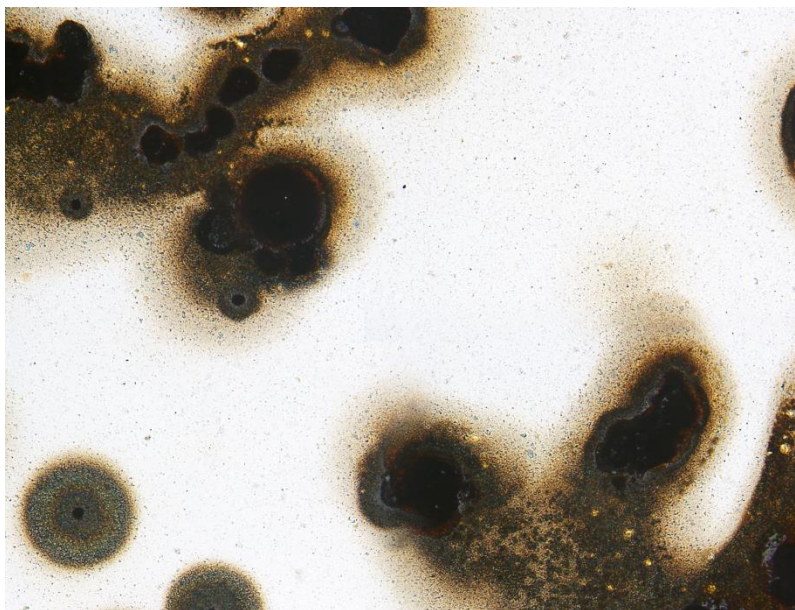




ISEL

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



Teor crítico de cloretos para iniciação da corrosão do aço no betão. Influência do estado de superfície da armadura

ANDREI SADOVSKI

(Licenciado em Engenharia Química e Biológica – Ramo Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica – Processos Químicos

Orientador (es):

Doutora Elsa Vaz Pereira
Doutor Nelson Guerreiro C. Nunes

Júri:

Presidente: Prof^a Doutora Isabel João

Vogais:

Doutora Rute Fontinha
Prof. Doutor Ruben Leitão
Doutora Elsa Pereira

Novembro de 2014

O trabalho apresentado nesta dissertação foi realizado no âmbito do 2º Ciclo em Engenharia Química e Biológica – ramo de Processos Químicos do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, no Núcleo de Materiais Metálicos do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, sob a orientação da Doutora Elsa Vaz Pereira e do Doutor Nelson Cortez Nunes.

Agradecimentos

Acredito que Agradecer nunca é demais, sendo que por vezes não existam palavras suficientes que descrevam a gratidão sentida. Por isso, quero dizer um Muito Obrigado! a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho, e não esquecendo, que para chegar a esta etapa da minha vida foi necessário percorrer um caminho, com as dificuldades sentidas, mas que com o vosso apoio foi possível ultrapassar todos os obstáculos. Por isso, Obrigado mais uma vez, pelo apoio e confiança que tiveram em mim, obrigado por existirem e fazerem parte da minha vida, sem vocês nada seria possível.

Agradeço aos meus orientadores Doutor Nelson Nunes e Doutora Elsa Vaz Pereira pelo apoio e pela constante disponibilidade, assim como, pela confiança que em mim depositaram ao longo da realização deste trabalho, pelas sugestões durante a realização do trabalho experimental e durante o período de escrita. Muito Obrigado!

Um agradecimento especial à família que compõe o Núcleo de Materiais Metálicos do LNEC, pelo carinho e pelo apoio prestado ao longo do tempo da realização do TFM.

Um sincero e especial obrigado à Paula Melo, pelo apoio incansável ao longo da realização deste trabalho, pela sua amizade e carinho!

Como não poderia deixar de ser, um Obrigado à minha Família e Amigos, em especial à minha querida Mãe, pelos sacrifícios que tens feito e por confiares e fazeres de mim o homem que sou hoje, obrigado por Tudo!

Obrigado aos Colegas e Amigos “Iselianos”, pela amizade, companheirismo e ajuda que ao longo destes anos partilhamos. Pelos bons momentos passados fora e dentro do ISEL e pelos estímulos nas alturas de desânimo, Muito Obrigado.

Por último, aproveito mais uma vez, para agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e para o meu crescimento como pessoa. Sou o resultado da confiança e da força de cada um de vocês.

MUITO OBRIGADO A TODOS VÓS!

Resumo

A corrosão das armaduras no betão é a principal causa de degradação do betão armado em ambiente marítimo. Com o presente trabalho pretende-se contribuir para o conhecimento da influência do estado de superfície do aço das armaduras no teor crítico de cloretos (C_{crit}). Para tal recorreu-se a estudos eletroquímicos (Polarização Potenciodinâmica e Técnica do Eletrodo Vibrante de Varrimento – SVET) em soluções simulativas do líquido intersticial do betão, com diferentes concentrações de cloretos e por análise da superfície das amostras de aço com vários acabamentos/estados de superfície através da observação em microscopia ótica (MO) e em microscopia eletrónica de varrimento, associada a microanálise por dispersão de raios-X (MEV/EDS).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados numa solução que simula a solução existente nos poros do betão (SPS), de pH ~ 13.5 e 11.6, com diferentes concentrações de cloretos. Nos estudos de polarização potenciodinâmica utilizou-se um varrimento de potencial entre -0.2 V, em relação ao E_{OC} , e +0.6 V, em relação ao E_{ref} , a uma velocidade de 0.5 mV/s, em amostras de aço montadas em resina epoxídica e com diferentes estados de superfície: “tal e qual” (T), espelhada (D), polida (P_{500}) e pré-oxidada (D_H). Verificou-se, da polarização potenciodinâmica, que, a pH ~ 13.5, o estado de superfície do aço influencia a resistência à corrosão por picada, sendo esta sequenciada por $D > D_H > P_{500} > T$. Verificou-se também que a resistência do aço à corrosão por picada é inferior quando o pH da SPS diminui de 13.5 para 11.6.

Por SVET, verificou-se que a formação de zonas ativas é quase imediata para teores de cloretos elevados (5 e 7%) e a diminuição de correntes anódicas com o tempo para teores inferiores pode ser explicada com a repassivação do aço, enquanto que nas zonas catódicas a diminuição da corrente pode ser atribuída à precipitação de produtos de corrosão.

Por MEV/EDS e MO verificou-se que a corrosão se inicia, frequentemente, na zona de interface aço-resina, visto que nessa zona existem fendas e vazios, condições favoráveis à ocorrência de corrosão intersticial.

Palavras-Chave: Corrosão no betão armado, Polarização potenciodinâmica, Solução simulativa dos poros do betão, Teor crítico de cloretos, SVET, MEV

Abstract

The reinforcement corrosion in concrete is the main cause of degradation of reinforced concrete for marine environment. This work is intended as a contribution to the understanding of some aspects of the steel surface finishing to determine the threshold chloride level (C_{th}), so we resorted to the electrochemical studies (potentiodynamic polarization and Scanning Vibrating Electrode - SVET) in simulative pore solution and the surface analysis of steel samples with various surface finishes and chloride concentrations by observation under an optical microscope (OM) and scanning electron microscopy associated with microanalysis X-ray dispersion (SEM/EDS).

The electrochemical tests were performed in a simulative concrete pore solution (SPS), at pH ~ 13.5 and 11.6, with different chloride concentrations. Electrochemical studies were conducted on steel samples with a potential scanning between -0.2 V vs E_{OC} to +0.6 V vs $E_{ref.}$ with a rate of 0.5 mV/s, which were impregnated in epoxy resin with different surface states: as received (T), polished (D), grinded (P_{500}) and pre-oxidized (D_H). It was found, through the potentiodynamic polarization curves, that, at pH of 13.5, the chloride content above which can initiate the formation of pit is sequenced by $D > D_H > P_{500} > T$. It was also found that the steel's resistance to pitting corrosion is lower when the pH of the SPS decreased from 13.5 to 11.6.

From the SVET technique, it was found that the formation of active areas is almost immediate and the decrease in anode current with time can be explained with the repassivation, while the cathode areas are affected with precipitation of corrosion products and thus causing the same result.

From SEM/EDS and OM was found that corrosion frequently begins in steel-resin interface, attributed to the existence in that zone of cracks and voids, favoring conditions to the occurrence of crevice corrosion.

Keywords: Corrosion in reinforced concrete, Potentiodynamic polarization, Simulative concrete pore solution (SPS), SEM, SVET, threshold chloride level

Índice

Agradecimentos.....	I
Resumo.....	II
Abstract.....	III
Índice de Figuras	VII
Índice de Tabelas	XV
Lista de Abreviaturas.....	XVI
Revisão Bibliográfica	2
1 Betão.....	2
1.2 Constituintes do betão.....	5
1.2.1 Cimento.....	5
1.2.2 Agregados.....	8
1.2.3 Água de amassadura.....	10
1.2.4 Adjuvantes	11
1.3 Fabrico de betão.....	12
1.4 Trabalhabilidade	14
1.5 Armaduras para betão armado	15
1.6 Corrosão no betão armado	17
1.6.1 Tipos de corrosão	28
1.6.1.1 Corrosão induzida por cloretos	30
Corrosão por picada.....	32
Corrosão intersticial.....	35
1.6.1.2 Corrosão induzida por carbonatação.....	36
1.7 Fatores que influenciam o teor crítico de cloretos (C_{crit}).....	38
Estado de superfície do aço.....	40
pH da solução porosa.....	42
Interface aço-betão.....	44
1.8 Influência dos óxidos no teor crítico de cloretos.....	45
2 Métodos	48

2.1	Introdução.....	48
2.2	Métodos eletroquímicos	49
2.2.1	Potencial de corrosão	49
2.2.2	Polarização potenciodinâmica.....	50
2.2.3	Técnica do elétrodo vibrante de varrimento (SVET).....	56
2.2.4	Microscopia ótica	62
2.2.5	Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)	63
2.3	Preparação metalográfica	67
	Seleção da amostra e escolha do local da amostra a observar – seccionamento da amostra.....	67
	Corte	68
	Impregnação.....	69
	Polimento.....	71
	Ataque químico (contrastação)	74
3	Procedimento Experimental	77
3.1	Introdução.....	77
3.2	Reagentes e auxiliares	78
3.3	Material	78
3.4	Equipamento.....	79
3.5	Procedimento Experimental	83
3.5.1	Preparação das amostras.....	83
3.5.2	Preparação das soluções	85
3.5.3	Identificação das amostras para ensaio.....	87
3.6	Estudos Eletroquímicos.....	88
3.6.1	Polarização Potenciodinâmica (curvas de polarização)	88
3.6.2	SVET.....	89
3.7	Observação ao microscópio eletrónico de varrimento (MEV).....	92
	Apresentação e Discussão de Resultados	93
4.	Apresentação e Discussão de Resultados	94

4.1	Introdução.....	94
4.2	Monitorização do potencial em circuito aberto (E_{OC}).....	94
4.3	Polarização Potenciodinâmica	99
4.3.1	Representação E vs i	99
4.3.2	Representação $\log i$ vs E	104
4.4	Técnica do elétrodo vibrante de varrimento (SVET)	114
4.5	Microscopia.....	120
4.5.1	Microscopia ótica	120
4.5.2	Microscopia eletrónica de varrimento (MEV-EDS)	124
	Considerações Finais	152
	Referências Bibliográficas.....	156

Índice de Figuras

Figura 1: Fotografias do processo de produção do betão, onde A – Cimento, B - Agregado fino (Areia), C – Agregado grosso (pedra ou brita), D – Pasta de cimento e água, E – Argamassa e F – Betão. [7].....	4
Figura 2: Clínter antes do processo de moagem ¹ [7] ² [11].....	6
Figura 3: Desenvolvimento da resistência nos compostos puros de cimento Portland [10].....	8
Figura 4: Esquema de classificação dos agregados quanto a sua dimensão [6].....	9
Figura 5: Agregados Artificiais - Brita (1 e 2); Agregados Naturais (3 – Areia e 4 – Seixo Rolado) [7].	9
Figura 6: Variação da tensão de rotura do betão com a relação A/C [6].....	12
Figura 7: Esquema do ensaio de abaixamento do cone de Abrams (adaptado de [9]).	15
Figura 8: Disposição das nervuras de uma armadura do tipo A500 NR SD [5].	16
Figura 9: Disposição das nervuras indicando o fabricante e o país produtor [5].	16
Figura 10: Corrosão de um metal, M, num eletrólito que contem oxigénio (adaptado de [18]).....	18
Figura 11: Potencial de Equilíbrio Catódico (E_{oc}), Potencial de Equilíbrio Anódico (E_{oa}), Potencial Real (E) e sobretensão catódica (η_c) e anódica (η_a) (adaptado de [18]).....	19
Figura 12: Diagrama de equilíbrio (E vs pH) do sistema ferro-água a 25°C (considerando Fe , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 substâncias sólidas) (adaptado de [26]).....	21
Figura 13: Curva de polarização dum aço passivo. Definição do potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de picada (E_{pit}) e influência do oxigénio e dos iões cloretos nos mesmos (adaptado de [19]).	22
Figura 14: Gamas típicas de potenciais do aço no betão [19].	23
Figura 15: Representação esquemática da corrosão da armadura (adaptado de [30])24	
Figura 16: Esquema representativo dos produtos formados durante o processo de corrosão [31].....	25
Figura 17: Efeito do aumento de volume das armaduras na fendilhação do betão [32].	26
Figura 18: Influência da humidade relativa (%) no coeficiente de difusão de gases e iões (adaptado de [19])	27
Figura 19: Interação entre o betão e os agentes agressivos [33].	28
Figura 20: Principais tipos de corrosão, agrupados de acordo com a sua forma de identificação/reconhecimento [18].....	29

Figura 21: Tipos de corrosão e fatores que provocam[37].....	29
Figura 22: Definição do Teor Crítico de Cloretos, segundo o modelo Tuutti (adaptado de [39]).....	31
Figura 23: Representação esquemática da corrosão por picada induzida pelos cloretos (adaptado de [19,28]).	33
Figura 24: Esboço de uma picada no ferro, com potenciais referentes ao SHE [18]...	34
Figura 25: Corrosão por crevice, onde a) e b) correspondem ao estado inicial e posterior, respetivamente [18].....	36
Figura 26: zonas envolvidas no mecanismo de carbonatação e variação do pH ao longo da profundidade do betão [36].	37
Figura 27: Medição da frente de carbonatação [23].	38
Figura 28: Valores de teores críticos de cloretos [9].	40
Figura 29: Imagem de um aço (tal e qual) tirado no MEV antes da exposição a solução porosa [57].....	45
Figura 30: Influência do recobrimento das armaduras nas leituras de potencial de corrosão [33].....	50
Figura 31: Ilustração esquemática de um sistema de medição com três elétrodos [18].	51
Figura 32: Representação gráfica da informação fornecida pelas curvas anódicas e catódicas [31].....	52
Figura 33: Curva de Potencial – log (i), para uma reação de eléctrodo simples, com b_a e b_c correspondente ao declive de Tafel da componente anódica e catódica, respetivamente. $I_a = I_c = I_o$ corresponde a $\eta = 0$ (adaptado de [18,28]).....	54
Figura 34: Curvas de polarização e as respetivas curvas de sobrepotencial [18].....	54
Figura 35: Curva de polarização catódica em condições diferentes, com a) betão ao ar livre, b) betão molhado ou húmido e c) betão imerso em água [21].	55
Figura 36: Curva de polarização anódica da armadura no betão [21].	56
Figura 37: Representação esquemática do fluxo iónico, corrente iónica e diferença de potencial no eletrólito (adaptado de [61]).....	57
Figura 38: a) densidade de corrente local calculada a partir da SRET e b) medida pela SVET [65].	59
Figura 39: Evolução da corrosão de um aço macio durante as primeiras 24 horas de imersão em 0.05M NaCl [65].....	60
Figura 40: Tipos de resposta de acordo com as intensidades de corrente detetados pela SVET, onde 1) Correntes baixas em A1 e A2; 2) Corrente em A1 maior que em A2; 3) Correntes de média intensidade em A1 e A2; 4) Correntes altas em A1 e A2 (adaptado de [63].	60

Figura 41: Esquema de algumas das limitações da corrente medida pela SVET [65].	61
Figura 42: Fotografia do Microscópio ótico usado neste trabalho para fotografar as amostras [36].	62
Figura 43: Partes de um microscópio ótico de reflexão [36,67].	63
Figura 44: Interação do feixe eletrônico com a amostra e origem de alguns sinais [66].	64
Figura 45: Imagem de um aço no MEV, onde a esquerda corresponde a imagem em elétrons retrodifundidos e a direita a imagem em elétrons secundários.	65
Figura 46: Representação esquemática dos componentes do MEV [66].	66
Figura 47: A- corte sem lubrificação; B – corte com lubrificação insuficiente; C – corte com refrigeração reduzida; D – corte com lubrificação adequada, mas com excessiva variação de pressão na alavanca da máquina [69].	69
Figura 48: Amostra impregnada em resina, com dimensões x e y mm (adaptado de [70]).	70
Figura 49: Impregnação da amostra em moldes de plástico (A e B) e resultado final após desmoldagem (C).	70
Figura 50: Representação esquemática do polimento com recurso a lixas de polimento de diferentes granulometrias, onde a orientação para o polimento: A-A – direção de polimento na primeira lixa e B-B – direção na lixa seguinte, repetindo sempre a sequencia AA-BB (adaptado de [67,69]).	73
Figura 51: Fotografias de uma amostra de cobre polidas com granulometrias de A – 180, B – 400, C – 800 e D – 1200 [70].	73
Figura 52: Máquina de corte Struers - Labotom-3 (Spindle speed: 2845 rpm 50Hz ou 3450 rpm 60Hz).	79
Figura 53: Máquina de corte automática de precisão Struers.	79
Figura 54: Equipamento utilizado no polimento das amostras [42].	80
Figura 55: Microscópio ótico Olympus PMG3 acoplado a máquina fotográfica Olympus DP-20.	80
Figura 56: Microscópio ótico usado para a observação das amostras.	81
Figura 57: Potencióstato Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA da Gamry Instruments.	81
Figura 58: Equipamento de recobrimento para a visualização no MEV-EDS.	82
Figura 59: Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV).	82
Figura 60: Equipamento para a realização da técnica SVET da Princeton Applied Research – Scanning Electrochemical Workstation – Modelo 370.	83

Figura 61: Procedimento do polimento com recurso a lixas de SiC (A), com recurso a pano de polimento (B) e as suspensões de diamante utilizadas (C) (adaptado de [36]).	84
Figura 62: Amostras impregnadas em resina, em que A – amostra polida corretamente e B – amostra polida incorretamente, com vários planos de polimento [69].	85
Figura 63: Imagem de uma amostra que sofreu polimento com lixa de SiC de granulometria 500 (imagem da esquerda) e amostra que sofreu corte na máquina de corte automático de precisão Struers (imagem da direita).....	85
Figura 64: Célula eletroquímica utilizada para a realização dos ensaios eletroquímicos (polarização potenciodinâmica).	88
Figura 65: Contra elétrodo usado nos ensaios.....	89
Figura 66: Amostra usada para a análise SVET.	89
Figura 67: Imagem da célula eletroquímica utilizada nos ensaios SVET.....	90
Figura 68: Representação esquemática da célula eletroquímica usada em ensaios SVET [73].	91
Figura 69: Imagem da janela de medição do sinal, a realizar antes de qualquer medição.	91
Figura 70: Potencial em circuito Aberto (E_{OC}) da condição D, correspondente a uma amostra que teve um acabamento de superfície com polimento de suspensão de diamante de 1 μm	95
Figura 71: Potencial em circuito Aberto (E_{OC}) da condição T, correspondente a uma amostra que não sofreu nenhum polimento, apos corte foi usada tal e qual, ou seja, apresenta a rugosidade obtida da máquina de corte.	96
Figura 72: Potencial em circuito Aberto (E_{OC}) da condição P_{500} , correspondente a uma amostra que teve um acabamento de superfície até um polimento com lixa de SiC de granulometria 500.....	96
Figura 73: Potencial em circuito Aberto (E_{OC}) da condição D_H , correspondente a uma amostra que teve um acabamento de superfície com polimento de suspensão de diamante de 1 μm , sendo posteriormente pré-oxidada com água destilada.	96
Figura 74: Curva de polarização anódica do aço, com polimento diamante (condição D), na solução SPS com diferentes concentrações de cloretos.	100
Figura 75: Curva de polarização anódica do aço, com polimento lixa 500 (condição P_{500}), na solução SPS com diferentes concentrações de cloretos.....	101
Figura 76: Curva de polarização anódica do aço, sem polimento (condição T), na solução SPS com diferentes concentrações de cloretos.	102
Figura 77: Curva de polarização anódica da amostra oxidada (condição D_H) na solução SPS com diferentes concentrações de cloretos.	103

Figura 78: Curvas de polarização, da amostra com polimento diamante (condição D) em solução SPS, com diferentes concentrações de cloretos. (Representação log i vs E).	104
Figura 79: Curvas de polarização, da amostra pré-oxidada (condição D _H) em solução SPS, com diferentes concentrações de cloretos. (Representação log i vs E).....	105
Figura 80: Curvas de polarização, da amostra polida com uma lixa de granulometria 500 (condição P ₅₀₀) em solução SPS, com diferentes concentrações. (Representação log i vs E).	106
Figura 81: Curvas de polarização, da amostra que não sofreu polimento (tal e qual) (condição T) em solução SPS, com diferentes concentrações. (Representação log i vs E).	107
Figura 82: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço em solução porosa, de pH 11.6, com diferentes concentrações de íões cloreto.	112
Figura 83: Precipitado observado após polarização potenciodinâmica das amostras em solução porosa com íões cloreto, de pH 11.6, onde A- vista lateral e B- vista superior.	112
Figura 84: Imagem SVET da zona de aço, 1x1 mm, em solução sem cloretos, ao fim de 25 minutos.	115
Figura 85: Imagens SVET da solução de hidróxido de sódio com 3% de íões cloreto.	116
Figura 86: Imagens SVET da solução de hidróxido de sódio com 5% de íões cloreto.	117
Figura 87: Imagens SVET da solução de hidróxido de sódio com 7% de íões cloreto.	118
Figura 88: Imagem ao microscópio ótico da amostra que sofreu o ensaio, em solução alcalina com diferentes concentrações de cloretos, recorrendo a SVET.	119
Figura 89: Observação ao microscópio ótico de uma amostra de aço, após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 0% de cloretos. A) com polimento 500 (P ₅₀₀) ; B) polimento diamante à direita. Ampliação 10X.....	120
Figura 90: Observação ao microscópio ótico de uma amostra de aço, com polimento diamante (D), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 7% de cloretos. Com ampliação 7.5X imagem à esquerda e 15X à direita.	121
Figura 91: Observação ao microscópio ótico de uma amostra de aço, polida com lixa granulométrica 500 (P ₅₀₀), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos. Com ampliação 10X imagem à esquerda e 15X à direita.....	121

Figura 92: Observação ao microscópio ótico de uma amostra de aço, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos. Com ampliação 10X imagem à esquerda e 15X à direita.	122
Figura 93: Observação ao microscópio ótico de uma amostra de aço, que sofreu pré-oxidação (D_H), antes da polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos. Com ampliação 10X imagem à esquerda e 15X à direita.	123
Figura 94: Observação ao microscópio ótico de uma amostra de aço, que sofreu pré-oxidação (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos. Com ampliação 10X imagem à esquerda e 15X à direita.	123
Figura 95: Micrografia da superfície do aço em modo ER, com polimento diamante (D), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 7% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	127
Figura 96: Micrografia da superfície do aço, onde A - modo ER, B- modo ES e C- zona ampliada de B, com polimento diamante (D), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 7% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	128
Figura 97: Micrografia da superfície do aço, onde A - modo ER e B- modo ES, com polimento diamante (D), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 7% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	129
Figura 98: Micrografia da superfície do aço, com A) a imagem ao microscópio ótico com B) correspondente a imagem em modo ER e C) em modo ES da imagem em A, polida com lixa de granulometria 500 (P_{500}), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	130
Figura 99: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida com lixa de granulometria 500 (P_{500}), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	131
Figura 100: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida com lixa de granulometria 500 (P_{500}), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	132
Figura 101: Micrografia da superfície do aço, em modo ER, polida com lixa de granulometria 500 (P_{500}), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	133

Figura 102: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida com lixa de granulometria 500 (P500), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espetros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	134
Figura 103: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida com lixa de granulometria 500 (P500), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espetros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	135
Figura 104: Micrografia da superfície do aço, com A) a imagem ao microscópio ótico com B) correspondente a imagem em modo ER e C) em modo ES da imagem em A, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos.	136
Figura 105: Micrografia da superfície do aço, com A) imagem em modo ER e B) em modo ES, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espetros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	137
Figura 106: Micrografia da superfície do aço, em modo ER, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espetros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	138
Figura 107: Micrografia da superfície do aço, com A) imagem em modo ER e B) em modo ES, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espetros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	139
Figura 108: Micrografia da superfície do aço, com A) imagem em modo ER e B) em modo ES, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espetros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	140
Figura 109: Micrografia da superfície do aço, em modo ER, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espetros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	141
Figura 110: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espetros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	142
Figura 111: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espetros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.	143

Figura 112: Micrografia da superfície do aço, A) em modo ER e B) em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem. .	144
Figura 113: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.....	145
Figura 114: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.....	146
Figura 115: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.....	147
Figura 116: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.....	148
Figura 117: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.....	149
Figura 118: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.....	150

Índice de Tabelas

Tabela 1: Componentes químicos formados no processo de cozimento da argila e calcário (adaptado de [10]).....	7
Tabela 2: Características dos Componentes do Clínquer Portland (adaptado de [5])... 7	7
Tabela 3: Teores críticos de cloretos totais (% mássica de cimento), mostram a variabilidade dos teores críticos de cloretos totais em função do pH da solução simulativa (adaptado de [46]).....	43
Tabela 4: Estados de corrosão do aço no betão e respetivos potenciais eletroquímicos (adaptado de [31]).	49
Tabela 5: Composição química da SPS (adaptado de [56]).	86
Tabela 6: Quantidade de NaCl usado na preparação das soluções.....	86
Tabela 7: Condições de exposição e tipo de condição de superfície das amostras utilizadas em estudo.....	87
Tabela 8: Valores de potenciais em circuito aberto, E_{OC} , para os diferentes estados de superfície com varias concentrações de cloretos medidas as 23 h.....	97
Tabela 9: i_{corr} e E_{corr} para cada estado de superfície em solução SPS com diferentes concentrações de cloretos.	108
Tabela 10: Teor de cloretos, CCl^- , acima do qual ocorre rotura do filme de passivação no intervalo entre E_{corr} e 500 mV vs. SCE para os vários estados de superfície estudados.	109
Tabela 11: Parâmetros de polarização para o estado de superfície em solução simulativa de pH 11.6, com diferentes concentrações de cloretos.....	113

Lista de Abreviaturas

C_3S – Silicato Tricálcico

C_2S – Silicato Bicálcico

(A/C) ou (w/b) – Relação água/cimento

$M(OH)_2$ – Hidróxido metálico

M^{2+} – Iões metálicos

SCE – Eléctrodo saturado de calomelano

SHE – Eléctrodo padrão de hidrogénio

$Cu/CuSO_4$ – Eléctrodo de cobre/sulfato de cobre

E_{OC} – Potencial em circuito aberto

E_{corr} – Potencial de corrosão

η – Sobretensão (ou sobrepotencial)

E – Potencial

E_{eq} – Potencial de equilíbrio

E_{oc} – Potencial de equilíbrio catódico

E_{oa} – Potencial de equilíbrio anódico

I_{corr} – Corrente de corrosão

E_{pit} – Potencial de picada

$Ca(OH)_2$ – Hidróxido de cálcio

$NaOH$ – Hidróxido de sódio

KOH – Hidróxido de potássio

$Ca(OH)_2$ – Hidróxido de cálcio

$CaSO_4 \cdot H_2O$ – Sulfato de cálcio hidratado

$NaCl$ – Cloreto de sódio

KNO_3 – Nitrato de potássio

CO_2 – Dióxido de carbono

$CaCl_2$ – Cloreto de cálcio

$CaCO_3$ – Carbonato de cálcio

$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ – Óxido de ferro tri-hidratado

$Fe(OH)_3$ – Hidróxido de ferro

Fe_3O_4 – Magnetite

$\gamma\text{-FeOOH}$ – Lepidocrocite

α -FeOOH – Goethite
 α -Fe₂O₃ – Hematite
(SO₄)²⁻ – Iões sulfatos
Cl⁻ – Iões cloreto
c – Concentração de cloretos
t – Tempo
s – Segundos
D – Coeficiente de difusão
x – Profundidade
nm – Nanómetros
 μ m – Micrómetros
 μ A – Microampere
HR – Humidade relativa
C_{crit} – Teor crítico de cloretos
C_{Cl} – Teor de cloretos
C_{lab} – Teores críticos cloretos em laboratório
C_(field) – Teores críticos de cloretos em ambiente externo
j – Densidade de corrente em solução
 Δ E – Diferença de potencial
A – Amplitude de vibração
 σ – Condutividade da solução
SVET – Técnica do Eléctrodo Vibrante de Varrimento (do inglês *Scanning Vibrating Electrode Technique*)
SRET – Técnica do Eléctrodo de Referência Varrimento (do inglês *Scanning Reference Electrode Technique*)
MEV – Microscopia electrónica de varrimento (do inglês *Scanning Electron Microscopy, SEM*)
BEI ou ER – Imagem em electrões retrodifundidos (do inglês *Backscattered Electron Imaging, BEI*)
SEI ou ES – Imagem em electrões secundários (do inglês *Secondary Electron Imaging, SEI*).
EDS – Espectroscopia de Dispersão de Energia de raios-X
W – Eléctrodo de trabalho
R – Eléctrodo de referência
C – Contra eléctrodo
 β – Constante de Tafel

α – Fator de barreira de energia,

F – Constante de Faraday

i_{corr} – Densidade de corrente de corrosão

SPS – Solução simulativa dos poros no betão (do inglês *Simulative Pore Solution*)

T – Estado de superfície “tal e qual”

D – Estado de superfície espelhado

D_H – Estado de superfície pré-oxidada

P₅₀₀ – Estado de superfície polido com lixa de granulometria 500

MIX – Cloretos adicionados durante a amassadura

DIF – Penetração de cloretos por difusão

CAP – Penetração de cloretos por capilaridade

NR – Não referenciado

Na – lã sódio

OPC – Cimento Portland

FA – Cinzas volantes

RIB – Aço nervurado

CL – Aço limpo/desengordurado

SM – Aço sem nervura

LPR – Resistência por polarização linear

PC – Controlo potencioestático/polarização

VI – Inspeção visual

AR – Aço como recebido (tal e qual)

OBS – Observações

Capítulo I

Revisão Bibliográfica

Revisão Bibliográfica

1 Betão

A utilização do betão é muito antiga tendo a sua origem na Grécia, onde empregavam a mistura de pedras, areia, cal e água na construção de grandes obras públicas como aquedutos e pontes. No entanto só começou a ter uma aplicação mais ampla quando o inglês Joseph Apsdin obteve, em 1824, a primeira patente para o fabrico do “cimento Portland”, assim chamado pela semelhança da sua cor com a do calcário da região de Portland [1].

Lambot, em 1848 associou betão com aço dando origem ao material estrutural denominado por betão armado, o que com a intervenção do arquiteto Auguste Perret em 1898, foram os pontos de partida para a utilização de um material de construção que veio imprimir um novo rumo a construção do século XX [1].

No final do século XIX são vários os estudos publicados sobre o betão armado, tendo sido criada a primeira disciplina de Betão Armado na ENPC (École National de Ponts et Chaussées) [2].

Em Portugal a Indústria do cimento iniciou-se em 1894 com a fábrica de cimento Tejo em Alhandra [3].

No que diz respeito a documentos normativos, em 1906 são publicadas as primeiras instruções francesas (Regulamento), traduzidas e publicadas em 1907 pela Revista de Obras Públicas e Minas da Associação Portuguesa dos Engenheiros Civis, com o título “As Instruções Francesas para o Formigão Armado” [2,4].

Em 1911 são entretanto criadas em Portugal as Universidades de Lisboa e Porto e, em 1918, é aprovado o 1º Regulamento Português no domínio do betão armado “Instruções Regulamentares para o Emprego do Beton Armado”, realizadas com base nas normas francesas de 1906. Onde, no regulamento (1918), dão-se indicações quanto à composição a adotar num betão normal (dosagem tipo: 300 kg de cimento; 400 litros de areia e 800 litros de brita) [2].

Hoje em dia a definição das propriedades dos materiais a adotar em projeto e em obra está contemplado na norma NP EN 1992-1-1 (Eurocódigo 2) e na norma NP EN 206-

1:2007/Emenda 2:2010, esta última refere os aspetos associados ao comportamento, produção, colocação e critérios de conformidade do betão [4,5].

