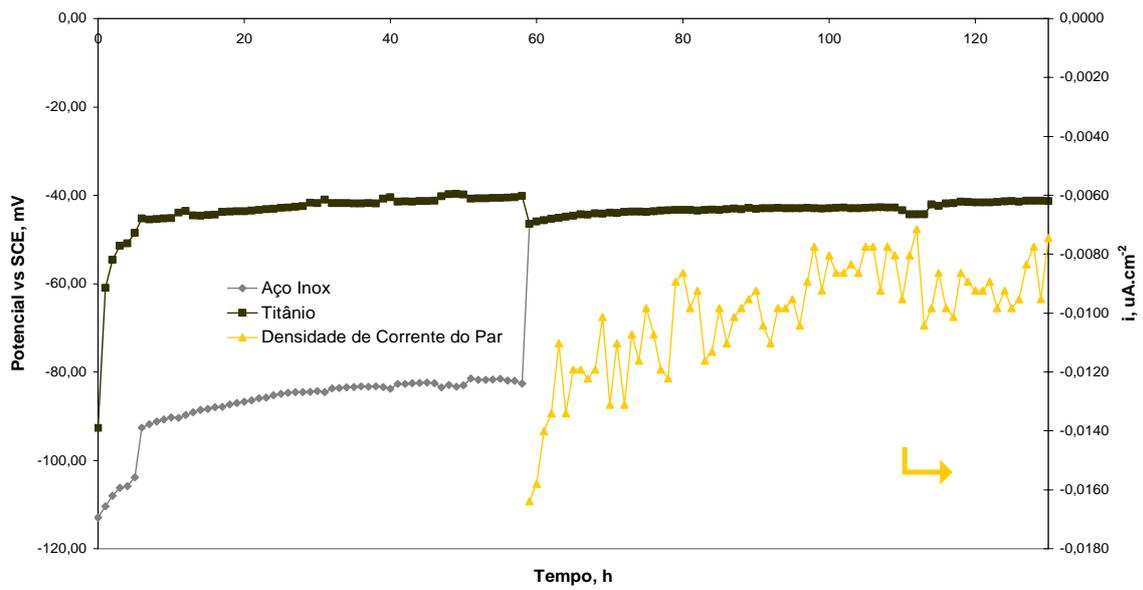


Figura 18: Comportamento galvânico do par titânio/aço inoxidável em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 25°C

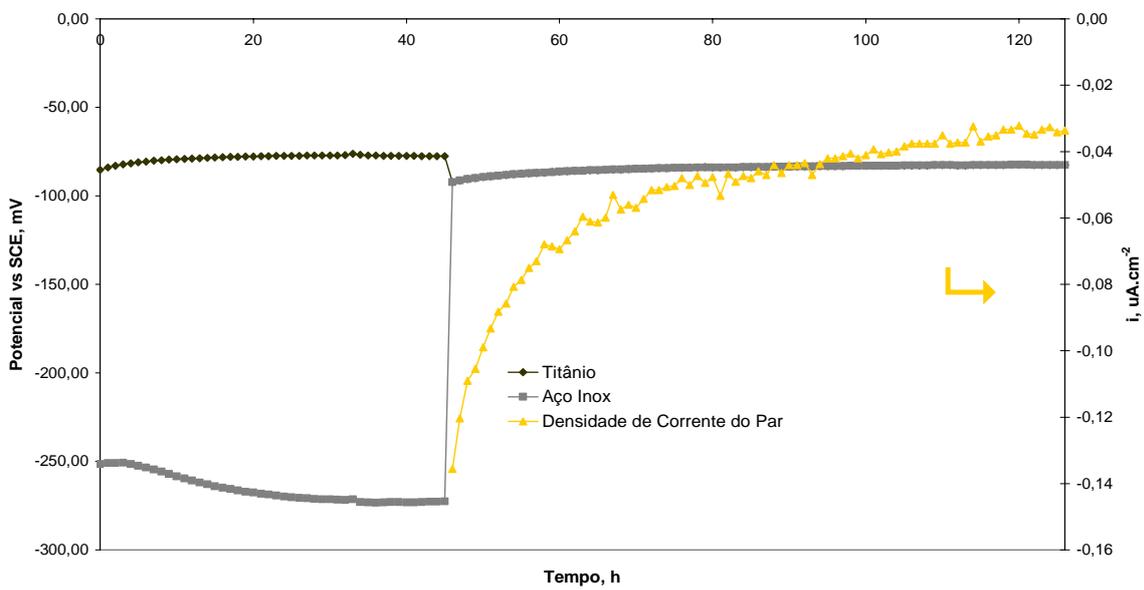


Figura 19: Comportamento galvânico do par titânio/aço inoxidável em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 55°C

B. Solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada ($\text{pH} \sim 8$)

Após carbonatação, figuras 20 e 21, o OCP dos dois metais isolados aumentou no sentido dos potenciais mais nobres. O aumento do valor do potencial com a carbonatação da solução, no caso do titânio, havia sido já verificado no estudo do par aço de construção/titânio. Relativamente ao aço inoxidável o valor de OCP é indicativo de que o aço se encontra no estado passivo.

Após ligação dos dois metais e embora a diferença de potenciais seja superior a 100 mV, as correntes medidas foram baixas não evidenciando existência de corrosão galvânica. Neste meio, contrariamente ao caso do par aço de construção/titânio o valor de OCP do par indica a controlo anódico.

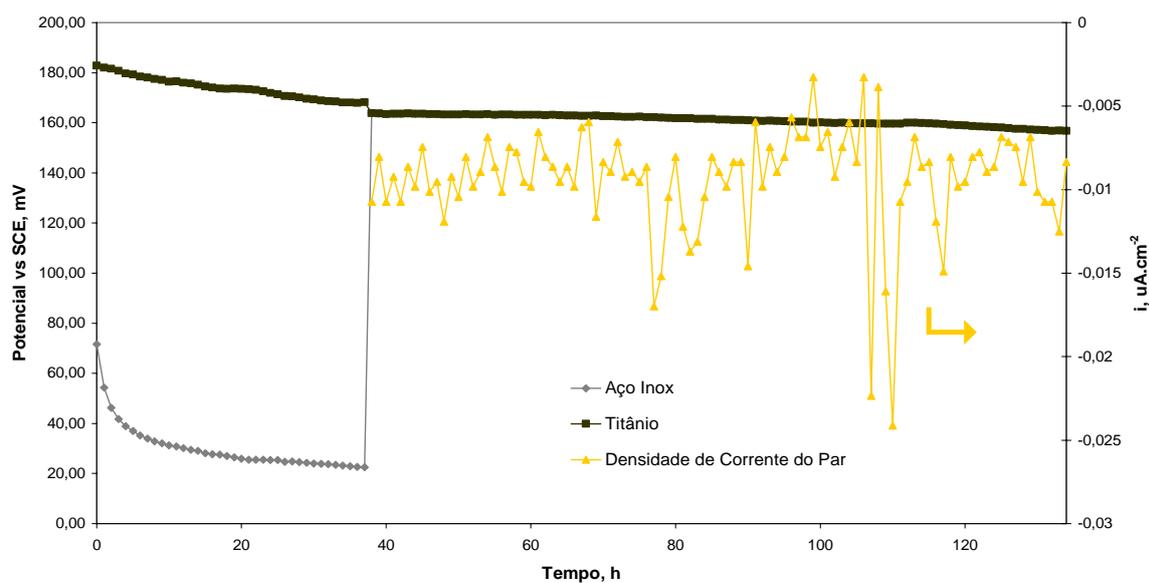


Figura 20: Comportamento galvânico do par titânio/aço inoxidável em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada a 25°C

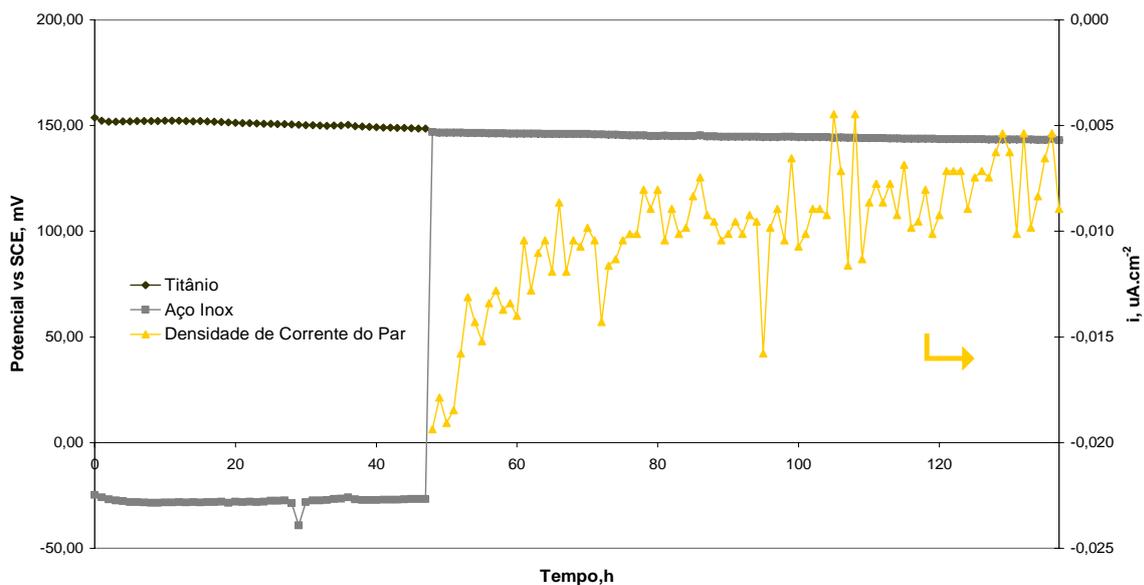


Figura 21: Comportamento galvânico do par titânio/aço inoxidável em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada a 55°C

C. Solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada ($\text{pH} \approx 8$) e com a presença de cloretos (3%)

Com a adição de cloretos à solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada verificam-se algumas alterações. A 25°C (figura 22) o potencial em circuito aberto do titânio continua a evidenciar o seu comportamento catódico. O potencial sofre um ligeiro aumento até à estabilização devido, possivelmente à estabilização do filme protector nas novas condições. O OCP de aço inoxidável assume valores negativos, que também vão aumentando ligeiramente com o tempo no sentido dos potenciais mais nobres. Com o aumento da temperatura para 55°C (figura 23), verifica-se que os potenciais decrescem com o aumento de temperatura.

Após ligação dos dois metais o OPC do par é próximo do OCP do titânio o que evidencia, tal como nas condições anteriores, controlo anódico. Apesar da diferença de potenciais entre os dois metais ser significativa, as correntes medidas são baixas não evidenciando existência de corrosão galvânica.