O betão, tal como é fabricado atualmente, é um material formado pela mistura de cimento, de agregados grossos e finos e de água, resultante do endurecimento da pasta de cimento. Para além destes componentes, pode também conter adjuvantes e adições. Isto é, o betão é um material definido pela mistura corretamente proporcionada de pedras e areias, com um ligante hidráulico, água e, em alguns casos, adjuvantes e aditivos, onde a coesão e resistência são concedidas à mistura pela propriedade de endurecimento resultante da reação do ligante com a água [6].

Para além de uma boa colocação e compactação, exige-se uma dimensão mínima do agregado de 4 mm, caso contrário o material resultante é denominado “argamassa”. Depois da compactação deve apresentar uma estrutura fechada, onde o ar aprisionado deve conter um teor em volume menor que 3%, quando a máxima dimensão dos agregados é superior ou igual a 16 mm e, 4%, quando a dimensão máxima de agregados é inferior a 16 mm.

Designa-se por “pasta” a mistura de cimento com água, por “argamassa” a mistura de pasta com areia e por “betão” a mistura de argamassa com pedra ou brita [7].

Na Figura 1 podemos ver componentes do processo de produção do betão.

O endurecimento do betão começa poucas horas após o seu fabrico, atingindo cerca de 60 a 90% da sua resistência final aos 28 dias, dependendo do tipo de cimento e cura utilizado [5].

É caracterizado por possuir alta resistência a compressão, porém a sua resistência a tração é baixa, devido a esse facto é incorporado aço ao betão de modo a resistir a esforços de tração, formando-se assim o betão armado [8].



Figura 1: Fotografias do processo de produção do betão, onde A – Cimento, B - Agregado fino (Areia), C – Agregado grosso (pedra ou brita), D – Pasta de cimento e água, E – Argamassa e F – Betão. [7]

1.2 Constituintes do betão

1.2.1 Cimento

O cimento é um material inorgânico, também designado por ligante hidráulico, em que, a designação “ligante” provém da propriedade deste material em poder aglomerar uma proporção elevada de materiais (areias, britas, etc.), concedendo ao mesmo tempo elevada coesão e resistência. A designação “hidráulico” vem da capacidade deste material em adquirir elevadas resistências mesmo debaixo de água [6,9].

Os cimentos, que podem ser utilizados no betão simples, armado ou pré-esforçado, são definidos pela norma NP EN 1971-1, na qual o cimento é designado por “CEM”. Nesta norma estão afixadas as características mecânicas (resistência de referência, resistências aos primeiros dias), físicas (tempo de início do presa, expansibilidade), químicas (perda ao fogo, resíduo insolúvel, teor de sulfatos e cloretos, pozzalinicidade) e de durabilidade [9]. Estão também especificados os cinco tipos de cimentos Portland existentes, em que a designação CEM I corresponde a um cimento “Portland”, CEM II a um cimento “Portland Composto”, CEM III a um cimento de “Alto-forno”, CEM IV a um cimento “Pozolânico” e CEM V a um cimento “Composto”. Dentre estes cinco cimentos, os cimentos CEM I, CEM II e CEM III são os mais utilizados, sendo que o CEM II é o mais utilizado em Portugal [6].

O cimento é composto por clínquer e por adições, sendo o clínquer o principal componente, presente em todos os tipos de cimento. Este é obtido a temperaturas da ordem de 1400 a 1600°C, pelo cozimento em alto-forno, da mistura devidamente proporcionada de carbonato de cálcio (calcário) e silicatos de alumínio e ferro (argila), em que se formam novos compostos, que ao arrefecerem, aglomeram-se em pedaços com dimensões de 2 a 20 mm. A propriedade básica do clínquer é este ser um ligante hidráulico que endurece em contato com a água [5,7,10].

Devido à elevada temperatura atingida no forno, as matérias-primas, após perda de água e dióxido de carbono, contêm óxido de cálcio (cal), alumina, óxidos de ferro, metais alcalinos, titânio, fosforo, magnésio e sulfatos [9].

Na figura 2 podemos ver o aspeto do clínquer (arrefecido) antes de ser moído.

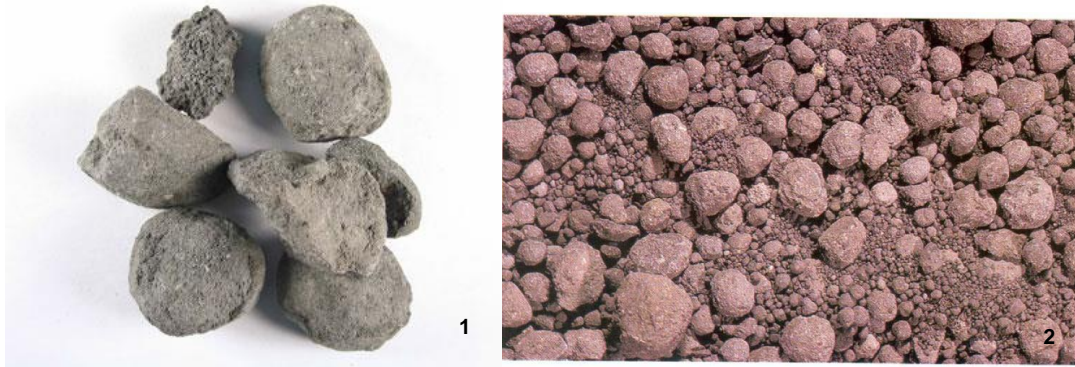


Figura 2: Clínquer antes do processo de moagem ¹[7] ²[11].

Após o arrefecimento, o clínquer é moído juntamente com adjuvantes e adições.

Os adjuvantes facilitam a moagem, reduzindo o consumo de energia (de 10% a 15%) [11]. Por sua vez, as adições, como o gesso (3 a 5%), serve para regular o tempo de presa, e outros, para modificar as propriedades dos diferentes tipos de cimento, como pozolanas, escórias de alto-forno, cinzas volantes, sílica de fumo, etc. [5,7,11].

A pozolana é definida como um material silicioso ou silício-aluminoso, que em si mesmo possui pouco ou nenhum valor ligante mas que, numa forma finamente dividida e na presença de humidade, reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio a temperaturas normais para formar compostos que possuem propriedades de ligantes [10].

As propriedades do betão, nomeadamente o seu comportamento mecânico, dependem da composição química do cimento e da finura obtida na moagem. A finura do cimento é medida pela superfície específica, esta tem um efeito direto sobre a percentagem de cimento hidratado. Cimentos mais finos hidratam mais rapidamente, causando uma rápida libertação de calor e maior resistência mecânica, especialmente durante o período inicial de hidratação [5,10].

Os cimentos com a finura mais usual apresentam uma superfície específica da ordem dos 370 m²/kg (Blaine), sendo que o cimento CEM III é geralmente o mais fino que outros tipos, com uma finura que normalmente excede os 500 m²/kg (5000 cm²/g) [10].

Devido a ação da temperatura, as reações ocorridas a partir da matéria-prima formam, como foi referido, o clínquer, que deve ter a seguinte composição química [10,11]:

Tabela 1: Componentes químicos formados no processo de cozimento da argila e calcário (adaptado de [10]).

Nome	Formula Química	Notação Abreviada
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato Bicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Aluminoferrato Tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Na seguinte Tabela 2 quantificam-se as proporções típicas dos principais componentes de cimento:

Tabela 2: Características dos Componentes do Clínquer Portland (adaptado de [5]).

Componentes do Clínquer	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Proporções médias (% mássica)	60	20	8	12
Desenvolvimento da Resistência Mecânica	Rápido e Prolongado	Lento e Muito Prolongado	Muito Rápido e de Curta Duração	Lento e Pouco Significativo
Resistência ao Ataque Químico	Pequena	Moderada	Muito Pequena	Grande

Verifica-se que os componentes que contribuem para uma resistência do cimento são fundamentalmente o C_3S (Silicato Tricálcico) e C_2S (Silicato Bicálcico). O C_3S , por reagir rapidamente com a água, contribui para as resistências iniciais, enquanto que o C_2S contribui em maior grau para as resistências a longo prazo, dado a sua reação ser bastante mais lenta [5].

De modo a compreender melhor, podemos verificar, na Figura 3, que o C_3S ganha a maior parte da força desenvolvida durante as primeiras 2/3 semanas. C_2S contribui para a resistência a longo prazo, enquanto que C_3A e C_4AF contribuem principalmente para uma resistência precoce. A presença de gipsite ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$) na composição do cimento controla a hidratação, dificultando o processo de hidratação e com uma cura prolongada reduz o grau de hidratação e a resistência [10,12].

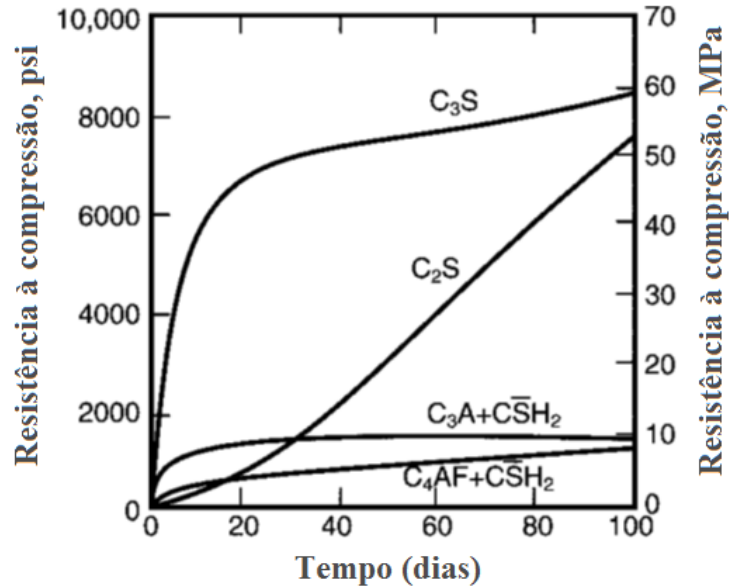


Figura 3: Desenvolvimento da resistência nos compostos puros de cimento Portland [10].

1.2.2 Agregados

Os agregados, também conhecidos como inertes, podem ser definidos como partículas de rochas com dimensões que variam entre 0,1 mm e 200 mm, destinadas a serem dispersas pela pasta de cimento, constituindo o seu volume 70 a 80 % do volume total de um betão [13]. Estes podem ser de origem natural, artificial ou reciclados de materiais anteriormente usados na construção.

Não desenvolvem reação química considerável, agem principalmente pelo processo físico auxiliado na nucleação dos produtos de hidratação do cimento [14]. No entanto, alguns destes materiais podem apresentar reatividade química importante que, em certas circunstâncias, conduzem à deterioração do betão, razão pela qual a designação foi alterada para agregados [5].

No que toca à origem, estes podem ser de origem natural (por exemplo: areias, godos) ou obtidos por britagem de materiais naturais (por exemplo: britas, areias britadas) (Figura 5). Existem também agregados obtidos industrialmente, i.e., aqueles que passaram por algum processo para obter as características finais, designados por agregados artificiais (por exemplo: argila ou xisto expandido) e ainda os agregados reciclados (Figura 5). Quanto à dimensão, são classificados como agregados grossos aqueles que ficam retidos no peneiro com malha de 5 mm, sendo os restantes denominados de areias (Figura 4) [6,7].

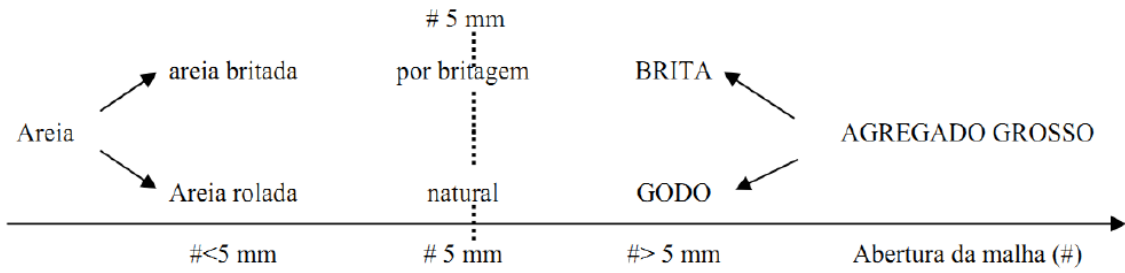


Figura 4: Esquema de classificação dos agregados quanto a sua dimensão [6].



Figura 5: Agregados Artificiais - Brita (1 e 2); Agregados Naturais (3 – Areia e 4 – Seixo Rolado) [7].

Do ponto de vista da textura de superfície e forma dos grãos, esta tem influência significativa nalgumas propriedades do betão, visto que os agregados arredondados e lisos conferem maior trabalhabilidade e os agregados britados aumentam a resistência a tração do betão. Enquanto a resistência à compressão do betão pode ser influenciada através da composição granulométrica do agregado, da resistência e da ligação cimento-agregado [5].

Os agregados arredondados, tendo menor superfícies específica e conseqüentemente, devido a sua forma, provocam menor atrito entre os vários constituintes do betão, necessitando assim de uma menor quantidade de água para a obtenção da mesma trabalhabilidade [1].

Quanto à qualidade dos agregados, estes devem estar previamente lavados e isentos de impurezas. A eventual presença de impurezas pode interferir com os restantes constituintes, química ou fisicamente, nomeadamente partículas que dão origem a reações químicas expansivas com o cimento; partículas com dimensões iguais ou inferiores as do cimento, interferindo com a estrutura do material hidratado, enfraquecendo-o, ou partículas com resistência reduzida [6].

1.2.3 Água de amassadura

A água tem um papel fundamental nas características do betão, para possibilitar as reações de hidratação, que garantirão as propriedades de resistência, durabilidade e trabalhabilidade [5,7]. As águas utilizadas na amassadura do betão podem ser todas as águas potáveis e as que se apresentem isentas de cheiro e sabor. É importante referir que não se deve utilizar água salgada (água do mar), porque os iões cloro promovem a corrosão das armaduras [6].

A quantidade de água a utilizar é fundamental nas características do betão. Se a quantidade de água for diminuta, obtém-se um betão muito seco e, conseqüentemente, um elevado atrito entre as partículas, tornando difícil o desenvolvimento de uma compactação aceitável, comprometendo a trabalhabilidade do betão [6]. Contudo, se a quantidade de água for em excesso, esta evapora-se criando no betão uma rede de poros capilares que prejudicam a sua resistência e durabilidade [5].

Atualmente é possível utilizar quantidades muito pequenas de água no fabrico do betão sem prejudicar a trabalhabilidade e sem prejudicar o processo de hidratação. Tal é possível com o uso de plastificantes/superplastificantes. Estes permitem, para além da redução da água, a redução da dosagem de cimento da mistura, sem alterar a tensão de rotura do betão endurecido [13].

A dosagem efetiva de água inclui, para além da água de amassadura, a água presente na superfície dos inertes, nos adjuvantes e nas adições [13].

A água para o fabrico do betão, as especificações para a amostragem, o ensaio e avaliação da aptidão da água, incluindo a água recuperada nos processos da indústria de betão, estão indicados na NP EN 1008:2003.

1.2.4 Adjuvantes

Um adjuvante pode ser definido como uma substância utilizada em pequenas quantidades, durante o processo de mistura do betão, numa percentagem inferior a 5% da massa do cimento, com o intuito de aperfeiçoar diversas características deste na fase fluida, sólida ou durante o período de transição entre elas [6,13].

Do ponto de vista prático, interessa conhecer os efeitos que se procuram obter com a utilização de adjuvantes, sendo que os feitos mais desejados são para melhorar a trabalhabilidade, diminuir a permeabilidade, retardar/acelerar a presa e inibir a corrosão de armaduras [6].

De um modo geral, as características dos adjuvantes mais utilizados resumem-se [6]:

- **Plastificantes:** têm como efeito o aumento do índice de consistência, definido como coesão, e a possibilidade da redução da água de amassadura; diminuindo o consumo de cimento para determinada trabalhabilidade e resistência mecânica.
- **Superplastificantes:** têm como efeito um aumento elevado do índice de consistência e possibilitam uma redução maior da água de amassadura, em comparação com os plastificantes.
- **Retardadores de presa:** têm como efeito o aumento do tempo de início de presa, mantendo a trabalhabilidade a temperaturas elevadas, retardando a elevação do calor de hidratação e prolongam os tempos de aplicação.
- **Aceleradores de presa:** têm como efeito uma maior velocidade de presa e resistência inicial mais elevada. Apresenta um ganho de resistência a baixas temperaturas.
- **Introdutores de ar:** têm como efeito a incorporação de pequenas bolhas de ar no betão, proporcionando uma melhor trabalhabilidade e durabilidade e, também, um aumento de resistência do betão aos ciclos de gelo/degelo.

1.3 Fabrico de betão

Como vimos anteriormente, o betão é formado pela mistura de cimento, de agregados grossos e finos, de adjuvantes e de água, resultante do endurecimento da pasta de cimento.

As características do betão dependem da proporção dos diversos materiais que o constituem. A relação água/cimento (A/C) e o tipo e a quantidade dos adjuvantes adicionados constituem parâmetros de grande relevância na obtenção de um betão de uma adequada resistência, durabilidade e trabalhabilidade [6].

Quanto maior o valor da relação A/C , menor a resistência e maior sensibilidade do betão a agentes agressivos, devido a maior porosidade e permeabilidade da pasta de cimento a agentes agressivos que originam a deterioração do betão. Assim, limitando a razão A/C a valores baixos obtém-se betões de boa qualidade [5]. No entanto uma maior quantidade de água, apesar de diminuir a sua compactação, aumenta a trabalhabilidade do betão [15].

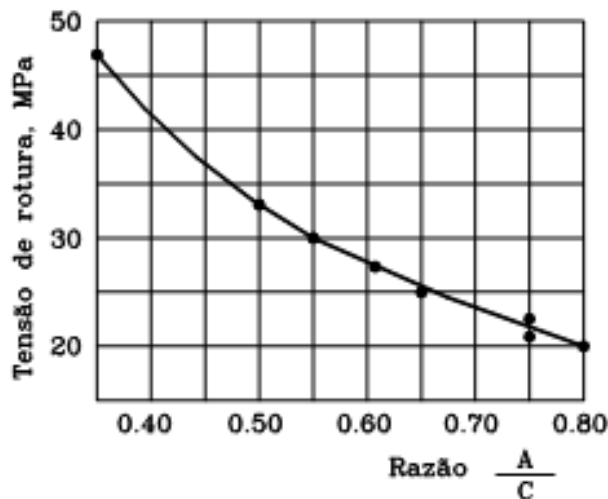


Figura 6: Variação da tensão de rotura do betão com a relação A/C [6].

Na Figura 6 podemos verificar a influência da relação A/C na resistência a compressão do betão, onde um aumento para o dobro da razão A/C reduz a resistência na ordem dos 50%. Assim sendo, para a obtenção de betões com elevada qualidade e altas resistências é necessário utilizar uma razão A/C baixa, onde a trabalhabilidade pode ser obtida recorrendo a utilização de adjuvantes plastificantes/superplastificantes [6].

Durante muito tempo, considerava-se que a resistência mecânica de um betão era o fator que lhe dava maior durabilidade por período de tempo ilimitado, concentrando os estudos do betão no sentido de obter resistências à compressão cada vez maiores. Contudo, o aumento de manifestações de patologias nas estruturas de betão, levaram a estudos mais pormenorizados, que têm tendido em adaptar o betão, em cada situação particular, as necessidades (funções) do mesmo [16].

É atualmente consensual que para uma boa resistência e durabilidade, é necessário uma cura adequada, juntamente com uma composição, compactação e recobrimento apropriado das armaduras. Vários autores defendem que a cura é um dos procedimentos fundamentais para se obter um betão de boa qualidade, uma vez que é nesta fase que ocorre a hidratação do cimento e que se obtém uma elevada resistência e durabilidade superficial e uma minimização da retração plástica [15].

A cura tem como finalidade evitar a evaporação prematura da água necessária para a hidratação do cimento. Deste modo, curar o betão significa proporcionar as condições ideais para uma hidratação adequada e esta deve ser iniciada duas a três horas após a colocação do betão [6].

O betão é um material poroso, que apresenta poros abertos ou fechados, algumas de pequenas dimensões (dezenas de nanómetros). A porosidade absoluta é definida como a soma da porosidade fechada e aberta. Estas resultam da evaporação do excesso de água de amassadura, da existência de ar entre os componentes do betão (resultante do processo de amassadura e de ar que não conseguiu libertar-se durante a fase de compactação), da porosidade dos agregados e das contrações de volume da pasta de cimento depois da sua hidratação [9,15].

A existência de porosidade no betão facilita a penetração da água e de agentes agressivos (ex.: Cl^- e CO_2), em consequência pode ocorrer corrosão nas armaduras e, conseqüentemente, diminuir o tempo de vida do betão armado. Deste modo, para colmatar os poros, são adicionados adições, com propriedades pozolânicas, como as cinzas volantes e a sílica fumo que permitem melhorar a compactação [9]. Estas adições ao reagirem com o hidróxido de cálcio dão origem a silicatos de cálcio hidratados, por sua vez, um menor teor de hidróxido de cálcio melhora a compactação e aumenta a resistência à deterioração do betão [5].

1.4 Trabalhabilidade

A trabalhabilidade do betão pode ser definida através da facilidade ou plasticidade suficiente de enchimento completo de moldes e envolvimento de armaduras, não devendo existir a possibilidade de ocorrência de segregação [15].

A trabalhabilidade de um betão pode ser medida através da consistência. Esta pode medir-se através de vários processos, sendo o ensaio de abaixamento o mais utilizado (Figura 7). Este ensaio é realizado segundo a NP EN 12350-2 [15].

No ensaio de abaixamento, um cone, designado por cone de Abrams é cheio em três camadas sensivelmente iguais. Com um varão de compactação de 16 mm de diâmetro, cada camada é compactada por 25 pancadas uniformemente distribuídas. De seguida o cone é rasado com uma régua de modo a nivelar o betão na boca. Posteriormente retira-se o cone e deixa-se o betão deformar naturalmente, havendo uma diminuição de altura, que traduz o abatimento (abaixamento) deste, o qual está relacionado com a trabalhabilidade [15]. A diferença de altura, h , é medida através da diferença entre a altura do molde e a altura do centro do topo do cone de betão. Pela diferença é possível classificar o tipo de trabalhabilidade [9].

A “trabalhabilidade plástica” tem um valor de abaixamento associado entre 0 e 40 mm, a “trabalhabilidade mole” um abaixamento de 40 a 150 mm e a “trabalhabilidade fluida” um abaixamento superior a 150 mm [9].

O valor de abaixamento pretendido depende do tipo e processo de colocação. Por exemplo, para um betão usado numa estrada, em que a compactação é feita com cilindros, o abaixamento pode ser zero. Enquanto que para um betão que precise de ser bombeado, o abaixamento ideal é da ordem dos 100 mm. Por sua vez, os betões que apresentem um abaixamento inferior a 10 mm não são diferenciados através do ensaio de abaixamento, sendo classificados, quanto a sua consistência, como betões muito secos, secos ou terra-húmida [15].



Figura 7: Esquema do ensaio de abaixamento do cone de Abrams (adaptado de [9]).

Uma das propriedades internamente ligada a trabalhabilidade é a coesão. Um betão com coesão insuficiente degrada-se e abate de forma irregular, por sua vez um betão coeso abate de forma gradual mantendo a sua forma. Assim sendo, uma coesão e trabalhabilidade adequada tornam o betão ideal [6].

1.5 Armaduras para betão armado

O betão, por si só já apresenta alta resistência a compressão, no entanto este apresenta uma baixa resistência a tração (aproximadamente 10% da sua resistência a compressão). Assim, de modo a aumentar a sua resistência a tração é adicionado um material que lhe forneça esta característica, normalmente varões de aço (armaduras), embora haja um aumento de utilização cada vez maior de armaduras em carbono e fibra de vidro. Para além da resistência a tração conferida pela armadura, é essencial que exista uma boa aderência entre a armadura (varão) e o betão [7,15].

A superfície do aço, pode ser lisa ou rugosa. As superfícies rugosas podem ser nervuradas (saliências) ou indentadas (reentrâncias). Os aços nervurados conferem maior aderência, daí serem os mais utilizados. Na figura abaixo podemos verificar as disposições mais frequentes das nervuras [5].

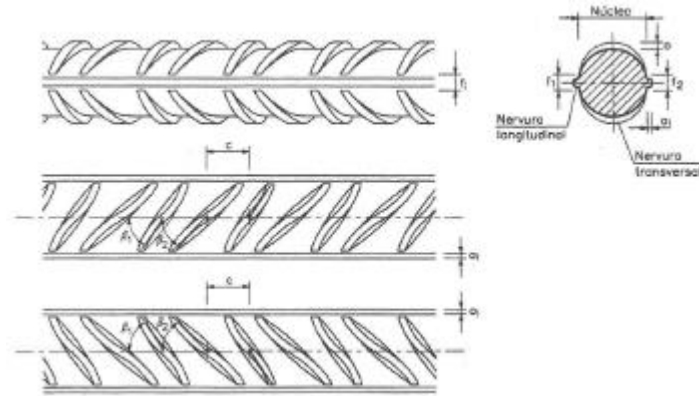


Figura 8: Disposição das nervuras de uma armadura do tipo A500 NR SD [5].

As nervuras, para além de conferirem aderência ao betão, servem para identificar a classe do aço, o país de origem e a fábrica produtora. Esta identificação é feita através da disposição da direção e do espessamento de certas nervuras. Na figura abaixo podemos ver um exemplo de tipo de marcação de varões nervurados.

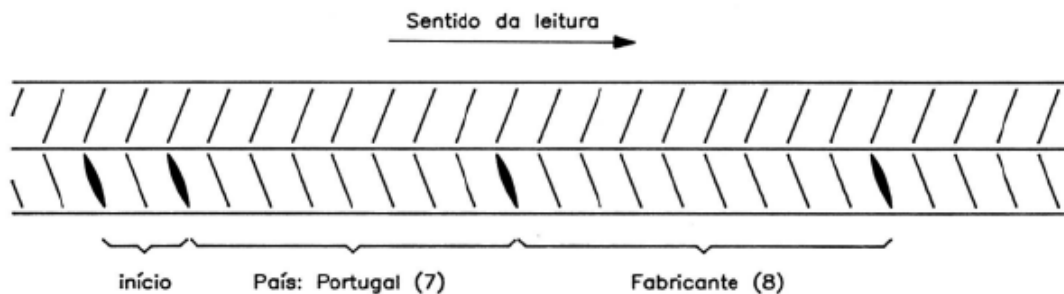


Figura 9: Disposição das nervuras indicando o fabricante e o país produtor [5].

Os diâmetros dos varões variam de país para país, onde em Portugal os mais utilizados são de 6,8,10,12,16,20,25 e 32 mm. No que se refere ao comprimento, os mais usados variam entre 12 e 18 m [5].

As armaduras devem estar livres de ferrugem e substâncias que possam afetar negativamente o aço, o betão ou a aderência entre ambos.

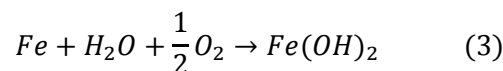
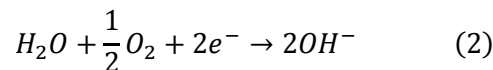
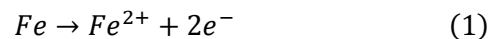
Em termos de composição química da armadura, as chamadas armaduras passivas (armaduras comuns) podem conter um teor na ordem dos 0.15 a 0.20% de carbono. Por sua vez, uma armadura com um teor de 0.50 a 0.80% é designada por ativa (armaduras pré-esforçadas) [5,6].

1.6 Corrosão no betão armado

A corrosão do aço no betão armado é uma das causas mais comuns na deterioração da sua estrutura. São muitos os fatores que influenciam a corrosão do betão armado, no entanto os mais importantes são a presença dos íões cloretos e a carbonatação do betão. Para além disso, a mineralogia dos materiais usados, as condições de exposição local, as práticas de construção, a mistura e as condições de cura, são fatores que influenciam no processo de corrosão [17].

A corrosão no betão é um processo eletroquímico e ocorre quando há a existência de um eletrólito, diferença de potencial e a presença de oxigénio. É um processo que engloba uma reação anódica (equação 1) e catódica (equação 2). Na zona anódica ocorre a oxidação do metal, onde este é dissolvido e há a transferência de íões para a solução, que serão consumidos na reação catódica (redução) [18,19].

As principais reações de oxidação-redução na presença de água e oxigénio estão representadas nas seguintes equações:



A reação 3, representa a reação global, onde $Fe(OH)_2$, é um dos possíveis produtos de corrosão, sendo este dependente do meio envolvente [19].

De um modo geral, para um dado metal, os íões metálicos M^{2+} são conduzidos em direção aos íões OH^{-} e ambos formam um hidróxido metálico, $M(OH)_2$, que poderá depositar-se na superfície do metal (Figura 10). Este processo eletroquímico cria uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo [18].

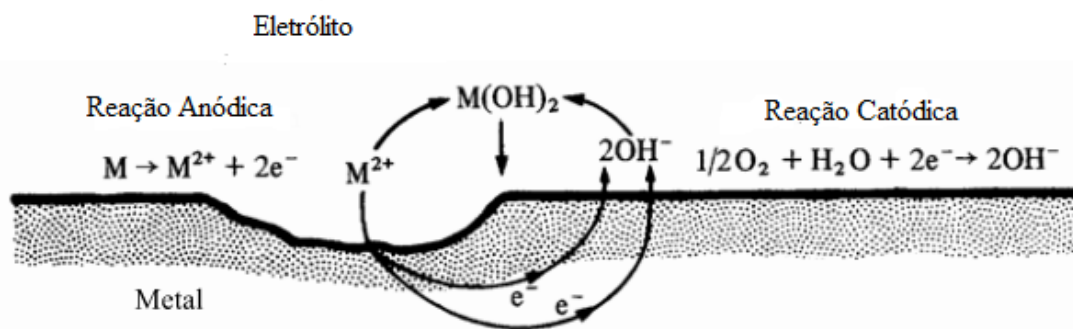


Figura 10: Corrosão de um metal, M, num eletrólito que contem oxigénio (adaptado de [18])

O potencial de eléctrodo ou a diferença de potencial é medido em relação a um eléctrodo de referência, como o eléctrodo saturado de calomelano (SCE), eléctrodo padrão de hidrogénio (SHE) ou o eléctrodo de cobre/sulfato de cobre, entre outros, visto que este potencial de eléctrodo não poder ser medido de modo absoluto [20]. Quando não existem interferências elétricas externas, o potencial passa a chamar-se de potencial em circuito aberto (E_{OC}) ou, se este se encontrar num ambiente potencialmente corrosivo, passa a chamar-se de potencial de corrosão (E_{corr}) [20].

Um potencial de eléctrodo mais alto mostra uma tendência para ocorrer redução, enquanto com um potencial mais baixo mostra uma tendência para ocorrer oxidação. Embora estes valores nos permitam saber qual o sentido mais favorável para uma determinada reação eletroquímica, tal conhecimento permite saber se o metal tem ou não tendência para se oxidar num determinado meio, no entanto, do ponto de vista prático, o metal pode ter tendência para se oxidar, mas não existir perda considerável de metal se a velocidade do processo de oxidação for desprezável [21].

Se existirem outras reações possíveis sobre o eléctrodo ou a aplicação de uma diferença de potencial externa e se o potencial do eléctrodo for alterado em relação ao potencial de equilíbrio, este desvio do potencial de equilíbrio (aumento ou diminuição) chama-se polarização. A medida da polarização é dada pela sobretensão (ou sobrepotencial) (η), definido pela diferença entre o potencial real (E) e o potencial de equilíbrio (E_{eq}), ou seja, é um fenómeno resultante da alteração do potencial de equilíbrio [18,20,21]:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (4)$$

Quando ocorre o processo de corrosão sobre uma superfície, o valor real de potencial ($E = E_{corr}$) adota um valor entre o potencial de equilíbrio catódico (E_{oc}) e anódico (E_{oa}), como podemos verificar na Figura 11 [18].

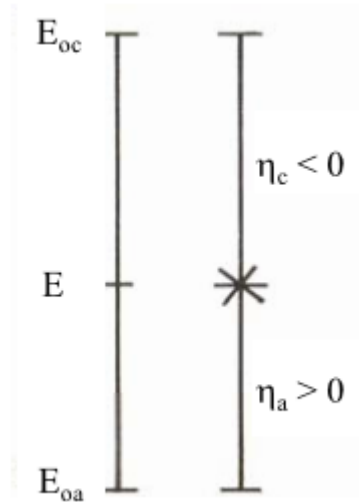


Figura 11: Potencial de Equilíbrio Catódico (E_{oc}), Potencial de Equilíbrio Anódico (E_{oa}), Potencial Real (E) e sobretensão catódica (η_c) e anódica (η_a) (adaptado de [18]).