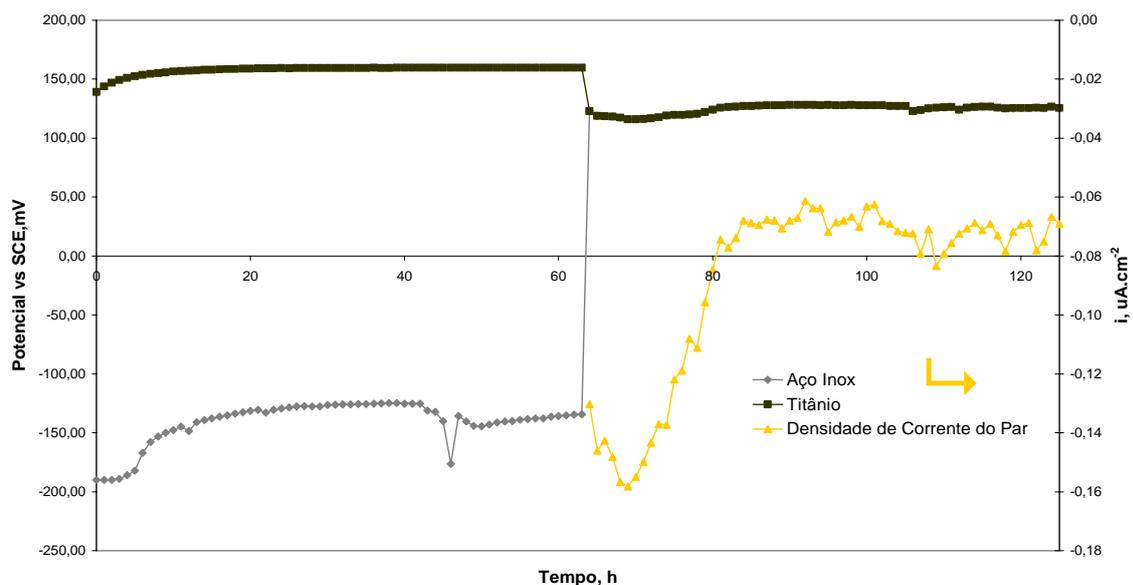


Figura 22: Comportamento galvânico do par titânio/aço inoxidável em Ca(OH)_2 carbonatada na presença de cloretos a 3% a 25°C

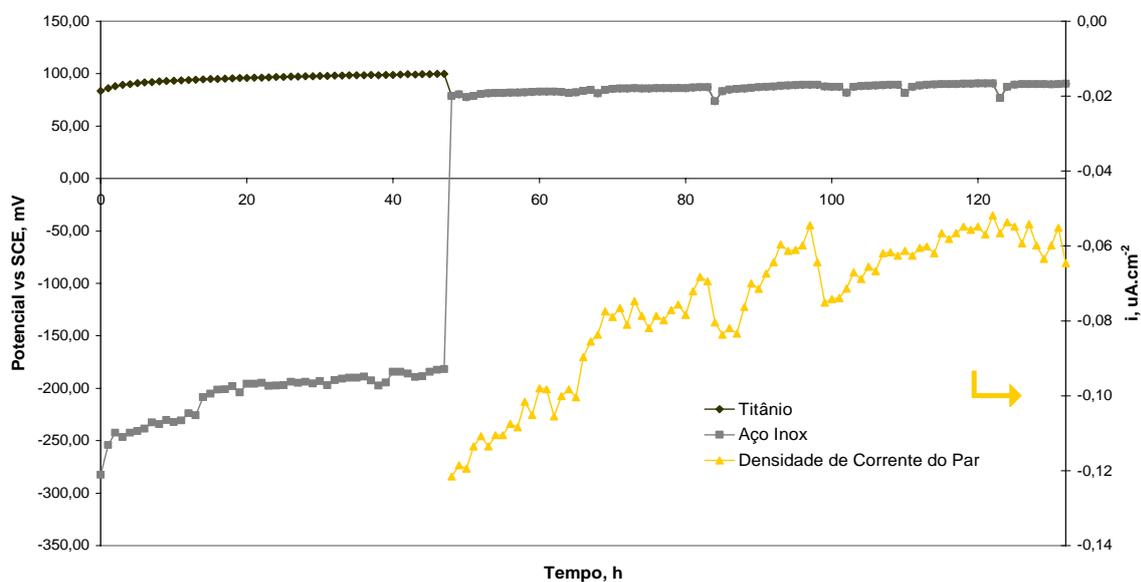


Figura 23: Comportamento galvânico do par titânio/aço inoxidável em Ca(OH)_2 carbonatada na presença de cloretos a 3% a 55°C

D. Solução de Ca(OH)_2 carbonatada ($\text{pH} \approx 8$), com a presença de cloretos (3%) e na ausência de oxigénio

Em solução de Ca(OH)_2 carbonatada, contaminada com cloretos e na ausência de oxigénio (figuras 24 e 25), embora não se verifiquem alterações significativas nos valores de OPC dos dois metais quando separados relativamente ao observado no meio C, o mesmo não ocorreu após ligação dos dois metais. De facto as correntes medidas a 25 e 55° C foram já significativas e indicativas da possível existência de dissolução anódica do aço inoxidável, possivelmente devido à incapacidade do filme de passivação de se regenerar na ausência de oxigénio.

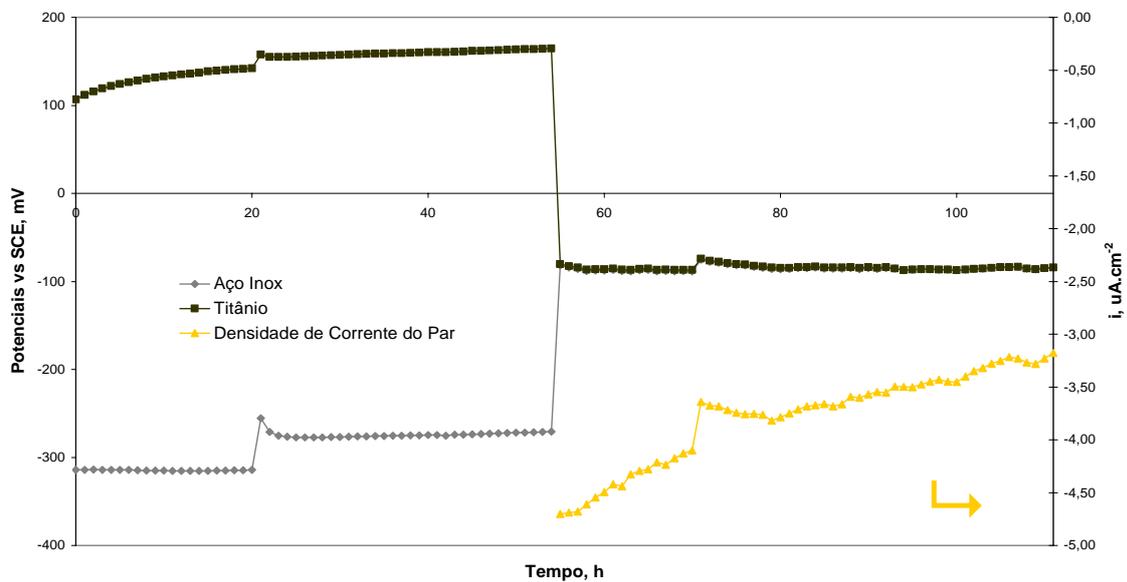


Figura 24: Comportamento galvânico do par titânio/aço inoxidável em Ca(OH)_2 carbonatada na presença de cloretos a 3% e na ausência de oxigénio a 25°C

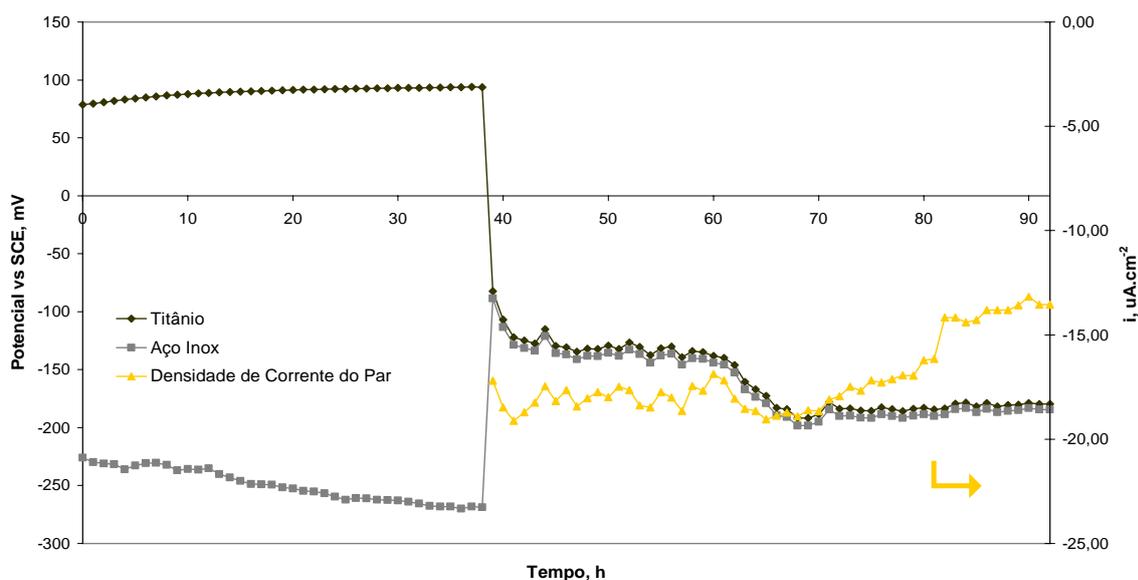


Figura 25: Comportamento galvânico do par titânio/aço inoxidável $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada na presença de cloretos a 3% e na ausência de oxigênio a 55°C

Após ligação dos dois metais, o OCP do par é indicativo da existência de controlo misto, pelo que a velocidade de corrosão deverá ser igualmente sensível a variações nas reacções anódicas e catódicas.

Embora o mecanismo de corrosão deva ser distinto do que ocorre no caso do aço da construção, também no caso do aço inoxidável se verifica um decréscimo da corrente com o tempo e um aumento com a temperatura.

5.3.1.3 Análise geral

Nos quadros 8 e 9 resumem os valores iniciais e finais do potencial em circuito aberto e da corrente galvânica a 25° e 55°C . O quadro 8 refere-se ao par titânio/aço de construção e o quadro 9 ao par titânio/aço inoxidável.

Quadro 8: Valores de potencial em circuito aberto, do par e densidade de corrente para o par titânio/aço de construção a 25° e 55°C

25°C Solução		Potencial em circuito aberto, mV		Potencial do par, mV		Densidade de corrente, $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
A	Titânio	-100	-86	-83	-85	-0,027	-0,022
	Aço C.	-235	-175				
B	Titânio	167	180	-650	-675	-30,0	-0,050
	Aço C.	-670	-690				
C	Titânio	-335	136	-650	-685	-3,12	-0,64
	Aço C.	-680	-690				
D	Titânio	-355	130	-675	-682	-1,15	-0,60
	Aço C.	-685	-680				
55°C Solução		Potencial em circuito aberto, mV		Potencial do par, mV		Densidade de corrente, $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
A	Titânio	-98	-84	-115	-94	-0,36	-0,13
	Aço C.	-250	-213				
B	Titânio	135	143	-650	-583	-42,9	-2,20
	Aço C.	-720	-697				
C	Titânio	-125	80	-672	-673	-8,80	-3,60
	Aço C.	-675	-673				
D	Titânio	-72	60	-648	-649	-5,38	-2,47
	Aço C.	-690	-655				

Legenda:

-Aço C: aço de construção.