O betão protege a armadura tanto a nível físico como a nível químico. A proteção física é devida a camada de recobrimento promovida pelo betão envolvente. Por sua vez, a proteção química é devido à existência de um filme (película) de óxidos (Fe_3O_4 e/ou Fe_2O_3) na superfície do aço, designada por camada de passivação, formada durante a hidratação do betão no momento em que o aço é envolvido pela pasta de cimento [16,22].

Entende-se por passivação como “a capacidade de um metal ou liga se recobrir por uma película de óxido (por vezes muito fina), que o isola do meio exterior, reduzindo desta forma a velocidade de corrosão para valores desprezáveis” [21].

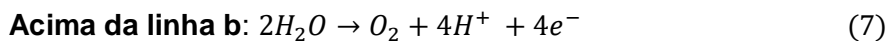
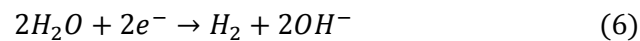
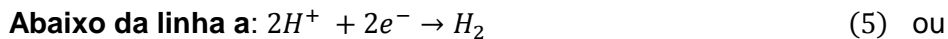
A alcalinidade do betão (pH entre 13-14) é conferida pela existência do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) (no interior dos poros da pasta de cimento hidratado), e aos alcalis que estão agrupados como sulfatos, no clínquer [23,24]. O $Ca(OH)_2$ em contacto com o dióxido de carbono (CO_2) é transformado em carbonato de cálcio ($CaCO_3$) que faz baixar o pH do betão para valores de ordem de 9, sendo este valor reduzido para um pH de 8 quando todo o carbonato de cálcio estiver carbonatado [25].

De modo a compreender melhor o comportamento termodinâmico da passivação do aço é necessário recorrer ao diagrama de equilíbrio termodinâmico que relaciona o potencial com o pH. Para o sistema Ferro-Água, a 25°C, o diagrama de *Pourbaix* permite-nos identificar em que estado de corrosão se encontra o metal, isto é, permite

identificar se o aço se encontra numa região ativa (corrosão), passiva (passivação) ou numa região de imunidade; permite prever a composição dos produtos a diferentes pH e potencial; mostra em que condições de pH e variação de potencial se pode reduzir ou prevenir o fenómeno de corrosão [18,20].

Na Figura 12, é possível observar o diagrama de *Pourbaix*, onde as linhas *a* e *b* delimitam a estabilidade termodinâmica da água à temperatura de 298 K e pressão de 1 atm. Acima de *b* e abaixo de *a* a água é instável. Acima de *b* dá-se a evolução do oxigénio (a água tende a oxidar), enquanto abaixo de *a* dá-se a evolução do hidrogénio (a água tende a decompor-se por redução) [21,26]. Entre as linhas *a* e *b* a água está em equilíbrio com os respetivos iões hidrolisáveis, H^+ e OH^- .

As equações 5 e 6 correspondem a evolução de hidrogénio. A equação 5 é associada a ambientes com fraca quantidade de oxigénio ou com um pH baixo (por exemplo dentro de uma picada por corrosão), por sua vez, a equação 6 pode ocorrer a potenciais baixos ou em meios neutros até alcalinos [19].



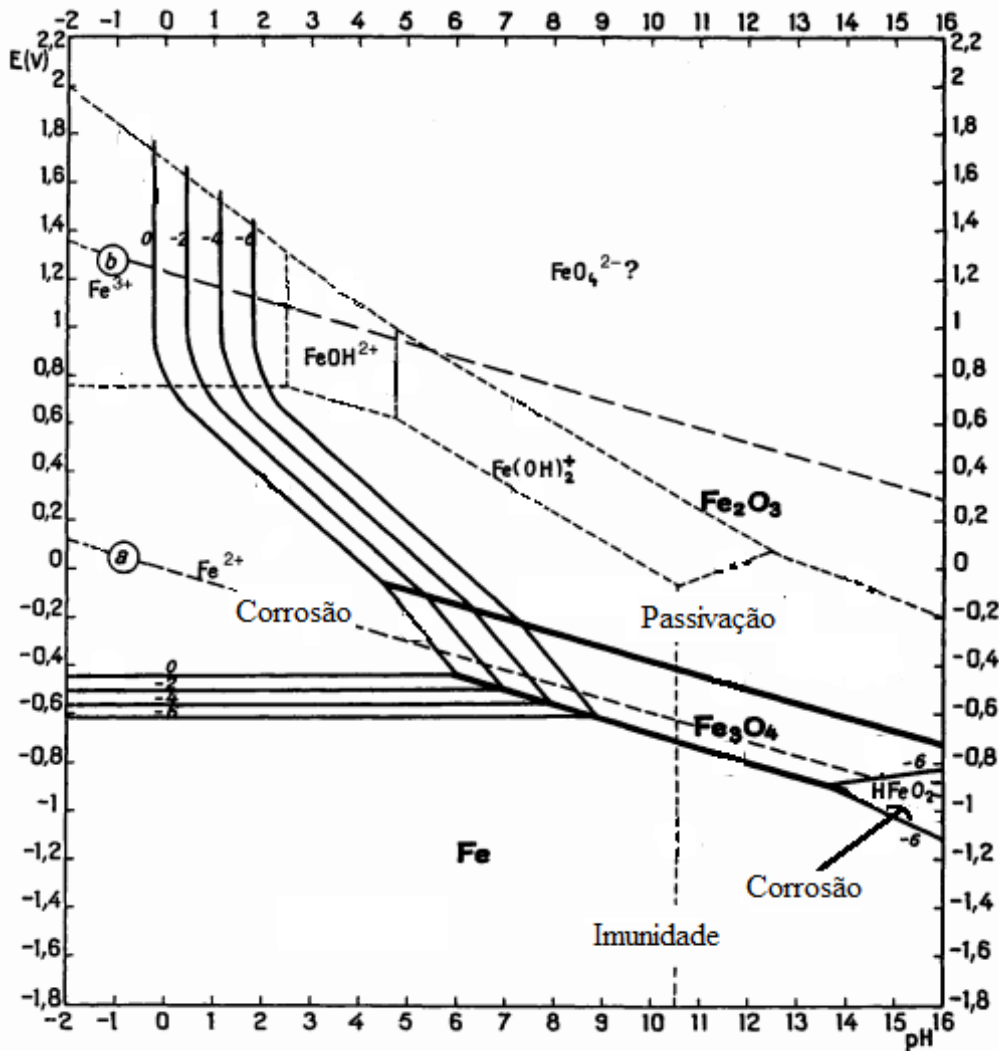
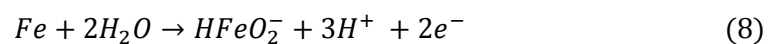


Figura 12: Diagrama de equilíbrio (E vs pH) do sistema ferro-água a 25°C (considerando Fe, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ substâncias sólidas) (adaptado de [26]).

De um modo geral, para um metal exposto a um eletrólito com um determinado valor de pH, o diagrama de *Pourbaix* indica-nos em que gama de potencial o metal se encontra na região de imunidade, corrosão ou passivação [18].

A região de imunidade para o Fe corresponde a potenciais muito baixos, onde o metal não é reativo, não se dissolve em solução nem reage com a água para formar o filme de óxidos. Por sua vez, a potenciais baixos e pH altos, pode ocorrer corrosão quando a concentração de oxigénio é extremamente baixa, de acordo com a seguinte equação:



A passivação do ferro numa solução aquosa, em termos de densidade de corrente e potencial, i - E , é representado esquematicamente na Figura 13. À medida que o ferro é dissolvido da superfície, livre de óxidos, a corrente anódica aumenta rapidamente com o potencial, por sua vez, com o aumento do filme de passivação, a corrente diminui rapidamente. Na região de passivação, o ferro pode continuar a dissolver, mas a uma velocidade muito baixa, nesta situação o ferro encontra-se sob controlo anódico. O filme de passivação, de óxidos de ferro (Fe_3O_4 , $\alpha - FeOOH$, $\beta - FeOOH$, $\gamma - FeOOH$, $\gamma - Fe_2O_3$), tem uma espessura de 1 a 5 nm. Podendo atingir, com o tempo, no caso do ferro em contacto com materiais cimentícios, uma camada porosa de óxidos de ferro intercaladas com $Ca(OH)_2$ da ordem dos 50 a 200 μm [19][27].

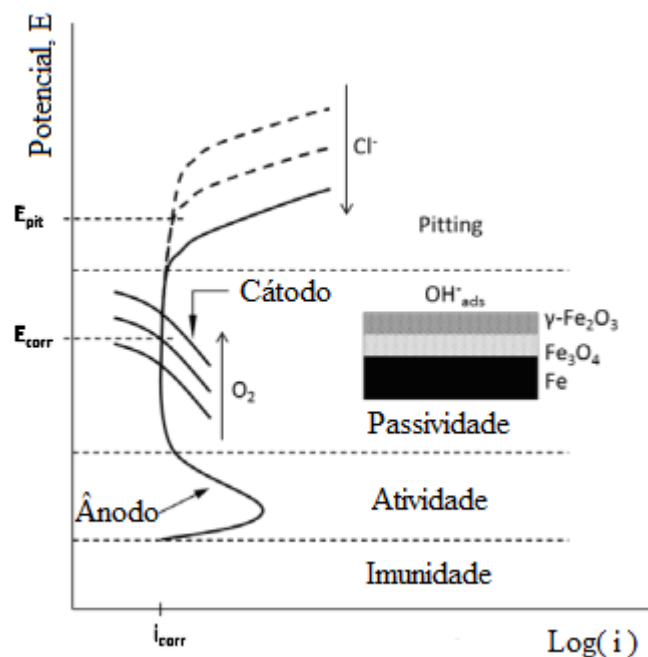


Figura 13: Curva de polarização dum aço passivo. Definição do potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de picada (E_{pit}) e influência do oxigénio e dos iões cloretos nos mesmos (adaptado de [19]).

Corrosão por picada (ou *pitting*) ocorre quando o potencial de corrosão (E_{corr}) excede um valor de potencial crítico na região de passivação da curva de polarização. O potencial crítico é denominado por potencial de picada (E_{pit}) e este diminui com a concentração de espécies agressivas, tais como iões cloretos [19].

Como já foi referido, o E_{corr} é medido em relação a um eléctrodo de referência. A diferença de potencial entre o eléctrodo de referência e o eléctrodo de trabalho depende do tipo de eléctrodo de referência e do estado do aço, i.e., se este se encontra ativo ou passivo. De um modo geral a gama de potenciais que pode ser encontrada em betões a diferentes condições pode ser vista na Figura 14.

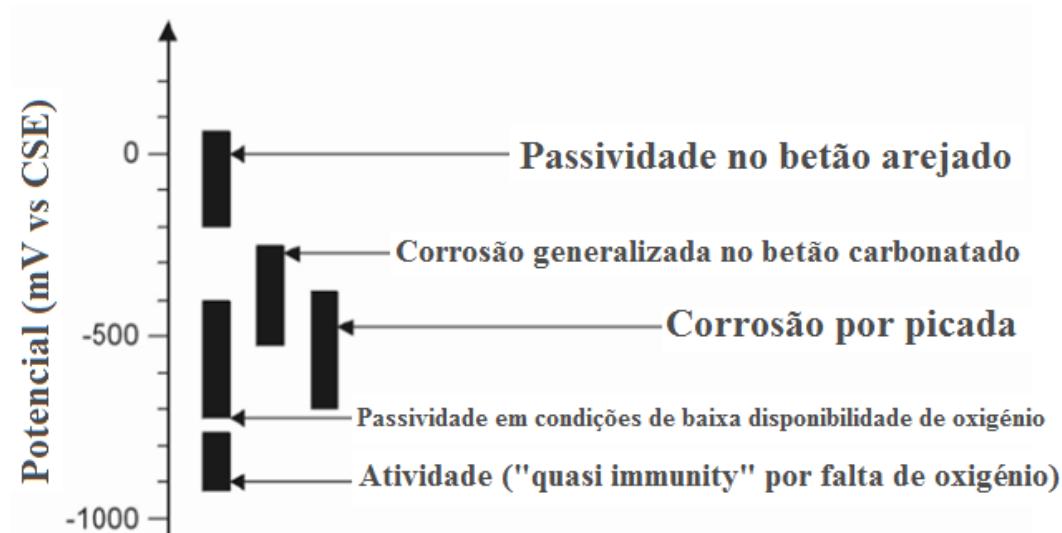


Figura 14: Gammas típicas de potenciais do aço no betão [19].

Na ausência de cloretos, o potencial de um aço não ligado pode ir de +200 mV a -700 mV relativamente a SCE e com um pH de 13. Mas em betões arejados o potencial situa-se entre +100 mV e -200 mV vs SCE [19,28].

A estabilidade do filme depende essencialmente da disponibilidade de oxigénio que controla a reação de redução catódica, do pH, da microestrutura e da composição da solução intersticial na interface aço/betão, da temperatura e da concentração de sais no meio ou da composição e acabamento de superfície do aço [19,21,29].

A perda de passividade pode ser atribuída a um dos três tipos de mecanismos, mecanismo de penetração, mecanismo de rutura do filme de passivação ou mecanismo de adsorção.

Pelo mecanismo de penetração, os cloretos existentes no eletrólito penetram através da camada de passivação para a superfície do metal devido a elevadas diferenças de potencial ao longo do filme de passivação.

Por sua vez, o mecanismo de rutura do filme de passivação ocorre devido a descontinuidades existentes no filme de passivação, tais como fendas. Estas podem formar-se devido a alterações bruscas no potencial de corrosão, permitindo assim o acesso direto dos iões cloro à superfície do metal.

O mecanismo de adsorção envolve a adsorção de iões cloreto, levando a diminuição progressiva do filme até a dissolução completa do mesmo [19].

Como vimos mais acima, a corrosão é um processo que engloba uma reação anódica e catódica. Na região anódica ocorre a oxidação do metal e na região catódica a

redução. Tal se pode verificar na Figura 15, no caso do betão armado, o hidróxido de ferro, $Fe(OH)_2$ que se forma (equação 3), não é estável e, com o acesso de oxigénio e água, oxida, formando-se um óxido de ferro tri-hidratado, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, ou hidróxido de ferro, $Fe(OH)_3$, conhecida como a ferrugem comum de cor vermelha (ou castanha). Por sua vez, se o acesso de oxigénio é limitado, como é o caso de estruturas imersas ou enterradas, forma-se Fe_3O_4 , sendo que o Fe_3O_4 na presença de água apresenta uma cor verde e na ausência desta apresenta uma cor negra [18].

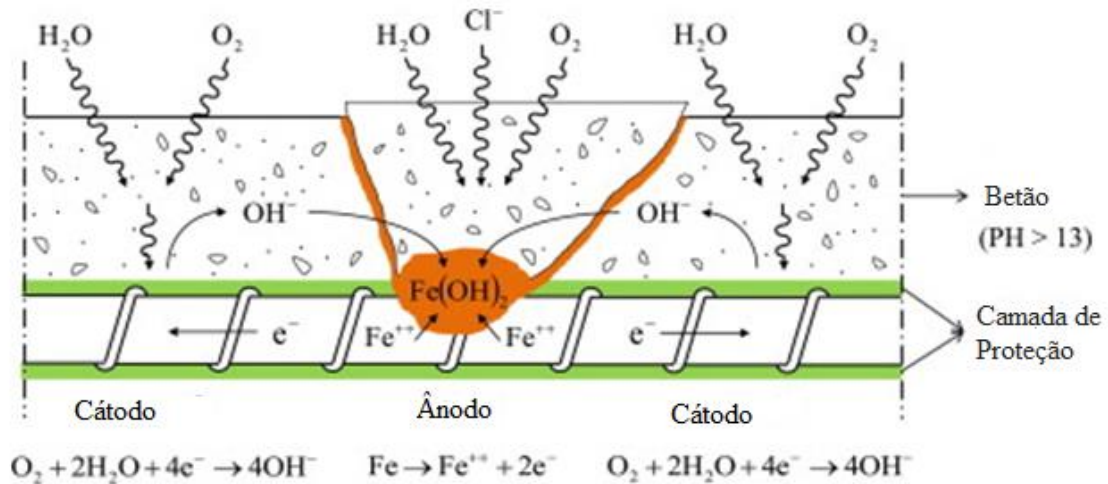


Figura 15: Representação esquemática da corrosão da armadura (adaptado de [30])

Na Figura 16, é possível observar os produtos de corrosão formados durante o processo de corrosão, dependendo do acesso de água e oxigénio [31].

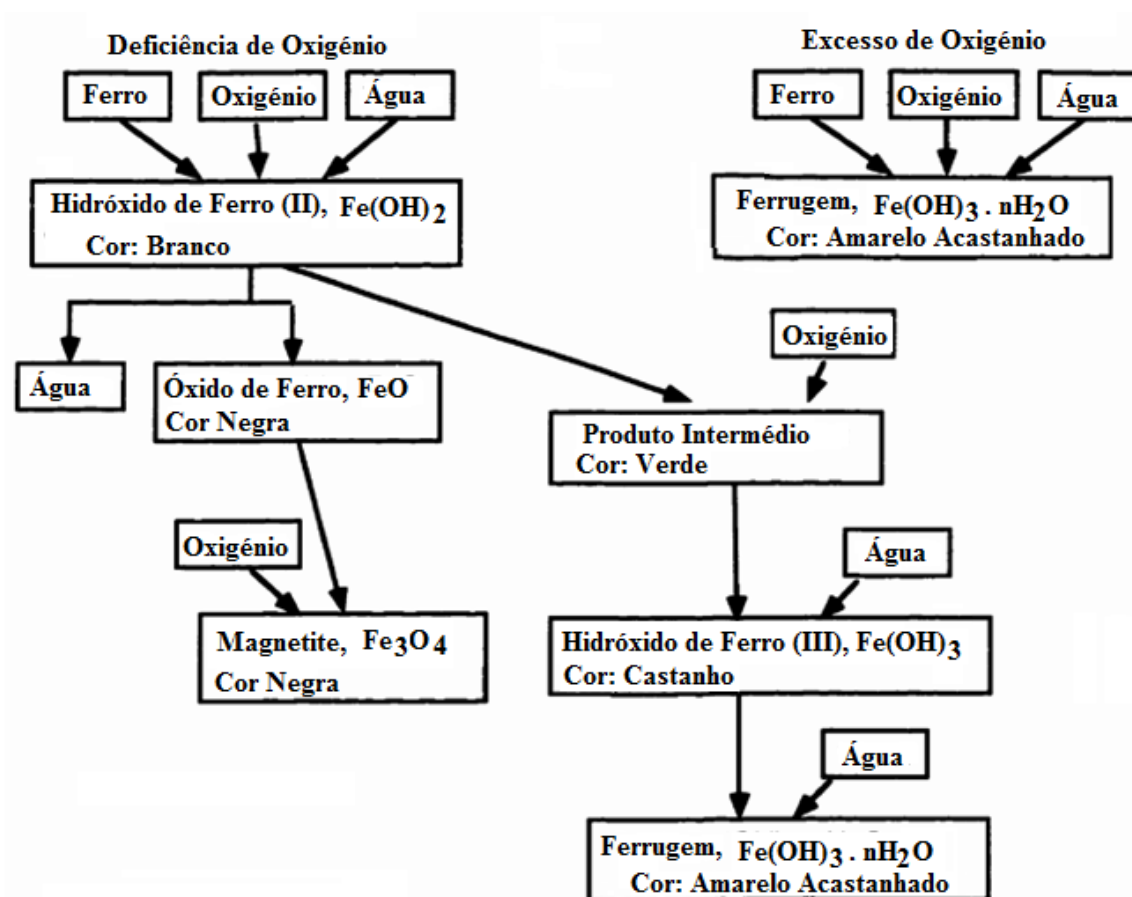


Figura 16: Esquema representativo dos produtos formados durante o processo de corrosão [31]

A corrosão no betão armado pode dar-se por despassivação localizada, devido à penetração dos iões cloreto, ou despassivação completa, devido à acidificação da solução intersticial em consequência de reações da matriz de cimento com o dióxido de carbono presente na atmosfera (carbonatação) [29].

A presença de iões cloreto no betão pode ser devido ao uso de matéria-prima contaminada na produção da argamassa, como o uso de aceleradores de presa que contêm CaCl_2 , areia, água de amassadura, ou resultante de uma contaminação externa posterior à construção. Este dá-se por exposição do betão armado a ambientes marítimos ou, em climas frios, devido ao uso de sais de degelo (NaCl , CaCl_2 e MgCl_2) [24,25,29].

Um pH do meio entre 12.5 e 13.5 e na ausência de cloretos favorece a formação da camada de passivação. No entanto, foi demonstrado que, para um pH de 13.2 é necessário uma concentração de 8000 ppm de iões cloreto para iniciar o processo de

despassivação e conseqüente corrosão. Quando o pH baixa para um valor de 11.6, a corrosão inicia-se com apenas 71 ppm de íões cloreto [25].

Após a iniciação do processo de corrosão, a acumulação de produtos de corrosão, como óxidos e hidróxidos de ferro que, ocupam um volume superior ao original dos varões metálicos, podem expandir 600% do volume original do metal e causar pressões que podem atingir valores de até 40 MPa, resultando uma fragmentação e fissuração da superfície do betão (Figura 17) [8,29].

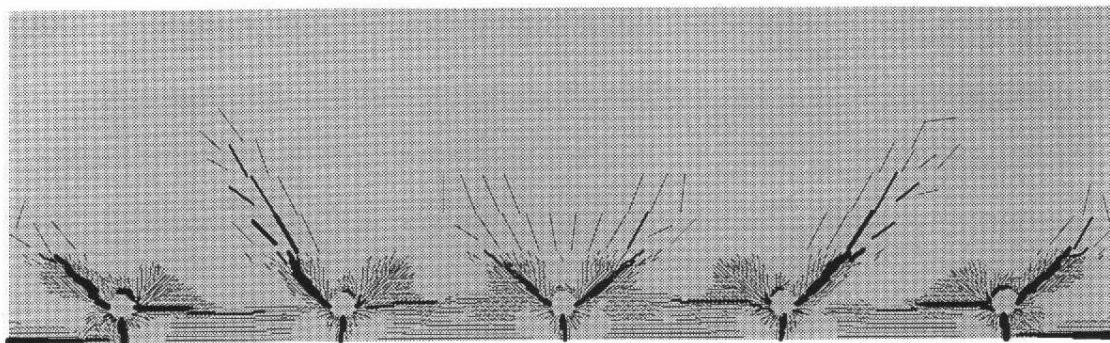


Figura 17: Efeito do aumento de volume das armaduras na fendilhação do betão [32].

Com a fissuração, a penetração dos cloretos é favorecida, sendo a velocidade dependente da abertura das fissuras e da qualidade do betão. A penetração de cloretos pode ocorrer por vários mecanismos de transporte, entre os quais se destacam a difusão, absorção e permeação. Para existir transporte por difusão é necessário a existência de água nos poros.

O transporte e fixação da humidade, íões e gases relevantes para o processo de corrosão é dependente da permeabilidade, isto é, da quantidade de poros capilares e da interconectividade entre eles [19].

A estrutura dos poros, por sua vez, depende do tempo de cura ou da relação A/C, sendo que estes podem ser de três tipos: poros gel (1 a 10 nm), poros capilares (10 nm a 10 µm), macróporos e vazios (a partir 10 µm até vários milímetros).

Num betão armado submerso, o mecanismo de transporte de cloretos é por difusão, sendo um fenómeno que ocorre devido ao gradiente de concentração [19,25].

Em condições de não estacionaridade, como no caso do betão, onde o gradiente de concentração varia com o tempo, o fluxo pode ser descrito de acordo com a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (9)$$

Onde, c é a concentração de cloretos, t é o tempo, D é o coeficiente de difusão e x é a profundidade.

O processo de transporte é fortemente influenciado pela humidade relativa (HR). Enquanto que os iões cloreto necessitam duma fase líquida continua no sistema poroso para se difundir, ou seja, a taxa de difusão de cloretos no betão é tanto mais alta quando a $HR = 100\%$ e é insignificante quando a HR se encontra abaixo dos 50%. Por sua vez, o transporte de oxigénio é mais alto quando a HR é baixa, a sua difusividade diminui drasticamente quando a $HR > 70\%$, visto que a difusão em fase líquida é muito mais lenta do que em vazios [19].

A Figura 18, mostra esquematicamente a influência da humidade relativa na difusão dos cloretos e oxigénio.

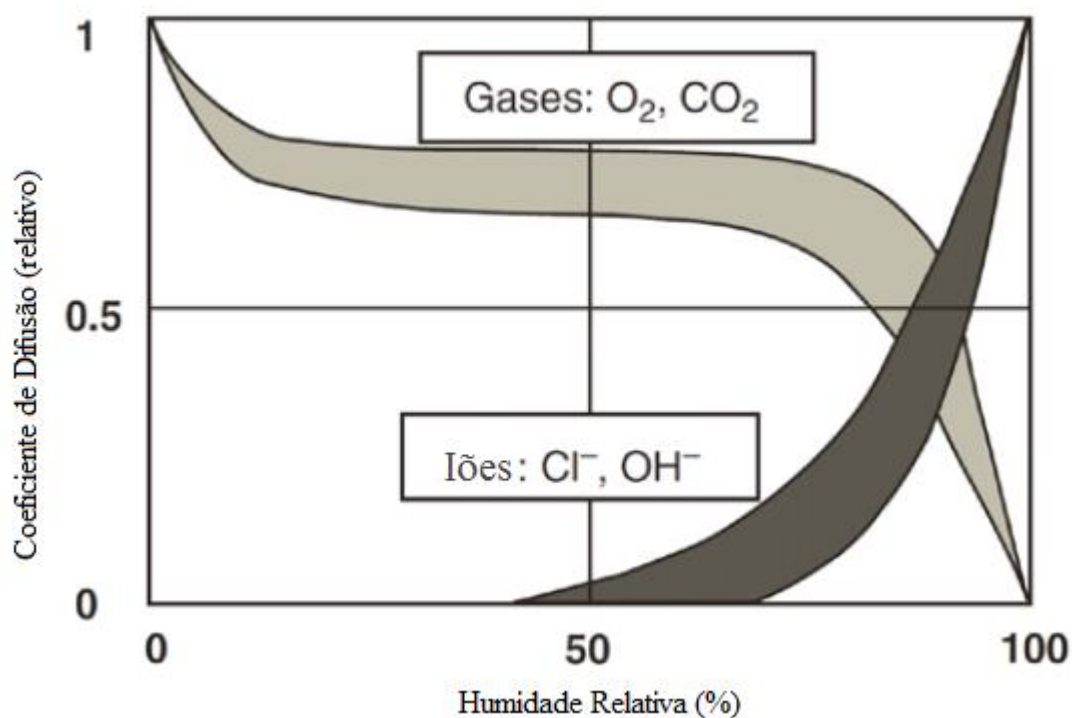


Figura 18: Influência da humidade relativa (%) no coeficiente de difusão de gases e iões (adaptado de [19])

Deste modo, a porosidade do betão está diretamente relacionado com o mecanismo de transporte de agentes agressivos. Na Figura 19 podemos verificar a interação entre o betão e os agentes agressivos.

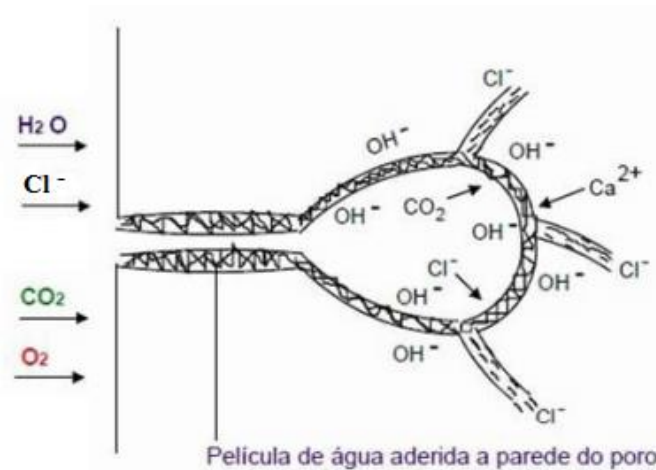


Figura 19: Interação entre o betão e os agentes agressivos [33].

Assim sendo, a quantidade e tipo de cimento, relação A/C, compactação, porosidade, resistência à penetração de água e tempo de cura são fatores decisivos na qualidade do betão e, conseqüentemente, na proteção e resistência a corrosão do betão armado, tendo estes parâmetros uma relação direta com a penetração de cloretos e com o fenómeno de carbonatação. Do mesmo modo, uma armadura em que a espessura da camada de recobrimento é menor, a intensidade da corrosão é maior [33,34].

1.6.1 Tipos de corrosão

A corrosão pode ser classificada de acordo com o tipo de processo que lhe deu origem, isto é, a corrosão pode ser classificada de várias formas, dependendo da sua aparência. Existindo assim vários tipos de corrosão que podem ser identificados de várias formas. Esta pode ser feita por inspeção visual, com recurso a ferramentas especiais de inspeção ou ainda através da visualização microscópica.

A Figura 20 nos mostra os vários tipos de corrosão, agrupados de acordo com a sua forma de inspeção.

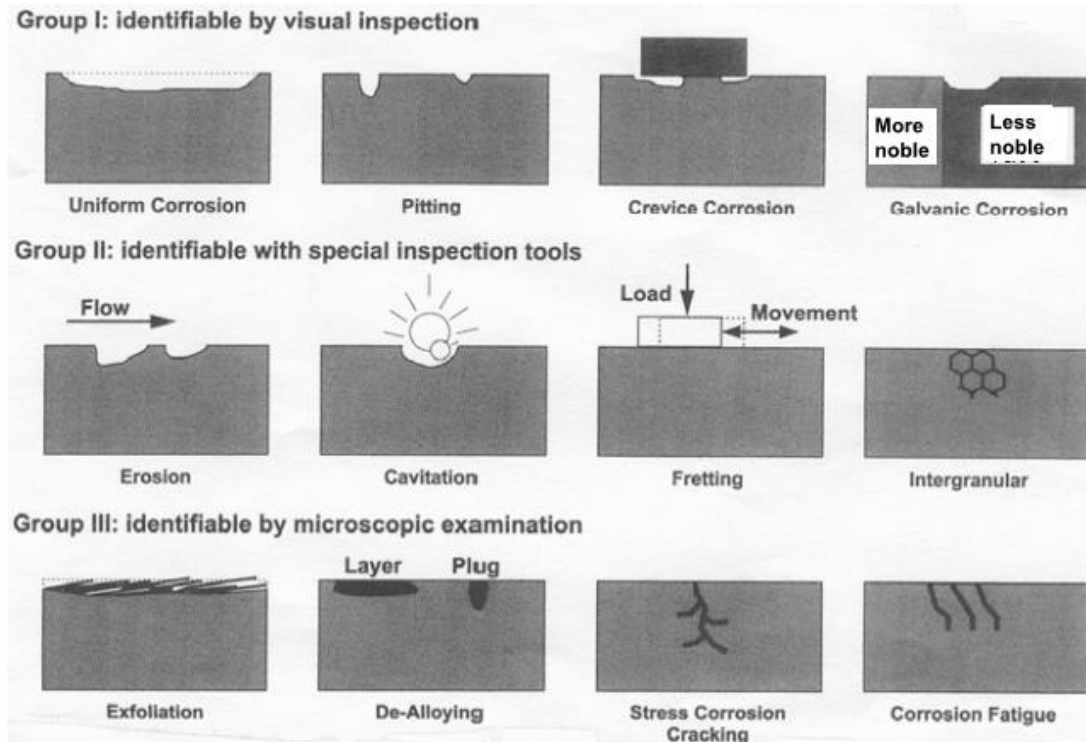


Figura 20: Principais tipos de corrosão, agrupados de acordo com a sua forma de identificação/reconhecimento [18].

No entanto, é possível estabelecer uma classificação em termos da morfologia de corrosão, tal como corrosão generalizada (uniforme), localizada ou localizada sob tensão (fissurante) [18,23,35,36]. Na Figura 21 é possível verificar o tipo de corrosão de armaduras no betão.

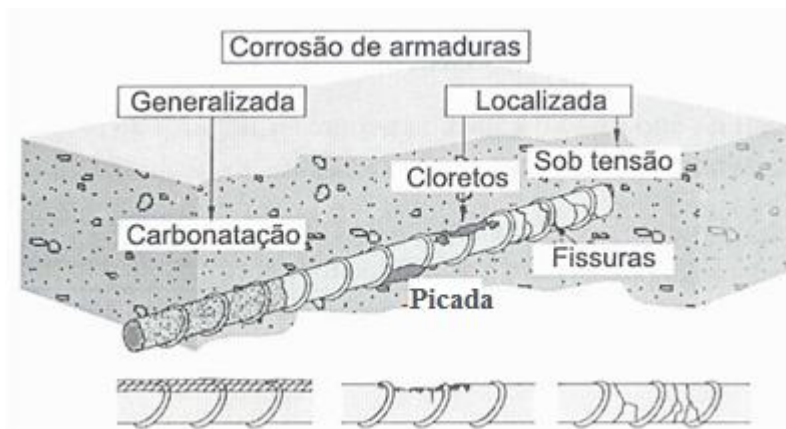


Figura 21: Tipos de corrosão e fatores que as provocam [37].