-Soluções: **A** - $\text{Ca}(\text{OH})_2$; **B** - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada; **C** - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada com cloretos a 3%;

D - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada com cloretos a 3% na ausência de oxigénio.

Quadro 9: Valores de potencial em circuito aberto, do par e densidade de corrente para o par titânio/aço inoxidável a 25° e 55°C

25°C Solução		Potencial em circuito aberto, mV		Potencial do par, mV		Densidade de corrente, $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
A	Titânio	-92	-40	-46	-41	-0,016	-0,007
	A. inoxidável	-112	-82				
B	Titânio	180	170	163	156	-0,010	-0,008
	A. inoxidável	70	20				
C	Titânio	139	159	122	125	-0,13	-0,07
	A. inoxidável	-190	-135				
D	Titânio	105	165	-80	-85	-4,70	-3,18
	A. inoxidável	-315	-270				
55°C Solução		Potencial em circuito aberto, mV		Potencial do par, mV		Densidade de corrente, $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	
		Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
A	Titânio	-85	-75	-92	-82	-0,14	-0,03
	A. inoxidável	-251	-270				
B	Titânio	153	148	147	143	-0,019	-0,009
	A. inoxidável	-24	-26				
C	Titânio	83	100	78	90	-0,12	-0,06
	A. inoxidável	-280	-180				
D	Titânio	78	95	-82	-184	-17,20	-13,55
	A. inoxidável	-225	-270				

Legenda:

-**Soluções:** **A** - $\text{Ca}(\text{OH})_2$; **B** - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada; **C** - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada com cloretos a 3%;

D - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ carbonatada com cloretos a 3% na ausência de oxigénio.

Da análise destes quadros é possível concluir que, no caso do aço de construção, a corrosão ocorreu sobretudo a quando da diminuição do pH do meio. Com a adição de cloretos, embora se tenha verificado aumento de corrente este foi inferior ao espectável devido, possivelmente, à existência de grande quantidade de produtos depositados na superfície do aço. Na ausência de oxigénio a densidade de corrosão medida, embora baixa, é superior à que se verificou na solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o que poderá dever-se à intervenção da redução dos óxidos depositados na superfície do metal no mecanismo de corrosão.

No caso do aço inoxidável apenas se mediram densidades de corrente significativas na ausência de oxigénio.

Para ambos os tipos de aço o comportamento a 25°C e a 55°C é semelhante, verificando-se apenas aumento de corrente com a temperatura, como era espectável.

Relativamente à medição do potencial verifica-se que, no caso do titânio, o OCP aumenta com a carbonatação do meio.

Após curto-circuito o potencial de ambos os pares em solução saturada de Ca(OH)_2 é semelhante. No caso do par titânio/aço de construção, uma vez iniciada a corrosão do aço, o potencial do par diminui para valores inferiores a cerca de -600 mV.

No caso do par titânio/aço inoxidável o potencial do par aumenta com a carbonatação do meio e volta a diminuir na ausência de O_2 .

5.3.2. Observação e caracterização da superfície dos eléctrodos

5.3.2.1. Observação visual

Na figura 26 apresenta-se um eléctrodo de titânio antes e após exposição nos meios em estudo sendo visível a deposição de produtos durante os ensaios.



Figura 26: Aspecto de um eléctrodo de titânio antes (esquerda) e após imersão (direita)

Relativamente ao aço inoxidável, figura 28, não se observaram picadas ou outro tipo de defeitos na superfície do metal após a realização das experiências, tendo-se apenas observado perda de brilho, possivelmente devido a deposição de sais presentes no electrólito.



Figura 27: Aspecto do aço inoxidável antes (esquerda) e após imersão (direita)

A observação da superfície do eléctrodo de aço de construção após a realização dos ensaios (figura 27) revelou a ocorrência de corrosão severa, o que está de acordo com os resultados das medidas electroquímicas.



Figura 28: Aspecto do aço de construção antes (esquerda) e após imersão (direita)

5.3.2.2. Observação em MEV e análise por EDS

A. Caracterização do titânio

Caracterização inicial do titânio

Na figura 29 apresenta-se a superfície de um eléctrodo de titânio observada em MEV antes da realização dos ensaios, onde é possível verificar tratar-se de uma superfície extremamente

porosa, constituída essencialmente por titânio, ruténio, silício, ferro e oxigénio (figura 30 e quadro 10). Nalguns locais foi possível identificar pequenas formações ricas em silício, potássio e alumínio (figura 31 e quadro 11).

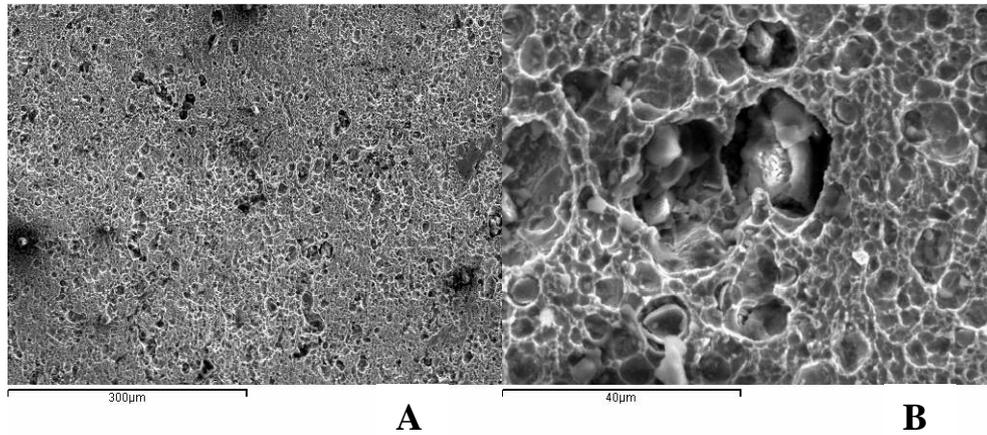


Figura 29: Titânio observado por SE. Aspecto geral observado a 200x (A) e pormenor a 1500x (B) com uma distância de focagem de 15 mm

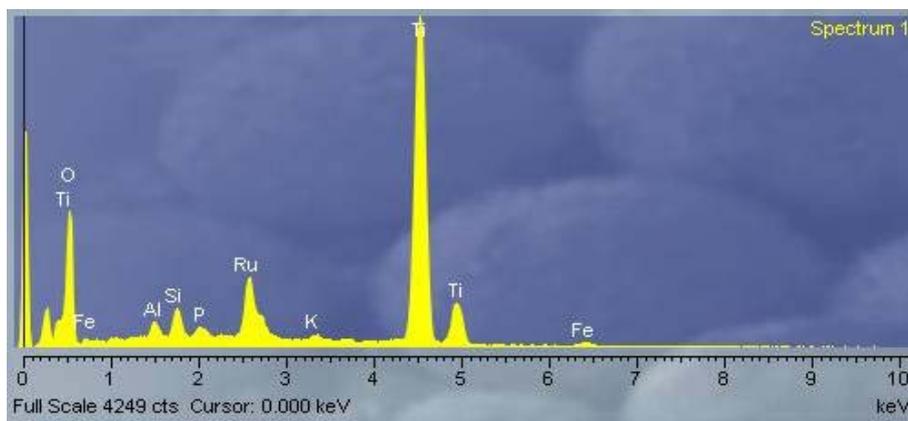


Figura 30: Espectro de EDS do revestimento existente na superfície do titânio relativamente à figura 29A

Quadro 10: Composição química relativa ao espectro da figura 30

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
O	40,52
Al	0,65
Si	1,29
P	0,47
K	0,34
Ca	0,37
Ti	47,07
Fe	1,18
Ru	8,19
Total	100

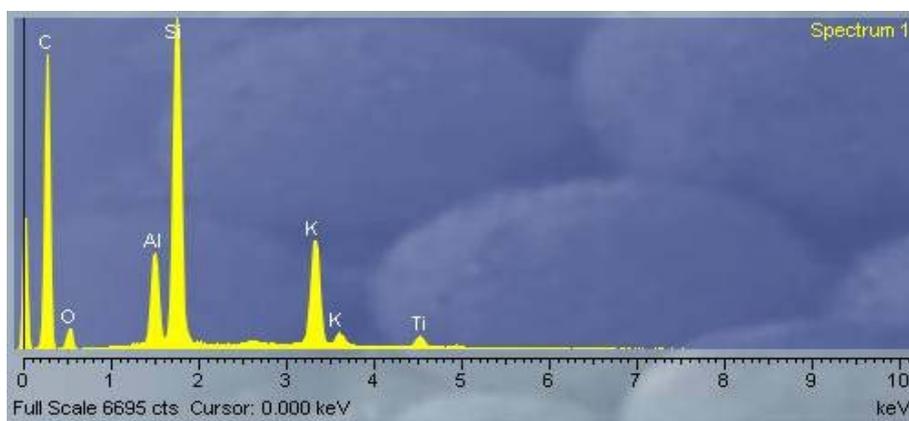


Figura 31: Espectro de EDS relativo à formação localizada no interior do poro apresentado na figura 29B

Quadro 11: Composição química relativa ao espectro da figura 31

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	65,82
O	6,31
Al	3,31
Si	13,96
K	9,09
Ti	1,5
Total	100

Caracterização do titânio após o ensaio realizado a 25°C.

Na figura 32 (A) apresenta-se o aspecto geral da superfície de um eléctrodo de titânio após ensaio a 25°C. Na figura 32 (B) apresenta-se um pormenor característico. Por análise EDS verifica-se que os produtos depositados na superfície (figura 33 e quadro 12) têm na sua composição maioritariamente cálcio, oxigénio e carbono e, em menor percentagem, sódio, ferro e cloro, resultantes quer do filme de óxidos inicial existente na superfície do titânio quer da deposição de carbonato de cálcio e cloreto de sódio existentes no electrólito.

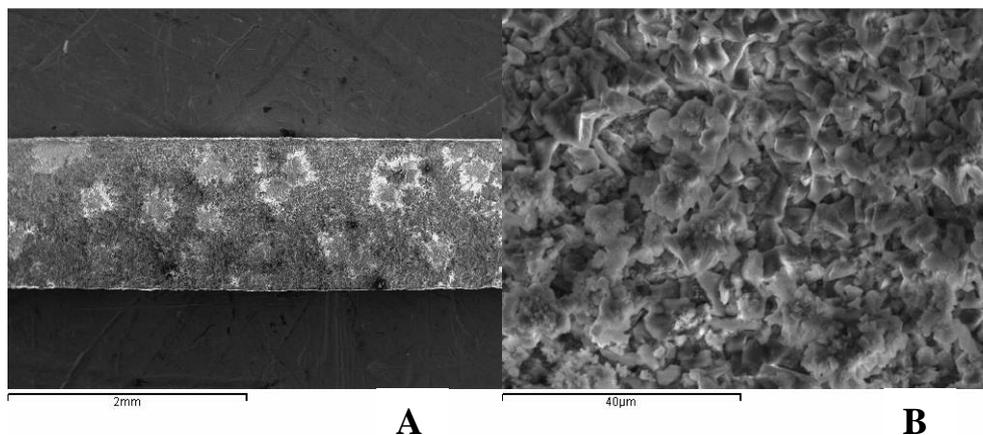


Figura 32: Titânio observado por SE. Aspecto geral observado a 30x (A) e pormenor a 150x (B) com uma distância de focagem de 15 mm

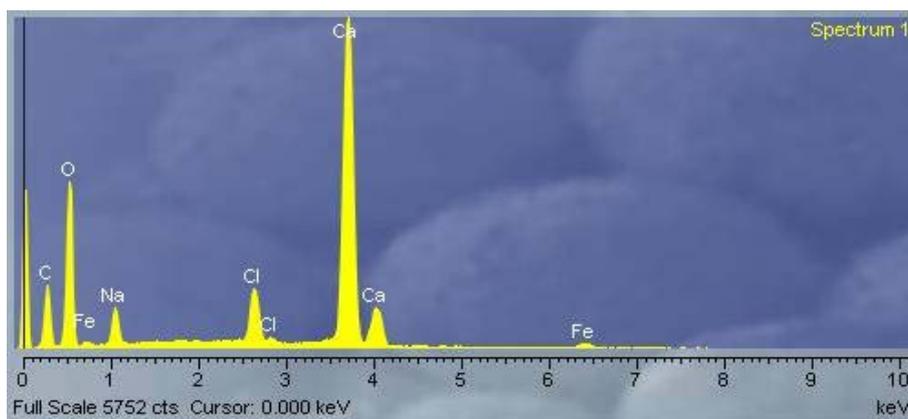


Figura 33: Espectro de EDS da estrutura existente na superfície do titânio relativamente à figura 32 (B)

Quadro12: Composição química relativa ao espectro da figura 33

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	11,9
O	46,09
Na	2,87
Cl	3,79
Ca	33,71
Fe	1,65
Total	100

Caracterização do titânio depois do ensaio realizado a 55°C.

Na figura 34 (A) apresenta-se a superfície de um eléctrodo de titânio após conclusão dos ensaios a 55°C onde é possível observar existir uma quantidade de produtos depositados na superfície do eléctrodo superior à observada após o ensaio a 25°C. O revestimento superficial apresenta-se também mais denso e uniforme. Nalguns locais observaram-se grandes formações ricas em NaCl (figuras 34 (B) e 35). Não se observaram evidências de existência de corrosão.

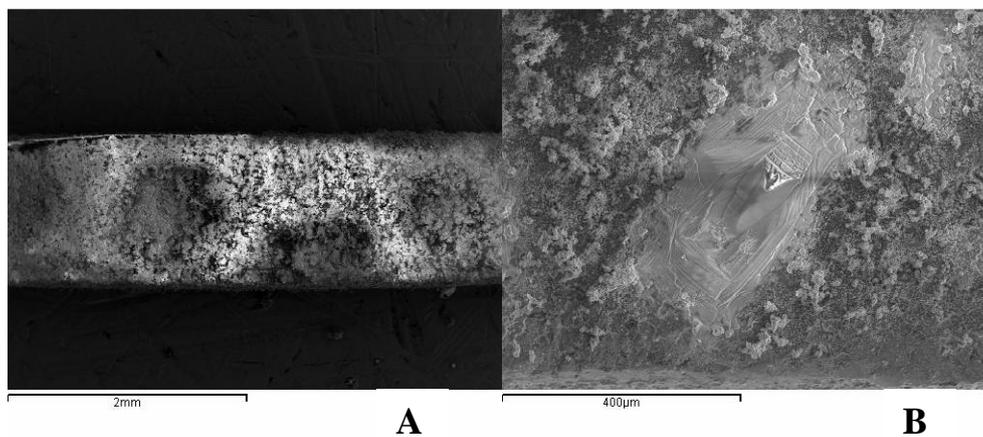


Figura 34: Titânio observado por SE. Aspecto geral observado a 30x (A) e pormenor a 150X (B) a uma distância de focagem de 15 mm

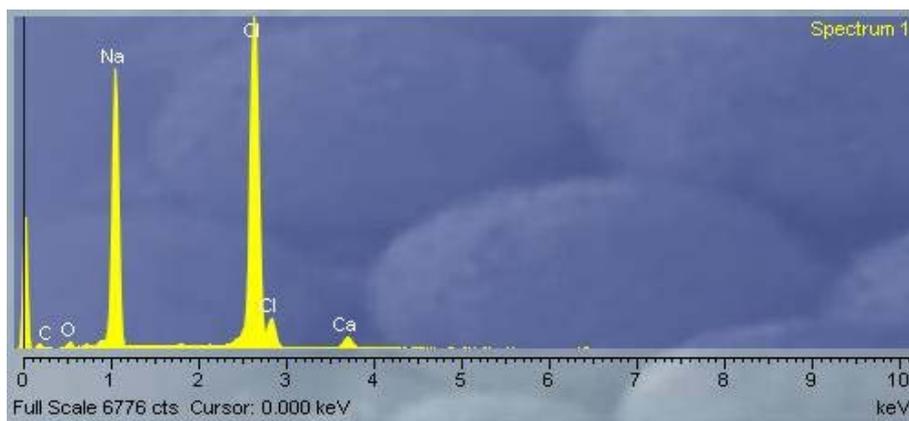


Figura 35: Espectro de EDS do revestimento existente na superfície observada em pormenor relativamente a (B) da figura 34

C. Caracterização do aço de construção

Caracterização inicial do aço de construção

Na figura 361 apresenta-se a superfície de um eléctrodo de aço de construção observada em MEV antes da realização dos ensaios. A superfície apresenta um aspecto rugoso em parte devido à formação de uma película de espessura variável de óxidos de ferro. Por EDS detecta-se, para além de oxigénio e ferro da base e da camada de óxidos existente na superfície do aço, a presença de vários elementos em pequena percentagem (figura 37 e quadro 13).

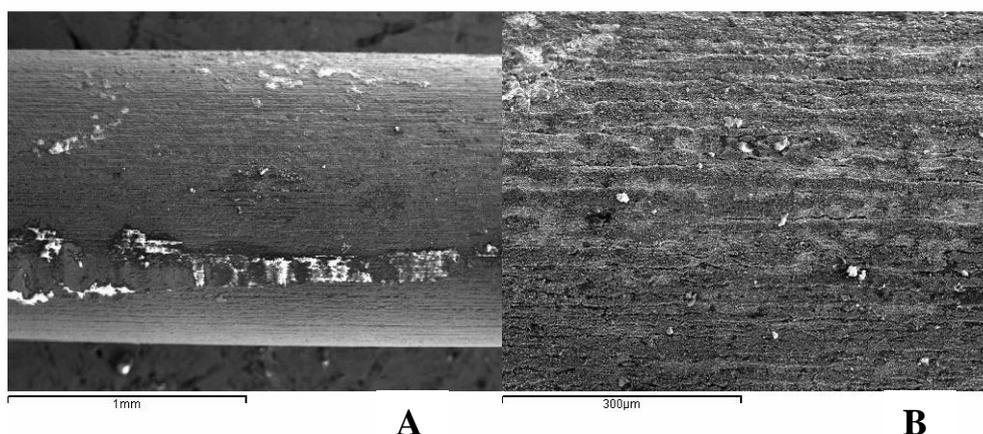


Figura 36: Eléctrodo de aço de construção antes dos ensaios. Aspecto geral observado com uma ampliação de 50x (A) e pormenor a 200x (B)

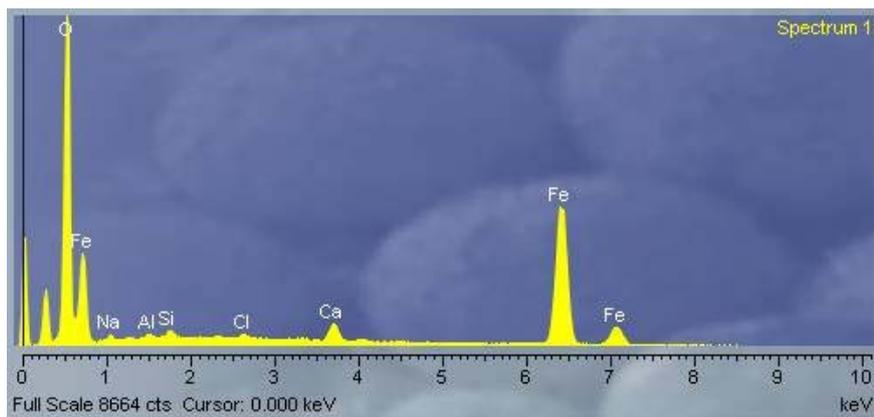


Figura 37: Espectro de EDS da superfície de um eléctrodo de aço de construção obtido na zona apresentada na figura 36 B.

Quadro 13: Composição química elementar relativa ao espectro da figura 37

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
O	33,85
Na	0,81
Al	0,34
Si	0,48
Cl	0,37
Ca	1,97
Fe	62,17
Total	100

Caracterização do aço de construção depois do ensaio realizado a 25°C

Nas figuras 38 a 40 pode observar-se a superfície de um eléctrodo de aço de construção após ensaios a 25°C onde é possível comprovar a ocorrência de corrosão do aço com a formação de grandes quantidades de óxidos. Distinguem-se principalmente dois tipos de formações com diferentes morfologias (X e Y) as quais, por análise de EDS, verifica-se tratar-se de óxidos de ferro contaminados com cloretos (figuras 41 e 42 e quadros 14 e 15).

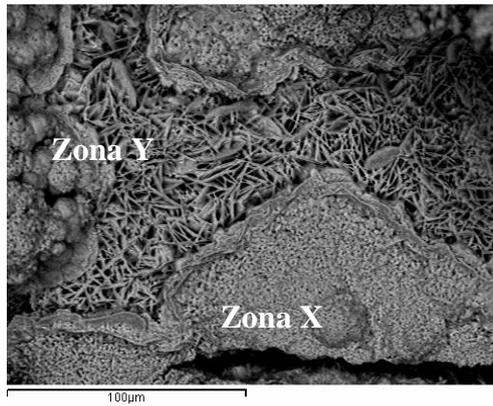


Figura 38: Aço de construção observado em RE. Aspecto geral da superfície observada a 650x

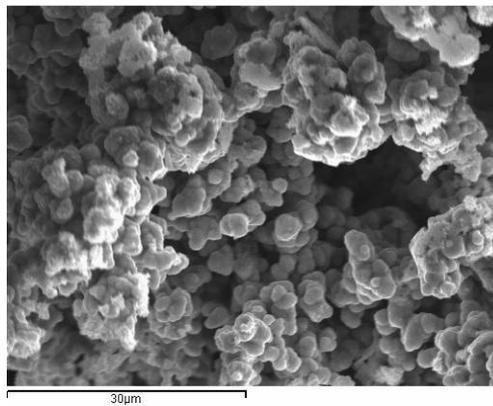


Figura 39: Aço de construção observado em SE. Aspecto geral da zona X da figura 38 em pormenor com ampliação de 2000x