A corrosão generalizada, que se dá, por exemplo, quando ocorre carbonatação, ocorre preferencialmente em materiais homogêneos com baixa tendência para passivação, isto verifica-se devido a uma perda generalizada do filme de passivação, causando assim uma perda uniforme de espessura.

A corrosão localizada (ex.: *pitting* ou intersticial), tipicamente provocada por cloretos, forma-se por dissolução localizada do filme de passivação. Os cloretos podem ter origem externa ou interna, como já foi referido. Interna devido ao uso de matéria-prima contaminada na produção da argamassa, como o uso de aceleradores de presa que contêm CaCl_2 ou resultante de uma contaminação externa posterior a construção, quer perto de zonas marítimas ou mesmo em contacto com a mesma.

A corrosão sob tensão ocorre normalmente em estruturas pré-esforçadas, no entanto podem ocorrer em estruturas de betão armado, resultante de elevadas tensões sobre o metal, onde se formam microfissuras que vão progredindo rapidamente, levando a rutura brusca e frágil do metal. É um fenómeno bastante perigoso, visto romper bruscamente e sem deformações significativas e sem sintomas visíveis de corrosão [23,35,37].

1.6.1.1 Corrosão induzida por cloretos

Devido a condições de exposição a ambientes marítimos e um uso extensivo de sais de degelo em muitos países, a corrosão induzida por cloretos é uma das causas mais comuns da degradação das estruturas de betão armado.

Sendo a quantidade e tipo de cimento, relação A/C, compactação, porosidade, resistência à penetração de água e tempo de cura fatores decisivos na qualidade do betão e, conseqüentemente, na proteção e resistência à corrosão do betão armado, tendo estes parâmetros uma relação direta com a penetração de cloretos, bem como com o fenómeno de carbonatação.

Apesar de muitos estudos efetuados ao longo de vários anos, continua a existir uma certa dificuldade em estabelecer a quantidade de iões cloretos necessária para romper a camada de passivação e iniciar o processo de corrosão. A quebra do filme só se dá quando é atingido um valor crítico, embora este valor ou limite não seja fixo, existem algumas normas que recomendam valores indicativos. Na América do Norte, bem como na Europa, é prática comum aceitar um teor crítico de cloretos por volta de 0.4% por massa de cimento [23,38,39].

Na Figura 22 apresenta-se o modelo de vida útil de Tuutti. Este modelo divide o processo corrosivo em duas fases, a iniciação e a propagação. A iniciação

compreende o acesso de agentes agressivos até ao aço e posterior despassivação. O tempo que o período de iniciação da corrosão poderá durar esta dependente da agressividade do ambiente a que o betão está sujeito e da facilidade com que os agentes agressivos penetram no betão até atingirem o filme de passivação. Por sua vez, a propagação consiste no aparecimento e progressão da corrosão, levando à degradação da estrutura [16,35,40].

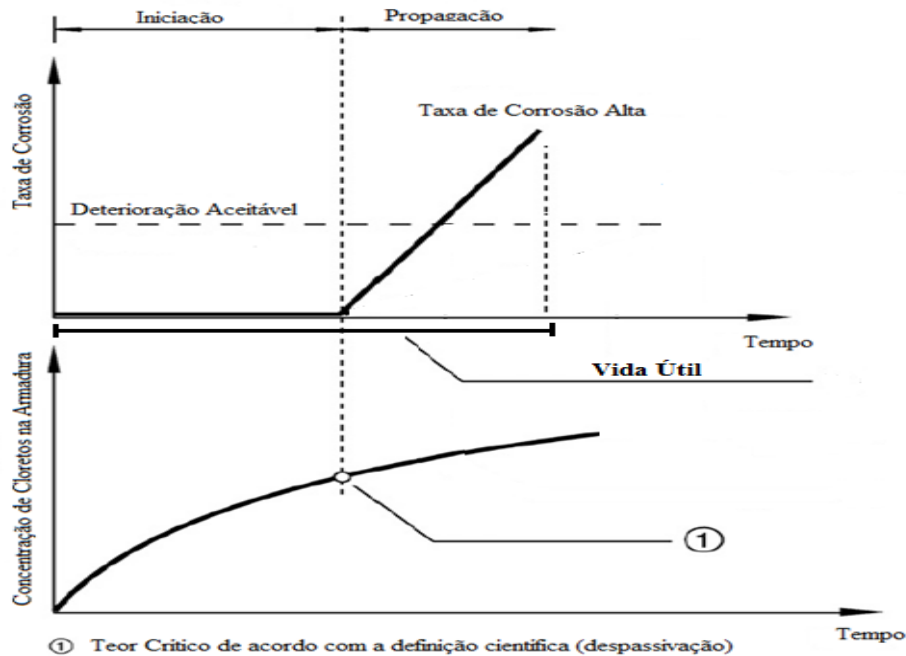
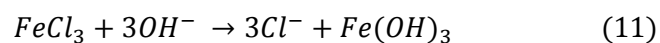


Figura 22: Definição do Teor Crítico de Cloretos, segundo o modelo Tuutti (adaptado de [39]).

Os cloretos, mesmo em condições de elevada alcalinidade podem danificar as armaduras, isto porque estes só participam na reação e não são consumidos no processo de corrosão, formando um óxido expansivo, sendo posteriormente libertados e assim permanecendo disponíveis para participar em novas reações [16,19]. As reações que descrevem o efeito dos cloretos na corrosão podem ser as seguintes [16]:



De um modo geral, o ataque por cloretos progride da seguinte forma [24]:

- 1) penetração de cloretos, os quais em comparação com outros iões, penetram mais facilmente até ao aço através de poros ou defeitos no filme de passivação;
- 2) os iões cloretos são adsorvidos na superfície do metal em competição com o oxigénio dissolvido ou iões hidroxilo;
- 3) os cloretos competem com iões hidroxilo para ligação aos iões ferrosos produzidos na corrosão e é formado um complexo solúvel de cloreto de ferro, que pode difundir-se e continuar o processo de corrosão, destruindo a camada protetora de $Fe(OH)_2$.

A corrosão induzida por cloretos leva a uma corrosão localizada, que pode ser por picada ou intersticial. Ambos os processos são autocatalíticos, isto quer dizer que uma vez iniciado o processo de corrosão, este progride de tal modo que se auto sustenta [18,28].

Corrosão por picada

Como foi visto anteriormente, a corrosão por picada (ou *pitting*) ocorre quando o potencial de corrosão (E_{corr}) excede um valor de potencial crítico na região de passivação da curva de polarização. O potencial crítico é denominado por potencial de picada (E_{pit}) e este diminui com a concentração de espécies agressivas, tais como iões cloretos.

O processo global da corrosão por picada, induzida por cloretos, pode ser descrito esquematicamente através da Figura 23.

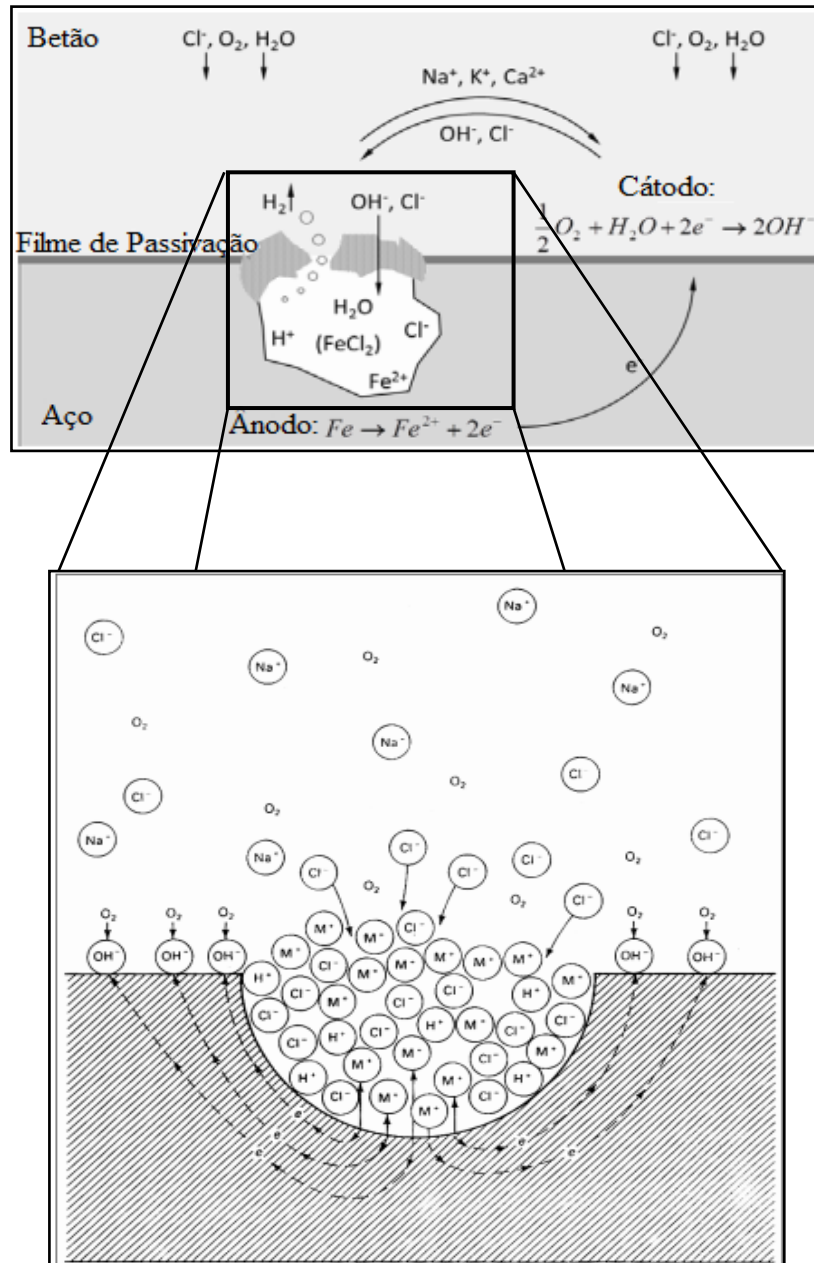
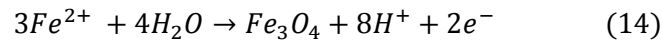
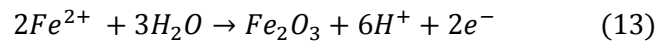
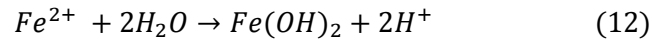


Figura 23: Representação esquemática da corrosão por picada induzida pelos cloretos (adaptado de [19,28]).

Após despassivação é formada uma picada e, conseqüente, dissolução do ferro segundo a equação 1, havendo a transferência de elétrões do ânodo para o cátodo (corrente eletrônica), onde ocorre a redução do oxigênio (equação 2). De modo a manter a electro-neutralidade e o balanço de cargas positivas produzidas no ânodo, há transferência de aniões (OH^- , Cl^-) para o ânodo e catiões (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) para o cátodo. No interior da picada ocorre a hidrólise de iões ferro, causando acidificação do meio, levando a possível evolução da reação catódica do hidrogênio (equação 5). A hidrólise pode ser descrita de acordo com as seguintes reações:



Em ambientes alcalinos, íons hidroxilo migram para a picada de modo a equilibrar a formação de H^+ (equações acima) que poderá resultar na neutralização do meio e possível repassivação [18,19]. Adicionalmente, pode-se formar uma “capsula” porosa composta de produtos de corrosão e remanescentes do filme de passivação, reduzindo significativamente o transporte mássico para dentro e fora da picada. No entanto, cria um meio interno ácido e agressivo, levando à continuação da corrosão. Devido a diferenças de pH entre o exterior e o interior da picada, há também uma diferença de potencial, tal como se verifica na Figura 24.

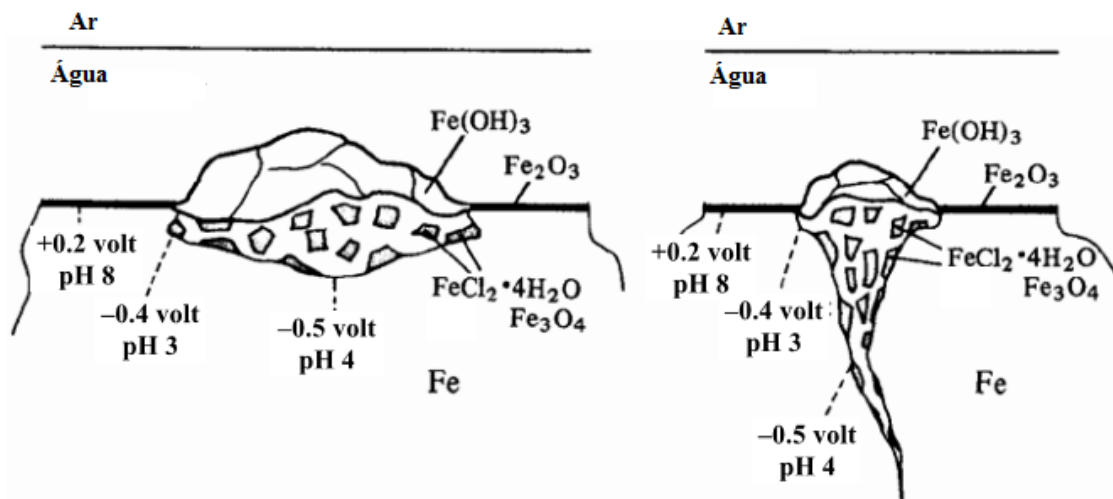


Figura 24: Esboço de uma picada no ferro, com potenciais referentes ao SHE [18].

De entre vários fatores que poderão influenciar a corrosão por picada, destacam-se [18][28]:

- pH e concentração de cloretos. O potencial de picada e a resistência à picada aumentam com o aumento do pH e diminuem com a concentração de cloretos. Um pH elevado dá-nos uma elevada resistência para a formação de novas picadas à volta de picadas existentes;
- Propriedades metalúrgicas. Onde impurezas e inclusões são fatores importantes, visto que à volta e no topo da inclusão o filme de óxidos é fraco e fino, tais inclusões são cátodos eficientes, o que resulta numa maior velocidade de corrosão;

- Rugosidade das superfícies. Onde a tendência é a obtenção de poucas picadas mas largas para superfícies lisas, enquanto superfícies rugosas obtêm-se picadas mais pequenas mas em maior quantidade.
- Capacidade de isolamento dos óxidos. Se estes isolarem de uma forma eficiente a superfície do metal, esta torna-se inativa como cátodo, ou seja, os óxidos têm uma elevada eficiência catódica, onde num par galvânico exibem um valor de potencial mais nobre, resultando numa maior velocidade de corrosão galvânica do metal ligante.
- Iões Fe^{3+} favorecem a iniciação da picada e aceleram o seu crescimento, porque estes levam ao aumento do potencial (são oxidantes).

De um modo geral, as picadas podem surgir devido a diferentes condições, sendo as mais relevantes o pH do meio, o teor de cloretos, o estado de superfície do aço e a temperatura. Sendo que a corrosão por picada é considerada uma das mais destrutivas de entre os outros tipos de corrosão, visto ser uma das mais imprevisíveis [41].

Corrosão intersticial

A corrosão intersticial (fenda) é um tipo de corrosão que ocorre em fendas ou falhas suficientemente amplas de modo a que o líquido possa penetrar e, simultaneamente, suficientemente estreitas para que o líquido possa estagnar [18,41].

Na Figura 25 podemos observar, uma junta de um flange de um metal M exposta a água que contem oxigénio e NaCl, com dois estados de corrosão por intersticial em desenvolvimento. Inicialmente o metal corrói segundo a reação anódica (equação 1) e a catódica (equação 2) à mesma velocidade dentro e fora da fenda, representado por (a). O oxigénio é gradualmente consumido dentro da fenda. Quando este é consumido por completo, iões OH^- deixam de ser produzidos. Por outro lado, a dissolução do metal no interior da fenda continua, suportado pela redução de oxigénio fora desta. A concentração de iões metálicos aumentam dentro da fenda e, com a ausência da produção de OH^- dentro da fenda, faz com que iões Cl^- migrem para o interior de modo a manter o equilíbrio de cargas (neutralidade elétrica), representado por (b) na Figura 25. Deste modo, há um aumento de M^+Cl^- dentro da fenda e esta espécie reage com água (hidrolise):



O hidróxido metálico deposita e o ácido clorídrico é formado dentro da fenda, provocando uma redução gradual do pH. Consequentemente, quando o meio se torna

suficientemente agressivo, o filme de óxidos à superfície é atacado, aumentando a velocidade de corrosão à superfície da fenda. O aumento da velocidade de corrosão faz aumentar a migração de cloretos, contribuindo assim para a aceleração do processo de corrosão [18].

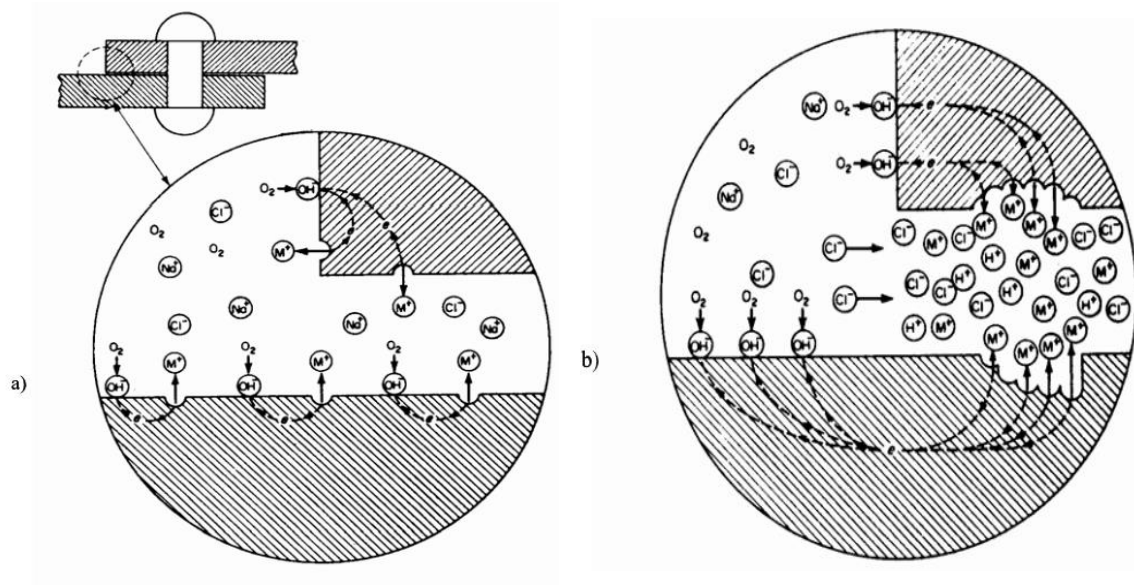
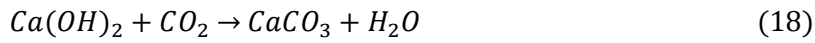
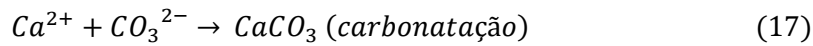
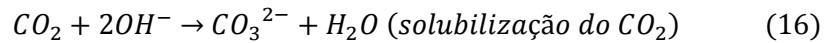
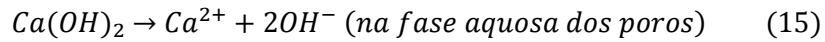


Figura 25: Corrosão intersticial, onde a) e b) correspondem ao estado inicial e posterior, respectivamente [18].

1.6.1.2 Corrosão induzida por carbonatação

O processo de carbonatação do betão, ocorre deste que exista dióxido de carbono e água. Apesar de ser um processo mais lento e não tão intenso como a corrosão induzida por cloretos, este apresenta uma deterioração perigosa para as estruturas de betão, isto porque o CO_2 penetra nos poros e, na presença de hidróxido de cálcio e água, forma carbonato de cálcio, o que resulta numa diminuição do pH da solução intersticial existente nos poros. Esta diminuição de alcalinidade faz com que se altere a estabilidade química do filme de passivação da armadura, dando início ao processo de corrosão generalizada.

Esta vai progredindo, segundo a equação abaixo, da superfície para o interior. O mecanismo de penetração do dióxido de carbono ocorre por difusão.



Dependendo da qualidade e condições de cura do betão, a carbonatação pode ter diferentes profundidades. Podendo ser dividido em três zonas distintas com valores de pH distintos: zona carbonatada (Ca(OH)_2 , foi convertido em CaCO_3), frente de carbonatação (onde se desenvolve a carbonatação) e zona não carbonatada, como se pode verificar na Figura 26.

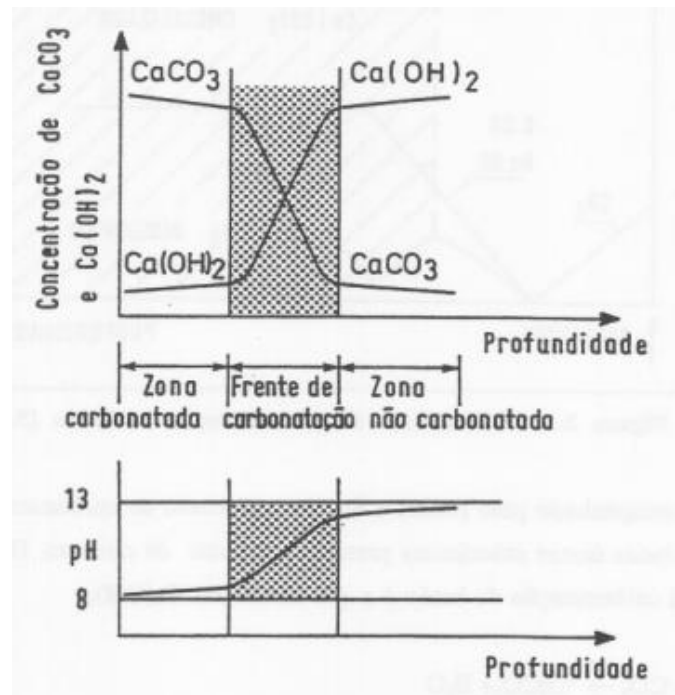


Figura 26: zonas envolvidas no mecanismo de carbonatação e variação do pH ao longo da profundidade do betão [36].

Como foi mencionado anteriormente, a carbonatação diminui o pH e, conseqüentemente, é possível recorrer a um indicador de pH, como a fenolftaleína, para estimar a profundidade de carbonatação. Em zonas não carbonatadas o indicador muda de cor para vermelho ou roxo enquanto que em zonas carbonatadas este mantém-se incolor (Figura 27) [20,23,24,35,36,42].

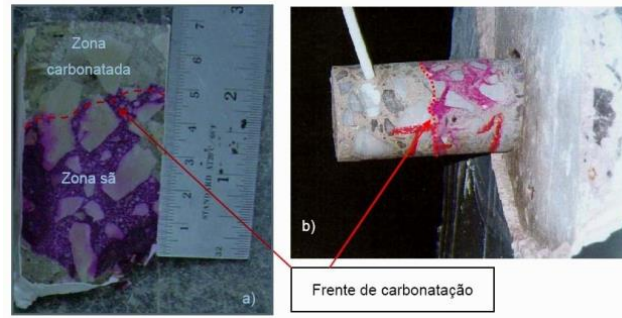


Figura 27: Medição da frente de carbonatação [23].

1.7 Fatores que influenciam o teor crítico de cloretos (C_{crit})

Como já foi referido, a quebra do filme só se dá quando é atingido um valor crítico, este valor crítico corresponde ao limite de cloretos abaixo do qual seja possível afirmar que não irá haver ataque às armaduras, ou seja, pode ser definido como o teor de cloretos requerido para a despassivação do aço. O teor crítico de cloretos é um parâmetro importante na vida útil de estruturas de betão expostos a ambientes que contenham cloretos [9,43].

Como já foi referido anteriormente, existem vários fatores que podem influenciar o teor crítico de cloretos (C_{crit}). A quantidade e tipo de cimento, a relação A/C, a compactação, a porosidade, a resistência à penetração de água e tempo de cura são fatores decisivos na qualidade do betão e, conseqüentemente, na proteção e resistência a corrosão do betão armado tendo estes parâmetros uma relação direta com a penetração de cloretos e com o fenómeno de carbonatação, e, conseqüentemente, com o C_{crit} , daí existir uma grande variabilidade de valores de teor crítico de cloretos relatados na literatura (Figura 28) [39].

O teor crítico de cloretos, C_{crit} , é normalmente expresso em termos do teor total de cloretos relativamente a massa de cimento ou massa do betão. No entanto, pode ser expresso também em termos do teor de cloretos livres relativamente a massa de cimento, ou betão ou em termos de $[Cl^-]/[OH^-]$.

Em termos de cloretos livres é assumido que os cloretos combinados no betão são totalmente removidos da solução porosa e somente os cloretos livres apresentam risco

para a iniciação da corrosão. No entanto esta abordagem, não é muito bem aceite [44], visto que os cloretos combinados podem se tornar livres devido ao fenómeno de carbonatação.

Por sua vez, em termos da razão $[Cl^-]/[OH^-]$ é relacionada a atividade do ião cloreto com o pH da solução porosa, onde o interesse é a ação inibidora dos iões hidróxido, [19,39,44–46]. Foi demonstrado por Hy *et al.* [47] que tanto é possível expressar o C_{crit} em termos de $[Cl^-]/[OH^-]$ ou em $[Cl^-]$ em soluções que simulem a solução porosa do betão.

Meira *et al.* [45] conseguiram chegar a uma expressão que relaciona os valores de teores críticos cloretos em laboratório (Cl_{lab}) com os teores críticos de cloretos em ambiente externo (C_{field}):

$$C_{(field)} = 0.786 Cl_{lab} - 0.373 \quad (19)$$

Esta expressão tem a vantagem de reduzir o tempo despendido para a obtenção de valores de teores críticos de cloretos, sendo válida para teores de cloretos totais ou cloretos livres.

O teor crítico de cloretos depende essencialmente da disponibilidade de oxigénio que controla a reação de redução catódica do oxigénio, do pH da interface aço/betão, da microestrutura e da composição da solução intersticial na interface aço/betão, da temperatura e da concentração de sais no meio ou da composição, tipo de aço, acabamento de superfície do aço, fonte de cloretos, catião que acompanha o ião cloro, inibidores e tratamento eletroquímico [19,39].

No entanto nesta secção serão apenas referidos alguns fatores que influenciam o C_{crit} , tais como o estado de superfície do aço, interface betão-aço e o pH da solução intersticial (porosa), por serem os fatores relevantes para o trabalho experimental que foi desenvolvido.

Ccritico Cl- total (%bw)	Condições experimentais							Ano e referência
	Catão do Cl-	Penetraçã de cloretos	Amassa- dura (w/b)	Tipo de cimento	Condições do aço	Deteccão da corrosão	OBS.	
0.4 – 0.8	Na	MIX	C (0.4)	OPC	RIB, CL	LPR (GDP)	Exposição ao ar	1980 Locke e Simon (Angst, 2009)
0.2 – 0.68	Na	DIF	M (0.4-0.6)	OPC, FA,	RIB, SM, CL, OUTROS	E, PC, LPR	PC a 0V SCE	1990 Hansson e Sorensen (Angst, 2009)
0.48 – 2.02	NR	MIX, CAP+DIF	C (0.4-0.6)	OPC, FA,	NR	Corrente macro-célula	Macro-células	1990 Schiessl e Raupach (Sandberg, 1995) (Angst, 2009)
0.9-1.8	NR	NR	0.30-0.40	Varia com o pH, tipo de cimento e pozolanas				1993 Petterson (Sandberg, 1995)
1.24-3.08	Na (Ca)	MIX	M (0.5)	OPC	RIB, SM, OUTROS	E, LPR	100%HR	2000 Alonso et al (Alonso, 2000)
0.735±0.025	Na	CAP+DIF	M (0.5)	OPC, FA,	RIB, MIL	PC	E>-0.2 V SCE	2002 Alonso et al (Alonso, 2002)
0.44-2.32	Na Água do mar	MIX, CAP+DIF	C (0.4;0.6)	OPC	NR	E, LPR	Submerso, exposição ao ar	2004 Morris et al (Morris, 2002) (Morris, 2004)
Cl- livres 0.4-0.8%bw	Água do mar	CAP+DIF	C (0.5)	OPC	PR, OUTROS	E, VI	Exposição ao ar	2006 Mohammed e Hamada (Angst, 2009)
1.1-2.0	Na	MIX	C (0.6)	OPC	RIB, AR, OUTROS	E, LPR	Exposição ao ar	2008 Manera et al (Manera, 2008)

Intervalo de Ccrit (% em relação à massa de cimento) = 0.2 – 3.08

Figura 28: Valores de teores críticos de cloretos [9].

Estado de superfície do aço

O estado de superfície do aço é um fator que influencia bastante o processo de despassivação, conseqüentemente o teor crítico de cloretos, visto que o estado de superfície do aço influencia as características da microestrutura da interface com o betão. A resistência à corrosão de um metal depende da quantidade de impurezas (inclusões) ou defeitos na camada de óxidos férricos (*mill scale*), tais variações composicionais podem formar zonas anódicas e catódicas à superfície do aço. Tais diferenças fazem com que algumas zonas sejam mais ativas electroquimicamente que outras e assim gerar gradientes de potencial [19].

Dados relatados na literatura [46,48–50], demonstram que o estado de superfície do aço tem uma grande influência no teor crítico de cloretos. As experiencias relatadas envolveram varões de aço preparados antes dos ensaios, sendo estudadas várias condições de acabamento superficial: polidos (vários polimentos, desde a remoção só da camada de óxidos até ao polimento de diamante, na ordem dos micrómetros), “tal e

qual” (com a calamina (*mill scale*) e deformidades, denominado por “*as-received*”) ou em que os varões de aço são preparados com jatos de areia.

Mammoliti *et al.* [50] demonstraram que, para um aço exposto a soluções alcalinas e com diferentes estados de superfície, a iniciação da corrosão por picada iniciou-se a concentrações de cloretos três vezes superiores para o acabamento de superfície em que amostra tinha sido polida em comparação com aquela que apresentava um polimento suave. Ou seja, para um varão muito polido e uma solução de pH elevado, não foi possível observar a iniciação da corrosão após a exposição da amostra a uma concentração de cloretos que normalmente é encontrada na água do mar.

Foi demonstrado por Li e Sagués [46] que para aços preparados com jatos de areia (designados por “*sandblasted*”), em meios alcalinos, a concentração de cloretos necessário para iniciar a corrosão era duas vezes superior à necessária para aços sem nenhum tratamento de superfície (“tal e qual”). Foi verificado que a remoção da camada de óxidos (*mill scale*) era benéfica no aumento do teor crítico de cloretos, no entanto, uma vez iniciada a corrosão, esta era mais severa em comparação com as outras condições de superfície.

De modo a ter uma maior percepção da influência do estado de superfície do aço, foi demonstrado por Ghods *et al.* [49], que o teor crítico de cloretos, numa solução simulativa dos poros do betão de $pH = 13.3$, para um varão “tal e qual” era aproximadamente 0.1 M, enquanto que, para um varão polido, era de 2 M.

Por sua vez, foi demonstrado por Mohammed e Hamada [51] que a existência de corrosão pode conferir proteção ao aço, no entanto tem que ter uma espessura suficiente que proteja o aço, caso contrário esta não é tão favorável. Nesta experiência usaram-se cinco estados de superfície do aço: P (polida), M (com a *mill scale*), BR (corrosão castanha, provém de *Brown-Rusted*) e BL (corrosão negra, provém de *Black-Rusted*). PP corresponde a uma pré-passivação do aço, em que este é coberto com uma pasta de cimento antes de impregnação no betão. A condição BR foi criada através da molhagem e secagem durante 4 semanas em água, formando uma espessura de óxidos de $2 \mu m$ e a BL foi criada da mesma maneira mas com mais tempo e formando uma espessura de ferrugem $14 \mu m$. Os autores concluíram que o teor crítico de cloretos é sequenciada por $PP > BL > P > BR > M$. Tendo-se verificado que a condição PP apresentava uma interface aço-betão muito densa, em comparação com outras condições.

Um estudo mais recente, realizado por Doubitsas e Tang [48], demonstrou que o estado de superfície do aço tem uma elevada influência na iniciação da corrosão no betão armado, definindo como o parâmetro mais decisivo e provável atribuído a variabilidade dos valores de teor crítico de cloretos relatados em [39]. Uma superfície limpa quimicamente, em ácido sulfúrico de acordo com ASTM G109, apresentou valores de C_{crit} elevados em comparação com uma superfície “tal e qual”. Verificou-se que nenhum varão limpo quimicamente apresentou início de corrosão, com uma exposição de um ano a um teor de cloretos entre 1.5% e 2.1% por massa de cimento.

pH da solução porosa

A estabilidade do filme de passivação aumenta com o aumento do pH. Uma solução porosa de um betão é composta por hidróxido de cálcio saturado ($pH = 12.5$) com uma pequena quantidade de outros alcalis (Na^+, K^+) que faz aumentar o pH para valores de 13.5. No entanto não é totalmente entendido como a composição da solução porosa afeta a qualidade da camada oxidada de proteção, mas foi demonstrado que a natureza e estrutura dos óxidos no filme de passivação formado, numa solução alcalina contendo sulfatos, era afetada pela adsorção dos iões sulfatos, $(SO_4)^{2-}$ [19,52]. Foi verificado por Haleem *et al.* [27], que os iões sulfatos são mais corrosivos que os iões cloretos. O que quer dizer que a composição da solução intersticial afeta a formação e a degradação do filme de passivação. Por sua vez, foi verificado por Valcarce e Ormellese *et al.* [53,54], que a existência de iões NO_2^- podem ajudar, inibindo a propagação da picada.

Foi verificado por Sagués [46], que para além do estado de superfície, o C_{crit} depende fortemente do pH da solução intersticial (Tabela 3). Verificou-se que o efeito inibidor dos iões $[OH^-]$ era mais elevado a pH altos e que para um pH de 13.6 da solução intersticial, verificou-se corrosão ativa, no entanto não sustentada, mesmo quando a $[Cl^-]$ atingiu um valor de 3 M.

Tabela 3: Teores críticos de cloretos totais (% mássica de cimento), mostram a variabilidade dos teores críticos de cloretos totais em função do pH da solução simulativa (adaptado de [46]).

Estado de superfície do aço	pH da solução simulativa dos poros no betão		
	12.6	13.3	13.6
Jato de areia (<i>sandblasted</i>)	0.10~0.65	1.25~2.8	3.2~6*
“Tal e qual” ou Pré-oxidada	0.05~0.45	0.6~2.1	1.8~4.2

* O limite superior é menos preciso, devido a limitação da quantidade de dados a tais níveis de cloretos.

Foi verificado por Huet *et al.* [55] que a diminuição do pH do eletrólito promove a corrosão ativa da superfície do aço, isto porque esta diminuição é direcionada no sentido de formar uma grande quantidade de óxidos de ferro que não protegem o aço. Verificou-se também que em eletrólitos de carbonato de cálcio, os produtos de corrosão maioritários eram compostos por magnetite (Fe_3O_4) e lepidocrocite ($\gamma - FeOOH$).

Estudos realizados por Yu *et al.* [47], onde foram usadas soluções intersticiais com vários pH e duas condições de estado de superfície do aço, permitiram verificar que, para as duas condições de estado de superfície usadas (jato de areia e pré-corroída), com o aumento do pH da solução intersticial aumentava o teor crítico de cloretos para todos os casos. O que indica que aumentando o pH da solução intersticial, é possível aumentar a resistência à corrosão. No entanto, verificou-se uma maior resistência a corrosão do aço que sofreu tratamento por jato de areia.

A capacidade de proteção do filme de passivação contra a corrosão do aço aumenta com o pH. Visto que a composição do filme de passivação é independente do pH da solução alcalina, a espessura do filme aumenta com o aumento do pH [56].

Assim sendo, conclui-se que o estado de superfície e o pH da solução intersticial são fatores muito importantes no teor crítico de cloretos.

Interface aço-betão

É bem conhecido que a interface betão-armadura é não uniforme, variando de zonas impermeáveis densas até zonas com micro e macro vazios. A presença de vazios pode contribuir para uma fácil formação de picada, sendo este um parâmetro que não poderá ser ignorado, visto que, dependendo da densidade da interface aço-betão, pode ser maior ou menor a resistência do aço a cloretos [45,51].

Mohammed e Hamada [51] verificaram para um aço que foi coberto com uma pasta de cimento antes de impregnação no betão, que apresentava uma interface aço-betão muito densa, em comparação com outras condições e, conseqüentemente, um maior C_{crit} . Por sua vez, para a condição em que o aço foi inserido no betão, sem pré-tratamento, foi verificado, uma grande quantidade de vazios perto da armadura, no entanto verificou-se que existia uma camada fina de hidratos entre os vazios e a armadura, o que previne a iniciação da corrosão. Esta camada limita fisicamente o acesso do oxigénio e cloretos a superfície do aço e facilita a repassivação, restringindo a tendência da diminuição do pH local devido a consumo de OH^- na reação anódica dentro das picadas à superfície do metal [19,43].

Estudos realizados por Silva [19], em que tanto o estado de superfície do aço bem como a interface aço-betão foram estudados, demonstram que ao longo da interface se pode esperar uma grande gama de concentrações de cloretos, com valores superiores nas zonas de corrosão ativa.

A existência de vazios pode ser uma consequência do estado de superfície do aço, o que quer dizer que o estado de superfície pode ser um dos fatores mais relevantes a ser estudado e, conseqüentemente, que este influencia a compactação do aço-betão e o teor crítico de cloretos.

A microestrutura da interface aço-betão tem um papel importante nos níveis iniciais da corrosão por picada: antes de despassivação, controla o transporte de cloretos para os sítios de acumulação preferencial e, posteriormente, através da regulação do fluxo de iões para dentro e fora da picada [19].

1.8 Influência dos óxidos no teor crítico de cloretos

A calamina (do inglês *Mill scale*) é uma camada de óxido de ferro (magnetite (Fe_3O_4), hematite ($\alpha - Fe_2O_3$) e goethite ($\alpha - FeOOH$)) [27,57] que se forma sobre a superfície do aço durante o processo de laminagem a quente no processo de produção do aço. Esta camada depende de vários fatores, como a temperatura de laminagem, entre outros. Tendo-se verificado, por Ghods *et al.* [57], para o mesmo aço, a calamina apresentava não uniformidades e a existência de fissuras (*cracks*), vazios (*voids*) e interstícios (*crevice*) (Figura 29).

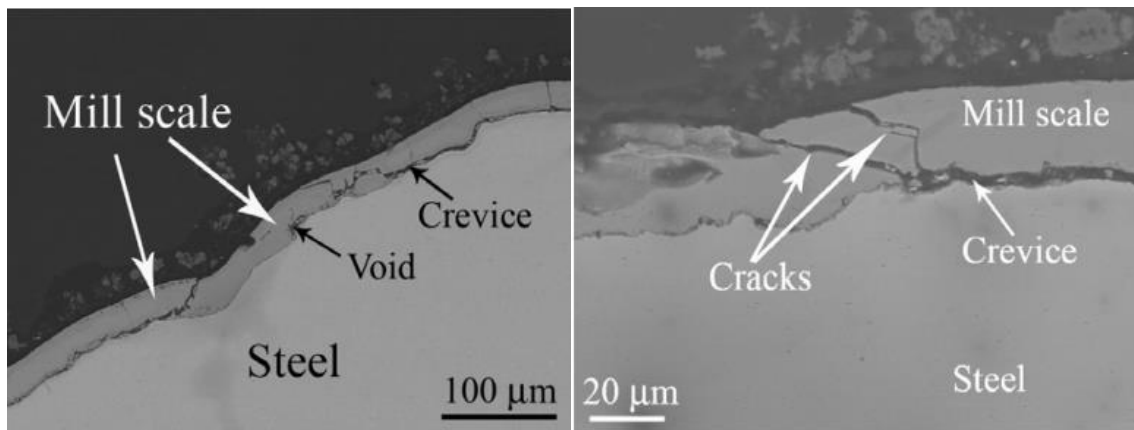


Figura 29: Imagem de um aço (tal e qual) tirado no MEV antes da exposição a solução porosa [57].

Ghods *et al.* desenvolveram um estudo [57] que teve como objetivo estudar de que forma a camada de óxidos (calamina) torna a armadura mais suscetível para a iniciação da corrosão. Verificou-se que a corrosão se inicia nas zonas de interstícios entre a superfície do aço e a calamina, o que sugere que sem a existência da camada de óxidos e interstícios, a corrosão teria maior dificuldade em se iniciar. Assim sendo, do mesmo modo que foi verificado anteriormente, o estado de superfície do aço é um parâmetro importante, visto que modificando a superfície do mesmo, como a remoção da calamina, de modo que seja uniforme em toda a superfície, reduzem-se variabilidades e flutuações nas medidas eletroquímicas, o que poderá aumentar a vida útil do betão armado em ambientes com elevados teores de cloretos [57].

Estudos microscópicos realizados por Ghods e *al.* [49], também sugerem que a iniciação da corrosão, em aço “tal e qual”, é devido a existência de interstícios na interface aço/calamina.

Num outro estudo, realizado por Novak *et al.* [58], onde varões de aço foram expostos a condições ambientais exteriores, onde a espessura da camada de óxidos era de aproximadamente de 50 micrómetros, verificando-se velocidades de corrosão elevadas. Uma das explicações possíveis foi a existência de sulfatos na composição da ferrugem formada durante a exposição atmosférica e também devido ao facto de a ferrugem poder atuar como interstício.

Segundo Haleem *et al.* [59], a taxa de crescimento da espessura do filme de óxidos diminuí com o aumento do pH e temperatura, em soluções de hidróxido de cálcio.

Capítulo II

Métodos

2 Métodos

2.1 Introdução

A avaliação da influência do estado de superfície da armadura no teor crítico de cloretos para a iniciação da corrosão do aço no betão foi feita através de estudos eletroquímicos (Polarização Potenciodinâmica e a Técnica do Eléctrodo Vibrante de Varrimento - SVET) em soluções simulativas do líquido intersticial e por análise da superfície das amostras de aço através da observação em microscopia ótica (MO) e em microscopia eletrónica de varrimento associado a microanálise de raios X por dispersão em energias (MEV/EDS).

Para a aplicação dos métodos de análise mencionados acima, foi necessário preparar as amostras com as condições necessárias, descritas neste capítulo.

2.2 Métodos eletroquímicos

2.2.1 Potencial de corrosão

A técnica do potencial de corrosão é um método eletroquímico bastante utilizado para monitorizar e avaliar a evolução dum sistema, sem impor qualquer perturbação no mesmo. Esta técnica baseia-se na medição do potencial eletroquímico da armadura relativamente a uma referência (elétrodo de referência), (E_{ref}). Como elétrodos de referência utiliza-se o elétrodo saturado de calomelano (SCE), o elétrodo padrão de hidrogénio (SHE) ou o elétrodo de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO₄), sendo que os potenciais dos elétrodos de referência (E_{ref}) devem ter um potencial definido.

Quando não existem interferências elétricas externas, o potencial passa a chamar-se de potencial em circuito aberto (E_{OC}) ou, se este se encontrar num ambiente potencialmente corrosivo, passa a chamar-se de potencial de corrosão (E_{corr}), adotando um valor entre o potencial de equilíbrio catódico (E_{oc}) e o anódico (E_{oa}).

Em termos da evolução da corrosão, a informação extraída é apenas qualitativa, indicando a maior ou menor probabilidade de o fenómeno corrosivo estar a ocorrer, não dando informação sobre a velocidade de corrosão. No entanto é uma técnica que tem algumas vantagens, visto ser não destrutiva, revelando sensibilidade na deteção de mudanças da condição das armaduras, como se pode verificar na tabela abaixo:

Tabela 4: Estados de corrosão do aço no betão e respetivos potenciais eletroquímicos (adaptado de [31]).

Estado de corrosão do aço no betão		Potenciais de aço no betão, (mV) ($E_{ref} = SCE$)
Passivo	Betão arejado	+100 até - 200
	Betão desarejado	+200 até - 600
Ativo	Corrosão por picada	-200 até - 500
	Corrosão generalizada	-450 até - 600
Ativo, velocidades de corrosão baixas		≤ -1000

O potencial eletroquímico da armadura torna-se mais negativo à medida que a armadura se vai despassivando, ou seja, à medida que o ferro se vai dissolvendo nos poros do betão [18,20,21,31,33,42].

Existem vários fatores que influenciam as medidas de potencial de corrosão, tais como as características do betão (a espessura de recobrimento (Figura 30) (potencial menos negativo para espessuras maiores)); a carbonatação e a ação dos cloretos.

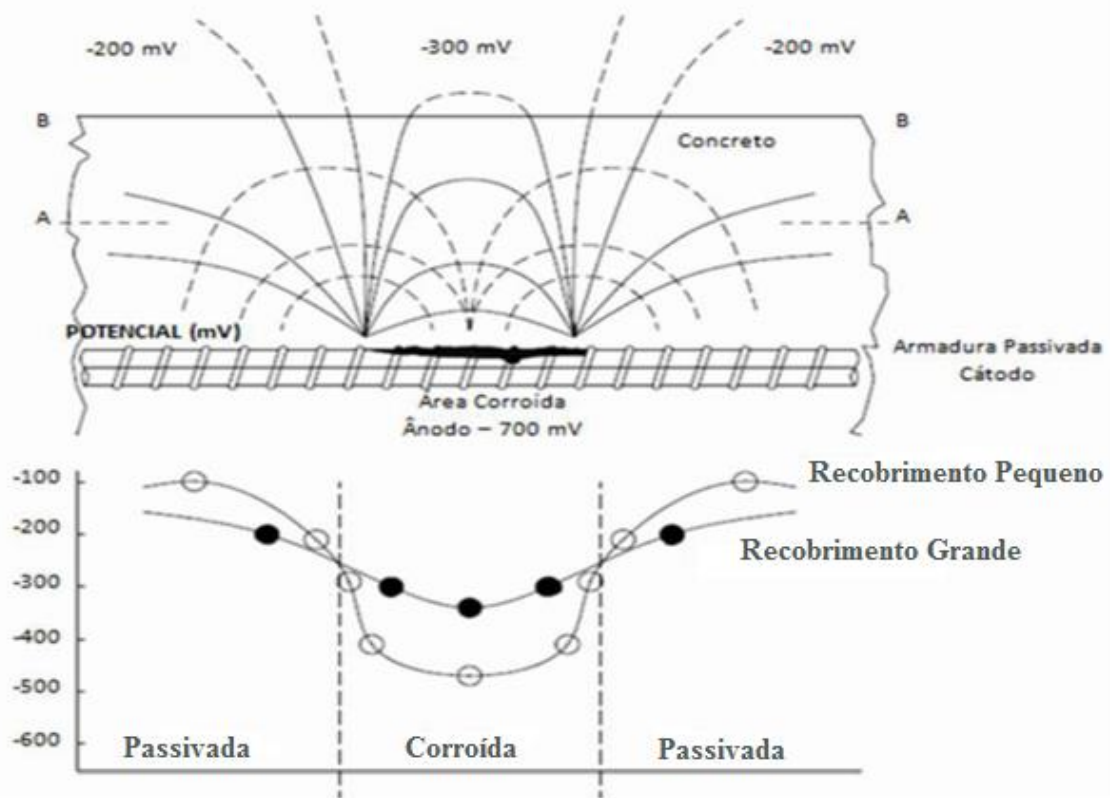


Figura 30: Influência do recobrimento das armaduras nas leituras de potencial de corrosão [33].

2.2.2 Polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica fornece-nos informação acerca do comportamento e da velocidade de corrosão do aço a potenciais diferentes dos obtidos em potencial de circuito aberto.

As curvas de polarização (curvas de potencial-log corrente) são obtidas com recurso a um potencióstato. As medidas são realizadas através de um sistema acoplado a três eléctrodos: eléctrodo de trabalho (W), eléctrodo de referência (R) e contra eléctrodo (C). É aplicada uma diferença de potencial, diferente do potencial em circuito aberto, entre o contra eléctrodo e o eléctrodo de referência, polarizando-se assim a amostra. A

diferença de potencial resultante entre o eletrodo de trabalho (amostra) e o eletrodo de referência é medido juntamente com a corrente que flui entre o aço e o contra eletrodo com um potenciostato [18,31].

Na Figura 31, é possível ver uma ilustração esquemática de um sistema de medição com três eletrodos. Normalmente é usada, para obter curvas de polarização, uma ponte salina (capilar de *Luggin*) que diminui a queda ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

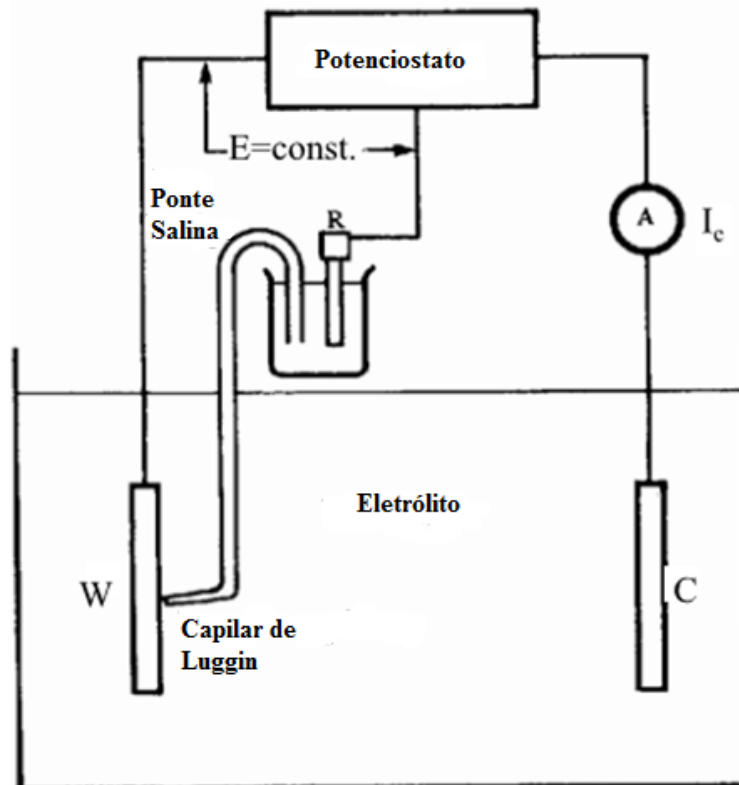


Figura 31: Ilustração esquemática de um sistema de medição com três eletrodos [18].

Para estudos do aço em betão, o potencial aplicado é normalmente efetuado com um varrimento anódico e depois catódico, tipicamente a uma velocidade de varrimento de 1 mV/s ou abaixo. De modo a minimizar as alterações da interface aço/betão, o potencial é mantido abaixo da reação de evolução do oxigénio e acima da linha de evolução do hidrogénio, do diagrama de *Pourbaix*. O que é normalmente efetuado é um varrimento de potencial até se atingir a zona de potencial de evolução de oxigénio (a água tende a oxidar) no diagrama de *Pourbaix* [31].

Como vimos mais acima, pela técnica de polarização potenciodinâmica obtêm-se as curvas de densidade de corrente logarítmica (i) vs potencial (E), sendo possível determinar a velocidade de corrosão. Estas curvas são obtidas através dum

varrimento contínuo do potencial, iniciando-se em potenciais onde predominam reações catódicas (potenciais inferiores ao potencial de corrosão) ou no potencial de corrosão (potencial que é estabelecido quando o material é imerso em solução, também designado de potencial em circuito aberto). A velocidade de varrimento é constante [36].

A informação obtida da zona anódica da curva inclui: a capacidade de passivação do aço em certos meios e a região de potencial onde o aço se mantém passivo. A parte catódica da curva indica qualquer limitação de oxigénio durante a redução do oxigénio, como se pode ver na Figura 32 [31].

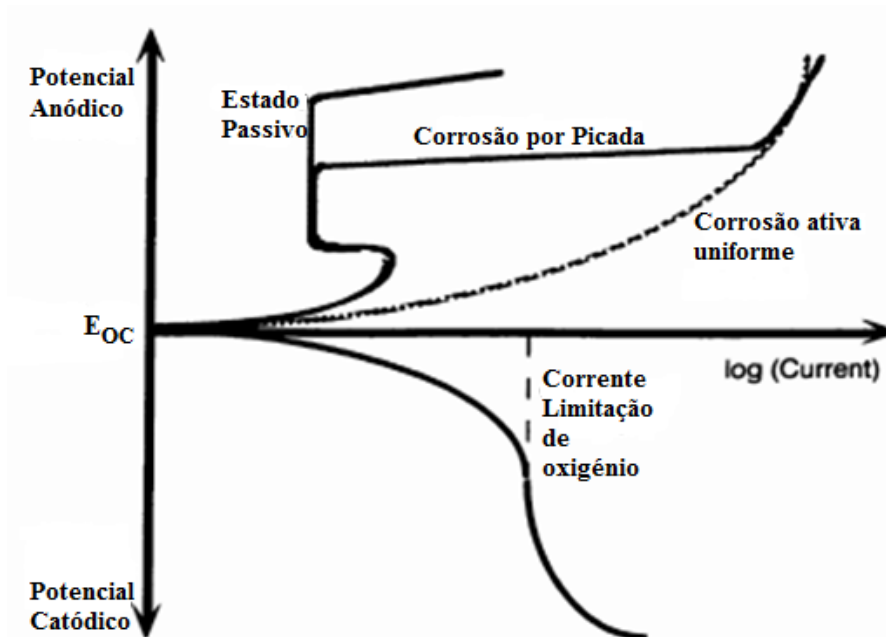


Figura 32: Representação gráfica da informação fornecida pelas curvas anódicas e catódicas [31].

A forma das curvas de polarização permite-nos retirar informação acerca da velocidade de corrosão (i_{corr}) do metal, sobre a cinética das reações de corrosão e a capacidade de proteção do filme de passivação, sendo que a sua utilização deve fornecer resultados reproduzíveis e facilmente interpretáveis, para que se possa obter resultados aceitáveis.

A velocidade de varrimento, composição da solução, tempo de imersão anterior ao varrimento, estado de superfície, agitação e temperatura do ensaio são condições que podem influenciar a forma das curvas de polarização [18,36].

A relação entre a corrente anódica e o potencial permite estimar a perda do metal dentro do betão, recorrendo à equação de Tafel:

$$\eta = \pm\beta \log\left(\frac{i_{corr}}{i_0}\right) \text{ com } \beta = \frac{2,303RT}{\alpha F} \quad (20)$$

onde β é a constante de Tafel, α o fator de barreira de energia, F a constante de Faraday e i_{corr} a velocidade do processo corrosivo. Para a maior parte das reações eletroquímicas a constante de Tafel varia entre 0.05 e 0.15 V [18,21].

Da equação acima, verifica-se que a velocidade de reação é logaritmicamente sensível às variações de potencial, o que quer dizer que pequenas variações de potencial podem conduzir a elevadas velocidades de reação, Figura 33. As linhas de Tafel são assíntotas das curvas de polarização (ver Figura 34), em que a parte linear da curva de polarização é extrapolada e assim se determinam as curvas de sobrepotencial (*overvoltage*) [18,21].

A partir da equação de Tafel, para sobrepotenciais positivos elevados, é considerado apenas a componente anódica, obtendo-se à seguinte equação:

$$i = i_0 e^{(1-\alpha)\frac{F}{RT}\eta} \quad (21)$$

Onde o declive de Tafel da componente anódica, b_a , corresponde à seguinte equação:

$$b_a = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)F} \quad (22)$$

Por sua vez, para sobrepotenciais negativos elevados, é considerado apenas a componente catódica, obtendo-se à seguinte equação:

$$i = i_0 e^{(-\alpha)\frac{F}{RT}\eta} \quad (23)$$

Onde o declive de Tafel da componente catódica, b_c , corresponde à seguinte equação:

$$b_c = \frac{2.303RT}{(\alpha)F} \quad (24)$$

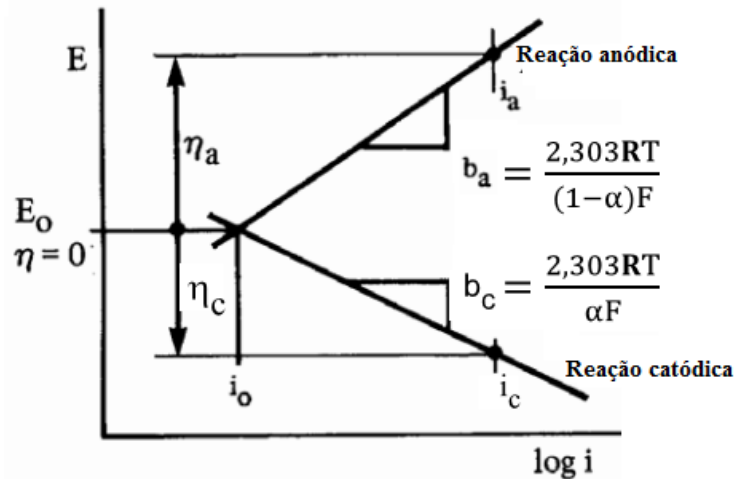


Figura 33: Curva de Potencial – log (i), para uma reação de eletrodo simples, com b_a e b_c correspondente ao declive de Tafel da componente anódica e catódica, respetivamente. $i_a = i_c = i_0$ corresponde a $\eta = 0$ (adaptado de [18,28]).

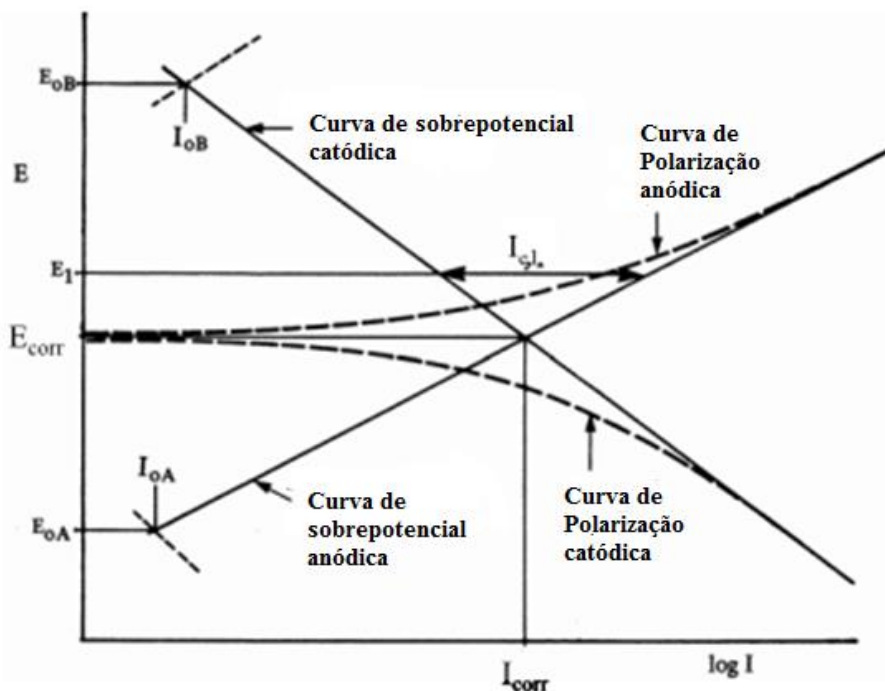


Figura 34: Curvas de polarização e as respetivas curvas de sobrepotencial [18].

Como vimos anteriormente, a curva de polarização de um metal apresenta zonas denominadas de catódica e anódica. Na zona catódica (Figura 35), ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão, a velocidade de dissolução do metal é muito baixa, devido a predominância de reações catódicas, como a da evolução do hidrogénio (equação 4). Sendo que com o aumento do potencial existe a reversão de corrente no potencial de corrosão e a partir desse ponto inicia-se a região anódica da curva de polarização (Figura 36) [36].

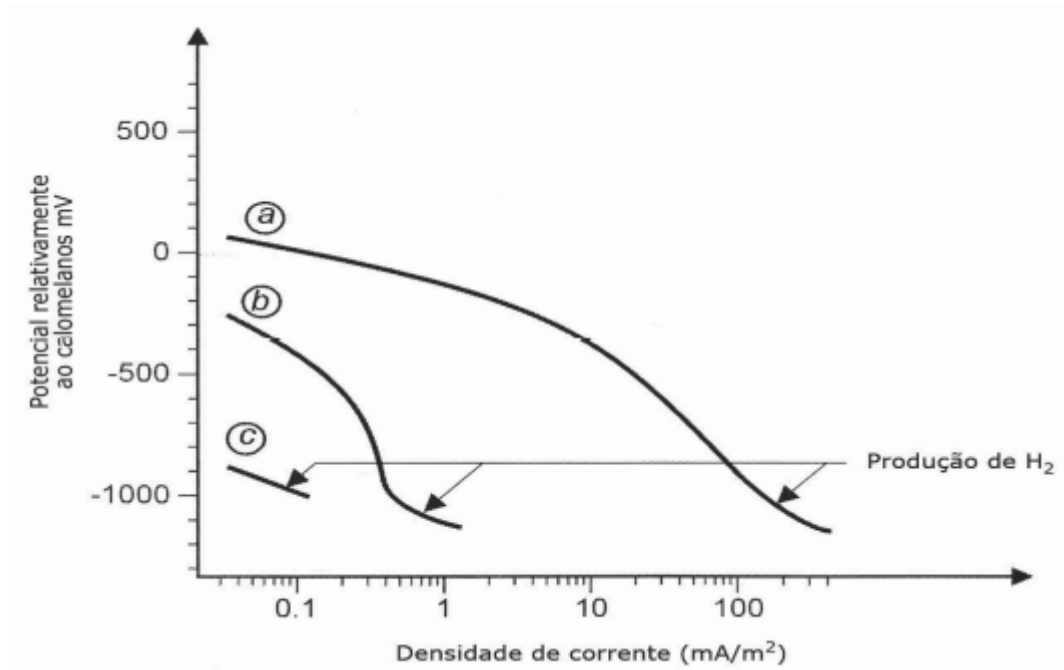
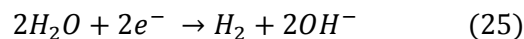


Figura 35: Curva de polarização catódica em condições diferentes, com a) betão ao ar livre, b) betão molhado ou húmido e c) betão imerso em água [21].

Da Figura 35, obtida para aço embebido em betão em diferentes condições, é possível observar que, para potenciais abaixo de -900 mV vs. SCE, ocorre a libertação de hidrogénio, para além da redução de oxigénio, aumentando a velocidade do processo. Visto que a velocidade do processo depende do acesso de oxigénio à armadura, quanto mais água existir nos poros do betão mais difícil será a difusão do oxigénio até à armadura, diminuindo assim a velocidade do processo catódico. Na situação c) onde não há oxigénio disponível só existe a formação de hidrogénio, através da equação [21]:



A curva de polarização anódica típica do ferro no betão e na ausência de contaminantes, como cloretos ou dióxido de carbono, é apresentada na Figura 36. Da figura, pode-se observar a existência de vários estados a diferentes potenciais. Em que, para potenciais abaixo de -1000 mV vs. SCE, o metal está imune à corrosão, isto é, não tem tendência para se oxidar. Para potenciais entre -1000 mV e -800 mV, o estado da armadura é ativo, visto que o filme de passivação não é estável ou não se forma. Para potenciais entre -800 mV e +600 mV, este encontra-se no estado passivo, apesar de ter tendência para se oxidar, a velocidade de oxidação é muito baixa ($< 0.1 \text{ mA/m}^2 = 0.1 \text{ } \mu\text{m/ano}$). Por sua vez, acima de +600 mV, o aço diz-se transpassivo e a velocidade de oxidação pode aumentar para valores de 100 a 1000 vezes superiores à do estado ativo [21].

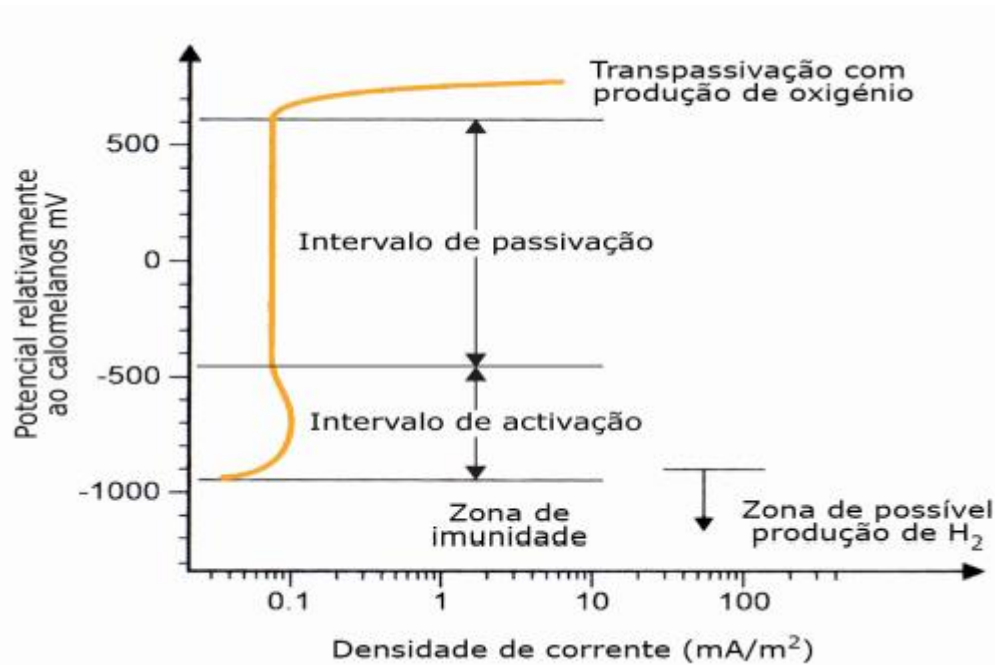


Figura 36: Curva de polarização anódica da armadura no betão [21].