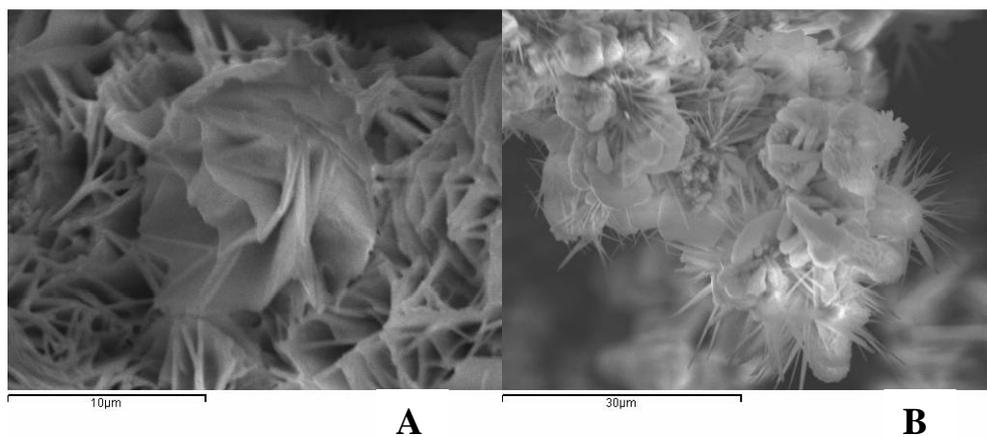


Figura 40: Aço de construção observado por SE (A) e RE (B). Aspecto geral da zona Y observada na figura 38 a 2000x e com uma distância de focagem de 15mm. (B) é um pormenor de (A) a 5000x

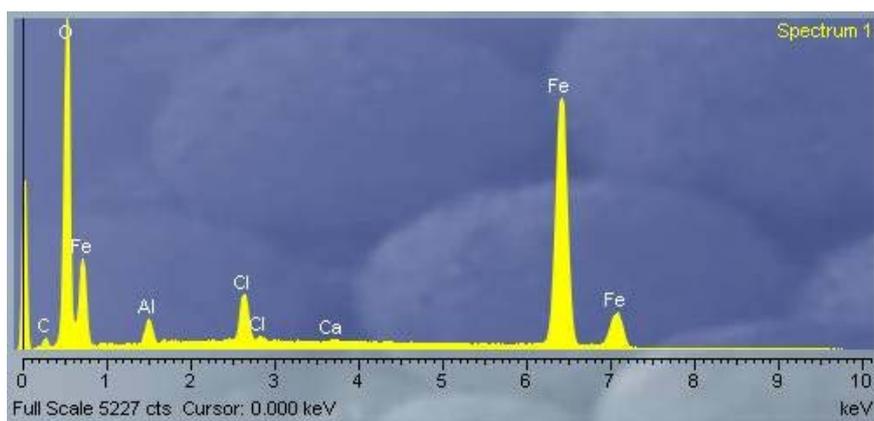


Figura 41: Espectro de EDS referente à zona X da figura 38

Quadro 14: Composição química elementar relativa ao espectro da figura 41

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	2,44
O	23,01
Al	1,24
Cl	2,81
Fe	70,5
Total	100

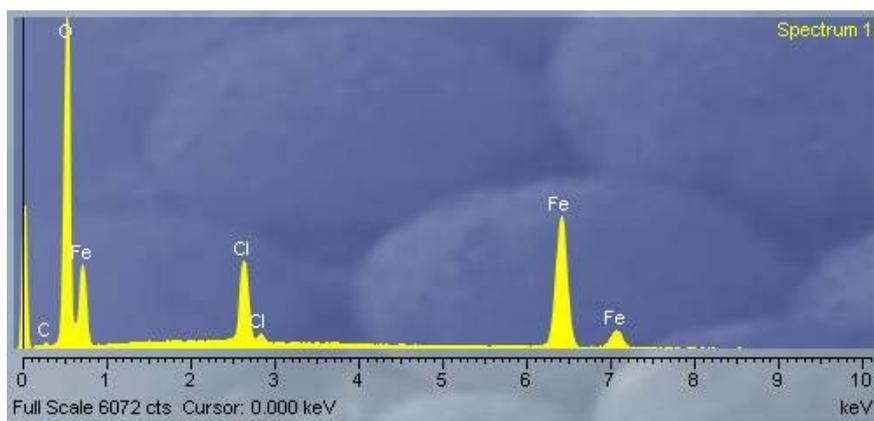


Figura 42: Espectro de EDS relativo à zona Y em pormenor na figura 38

Quadro 15: Composição química relativa ao espectro da figura 42

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	1,84
O	35,72
Cl	7,22
Fe	55,22
Total	100

Foram ainda observados vários cristais de carbonato de cálcio (figura 43 e 44 e quadro 16).

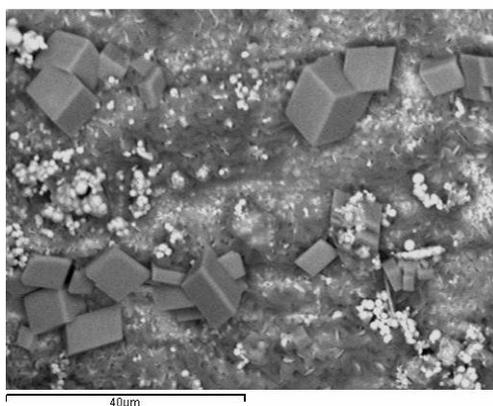


Figura 43: Aço de construção observado por RE. Pormenor de depósitos na superfície com ampliação de 2000x a uma distância de focagem de 15 mm

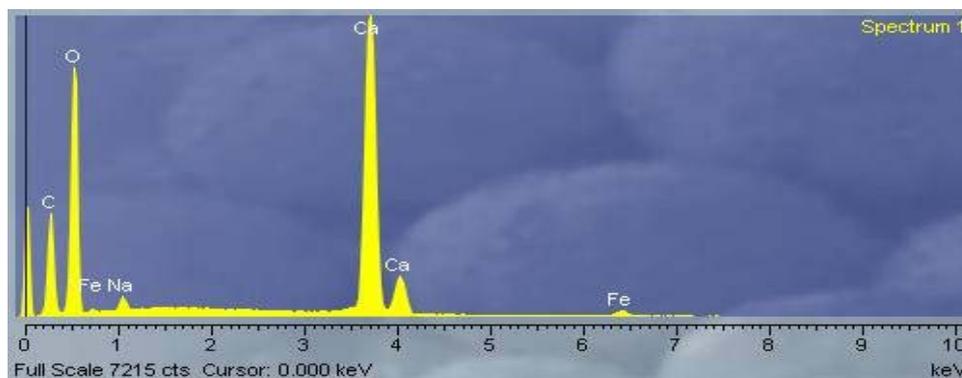


Figura 44: Espectro de EDS relativo à figura anterior na zona dos cristais de forma aproximadamente cúbica.

Quadro 16: Composição química relativa ao espectro da figura 44

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	12,4
O	55,36
Na	1,04
Ca	29,28
Fe	1,92
Total	100

Caracterização do aço de construção depois do ensaio realizado a 55°C

Na figura 45 A apresenta-se um aspecto característico da superfície do aço de construção, observada em MEV, após ensaio a 55°C. Identificam-se vários depósitos na superfície com diferentes morfologias, tendo as análises por EDS permitido verificar tratarem-se de óxidos de ferro. Detectou-se também sempre a presença de Cl e, nalguns casos também a presença de Na (Figuras 45 a 48 e quadros 17 a 19). De referir que não foi detectada a presença de Ca, proveniente do electrólito.

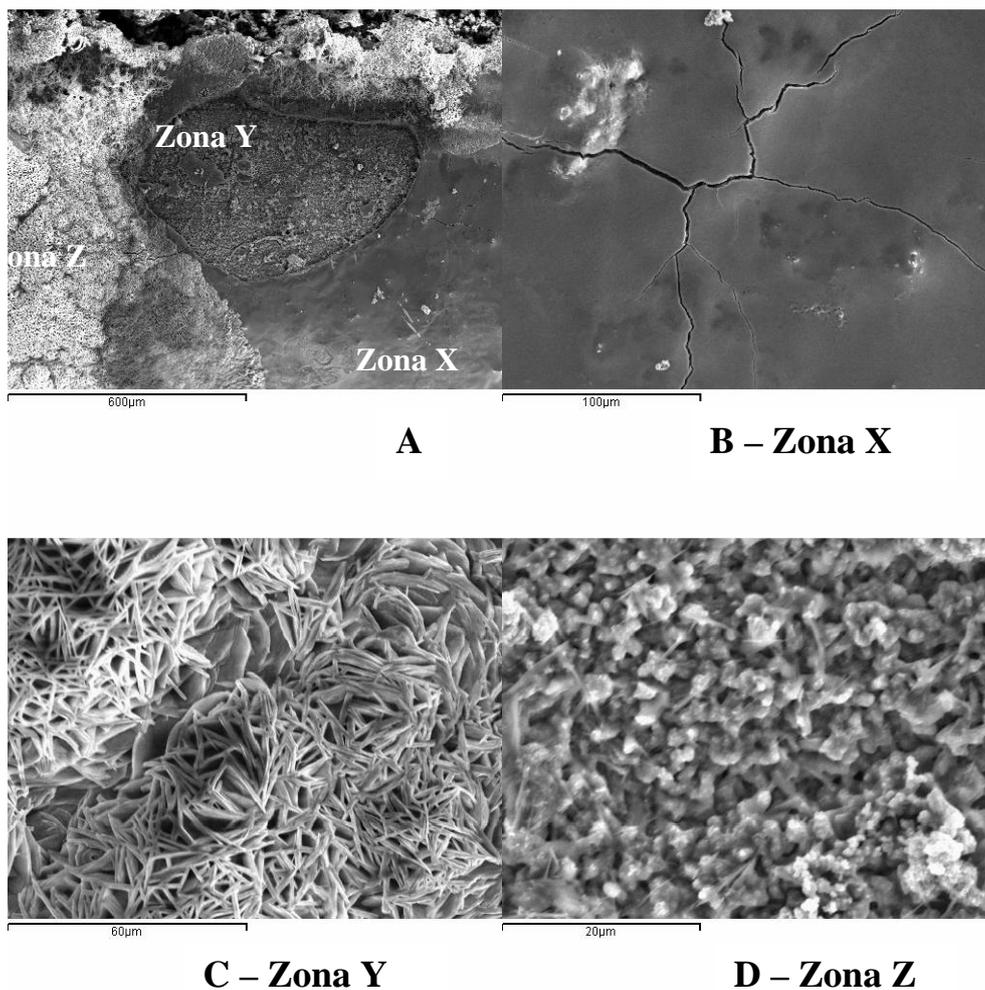


Figura 45: Aço de construção observado em SE. Aspecto geral observado a 100x (A), pormenor da zona X ampliado 500x (B), zona Y com pormenor a 1000x (C) e observação da zona Z com ampliação de 2500x (D) a uma distância de focagem de 15 mm