Numa curva de polarização, a ocorrência de picadas gera um grande aumento de densidade de corrente e o potencial eletroquímico é denominado de potencial de picada (E_{pit}). Quanto mais elevado for o potencial de picada maior a resistência do metal a formação de picadas. Ou seja, o E_{pit} corresponde a um potencial abaixo do qual a superfície do metal se mantém passiva e acima da qual começa a formação de picadas. Ao atingir a estabilidade, a picada repassa e a densidade de corrente diminui bruscamente [36,60].

De um modo geral, conseguimos obter um vasto leque de informação acerca do comportamento eletroquímico do metal num determinado eletrólito. No entanto este método apresenta algumas desvantagens, tais como o tempo necessário para a execução da técnica, que dependerá da velocidade de varrimento que pode demorar horas ou, mesmo, dias e é um método destrutivo [31].

2.2.3 Técnica do eléctrodo vibrante de varrimento (SVET)

Como vimos anteriormente, a corrosão localizada é um processo eletroquímico que envolve a oxidação das áreas anódicas da superfície metálica, gerando um fluxo iónico que se dirige para as regiões catódicas adjacentes através do eletrólito (Figura 37). O fluxo iónico origina uma corrente iónica e um gradiente de potencial no eletrólito.

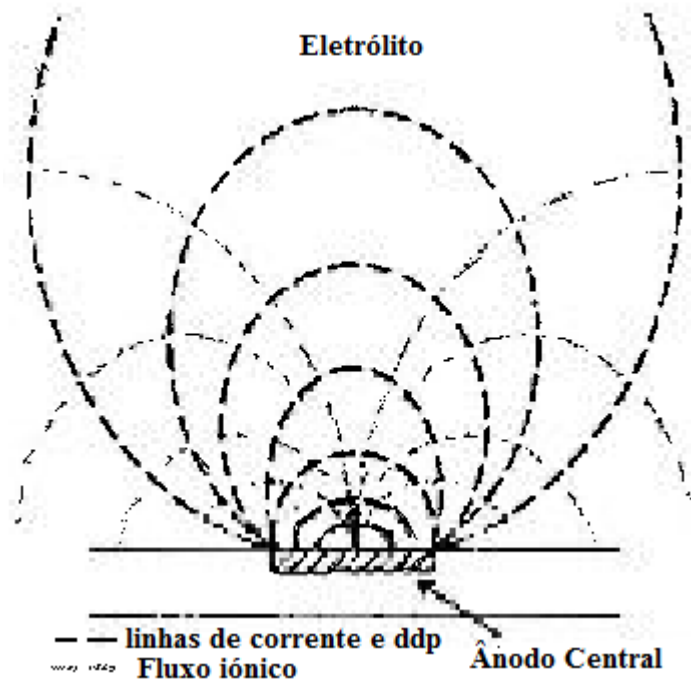


Figura 37: Representação esquemática do fluxo iônico, corrente iônica e diferença de potencial no eletrólito (adaptado de [61]).

A Técnica do Eléctrodo Vibrante de Varrimento (SVET, do inglês *Scanning Vibrating Electrode Technique*) utiliza um microeléctrodo móvel vibrante capaz de medir os gradientes de potencial gerado. SVET é uma técnica muito semelhante a SRET (*Scanning Reference Electrode Technique*) que consiste no mapeamento baseada em eléctrodos de referência não vibrante. São técnicas que nos permitem determinar a distribuição da corrente iônica que flui através das zonas anódicas e catódicas da superfície corroída através da solução (eletrólito), bem como a determinação da velocidade de corrosão. A corrente iônica é estimada através da medição do gradiente de potencial, que aparece como queda óhmica: $U = IR$ resultante da corrente que flui através do eletrólito. A condutividade do meio é um parâmetro importante para a determinação de resultados em SVET, visto que U depende da resistência da solução $R = 1/\sigma$ (onde σ é a condutividade da solução) [62–64].

A diferença de potencial pode ser convertida em densidade de corrente em solução, j , que pode ser calculada usando a seguinte equação,

$$j = \sigma E = \sigma \left(\frac{\Delta E}{A} \right) \quad (26)$$

Onde E é o campo eléctrico na solução e ΔE é a diferença de potencial entre os extremos de vibração do eléctrodo e A a amplitude de vibração.

A conversão entre o potencial medido e as correntes em solução é feita através da calibração do equipamento SVET, fornecendo uma corrente I conhecida a uma distância conhecida.

Como o sistema mede diferenças de potencial e apresenta os resultados na forma de densidade de corrente, é necessário uma calibração prévia para relacionar as duas quantidades. Normalmente a calibração é feita recorrendo a uma célula que emprega dois elétrodos de referência, de platina ou ouro, com posições fixas e amplitude de vibração, A , em geral entre 10 e $100 \mu m$. Com imposição de correntes constantes I , que poderá variar entre 0.2 e $10 \mu A$ [62]. A diferença de potencial entre os dois elétrodos é dada imediatamente e a densidade de corrente j é obtida pela multiplicação pela condutividade da solução σ .

Esta calibração é válida para a solução usada enquanto não se alterarem os microelétrodos, a frequência e a amplitude da vibração, sendo apenas necessário introduzir o valor correto da condutividade da solução em uso [61,65].

A técnica SVET é um melhoramento da SRET, em que se reduziu bastante o ruído, visto que a densidade de corrente dada pela SRET apresenta bastante ruído, e aumenta a sensibilidade da técnica devido a conversão do gradiente de potencial medido num sinal AC, conseguido pela vibração do eletrodo (sonda). Sendo que o ruído se agrava com o aumento da condutividade do meio [62,65].

Quando fazemos vibrar a sonda (em inglês designada de *probe*), esta irá subir e descer consoante a amplitude de vibração imposta em relação à posição inicial imposta. Por exemplo, se a posição inicial for de $100 \mu m$ e a amplitude de vibração for de $10 \mu m$, a sonda irá deslocar-se $10 \mu m$ para cima e $10 \mu m$ para baixo. Assim sendo, as posições que esta atinge serão de $90 \mu m$ e $110 \mu m$ e o sistema irá medir uma diferença de potencial que se estabelece entre duas posições distantes por $20 \mu m$.

Na Figura 38 conseguimos observar as alterações significativas na densidade de correntes obtidas por SRET e SVET, em que os resultados da SVET apresentam menor ruído e os valores de corrente medidos experimentalmente muito próximos do teórico.

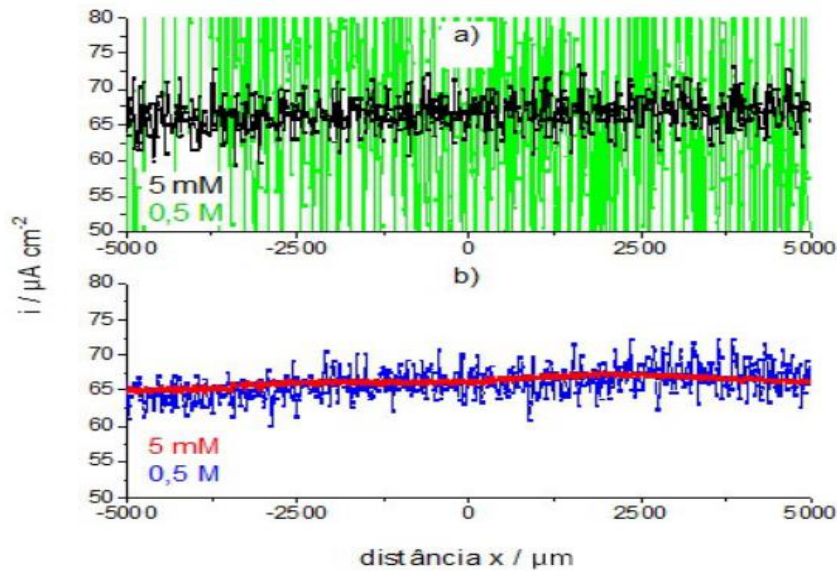


Figura 38: a) densidade de corrente local medida a partir da SRET e b) medida pela SVET [65].

O equipamento SVET permite a medição do campo elétrico em duas direções (x e z), o que permite a apresentação da corrente na forma de vetores 2D. Sendo que em corrosão é usual utilizar apenas a componente da corrente perpendicular à superfície da amostra, isto porque os mapas resultantes dão uma boa ideia da distribuição espacial dos processos anódico e catódico.

Amostras homogêneas de um mesmo metal puro ou liga podem ser estudadas pela técnica SVET desde que as regiões anódicas e catódicas sejam de dimensões passíveis de ser resolvidas pela técnica. Se a corrosão não for muito rápida, é possível seguir a evolução espacial e temporal dos processos durante a degradação da amostra (Figura 39). A figura demonstra claramente uma das vantagens da SVET, pois esta detecta atividade antes dela se revelar à vista desarmada ou ao microscópio (minuto 5), distinguindo as zonas anódicas e catódicas e dando uma medida semi-quantitativa sobre as respectivas atividades. O fluxo ascendente dos cátions resultante do processo anódico detectado pela SVET como corrente positiva (cor vermelha nos mapas) e o fluxo ascendente de aniões (OH^-) do processo catódico como corrente negativa (a azul nos mapas) [65].

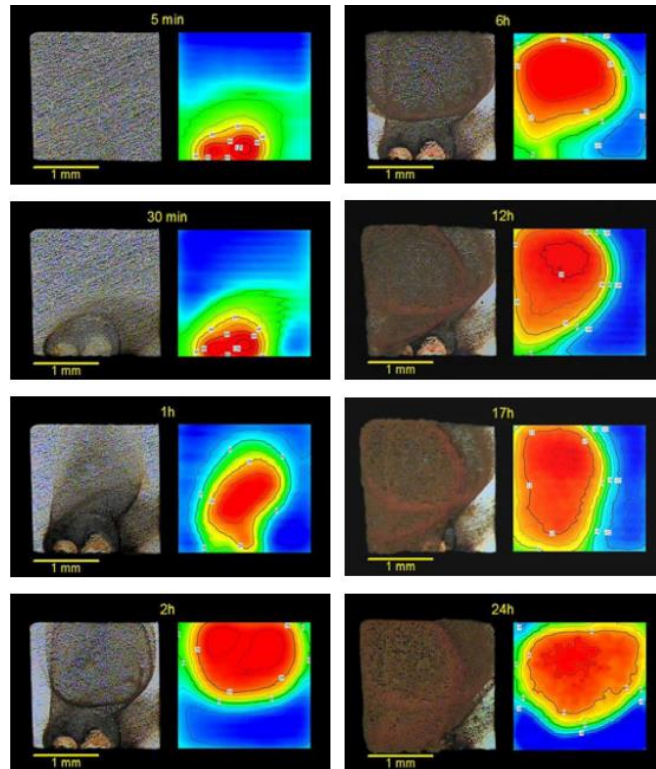


Figura 39: Evolução da corrosão de um aço macio durante as primeiras 24 horas de imersão em 0.05M NaCl [65].

Contudo, esta técnica apresenta algumas limitações, pois áreas anódicas muito próximas da superfície podem aparecer como uma única, dependendo da intensidade de corrente da região anódica e da precisão das medidas (Figura 40), ou seja, pode não contabilizar correntes que fluem entre ânodos e cátodos abaixo da amplitude medida, onde correntes abaixo de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ não são detetadas. As correntes de grandes áreas catódicas apresentam valores dessa grandeza ou mesmo inferiores [63,65].

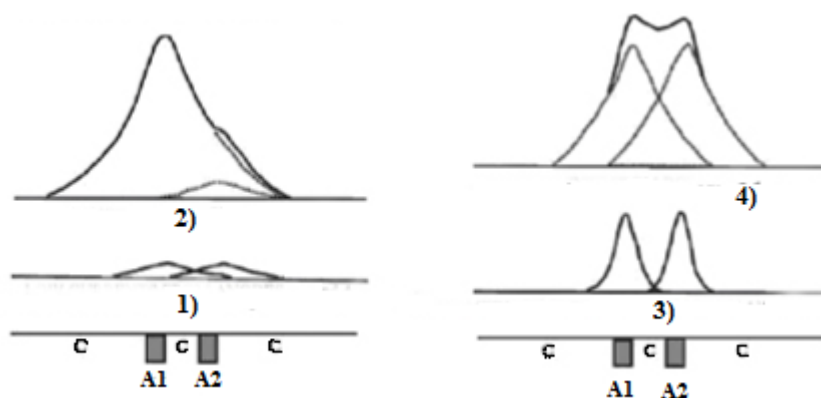


Figura 40: Tipos de resposta de acordo com as intensidades de corrente detetados pela SVET, onde 1) Correntes baixas em A1 e A2; 2) Corrente em A1 maior que em A2; 3) Correntes de média intensidade em A1 e A2; 4) Correntes altas em A1 e A2 (adaptado de [63]).

Outra limitação é relativamente à corrente que ascende e atravessa o plano de medição e regressa à superfície atravessando de novo esse plano em sentido contrário, onde o regresso poderá ocorrer fora da região mapeada e essa corrente não ser medida, como se pode verificar pela Figura 41. Tal pode ocorrer em casos de correntes anódicas localizadas e muito intensas rodeadas por áreas catódicas bem maiores e com correntes pequenas [65].

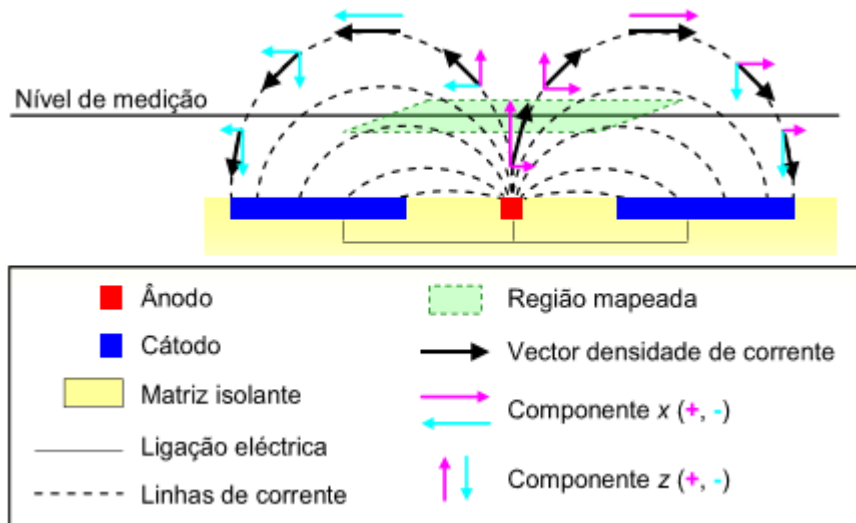


Figura 41: Esquema de algumas das limitações da corrente medida pela SVET [65].

De um modo geral, a técnica SVET mede o campo elétrico gerado pelos gradientes de concentração gerados pelas alterações na superfície em corrosão. À medida que a sonda vibrante varre a superfície da amostra num plano paralelo à mesma, os valores de diferença de potenciais obtidos são convertidos, pela lei de Ohm, em densidades de corrente locais. Os valores medidos são função da distribuição de correntes iónicas dos processos que ocorrem na superfície [61].

Para além da corrosão sob picada, a técnica SVET tem sido utilizada na análise de casos de corrosão galvânica, corrosão sob tensão, corrosão intergranular, corrosão microbiológica, inibidores de corrosão e revestimentos.

2.2.4 Microscopia ótica

A análise da microestrutura de materiais é muito importante, pois esta permite entender as correlações microestrutura-defeitos-propriedades e quando estas correlações são estabelecidas é possível prever as propriedades do material. Para este tipo de análise recorre-se frequentemente a microscopia ótica e/ou eletrónica.

Na microscopia ótica, em que o sistema é constituído por elementos mecânicos, óticos, iluminador e acessórios (Figura 43) (com possibilidade de registo fotográfico da amostra) (Figura 42), onde o contraste da imagem é o resultado da refletividade da luz nas várias regiões da microestrutura. No caso dos metais, polímeros e a maioria dos cerâmicos, por serem materiais opacos a luz visível, só é possível observar a superfície da amostra e esta precisa de ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura [66].

Para além da preparação da amostra, é importante o posicionamento correto da mesma, pois se esta estiver a grande distância ou ínfima, não é possível o seu reconhecimento a iluminação adequada e uma técnica fotográfica apropriada [36,67].

Na Figura 42 é possível observar o microscópio ótico de reflexão usado neste trabalho e na Figura 43 os elementos constituintes de um microscópio ótico de reflexão.

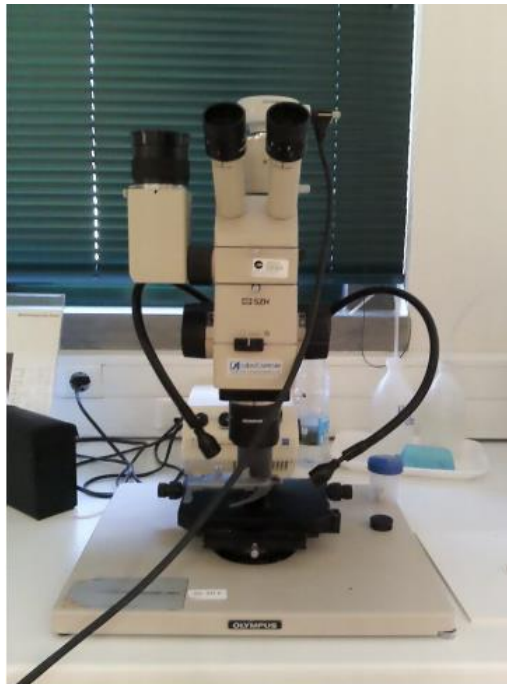


Figura 42: Fotografia do Microscópio ótico usado neste trabalho para fotografar as amostras [36].

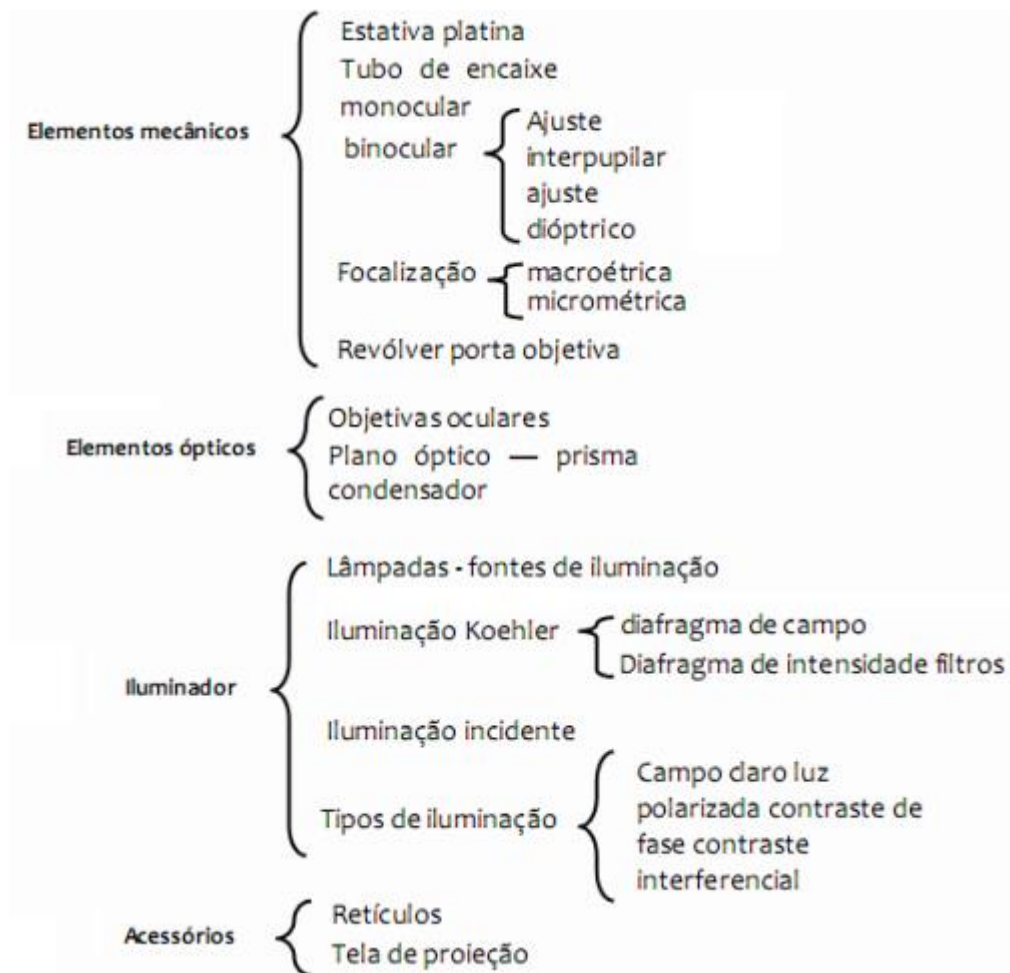


Figura 43: Partes de um microscópio óptico de reflexão [36,67].

2.2.5 Microscopia eletrônica de varrimento (MEV)

Uma das limitações da microscopia ótica é capacidade máxima de ampliação conseguida, que fica a volta de 2 000 vezes. Para tal é comum recorrer ao MEV para observar, analisar e explicar corretamente os fenómenos que ocorrem a escala micrométrica ou submicrométrica. O MEV permite alcançar aumentos muito superiores à microscopia ótica, em que, dependendo do material, é possível atingir aumentos de até 900 000 vezes [66].

O funcionamento a alto vácuo do Microscópio Eletrónico de Varrimento requer que as amostras sejam isentas de água, devido a sua evaporação. Em amostras em que não são condutoras, estas são revestidas a ouro ou carbono para tornar a superfície condutora. Conseguindo-se assim uma correspondência entre imagem e a região

observada da amostra, ponto a ponto, através do varrimento da superfície da amostra com um feixe eletrónico finamente focado, sincronizado com o varrimento de um ecrã de visualização, modulando o brilho em cada ponto pela intensidade de um sinal emitido pela amostra. Na Figura 44 é possível observar o tipo de sinal obtido pela interação entre o feixe eletrónico e a amostra [9,31,36].

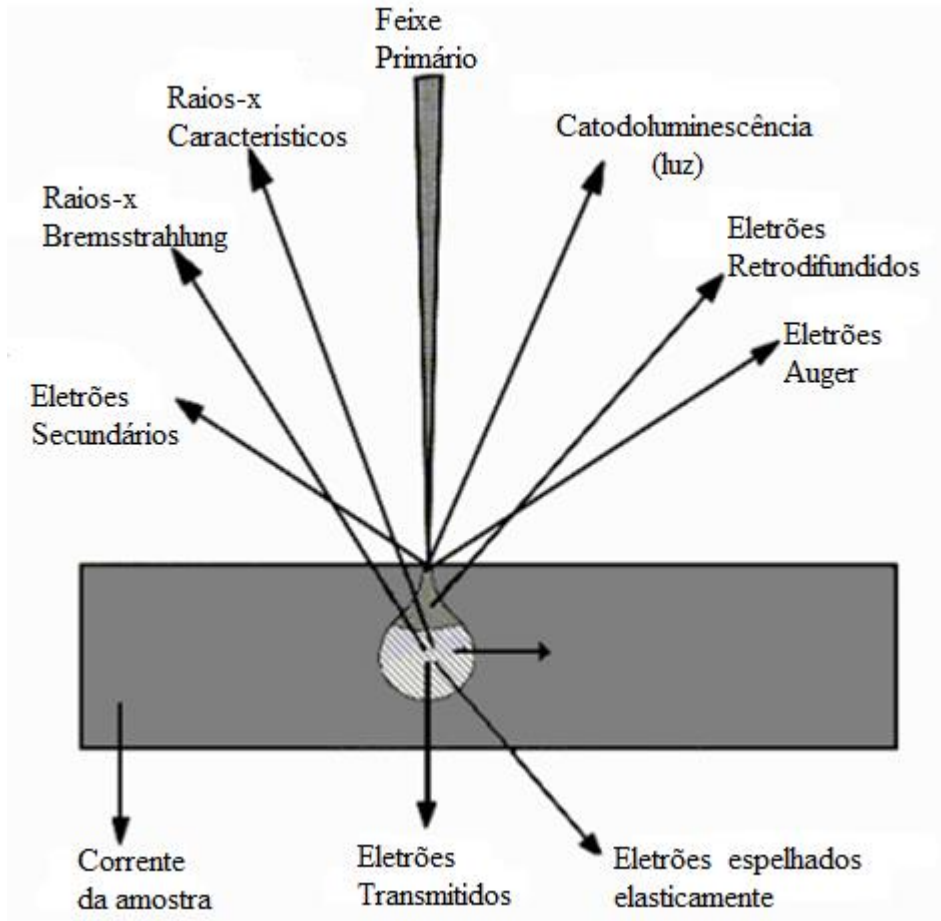


Figura 44: Interação do feixe eletrónico com a amostra e origem de alguns sinais [66].

Dois modos de imagem são utilizados no MEV: imagem em eletrões retrodifundidos (do inglês *Backscattered Electron Imaging, BEI*) e imagem em eletrões secundários (do inglês *Secondary Electron Imaging, SEI*).

À medida que o feixe de eletrões primários varre a amostra, estes sofrem modificações de acordo com as variações da superfície. Os eletrões secundários fornecem uma imagem da topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção de imagens a alta resolução.

Por sua vez, uma imagem em elétrons retrodifundidos, que requer amostras planas e polidas, fornecem uma imagem com características da variação de composição. Diferentes fases são distinguidas através da intensidade dos elétrons retrodifundidos de cada fase, em que é determinada pelo número atômico médio da fase. O contraste aparece em diferentes tons de cinzento, em que parâmetros como a área ou o diâmetro dos constituintes macroestruturais podem ser medidos através de uma análise quantitativa da imagem produzida [31,66].

De modo a compreender as diferenças, na Figura 45 é possível observar uma imagem em elétrons retrodifundidos e elétrons secundários da mesma zona da amostra.

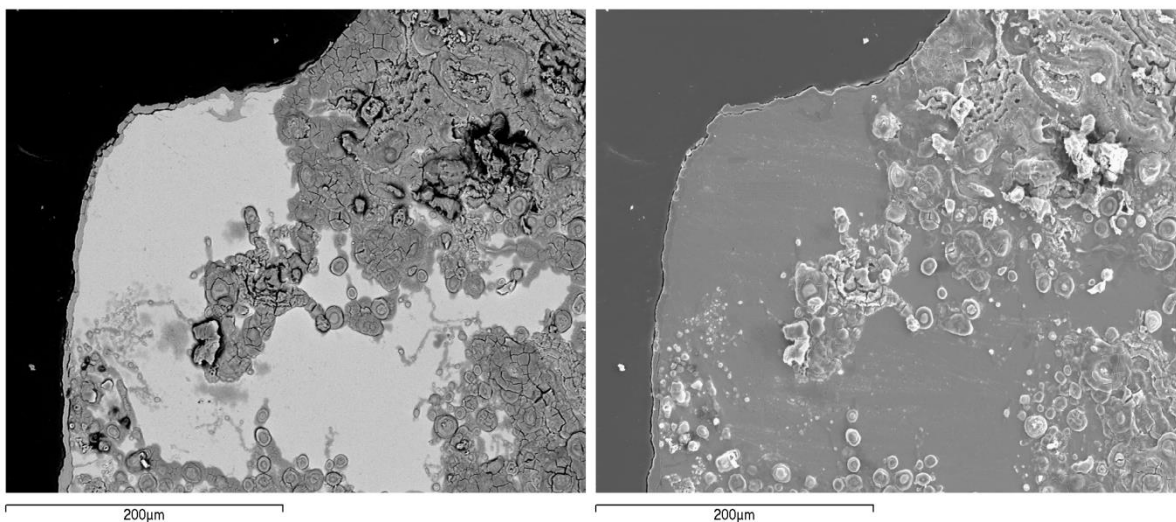


Figura 45: Imagem de um aço no MEV, onde a esquerda corresponde a imagem em elétrons retrodifundidos e a direita a imagem em elétrons secundários.

Para além do tipo de imagem possível de obter, o MEV tem o seu potencial ainda mais desenvolvido quando este tem adaptado na câmara da amostra detetores de raios-X - sistema de microanálise EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia de raios-X) - permitindo a realização da análise química na amostra em observação [66].

Dos raios-X emitidos, captados e analisados pelo detetor é possível obter informação qualitativa e quantitativa sobre a composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Isto porque os raios-X são característicos para cada elemento químico e dependem do seu número atômico, possibilitando assim a identificação de variações de composição [36,66].

O detetor de EDS é um cristal semiconductor Si (Li) com janela de berílio ou polímero que gera um impulso de corrente elétrica no circuito exterior por cada fóton de raios-X

absorvido. Através de um computador, é possível a visualização em tempo real e o exame em detalhe do espectro que, com a ajuda de bibliotecas de espectros, torna possível o registo e o processamento para análise quantitativa e qualitativa, através do qual, pela identificação de picos, facilmente se identifica o elemento químico a que pertence cada pico [9,36].

A representação esquemática dos principais componentes do MEV pode ser vista na Figura 46.

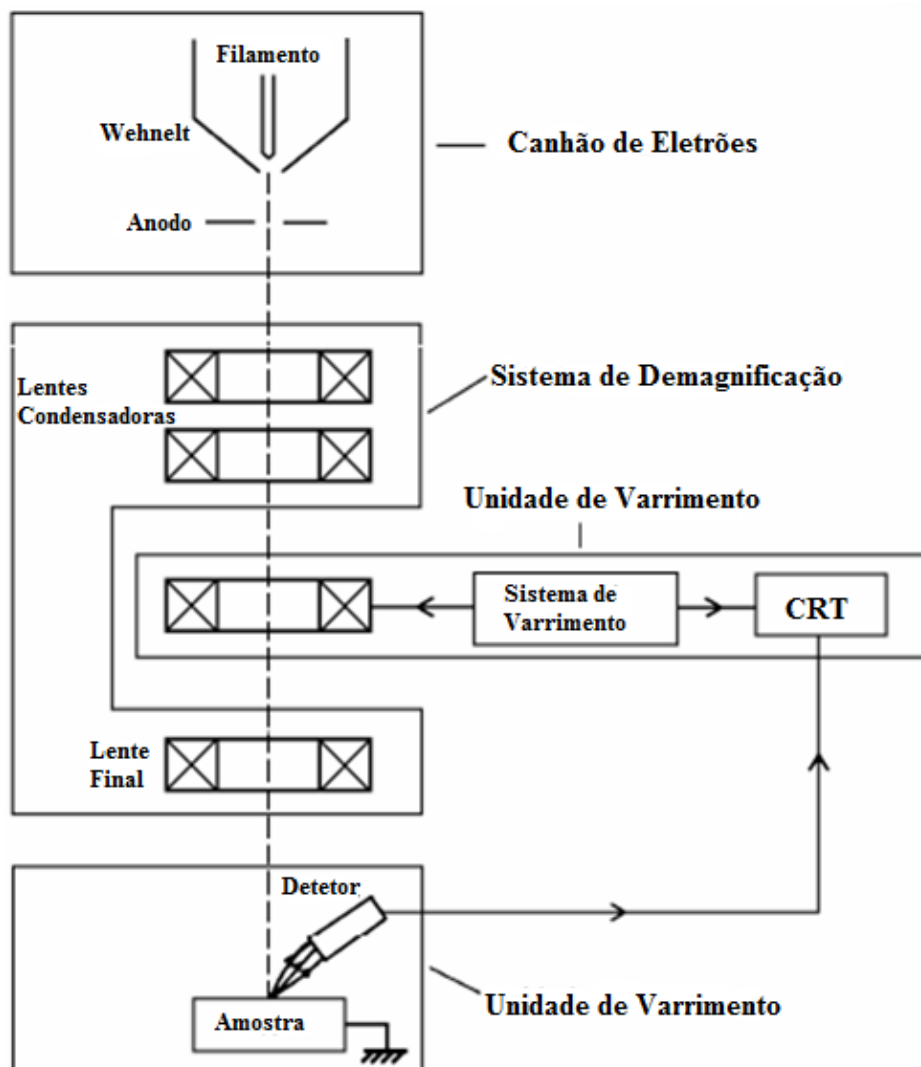


Figura 46: Representação esquemática dos componentes do MEV [66].

Assim sendo, o Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV) (do inglês *Scanning Electron Microscopy, SEM*) tem sido utilizado bastante devido à elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e à possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química que, são características que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.

2.3 Preparação metalográfica

O principal objetivo da examinação metalográfica é revelar os constituintes, a estrutura do metal e a sua composição recorrendo a microscopia ótica ou eletrónica. A determinação e o controlo da microestrutura requer o uso de examinação metalográfica, sendo a seleção e a preparação adequada da amostra parâmetros de grande importância [68].

A preparação metalográfica é um procedimento importante e necessário para a observação metalográfica da amostra. Esta deve ter em conta dois fatores que impõem determinados condicionalismos, sendo este o tipo de material e os meios de observação com que se irá trabalhar.

A amostra metalográfica deve ser uma amostra representativa, sem riscos de polimento, sem corrosão devido ao ataque químico e sem manchas. Esta deve ser polida de forma a preservar as inclusões intactas e ser suficientemente plana para permitir a observação a ampliações elevadas. Para a obtenção de uma amostra com as características desejadas, o procedimento de preparação abrange as seguintes fases [36,69]:

- Seleção da amostra e escolha do local da amostra a observar – seccionamento da amostra;
- Corte;
- Impregnação;
- Polimento;
- Ataque químico (contrastação);
- Observação e análise microscópica.

Seleção da amostra e escolha do local da amostra a observar – seccionamento da amostra

Em amostras homogéneas, a localização do corte e do local a observar é, em geral, indiferente. Porém, em amostras heterogéneas, a porção metálica a ser extraída deve ser representativa do metal quanto a composição química e condições físicas, ou pode apenas evidenciar determinada característica estrutural presente numa zona bem definida [36,69].

Corte

A orientação do corte irá depender do processo de fabrico, da forma da peça e do estudo a ser realizado. Por vezes não é necessário cortar a amostra, no entanto, quando for necessário, o corte deve ser feito de maneira a não danificar a amostra e a obter uma superfície o mais plana possível, abrangendo o local e a orientação desejada. Geralmente é efetuado um corte longitudinal ou um corte transversal na amostra.

O método mais usado para cortar a amostra, para além de outros métodos que possam apresentar particularidades para o seccionamento que os tornem mais indicados para um determinado material, é o método de *cut-off* (corte por abrasão), em que o tipo de disco e a velocidade de corte dependerão do tipo de material e da finalidade pretendida. Para além do disco e da velocidade de corte, a estrutura do material pode ser afetada pelo calor desenvolvido, para tal é necessário recorrer a refrigeração da amostra durante o corte. O líquido refrigerante (constituído por uma solução de água e óleo inibidor de corrosão), para além de conservar a peça a temperaturas compatíveis, tem a finalidade de lubrificar e remover o material residual proveniente do corte, evitando assim transformações estruturais no metal [67,69].

O líquido refrigerante deve ser direcionado diretamente na amostra e no disco de corte. No caso de máquinas de corte com alavanca, é necessário aplicar uma força constante na alavanca, para que não haja a falta de penetração do refrigerante. Na Figura 47 é possível observar o aspeto de varões de aço cortados com lubrificação insuficiente, em que as regiões escurecidas denota a queima localizada do material [69].

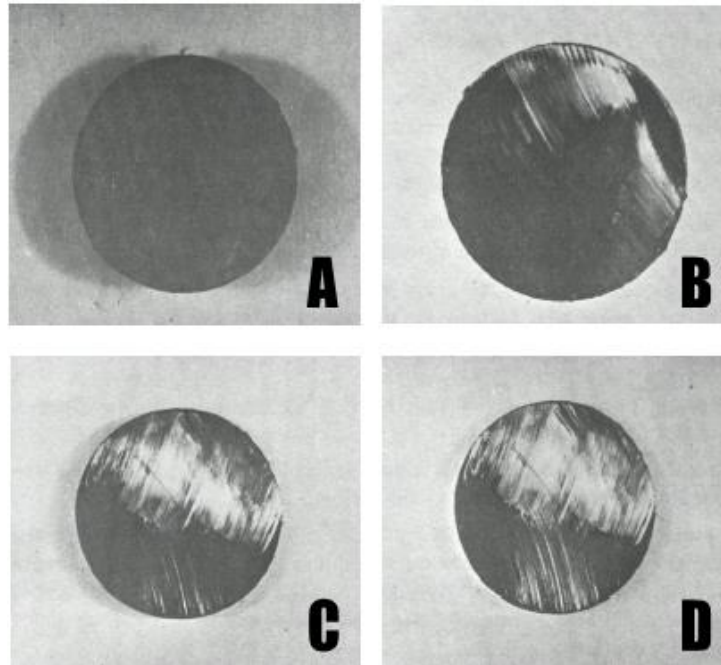


Figura 47: A- corte sem lubrificação; B – corte com lubrificação insuficiente; C – corte com refrigeração reduzida; D – corte com lubrificação adequada, mas com excessiva variação de pressão na alavanca da máquina [69].

Da operação de corte a superfície da amostra normalmente contém marcas ou defeitos (rebarbas) resultante desse corte, devendo ser eliminadas. A operação de eliminação é designada por desbaste, sendo esta a primeira etapa na obtenção de uma superfície plana, antes do polimento [69].

Impregnação

A impregnação da amostra, para além de facilitar o manuseamento e evitar a danificação das lixas, serve para isolar zonas que não são necessárias para o estudo. A montagem pode ser a quente ou a frio. A montagem ou impregnação a frio é feito, num molde preenchido com resina sintética de polimerização rápida, em que é deixada só uma pequena superfície de área exposta (Figura 48).

A impregnação é feita com resinas autopolimerizáveis, em que normalmente são usadas duas substâncias (resina e endurecedor), formando um líquido viscoso quando misturadas. Este líquido é vertido para moldes de plástico onde se encontra a amostra (Figura 49), polimerizando-se ao fim de 0.2 a 24 horas, dependendo do tipo de resina e endurecedor usado [67].

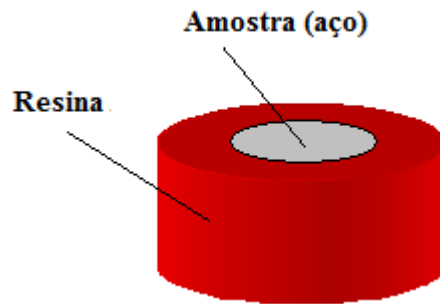


Figura 48: Amostra impregnada em resina, com dimensões x e y mm (adaptado de [70])

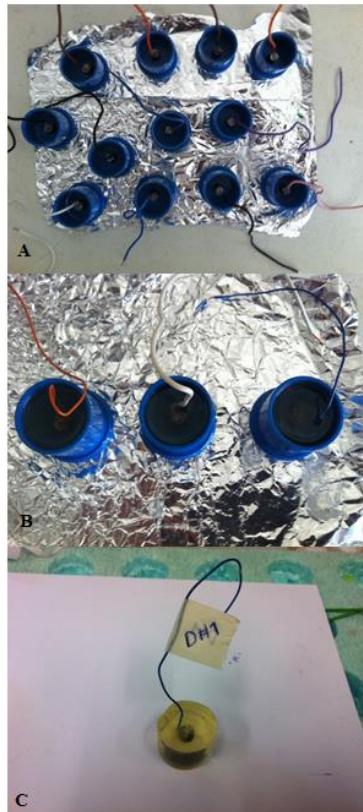


Figura 49: Impregnação da amostra em moldes de plástico (A e B) e resultado final após desmoldagem (C).

O material usado para a impregnação (resina) não deve danificar a amostra e deve ser resistente aos solventes que serão usados posteriormente. Em casos em que a pressão e o calor podem danificar ou alterar a amostra, usam-se resinas a frio.

Cuidados a ter na impregnação a frio:

- Misturar a resina e o endurecedor lentamente, pois uma agitação rápida durante a mistura da resina com o endurecedor pode provocar bolhas;

- Não ultrapassar a temperatura máxima de cura, visto que uma temperatura elevada durante o período de cura também pode provocar bolhas;
- Utilizar as proporções recomendadas pelo fabricante, uma vez que proporções incorretas podem provocar fissuras e falta de fusão no caso de quantidade insuficiente de endurecedor [69].

A pressão, a temperatura e o tempo de polimerização da resina são fatores essenciais no processo de impregnação a quente. A temperatura e a pressão devem ser mantidas constantes, não excedendo os limites máximos aceites, sendo o tempo a única variável no decorrer da operação.

Impregnação a quente tem como vantagens:

- A obtenção de uma qualidade e resistência (dureza) da amostra superior à impregnada a frio;
- Um método rápido, quando se pretende obter uma única impregnação;
- Elevada exatidão no diâmetro da impregnação.

No entanto tem como desvantagens:

- Custo inicial elevado da aquisição do equipamento;
- Amostras frágeis podem ser danificadas devido à pressão exercida, que poderá variar de 20 – 30 MPa;
- Amostras pouco resistentes ao calor podem ser danificadas, sendo que a temperatura varia normalmente entre 120 - 200°C no cilindro de montagem;
- Amostras de grandes dimensões levam mais tempo a ser impregnadas e pode ainda existir o problema de não encaixarem no cilindro de montagem do equipamento, ou seja, limitações do equipamento relativamente ao tamanho da amostra [71].

Após desmoldagem, as amostras devem ser armazenadas em exsiccadores, evitando possíveis alterações na amostra (oxidação superficial) provocada pela humidade do ar.

Polimento

O polimento poderá ser dividido em duas etapas, sendo que a primeira fase consiste num polimento mais “grosseiro” (em inglês é designado de *grinding*), em que é feito com recurso a lixas de polimento com granulometria variável e a segunda etapa é um

polimento mais “fino” (em inglês é designado de *polishing*), para a obtenção de uma superfície plana à escala a que se procederá à observação, sendo um processo feito com a utilização de abrasivos de granulometria decrescente, tais como soluções de suspensão de diamante [36].

As amostras que necessitam de polimento para a examinação metalográfica geralmente não são maiores que 12 a 25 mm em diâmetro, para materiais redondos. A altura da amostra não deve ser superior à necessária para o manuseamento conveniente durante o polimento.

No entanto, nem sempre é possível assegurar as condições descritas anteriormente, quando o material a ser examinado é menor que as dimensões ditas ideais. Por vezes, devido ao seu pequeno tamanho e forma, as amostras têm que ser montadas (embutidas/impregnadas) pois, para além de assegurar a facilidade de observação, manuseamento e polimento uniforme da amostra, evita-se assim que as arestas rasguem a lixa ou o pano de polimento [67,68].

Assim sendo, para a obtenção do grau de perfeição pretendido no acabamento de uma amostra metalográfica, é necessário que cada etapa da preparação seja executada cautelosamente, sendo um dos processos mais demorado da preparação de amostras metalográficas.

A primeira fase de polimento tem como objetivo a remoção de sulcos e riscos provenientes do corte e/ou desbaste do metal e a obtenção de uma superfície plana cuja profundidade de deformação seja suficientemente fina que permita o desaparecimento com a operação de polimento seguinte. O processo é geralmente iniciado com uma lixa de granulometria grossa (120) e finalizado com uma lixa de granulometria fina (2400) (podendo haver variações), mudando-se de direção (90°) em cada mudança de lixa (Figura 50) [36,67,69].

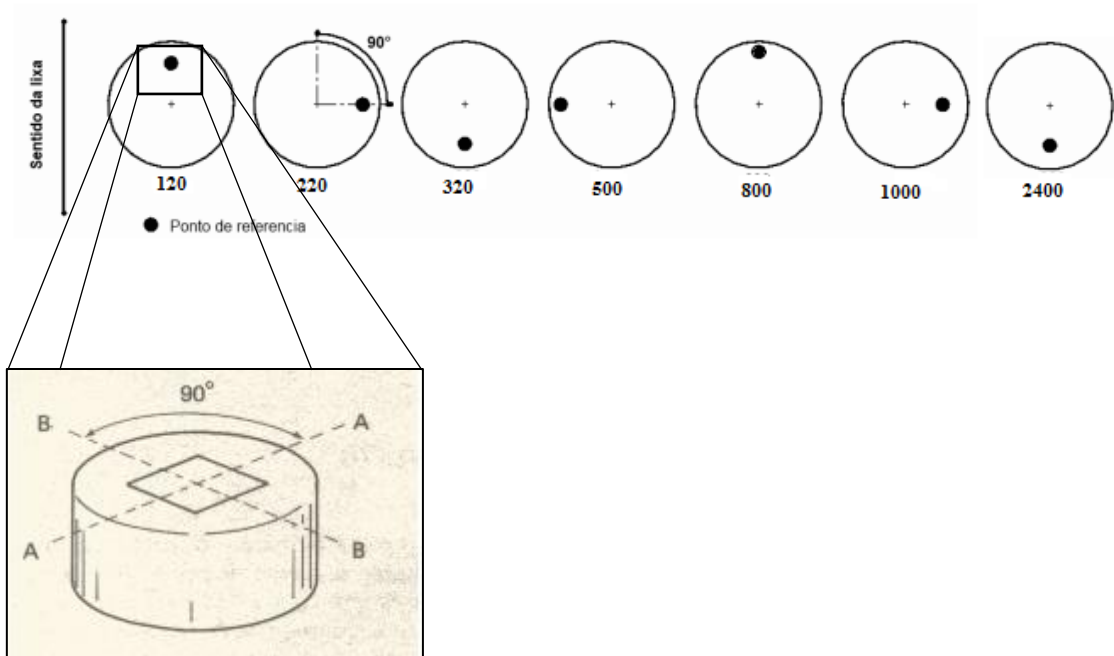


Figura 50: Representação esquemática do polimento com recurso a lixas de polimento de diferentes granulometrias, onde a orientação para o polimento: A-A – direção de polimento na primeira lixa e B-B – direção na lixa seguinte, repetindo sempre a sequencia AA-BB (adaptado de [67,69]).

O polimento com lixas abrasivas cria riscos (traços) na superfície da amostra (Figura 51). Só é mudada a lixa quando os traços da lixa anterior desaparecerem, ou seja, é necessário variar a granulação da lixa para ir melhorando o acabamento (rugosidade superficial).

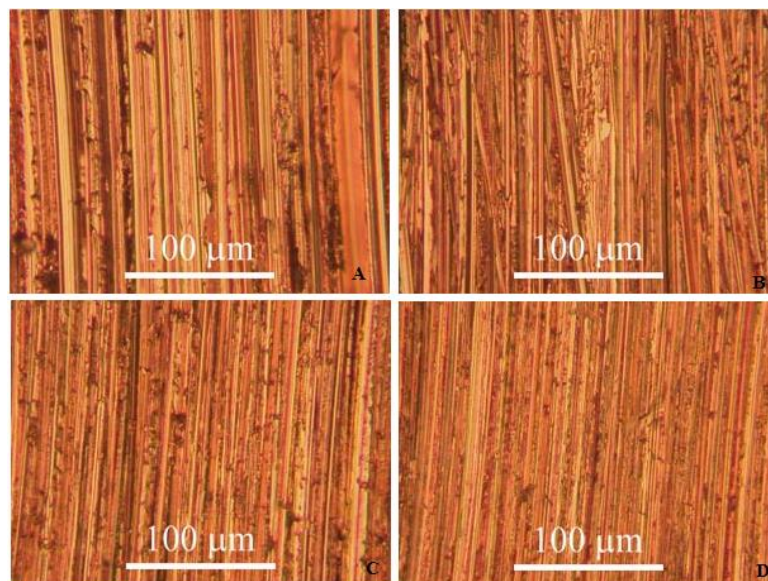


Figura 51: Fotografias de uma amostra de cobre polidas com granulometrias de A – 180, B – 400, C – 800 e D – 1200 [70].

De acordo com a natureza da amostra, a pressão de trabalho e a velocidade de polimento, surgem deformações em toda a superfície por aumento de temperatura e por esmagamento, daí que para um polimento mais eficaz, é necessário o uso adequado da técnica de polimento.

Para minimizar o aquecimento, é, normalmente, utilizada água com inibidores neste processo de polimento, como foi já referido, sendo que o uso deste líquido também minimiza o empastamento, melhorando o contacto do abrasivo com a amostra. Para além disso, o uso de líquido ajuda a remover partículas de abrasivo que podem ficar aderidas à superfície da amostra e ser confundidas com inclusões [67,69].

Após o processo anterior, a segunda etapa de polimento visa um acabamento superficial polido plano, isento de marcas (riscos) e com elevada refletividade. Para esse fim utilizam-se abrasivos como pasta de diamante (ordem dos microns) ou alumina.

Antes de iniciar esta etapa de polimento, é importante fazer uma limpeza na superfície da amostra, com água ou com líquidos de baixo ponto de ebulição (exemplo: álcool etílico) para que a secagem seja rápida, sendo este último o mais recomendável a usar [67,69].

Para além da superfície da amostra estar rigorosamente limpa, durante o polimento é necessário ter alguns cuidados, tais como [67,69] :

- A escolha do material de polimento deve ser a adequada;
- Evitar pressão excessiva sobre a amostra, em que se deve iniciar o polimento com uma pressão moderada a elevada e ir reduzindo a pressão à medida que for polindo, movendo a amostra em forma elíptica no sentido contrário à rotação do prato;
- Evitar polimentos demorados, bem como tempos insuficientes de polimento;
- Evitar fricção excessiva.

Ataque químico (contrastação)

Para muitos materiais, a microestrutura é revelada somente pelo ataque químico da superfície com soluções reativas apropriadas, isto porque um polimento correto de um metal reflete a luz de modo uniforme, não permitindo distinguir os microconstituintes da mesma.

No entanto, se o polimento revelar detalhes que apresentem 10% de diferença em refletividade da luz, é possível observar a superfície polida sem necessidade de ataque, recorrendo ao microscópio ótico. Com uso de iluminação com contraste de fases (luz polarizada, iluminação em campo escuro, etc.) é possível observar constituintes com menor diferença em refletividade, sem a necessidade de ataque.

Antes de aplicar o ataque a amostra deve ser perfeitamente limpa e seca, utilizando líquidos de baixo ponto de ebulição como o álcool, éter, entre outros [36,69].

As técnicas desenvolvidas no âmbito da metalografia, por vezes com algumas adaptações, são adequadas para a observação de outros tipos de materiais que não apenas metálicos. Este facto tem originado a substituição progressiva do conceito de metalografia por outro mais abrangente, o de materialografia [36].

Capítulo III

Procedimiento Experimental

3 Procedimento Experimental

3.1 Introdução

Para a realização do presente trabalho, foram realizados estudos em soluções que simulam a solução intersticial existente nos poros do betão (SPS – do inglês *Synthetic Pore Solution*), com o objetivo de avaliar a influência do estado de superfície da armadura no teor crítico de cloretos para iniciação da corrosão do aço no betão, bem como aumentar o conhecimento do sistema aço/betão.

Como foi constatado anteriormente, foram utilizadas diferentes técnicas eletroquímicas, nomeadamente a polarização potenciodinâmica e a técnica do eletrodo vibrante de varrimento (SVET), em soluções simulativas do líquido intersticial com diferentes concentrações de cloretos e, ainda, diferentes estados de superfície das amostras de aço. Posteriormente as amostras foram observadas em microscopia ótica e eletrónica de varrimento (MEV).

Os ensaios eletroquímicos (polarização potenciodinâmica) foram realizados em solução simulativa (SPS) constituída por KOH (0.3 M), NaOH (0.1 M), Ca(OH)₂ (0.03 M) e CaSO₄.H₂O (0.002 M), de pH ~ 13.5, com diferentes concentrações de cloretos em amostras de aço impregnadas em resina epoxídica com diferentes estados de superfície: “tal e qual” (**T**), espelhada (**D**), polida (**P₅₀₀**) e pré-oxidada (**D_H**).

Onde a condição **T** - corresponde a uma amostra que não sofreu nenhum polimento. Após corte foi usada “tal e qual”, ou seja, apresenta a rugosidade obtida da máquina de corte; **D** – corresponde a uma amostra que teve um acabamento de superfície com polimento de suspensão de diamante de 1 µm; **P₅₀₀** – corresponde a uma amostra que teve um acabamento de superfície até um polimento com lixa de SiC de granulometria 500; **D_H** – corresponde a uma amostra que teve um acabamento de superfície com polimento de suspensão de diamante de 1 µm, sendo posteriormente pré-oxidada com água destilada. Esta pré-oxidação foi feita através da pipetagem, com uma pipeta de Pasteur sobre a superfície, e deixada durante 24h em ambiente laboratorial.

Por sua vez, para a realização dos ensaios de SVET foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), com pH de 13.5 (idêntico a SPS).

3.2 Reagentes e auxiliares

Na realização do trabalho experimental foram utilizadas diversas soluções a partir dos reagentes abaixo descritos:

- Solução SPS:
 - hidróxido de sódio ($NaOH$) ($\geq 99\%$) da *Merck*®
 - hidróxido de potássio (KOH) ($\geq 85\%$) da *Merck*®
 - hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) (p.a.) da *Jose M. Vaz Pereira S.A.*
 - sulfato de cálcio hidratado ($CaSO_4 \cdot H_2O$) (p.a.) da *Panreac*®
 - cloreto de sódio ($NaCl$) (p.a.) da *Merck*®.
- Ponte salina preparada com uma solução aquosa de nitrato de potássio 1 M (KNO_3) (99%) da *Riedel-de-Haën*® e agar-agar (agar bacteriológico tipo Europeu, da *Panreac*®) numa relação de 10 g de agar-agar por 100 ml de KNO_3 .

3.3 Material

Na impregnação das amostras de aço, foi utilizada uma resina epoxídica da *Struers*® *Specifix Resin* e endurecedor da *Struers Specifix-20*, numa proporção de 5.2 ml de resina para 1 ml de endurecedor.

Foram utilizados provetes de aço de construção nervurados com altura aproximada de 10 mm e 8 mm de diâmetro.

No polimento das superfícies das amostras impregnadas foram utilizadas, na primeira fase do polimento (*grinding*), lixas de carbonato de sílica (SiC) da *Struers* de granulometria 120, 220, 320, 500, 800, 1000 e 2400.

Na segunda fase do polimento (*polishing*) foram utilizadas soluções de suspensão de diamante de 6, 3 e 1 μm da marca *Struers*.

Nos ensaios eletroquímicos foi utilizado como eletrodo de referência o eletrodo saturado de calomelanos (SCE) da *Radiometer Analytical XR110* e um contra eletrodo de grafite.

3.4 Equipamento

- Para as pesagens, na preparação das soluções simulativa dos poros do betão, foi utilizada uma balança analítica *Mettler Toledo AB204-S* (0.1 mg).
- Para o corte dos provetes de aço com uma altura de aproximadamente 10 mm, utilizou-se a máquina de corte *Struers - Labotom-3* (Spindle speed: 2845 rpm 50Hz ou 3450 rpm 60Hz) (Figura 52).



Figura 52: Máquina de corte Struers - Labotom-3 (Spindle speed: 2845 rpm 50Hz ou 3450 rpm 60Hz).

- Para a preparação das amostras “tal e qual”, recorreu-se a máquina de corte automática de precisão Struers (Figura 53).

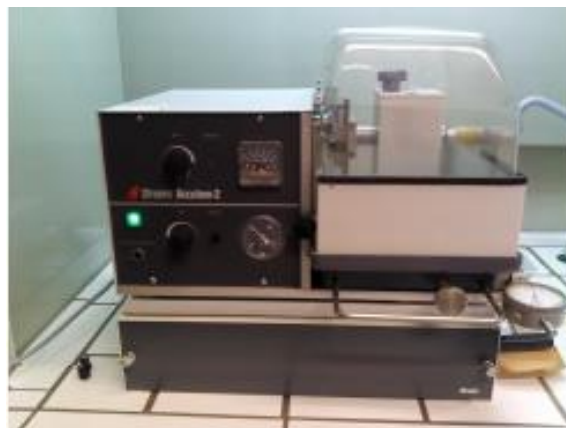


Figura 53: Máquina de corte automática de precisão Struers.

- As amostras, usadas na realização das experiências eletroquímicas foram polidas no equipamento *Struers - Rotopol-21* (Figura 54).



Figura 54: Equipamento utilizado no polimento das amostras [42].

- Para a observação das amostras após polimento, e para a verificação em cada estágio de polimento (cada troca da granulometria das lixas), utilizou-se um microscópio ótico *Olympus PMG3* acoplado a máquina fotográfica *Olympus DP-20* (Figura 55).



Figura 55: Microscópio ótico Olympus PMG3 acoplado a máquina fotográfica Olympus DP-20.

- Na observação das amostras antes e após de cada experiência eletroquímica utilizou-se um microscópio ótico *Olympus SZH* (com uma lupa 1X e com ampliação 7.5X) acoplado a máquina fotográfica *Olympus DP-20* (Figura 56).



Figura 56: Microscópio ótico usado para a observação das amostras.

- No estudo em solução simulativa do betão utilizou-se o potencióstato *Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA* da *Gamry Instruments* (Figura 57) para a realização das curvas de polarização.



Figura 57: Potencióstato Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA da Gamry Instruments.

- As superfícies das amostras foram recobertas com material condutor (ouro), para possibilitar a observação no MEV, para tal foi utilizado o sistema de preparação de amostras *BAL-TEC, SCD 005 Sputler* (Figura 58).



Figura 58: Equipamento de recobrimento para a visualização no MEV-EDS.

- A observação ao microscópio eletrônico de varrimento (MEV) foi feita no equipamento *JEOL JSM-6400* complementado com EDS (microanálise de raios-X por dispersão em energia), utilizando um microanalisador de Raios-X *Oxford INCA 300* (Figura 59).



Figura 59: Microscópio Eletrônico de Varrimento (MEV).

- Para a realização da Técnica do Eléctrodo Vibrante de Varrimento (SVET) foi utilizado o equipamento da *Princeton Applied Research – Scanning Electrochemical Workstation – Modelo 370*, acoplado com um electrómetro, uma unidade de controlo SCV370 e um Potencióstato/Galvanostato Modelo 263A (Figura 60).

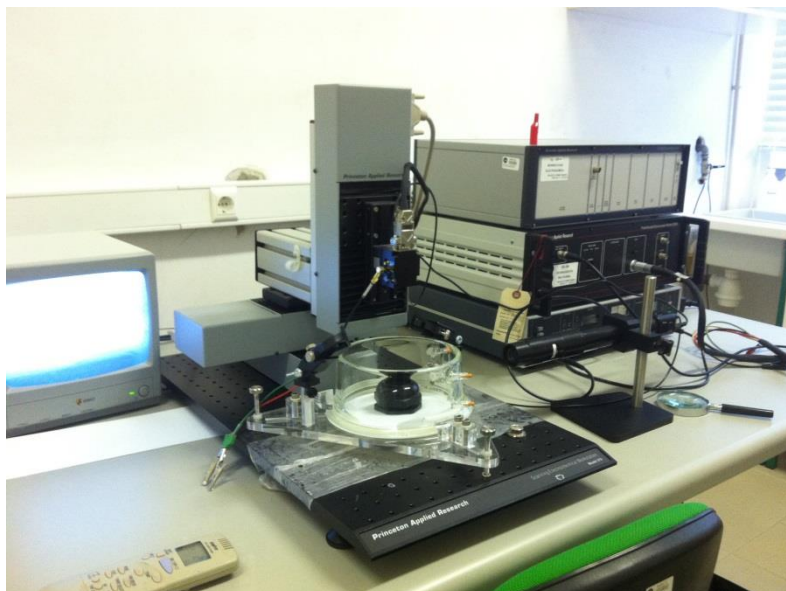


Figura 60: Equipamento para a realização da técnica SVET da Princeton Applied Research – Scanning Electrochemical Workstation – Modelo 370.

3.5 Procedimento Experimental

3.5.1 Preparação das amostras

Previamente à realização de cada experiência, a superfície do eléctrodo de trabalho foi preparada, de acordo com o objetivo do trabalho, ou seja, prepararam-se amostras com diferentes estados de superfície (tal e qual, pré-oxidada, polida, espelhada).

Para tal cortaram-se troços de cerca de 1 cm de varão de aço (diâmetro 8mm) do tipo A400 NR (LNEC E449-1998). Para garantir a condução eléctrica na realização dos diferentes ensaios eletroquímicos, foi soldado um fio de cobre à amostra de aço. Posteriormente foram impregnadas em resina, a frio. Após impregnação as amostras foram tratadas de forma a obter o estado de superfície desejado.

As amostras “tal e qual”, foram impregnadas em resina e após impregnação sofreram um corte mínimo (<1mm) expondo a superfície do metal (na impregnação o aço fica coberto totalmente com resina, e para obter o estado de superfície pretendido, foi necessário proceder ao corte numa máquina de corte automática de precisão *Struers* (Figura 53).

As restantes amostras foram impregnadas e polidas até diferentes granulometrias, tal como se pode observar na Figura 61.



Figura 61: Procedimento do polimento com recurso a lixas de SiC (A), com recurso a pano de polimento (B) e as suspensões de diamante utilizadas (C) (adaptado de [36]).

Como já foi referido, foram utilizadas lixas de carbonato de sílica (SiC) de granulometria de grão mais grosso (lixa 120) até a lixa final de grão mais fino (2400). Entre cada lixa a amostra foi observada ao microscópio *Olympus PMG3* de modo a verificar se não havia riscos da lixa anterior. Verificou-se que perto da junção (interface aço-resina) havia maiores dificuldades em eliminar estes riscos, visto o processo ser semi-automático, uma vez que se recorre à mão para exercer a força necessária e segurar a amostra. A força exercida não é uniforme ao longo de toda a superfície provocando vários planos de polimento, tal como se pode verificar na Figura 62. Estas “imperfeições” não eram visíveis a olho nu, daí se ter recorrido ao microscópio ótico. Após observação ao microscópio e a obtenção de um polimento correto (Figura 62- A).

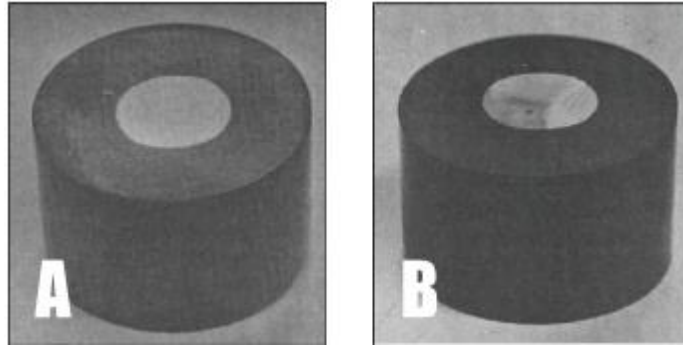


Figura 62: Amostras impregnadas em resina, em que A – amostra polida corretamente e B – amostra polida incorretamente, com vários planos de polimento [69].

Terminado o polimento e a obtenção da condição de estado de superfície pretendido, a amostra foi fotografada antes e depois da realização das técnicas eletroquímicas. Na Figura 63, podemos verificar dois estados de superfície, em que um corresponde a uma amostra que sofreu polimento até uma lixa de granulometria 500, com designação P_{500} (imagem da esquerda) e outro que corresponde a uma amostra que sofreu corte na máquina automática de precisão, sem qualquer polimento, com designação de T (imagem da direita).

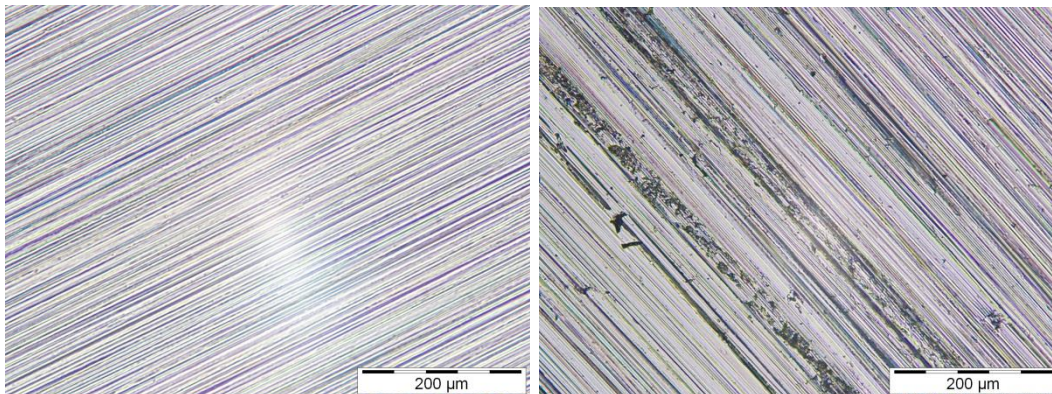


Figura 63: Imagem de uma amostra que sofreu polimento com lixa de SiC de granulometria 500 (imagem da esquerda) e amostra que sofreu corte na máquina de corte automático de precisão Struers (imagem da direita).

3.5.2 Preparação das soluções

Para a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica foi preparada uma solução simulativa dos poros no betão (SPS), com um $\text{pH} \sim 13.5$, dissolvendo as quantidades indicadas na Tabela 5 em água destilada. Esta solução corresponde a uma composição de betão de relação A/C de 0.42 e cimento do tipo I [56].

Tabela 5: Composição química da SPS (adaptado de [56]).

Composto	Concentração (mol/l)	Massa, g
NaOH	0.1	4.0000
KOH	0.3	16.8330
Ca(OH) ₂	0.03	2.2227
CaSO ₄ .H ₂ O	0.002	0.3443

Para simular a contaminação por iões cloreto, foi dissolvido cloreto de sódio em 1 litro de solução, de forma a obter soluções com diferentes concentrações de Cl^- (Tabela 6).