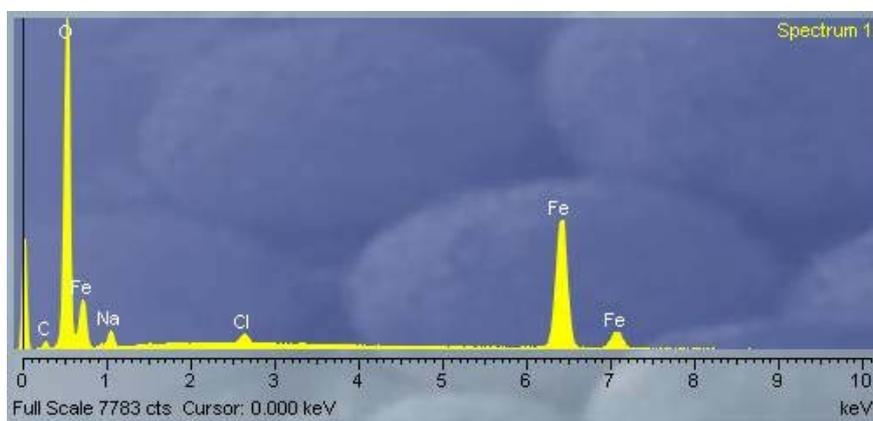


Figura 46: Espectro de EDS da zona X (figura 45B)

Quadro 17: Composição química relativa ao espectro da figura 46

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	2,46
O	33,86
Na	2,39
Cl	0,96
K	0,17
Fe	60,16
Total	100

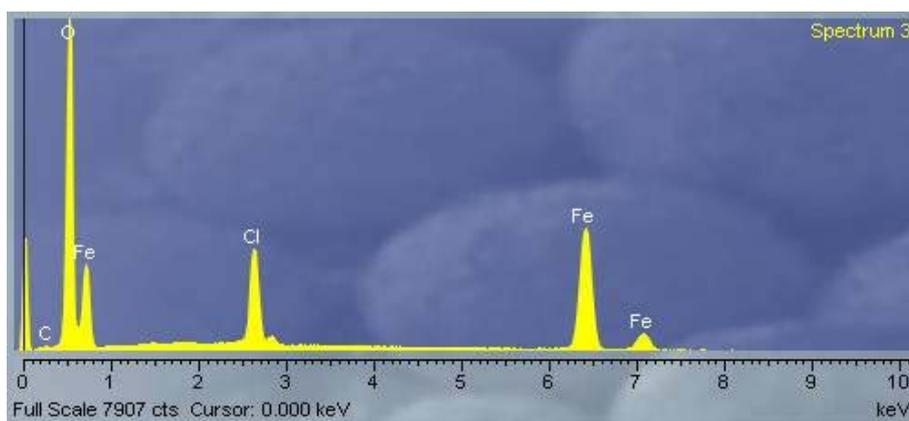


Figura 47: Espectro de EDS relativo à zona Y representada pela figura 45C

Quadro 18: Composição química relativa ao espectro da figura 47

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	1,06
O	36,54
Cl	8,49
Fe	53,91
Total	100

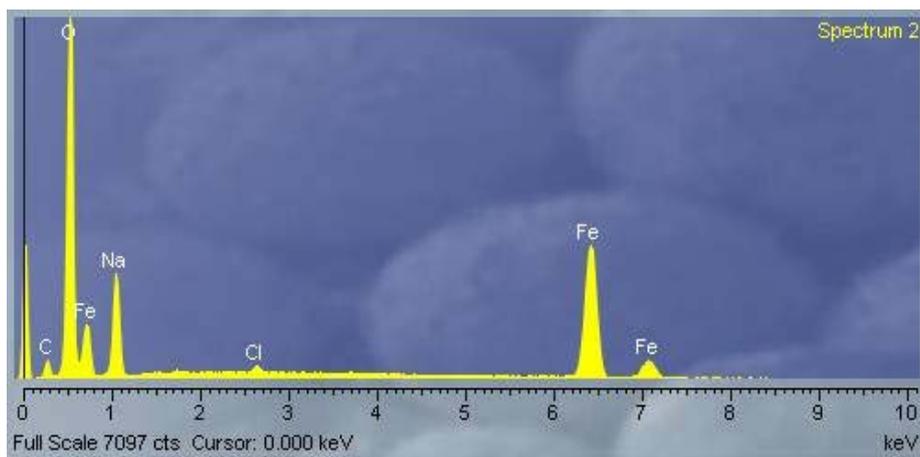


Figura 48: Espectro de EDS da figura 45D destacando a zona Z

Quadro 19: Composição química relativa ao espectro da figura 48

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	4,95
O	32,07
Na	11,75
Cl	0,49
Fe	50,74
Total	100

B. Caracterização do aço inoxidável

Caracterização inicial do aço inoxidável

Relativamente ao aço inoxidável, pela observação da figura 49 (A), verifica-se que apresenta uma superfície em geral uniforme e lisa, constituída por ferro, crómio, níquel e uma pequena percentagem de manganês (figura 50 e quadro 20). Na observação a maiores ampliações foram identificadas irregularidades na superfície do aço inoxidável (figura 49 (B)) com depósitos de silício, como se pode verificar a partir da figura 51 e quadro 21.

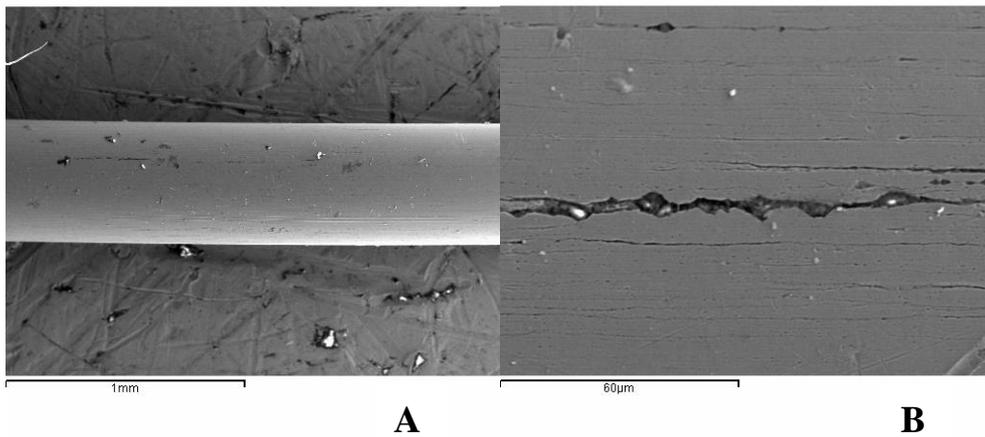


Figura 49: Aço inoxidável observado por SE. Aspecto geral observado a 60x (A) e pormenor a 1000x (B) com uma distância de focagem de 15mm

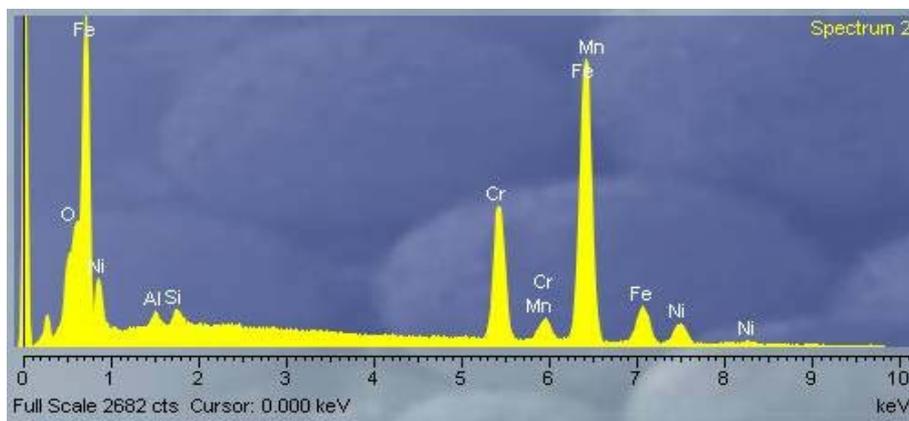


Figura 50: Espectro de EDS obtido na superfície do aço inoxidável na zona ilustrada na figura 49 (A)

Quadro 20: Composição química elementar relativa ao espectro da figura 50

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
O	2,11
Al	0,58
Si	0,68
Cr	18,81
Mn	1,12
Fe	68,26
Ni	8,44
Total	100

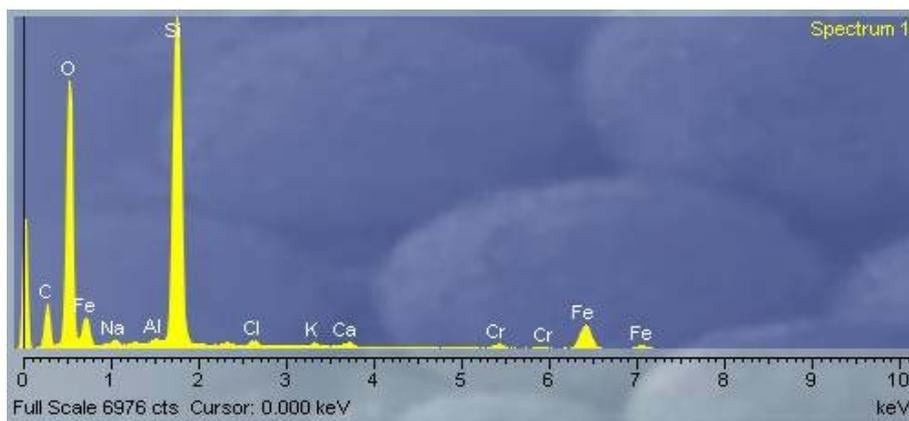


Figura 51: Espectro de EDS das irregularidades existentes na superfície do aço inoxidável (figura 49 (B))

Quadro 21: Composição química elementar relativa ao espectro da figura 51

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	20,41
O	45,04
Na	0,52
Al	0,17
Si	20,18
Cl	0,48
K	0,33
Ca	0,57
Cr	1,22
Fe	11,07
Total	100

Caracterização do aço inoxidável após o ensaio realizado a 25°C

Após o ensaio a 25°C, observou-se existir deposição de compostos ricos em Cl, Na e Ca, provenientes das soluções de electrólito posição em zonas preferenciais (figura 52, 53 e quadro 22).

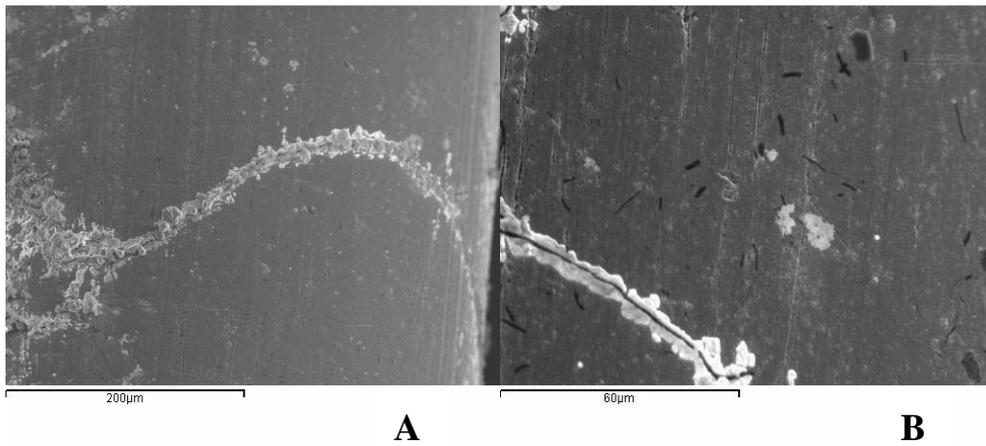


Figura 52: Aço inoxidável observado por SE. Aspecto geral da superfície observado a 300x (A) e pormenor a 1000x (B) com uma distância de focagem de 15 mm

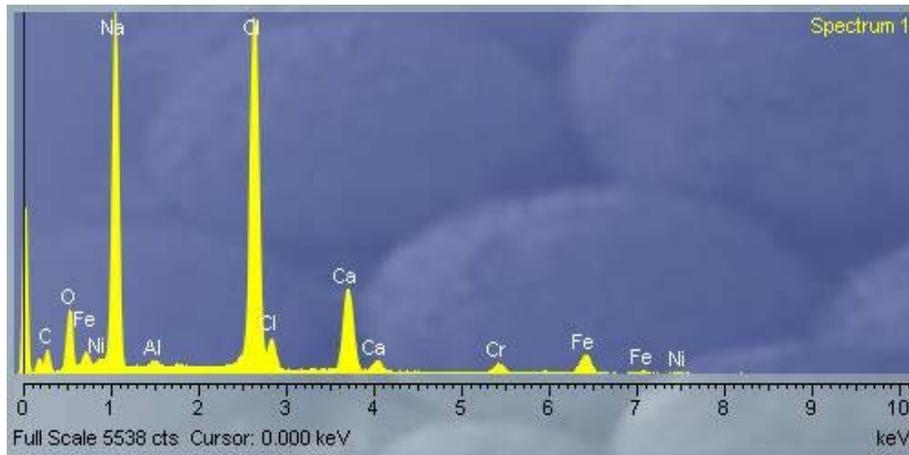


Figura 52: Espectro de EDS da figura 52 (A)

Quadro 22: Composição química relativa ao espectro da figura 52

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	15,71
O	14,78
Na	23,29
Al	0,33
Cl	26,29
Ca	9,35
Cr	2,25
Fe	7,31
Ni	0,69
Total	100

Observaram-se também várias irregularidades na superfície do aço que poderão indiciar a ocorrência de dissolução anódica, o que é coerente com as correntes galvânicas medidas (figura 53). De facto, para além da densidade e profundidade dos sulcos observados na superfície do aço antes da exposição (figuras 53A e B e figura 49), observaram-se nalguns locais picadas próximas de depósitos ricos em cloretos (figuras 53C e 54 e quadro 23).

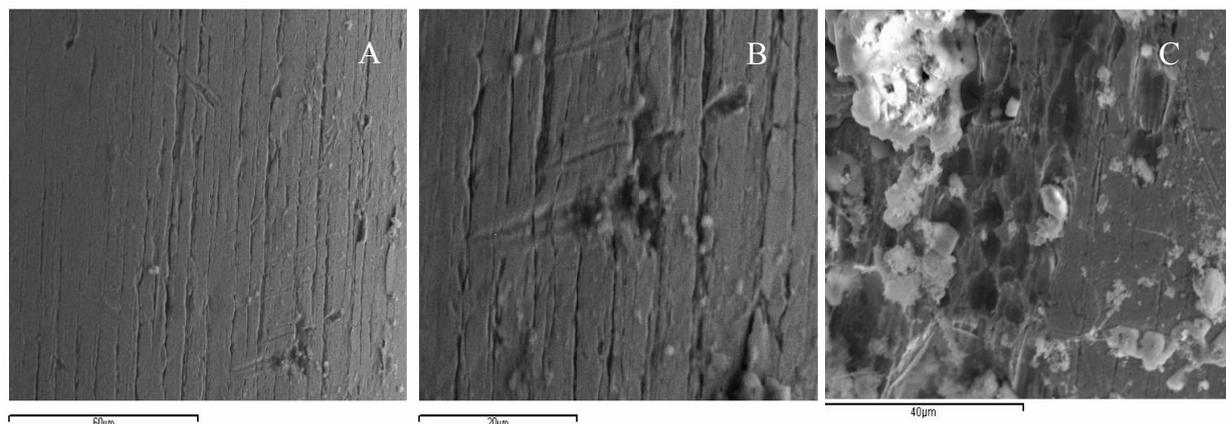


Figura 53: Aço inoxidável após exposição a 25°C

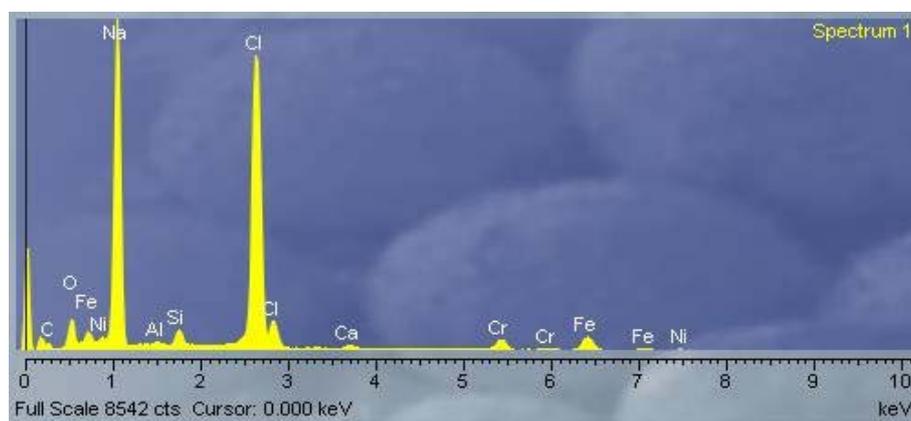


Figura 54: Espectro de EDS relativo à figura 53 C

Quadro 23: Composição química elementar relativa ao espectro da figura 54

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	7,70
O	8,98
Na	31,95
Al	0,26
Si	1,34
Cl	35,9
Ca	0,58
Cr	4,22
Fe	8,24
Ni	0,83
Total	100

Caracterização do aço inoxidável após o ensaio realizado a 55°C

A 55°C verificou-se existir uma deposição de produtos aderentes na superfície do aço em quantidade superior à observada a 25°C. A análise destes produtos por EDS revelou tratar-se maioritariamente de carbonato de cálcio e de cloreto de sódio (figuras 55 a 57 e quadros 24). Não se identificaram formações típicas óxidos de ferro.

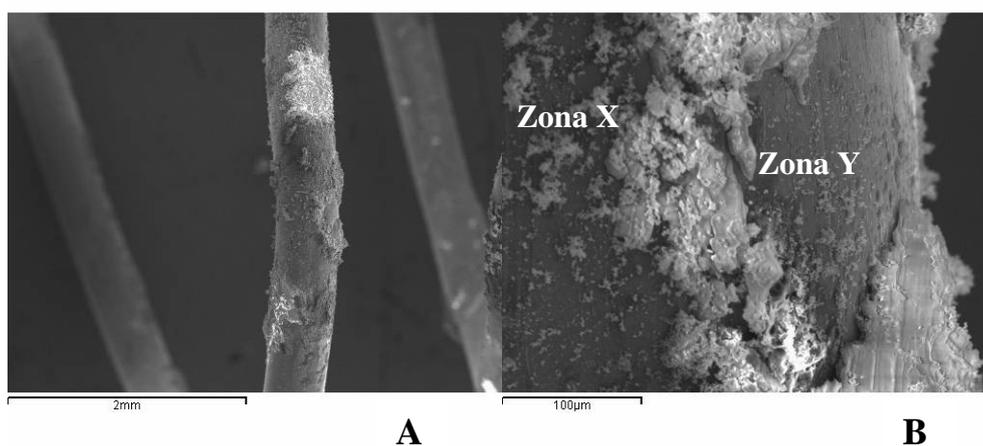


Figura 55: Aço inoxidável observado por SE. Aspecto geral observado a 30x (A) e pormenor a 350x (B) com uma distância de focagem de 15 mm

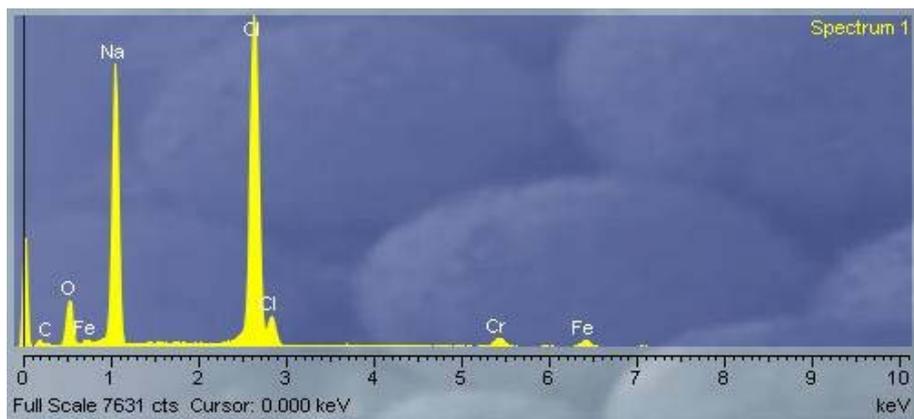


Figura 56: Espectro de EDS da zona X da figura 55 (B)

Quadro 24: Composição química elementar relativa ao espectro da figura 56

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	5,58
O	16,03
Na	28,67
Cl	41,66
Cr	3,77
Fe	4,3
Total	100

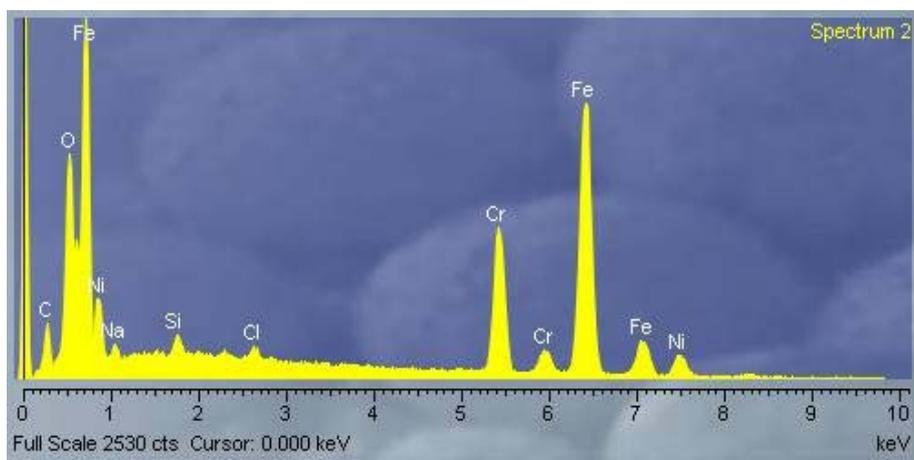


Figura 57: Espectro de EDS da falha verificada na superfície do aço inoxidável (zona Y da figura 55 (B))

Quadro 25: Composição química relativa ao espectro da figura 57

<i>Elemento</i>	<i>%</i>
C	7,58
O	9,24
Na	1,35
Si	0,66
Cl	0,44
Cr	16,92
Mn	0,93
Fe	55,36
Ni	7,52
Total	100

Uma vez que a existência de grande quantidade de produtos depositados na superfície do aço não permitia a verificação da existência de dissolução anódica, procedeu-se à remoção destes produtos com ácido nítrico.

Na figura 58 apresenta-se a superfície de um dos eléctrodos de aço inoxidável ensaiado a 55°C após a limpeza com ácido onde é possível comprovar a existência de uma picada que indica a ocorrência de dissolução anódica durante os ensaios e está de acordo com os resultados obtidos nos ensaios electroquímicos. Tal como havia sido observado na amostra ensaiada a 25°C, verificou-se existirem também várias irregularidades na superfície do aço, com alinhamento longitudinal, em quantidade superior à observada nas amostras antes de ensaio (figura 59).

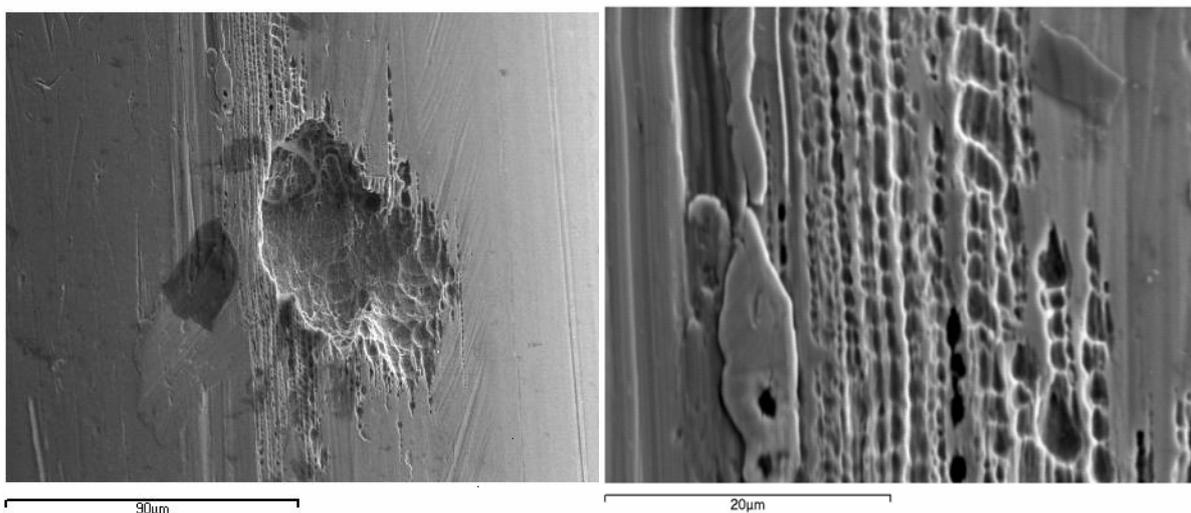


Figura 59 – Eléctrodo de aço inoxidável ensaiado a 55°C, após remoção dos produtos depositados na superfície. À esquerda aspecto geral de uma picada. À direita aspecto de pormenor.

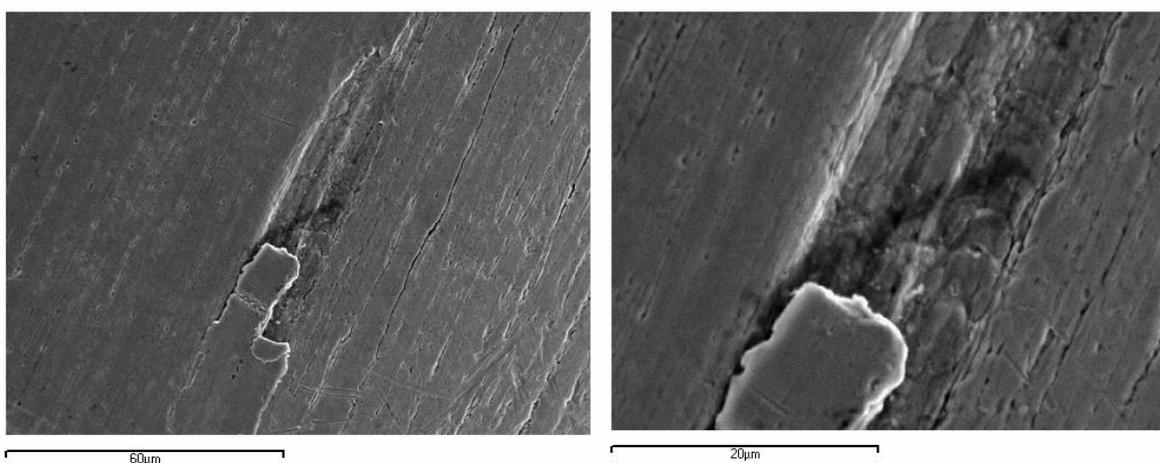


Figura 60 – Aspecto da superfície de um eléctrodo de aço inoxidável ensaiado a 55°C após remoção dos produtos depositados na superfície. Aspecto geral (à esquerda) e aspecto de pormenor (à direita).

5.3.2.3. Análise geral

Relativamente ao titânio verificou-se que a superfície do metal era extremamente porosa. Após o ensaio a 25°C observou-se a deposição de compostos ricos nos elementos existentes

nas soluções electrolíticas nomeadamente Ca, Cl e Na. A 55°C verificou-se um aumento da precipitação de compostos ricos nestes elementos na superfície do metal. Não se observaram indícios da ocorrência de qualquer tipo de corrosão após as experiências.

No aço de construção foi possível observar, após os ensaios a 25°C e 55°C a existência de grandes quantidades de produtos depositados na superfície das amostras, constituídos essencialmente por óxidos ferro, o que indica claramente a ocorrência de corrosão, como foi constatado nas medições de corrente galvânica.

Relativamente ao aço inoxidável verificou-se que o aço apresentava algumas irregularidades, onde foi detectado Si, o que indicia a existência de inclusões de óxido silício. Após os ensaios a 25°C e 55°C observou-se a existência de picadas que indiciam ocorrência de dissolução anódica.

6. Conclusões

É possível concluir, com a realização deste trabalho, que embora tratando-se de um metal com elevado custo quando comparado com outros metais estruturais, existem já vários exemplos da aplicação de titânio na construção civil, sobretudo em aplicações onde se procura uma elevada resistência à corrosão ou um efeito estético inovador. É de realçar também a crescente utilização do titânio como material de reforço para elementos de pedra em trabalhos de restauro de monumentos devido ao seu coeficiente de dilatação térmica, semelhante ao de muitos materiais cerâmicos, associado à resistência mecânica e elevada resistência à corrosão.

Relativamente ao risco de ligação de elementos de titânio puro a acessórios de aço inoxidável, em meio alcalino, sem contaminação com cloretos, nas condições estudadas, não se encontraram evidências de existência de corrosão galvânica. Na presença de cloretos e na ausência de oxigénio mediram-se valores de corrente galvânica indiciadores de que poderá ocorrer dissolução anódica do aço inoxidável, em particular a 55°C. Este aspecto será aprofundado em trabalhos futuros onde se procurará comparar o comportamento do aço inoxidável neste meio, isoladamente e quando ligado a titânio.

7. Bibliografia

- [1] Association Francophone du Titane [Consult. 12 de Julho de 2006], Disponível em http://www.titane.asso.fr/pages_cfm/template.cfm?page=materiau.
- [2] Nippon Steel News - *Titanium's unlimited potential for applications*, nº 296 October 2002 [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em http://www0.nsc.co.jp/shinnihon_english/nsnews/pdf/2002100318045811318.pdf
- [3] Kobe Steel Group, [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em <http://www.kobelco.co.jp/english/titan/index.html>.
- [4] Titanium Metals Cooperation [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em http://www.timet.com/index_new.htm.
- [5] MAZZOLANI, F. M.; MANDARA, A. - *Modern trends in the use of special metals for the improvement of historical and monumental structures*. Engineering Structures. 24 (2002) 843-856.
- [6] *Titanium alloys and titanium compounds*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 6th Edition; John Wiley & Sons, 2002.
- [7] NIINOMI, M.; WILLIAMS, J. C.; *Properties and Applications of Ti: Current Status and Future Needs*; Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Japan and The Ohio State University, Columbus, USA, 2002.
- [8] eFunda – Engineering Fundamentals [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em <http://www.efunda.com/materials/alloys/titanium/properties.cfm>.
- [9] *Smart Materials*, Journal of Materials Online [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em <http://www.azom.com>.
- [10] JANKE, L.; CZADESKI, C.; MOTAVALLI, M.; RUTH, J. - *Applications of shape memory alloys in civil engineering structures – Overview, limits and new ideas*. Materials and Structures. 38 (2005) 578-592.
- [11] MYER, K. (ed.) - Handbook of Materials Selection, New York, John Wiley & Sons, 2002.
- [12] *Titanium and titanium alloys*, KIRK-OTTHMER Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 24; 4th Edition, Unlimited Learning Resources, 2001.

- [13] *Titanium corrosion, erosion in fresh and sea water* [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em <http://www.timet.com>.
- [14] *Why Titanium? – Technical Capabilities of Titanium* [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em <http://uniti-titanium.com/html/capabilities/why.htm>.
- [15] *Corrosion of Titanium and Titanium Alloys* [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em <http://www.key-to-metals.com/Article20.htm>.
- [16] ISHII, M.; ODA, T.; KANEKO, M.; *Titanium and its Alloys as Key Materials for Corrosion Protection Engineering*; Nippon Steel Technical Report, 87 (2003) 49-56.
- [17] Museo Guggenheim [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em <http://www.timet.com/architecture/>
- [18] La superficie del Museo Guggenheim Bilbao se cubre de óxido [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em <http://www.arq.com.mx>.
- [19] YASHIKI, T., *Discolouration resistance of titanium for roofs and walls*. Corrosion Engineering, Science and Technology. 38 (nº2) (2003) 147-152.
- [20] Museu da Ciência de Glasgow [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em <http://www.arq.com.mx>http://www.stainlessbuilding.com/pdf/CS_SB_06_2004.pdf
- [21] Museu Van Gogh [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em http://www.amsterdamtourist.nl/en/home/about+amsterdam/architecture/article/xp/content_artikel.Architecture+-+Van+Gogh+Museum/default.aspx
- [22] Aeroporto de Abu Dhabi [Consult. 12 de Julho de 2006]. Disponível em http://www.findarticles.com/p/articles/mi_m3MKT/is_194_108/ai_65953886/print
- [23] ISHII, M.; ODA, T., KANEKO, M., *Titanium and its alloys as key materials for corrosion protection engineering*, Nippon Steel Technical Report. 87 (2003) 49-56.

VISTOS

A CHEFE DO NÚCLEO DE MATERIAIS
METÁLICOS



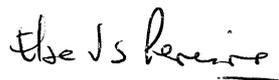
Maria Manuela Salta
Investigadora Coordenadora

A DIRECTORA DO DEPARTAMENTO DE
MATERIAIS



Adélia Rocha
Investigadora Coordenadora

AUTORIA



Elsa Vaz Pereira
Investigadora auxiliar

Pedro Ferreira
Estagiário