Tabela 6: Quantidade de NaCl usado na preparação das soluções.

% Cl^- (p/p)	Massa de NaCl (g)
3	49.5
4	65.9
5	82.4
7	115.4
10	164.9

Para a realização dos ensaios de SVET foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), com pH de 13.5 (idêntico a SPS). Não se utilizou a mesma solução dos ensaios de polarização potenciodinâmica devido ao facto de a solução poder carbonatar, pois fica exposta ao ar. Também se verificou que o hidróxido de cálcio, usado na preparação da SPS, faz com que a solução não seja suficientemente transparente para a observação da sonda e colocação/aproximação à superfície da amostra. Esta aproximação é controlada através de um microscópio, como se pode verificar na Figura 60.

Assim sendo, para um litro de solução de hidróxido de sódio, com pH de 13.5, pesou-se 12.9092 g de NaOH.

3.5.3 Identificação das amostras para ensaio

De modo a facilitar o estudo e a identificação das condições aplicadas, adaptou-se uma nomenclatura, que conjuga o estado de superfície e a solução de ensaio utilizada (Tabela 7).

Foram estudados quatro estados de superfície, com a seguinte designação:

T - corresponde a uma amostra que não sofreu nenhum polimento. Após corte foi usada “tal e qual”, ou seja, apresenta a rugosidade obtida da máquina de corte;

D_H – corresponde a uma amostra que teve um acabamento de superfície com polimento de suspensão de diamante de 1 µm, sendo posteriormente pré-oxidada com água destilada. Esta pré-oxidação foi feita através da pipetagem, com uma pipeta de Pasteur sobre a superfície, e deixada durante 24h em ambiente laboratorial;

P₅₀₀ – corresponde a uma amostra que teve um acabamento de superfície até um polimento com lixa de SiC de granulometria 500;

D – corresponde a uma amostra que teve um acabamento de superfície com polimento de suspensão de diamante de 1 µm.

Tabela 7: Condições de exposição e tipo de condição de superfície das amostras utilizadas em estudo.

Estado de superfície	Polimento	Solução	Designação
“Tal e Qual”	Nenhum	SPS	T
		SPS + Cl ⁻	T ₋ (%Cl)
Pré-Oxidada	Diamante	SPS	D _H
		SPS + Cl ⁻	D _{H-} (%Cl)
Polida	Lixa500	SPS	P ₅₀₀
		SPS + Cl ⁻	P ₅₀₀₋ (%Cl)
Espelhada	Diamante	SPS	D
		SPS + Cl ⁻	D ₋ (%Cl)

Nota:

D#1 - Polimento de diamante (1 µm) sem adição de cloretos.

D₋ (3%Cl) #1 - Polimento de diamante (1 µm) com adição de 3% de iões cloreto.

O número 1 corresponde à amostra 1 (realizaram-se 3 repetições da mesma condição de estado de superfície da amostra).

3.6 Estudos Eletroquímicos

3.6.1 Polarização Potenciodinâmica (curvas de polarização)

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica foi efetuado um varrimento de potencial entre -0.2 V em relação ao E_{OC} e +0.6 V em relação ao $E_{ref(SCE)}$, a uma velocidade de 0.5 mV/s.

Antes do varrimento, as amostras ficaram imersas em solução durante 24h, e antes de cada curva de polarização, isto é, antes de cada varrimento de potencial, mediu-se o potencial em circuito aberto durante 60 minutos, de modo a garantir a estabilização no meio.

Os estudos foram realizados a temperatura ambiente.

Nos estudos eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica (Figura 64) de três eléctrodos: eléctrodo de referência, contra eléctrodo e eléctrodo de trabalho. O eléctrodo de referência utilizado foi o SCE e o contra eléctrodo um bastão de grafite. O eléctrodo de trabalho é uma amostra de aço impregnada em resina epoxídica, e de modo a permitir o contacto eléctrico foi soldado um fio de cobre ao eléctrodo de trabalho como foi referido e se pode verificar na Figura 65.



Figura 64: Célula eletroquímica utilizada para a realização dos ensaios eletroquímicos (polarização potenciodinâmica).

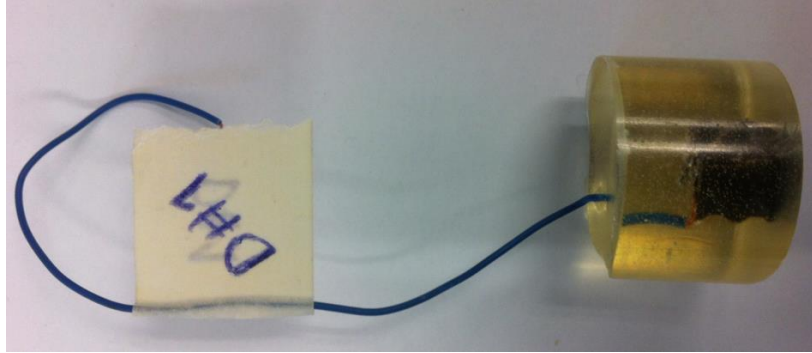


Figura 65: Eléctrodo de trabalho usado nos ensaios.

A área do eléctrodo de trabalho é de 0.503 cm^2 (área transversal do aço calculado como indicado na referência [72]).

3.6.2 SVET

Para o estudo, impôs-se, recorrendo ao galvanostato, uma densidade de corrente, i , constante de $10 \mu\text{A}$ e uma distância do eléctrodo vibrante inferior a $100 \mu\text{m}$ com uma amplitude de vibração constante de $30 \mu\text{m}$.

Tal como referido no ponto 2.2.3, a distância da ponta do eléctrodo (sonda) à superfície da amostra é um parâmetro importante, visto que esta tem que ser inferior a $100 \mu\text{m}$.

De modo a facilitar o ensaio e visto que é uma técnica que consegue analisar áreas muito pequenas, na ordem dos micrómetros, a superfície da amostra foi isolada com cola de dois componentes, tendo-se deixado uma área muito pequena para o estudo (delimitada a vermelho), como se pode verificar na Figura 66.



Figura 66: Amostra usada para a análise SVET.

A amostra foi colocada numa célula (de capacidade de 1litro) (Figura 67) de três eléctrodos: sonda, contra eléctrodo (CE) de grafite e eléctrodo de trabalho (WE), como representado na Figura 68. Antes de aferir com a solução, a amostra foi nivelada.

O eléctrodo de trabalho é uma amostra de aço impregnada em resina epoxídica, e, de modo a permitir o contacto eléctrico, foi soldado um fio de cobre ao eléctrodo de trabalho.

Para o estudo utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio, de condutividade $\sim 150 \mu S/cm$, com diferentes concentrações de cloretos. As medidas foram feitas ao fim de 5, 10, 15, 20 e 25 minutos de exposição do aço à solução com concentrações de 0, 3, 5 e 7% de iões cloreto. A medição foi feita sempre sobre a mesma área, 1 mm^2 .

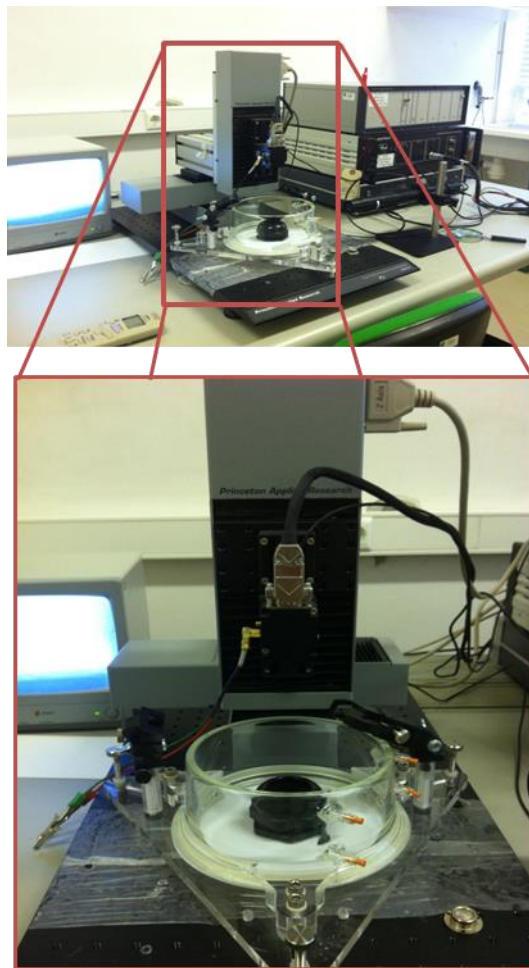


Figura 67: Imagem da célula eletroquímica utilizada nos ensaios SVET.

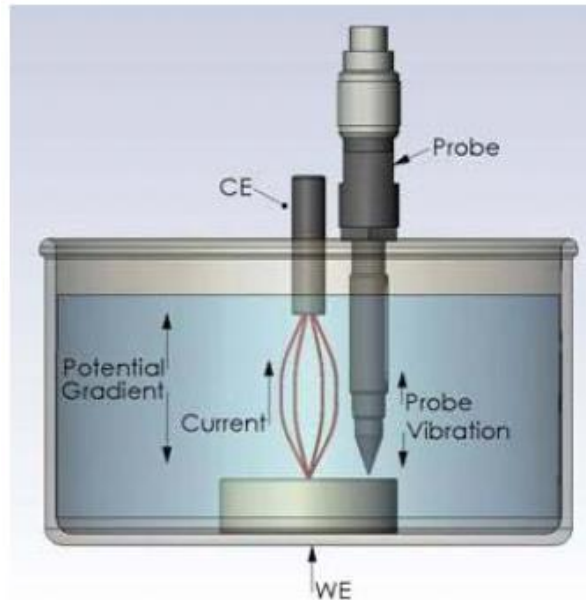


Figura 68: Representação esquemática da célula eletroquímica usada em ensaios SVET [73].

Antes de qualquer medição, foi medido o sinal através da janela do *software Uniscan Instruments Model 370*. Clicando no “setup lock-in Amplifier” aparece a janela *Signal Conditioning*, Figura 69. Inicialmente deve-se igualar a “Reference Phase” a zero e verificar se, na “Vibrating probe output”, o sinal está entre 10-70%. Após esta verificação vai-se aumentado a fase até que o sinal vá a 0%. Atingindo os 0%, tem-se que decrescer 90° na “Reference Phase”.

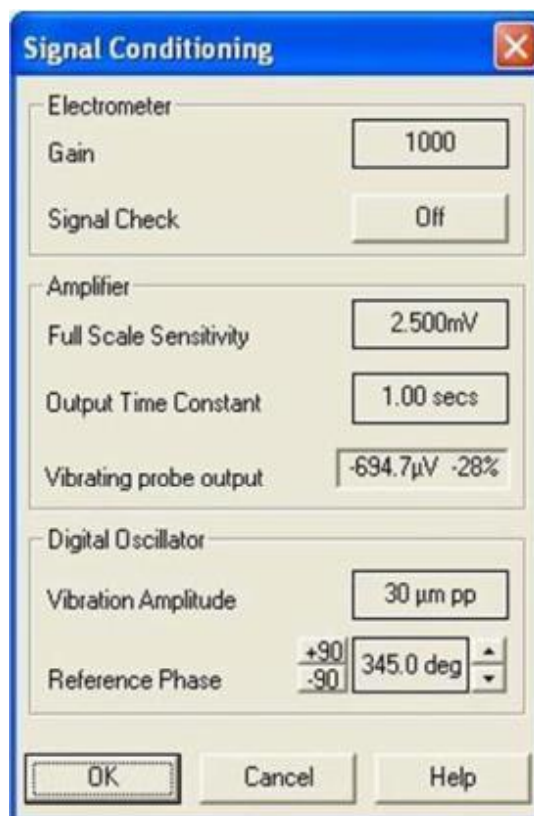


Figura 69: Imagem da janela de medição do sinal, a realizar antes de qualquer medição.

3.7 Observação ao microscópio eletrónico de varrimento (MEV)

Como já foi referido no ponto 2.2.5, a amostra tem de ser condutora, uma vez que o princípio de funcionamento do MEV se baseia no bombardeamento de eletrões contra o material a ser observado.

Assim sendo, amostras que não sejam condutoras devem ser recobertas com material condutor, como por exemplo o ouro ou platina. No entanto, o recobrimento não é só feito em amostras não condutoras. Em amostras condutoras, o recobrimento serve para melhorar o nível de emissão de eletrões, pois facilita e melhora a construção/obtenção da imagem, visto serem emitidos mais eletrões [74].

O recobrimento da amostra foi feito com ouro, numa camara de desumidificação e recobrimento *Batlec – SCD005, Sputler Coater* (Figura 58), a pressão baixa entre 10^{-1} e 10^{-2} mbar e com ar rarefeito, conseguido com recurso ao gás árgon, para se obter uma dispersão eficaz e uma camada de recobrimento na ordem dos nanómetros. A dispersão do ouro sobre a amostra fez-se durante 20s com uma corrente de 60 mA.

Após o recobrimento, a amostra foi colocada no suporte e introduzida na câmara do MEV, que se encontrava em vácuo.

Capítulo IV

Apresentação e Discussão de Resultados

4. Apresentação e Discussão de Resultados

4.1 Introdução

Neste capítulo procede-se ao tratamento e discussão dos resultados obtidos na realização das técnicas eletroquímicas, como a monitorização do potencial das diferentes amostras com vários estados de superfície, bem como as respetivas curvas de polarização e os resultados da aplicação da técnica SVET.

Os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas serão comparados com as observações efetuadas por microscopia ótica e microscopia eletrónica de varrimento (MEV).

4.2 Monitorização do potencial em circuito aberto (E_{oc})

Como foi referido, as medidas de potencial de corrosão foram realizadas após 24h de imersão das amostras em solução, tendo sido medidas uma hora antes da realização das curvas de polarização.

Em ensaios realizados por Guo *et al.* [75], para a obtenção de um potencial de corrosão estável, as amostras estiveram imersas em solução durante 40 minutos.

A obtenção de curvas de polarização, por Poursaee [56], em soluções contaminadas com iões cloreto foi feita ao fim de 24 h em imersão.

Por sua vez, Cunha [21] realizou ensaios de polarização com intervalo de repouso de uma hora entre cada polarização.

Nas Figura 70 a Figura 73 apresentam-se os registos no tempo dos potenciais de elétrodo das amostras imersas em solução simulativa dos poros do betão (SPS) sem cloretos (0% Cl⁻) e contaminadas com cloretos em diferentes concentrações.

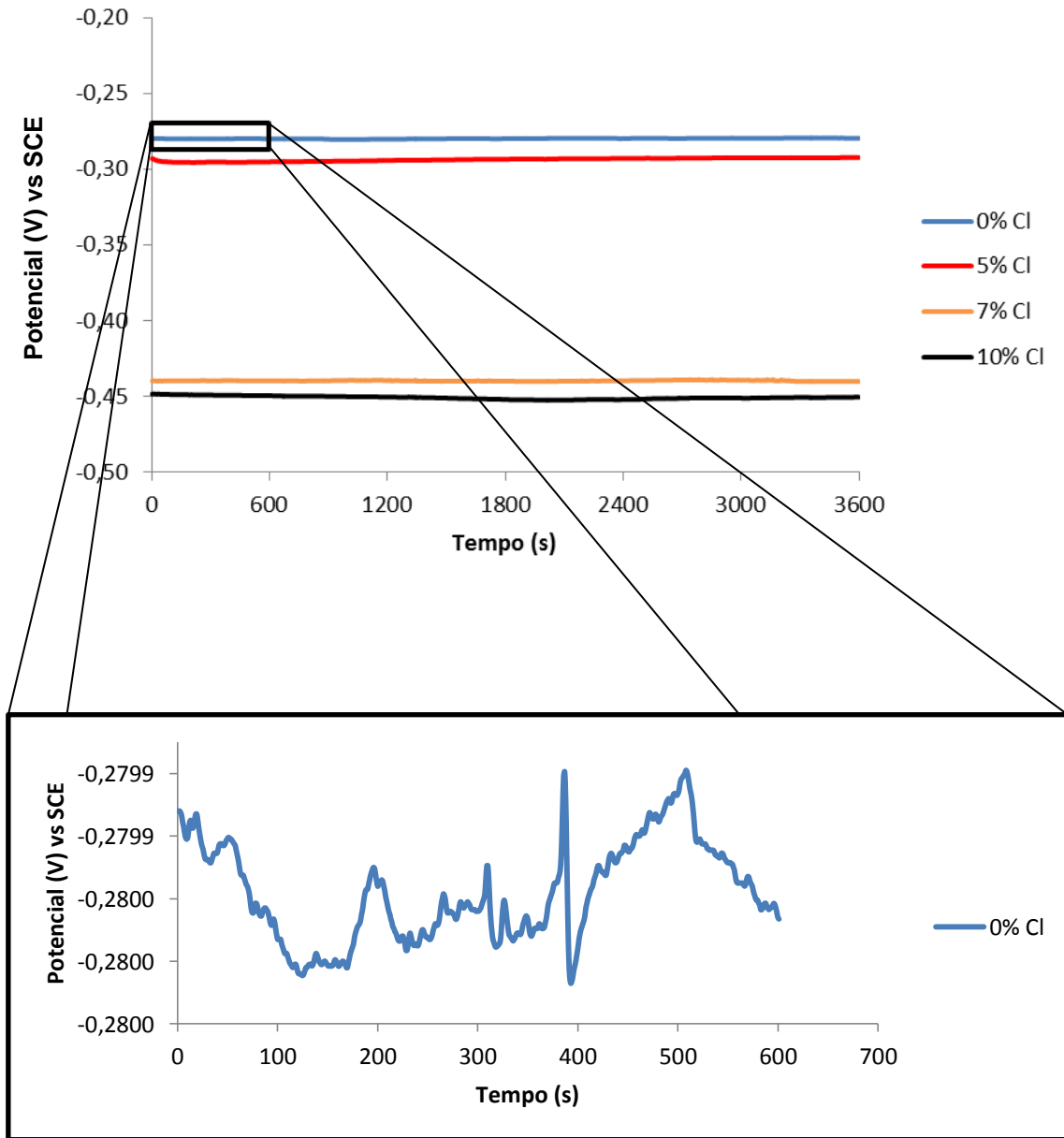


Figura 70: Potencial em circuito Aberto (E_{oc}) da condição D, correspondente a uma amostra que teve um acabamento de superfície com polimento de suspensão de diamante de $1 \mu\text{m}$.

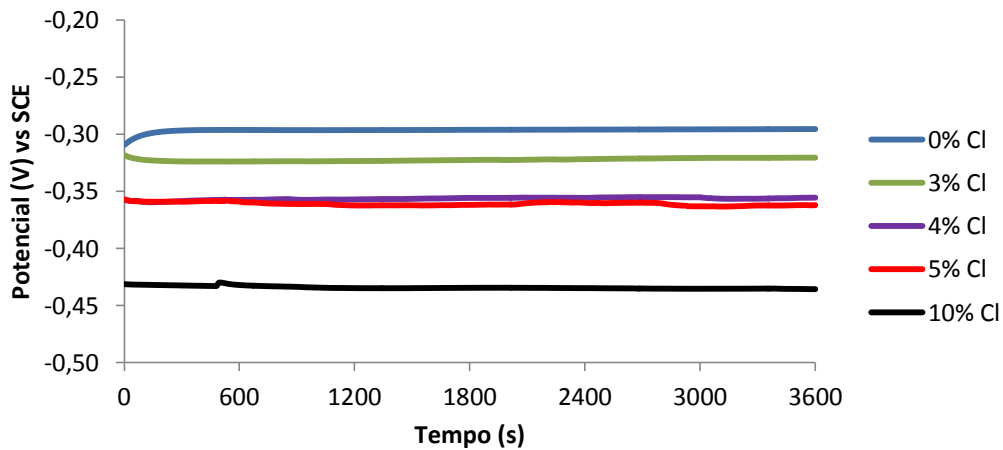


Figura 71: Potencial em circuito Aberto (E_{oc}) da condição T, correspondente a uma amostra que não sofreu nenhum polimento, após corte foi usada tal e qual, ou seja, apresenta a rugosidade obtida da máquina de corte.

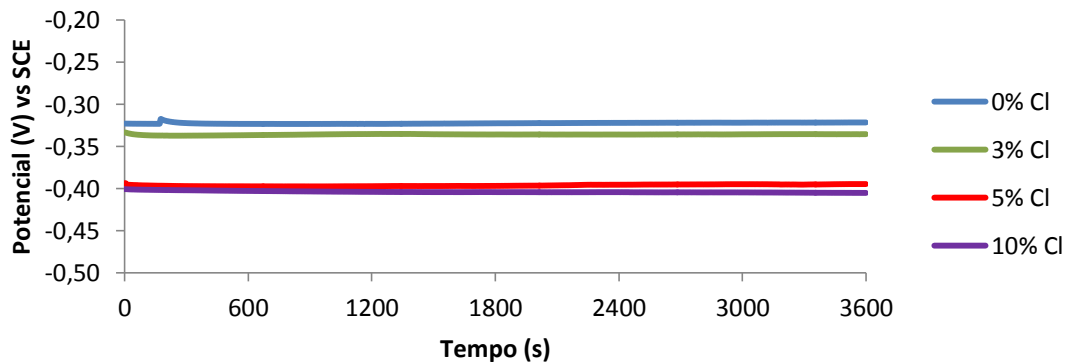


Figura 72: Potencial em circuito Aberto (E_{oc}) da condição P_{500} , correspondente a uma amostra que teve um acabamento de superfície até um polimento com lixa de SiC de granulometria 500.

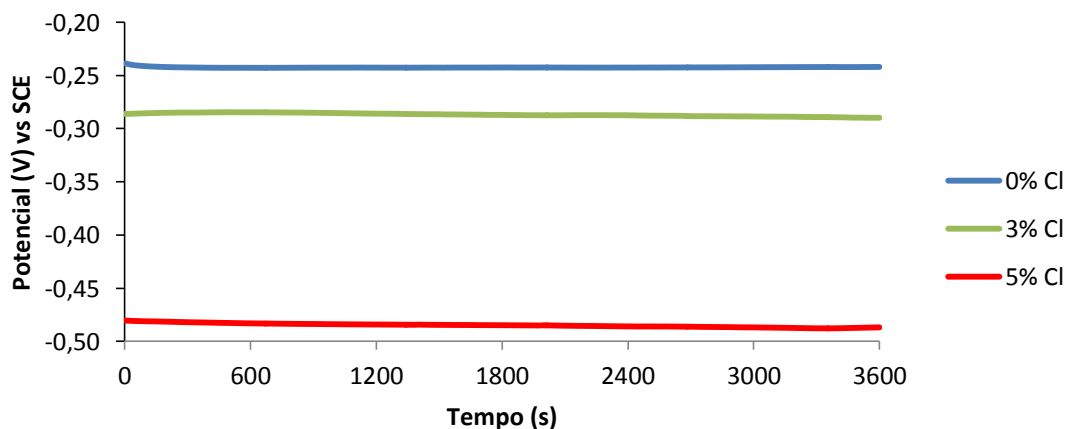


Figura 73: Potencial em circuito Aberto (E_{oc}) da condição D_H , correspondente a uma amostra que teve um acabamento de superfície com polimento de suspensão de diamante de $1 \mu m$, sendo posteriormente pré-oxidada com água destilada.

As curvas apresentadas referem-se aos primeiros 3600 s. Após este tempo as variações foram pouco significativas. Na Tabela 8 apresentam-se os valores medidos ao fim de 23 h de imersão e antes de se proceder as curvas de polarização.

Tabela 8: Valores de potenciais em circuito aberto, E_{OC} , para os diferentes estados de superfície com varias concentrações de cloretos medidas as 23 h.

Concentração Cloretos (%)	E_{OC} (mV) vs SCE			
	D	P ₅₀₀	T	D _H
0	-280	-320	-295	-242
3	–	-334	-320	-289
4	–	-450	-356	–
5	-292	-394	-362	-487
7	-440	–	–	–
10	-451	-405	-436	–

Da análise das curvas obtidas e da Tabela 8 pode verificar-se que, para todos os tipos de acabamento de superfície, o potencial diminui, em geral, com o aumento do teor em cloretos.

Em termos de evolução da corrosão, a informação extraída da Tabela 8 é apenas qualitativa, indicando a maior ou menor probabilidade de o fenómeno corrosivo estar a ocorrer, não dando informação sobre a velocidade de corrosão. Como se verificou anteriormente, na Tabela 4, o aço num betão desarejado encontra-se no estado passivo para potenciais entre +200 até -600 mV vs. SCE e no estado ativo, para potenciais entre -200 até -500 mV vs. SCE.

Encontra-se descrito na literatura que o potencial da armadura torna-se mais negativo à medida que a armadura se vai despassivando. Para a observação da mudança do estado passivo para ativo utiliza-se como critério, frequentemente, uma diferença de potencial. Em geral, utiliza-se uma diferença de potencial de 100 a 150 mV relativamente ao potencial de corrosão medido com 0% de cloretos (critério usado por Amaral [9] e por Boubitsas e Tang [48]). Estes autores indicam que, quando se cumpre este critério, observa-se corrosão nas áreas onde o potencial é mais baixo. No

entanto, é importante referir que é necessário ter por base um número suficiente de medidas. É de referir também, que, por vezes, é difícil reproduzir as condições, visto que as leituras de potencial dependem de vários fatores, tais como a quantidade de oxigénio disponível, a corrente de macrocélulas (provocada pela distância que separa as áreas catódicas das áreas anódicas no processo de corrosão), as alterações de pH na superfície, ou, mesmo, devido a diferentes concentrações de cloretos no betão [9,39].

Da Tabela 8, podemos verificar que potencial diminui, em geral, a partir de uma determinada concentração de cloretos e segundo, o critério acima descrito proposto por Amaral, Boubitsas e Tang:

- Para a condição D verifica-se uma diminuição significativa a partir de 5% de cloretos, existindo um decréscimo de -292 mV para -440 mV, quando o teor de cloretos passou de 5% para 7%.
- Para a condição P_{500} verifica-se uma diminuição significativa a partir de 3% de iões cloreto, existindo um decréscimo de -334 mV para -450 mV, quando o teor de cloretos passou de 3% para 4%.
- Para a condição T verifica-se uma diminuição significativa a partir de 5% de iões cloreto, existindo um decréscimo de -356 mV para -436 mV, quando o teor de cloretos passou de 5% para 10%.
- Para a condição D_H verifica-se uma diminuição significativa de potencial a partir de 3% de iões cloreto, existindo um decréscimo de -289 mV para -487 mV, quando o teor de cloretos passou de 3% para 5%.

4.3 Polarização potenciodinâmica

Como foi referido no ponto 2.2.2, das curvas de polarização é possível obter informação acerca da passivação ou despassivação de um metal imerso em solução [75]. A informação obtida da zona anódica da curva inclui: a capacidade de passivação do aço em certos meios e a região de potencial onde o aço se mantém passivo. Por sua vez, a parte catódica da curva indica qualquer limitação de oxigénio durante a redução do oxigénio [31].

No entanto, existem condições de ensaio que podem influenciar a forma das curvas de polarização, dos quais se destacam a velocidade de varrimento, composição da solução, tempo de imersão anterior ao varrimento, estado de superfície, agitação e temperatura do ensaio [18,36].

Nas Figura 74 a Figura 81 apresentam-se as curvas de polarização potenciodinâmica, usando solução simulativa dos poros do betão (SPS) com diferentes concentrações de cloretos. Para maior facilidade de interpretação apresentam-se os resultados nas representações $E vs i$ (ponto 4.3.1) e $\log i vs E$ (ponto 4.3.2), onde i representa a densidade de corrente e E o potencial aplicado.

A velocidade de polarização para todas as curvas obtidas foi de 0.5 mV/s, à temperatura ambiente. Os potenciais foram medidos relativamente ao eléctrodo de referência SCE.

4.3.1 Representação $E vs i$

Os gráficos das Figura 74 a Figura 77 apresentam os resultados das curvas de polarização anódica para cada estado de superfície estudado, para várias concentrações de cloretos, em solução SPS, a pH ~ 13.5. A Figura 74 mostra o comportamento do aço, com polimento diamante (D), a Figura 75 o comportamento do aço com polimento lixa 500 (P_{500}), a Figura 76 o comportamento do aço sem polimento (T) e a Figura 77 o comportamento do aço, com polimento diamante e oxidado posteriormente (D_H).

• **Condição D:**

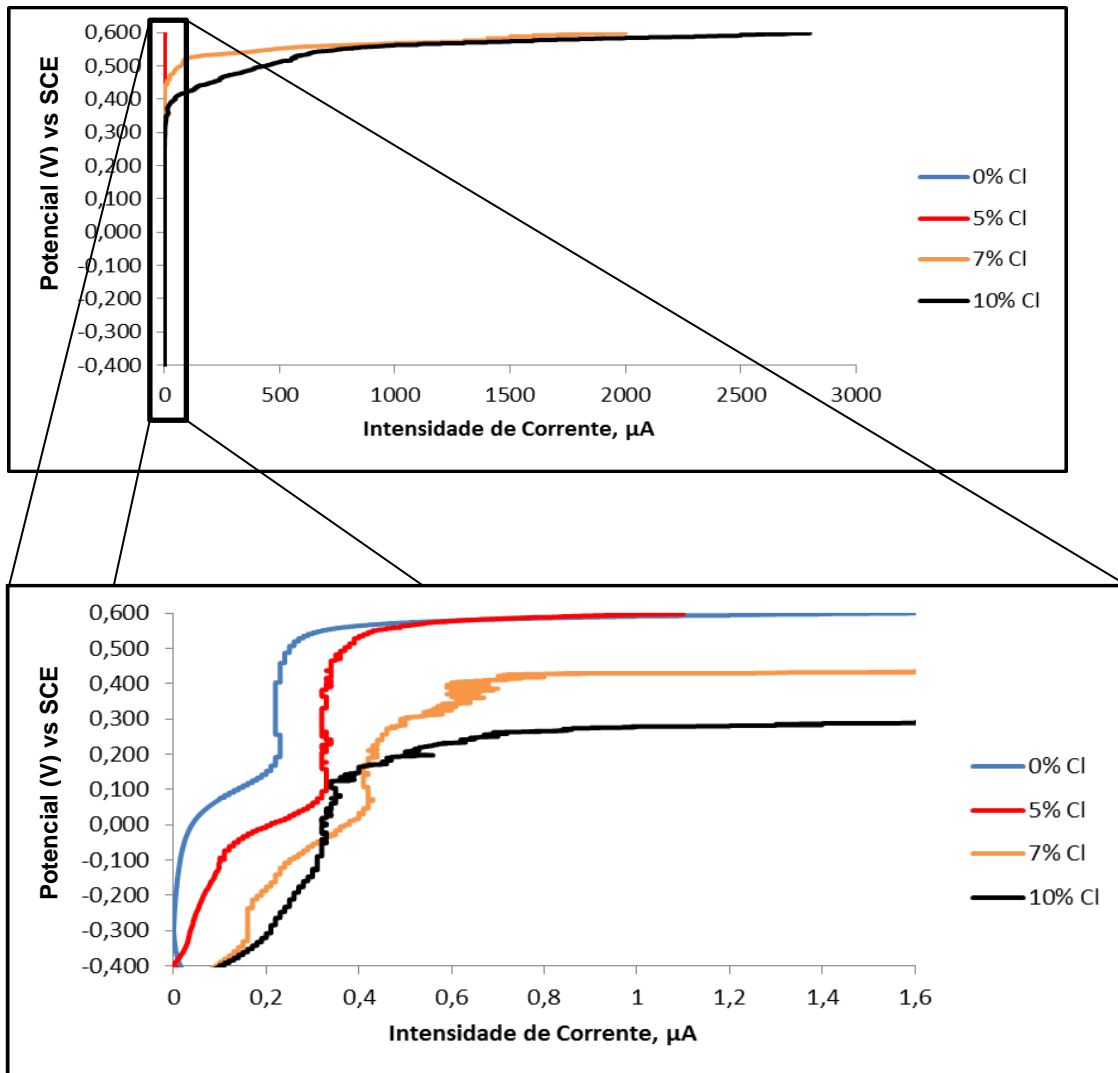


Figura 74: Curva de polarização anódica do aço, com polimento diamante (condição D), na solução SPS com diferentes concentrações de cloretos.

Na Figura 74 é possível observar que na ausência de contaminação com cloretos (0% Cl), bem como na presença de 5% de cloretos, no intervalo -400 e 500 mV vs. SCE nunca ocorre rotura do filme de passivação. No entanto, verifica-se aumentos bruscos da intensidade de corrente quando a amostra se encontra em solução SPS com 7% de cloretos. Ou seja, à medida que o teor de cloretos aumenta, observa-se, para os teores de cloretos 7% e 10% de cloretos, aumentos bruscos da corrente que se atribuem à rotura do filme de passivação. Estes aumentos ocorrem para valores de potencial mais baixos à medida que o teor em cloretos aumenta.

Condição P₅₀₀:

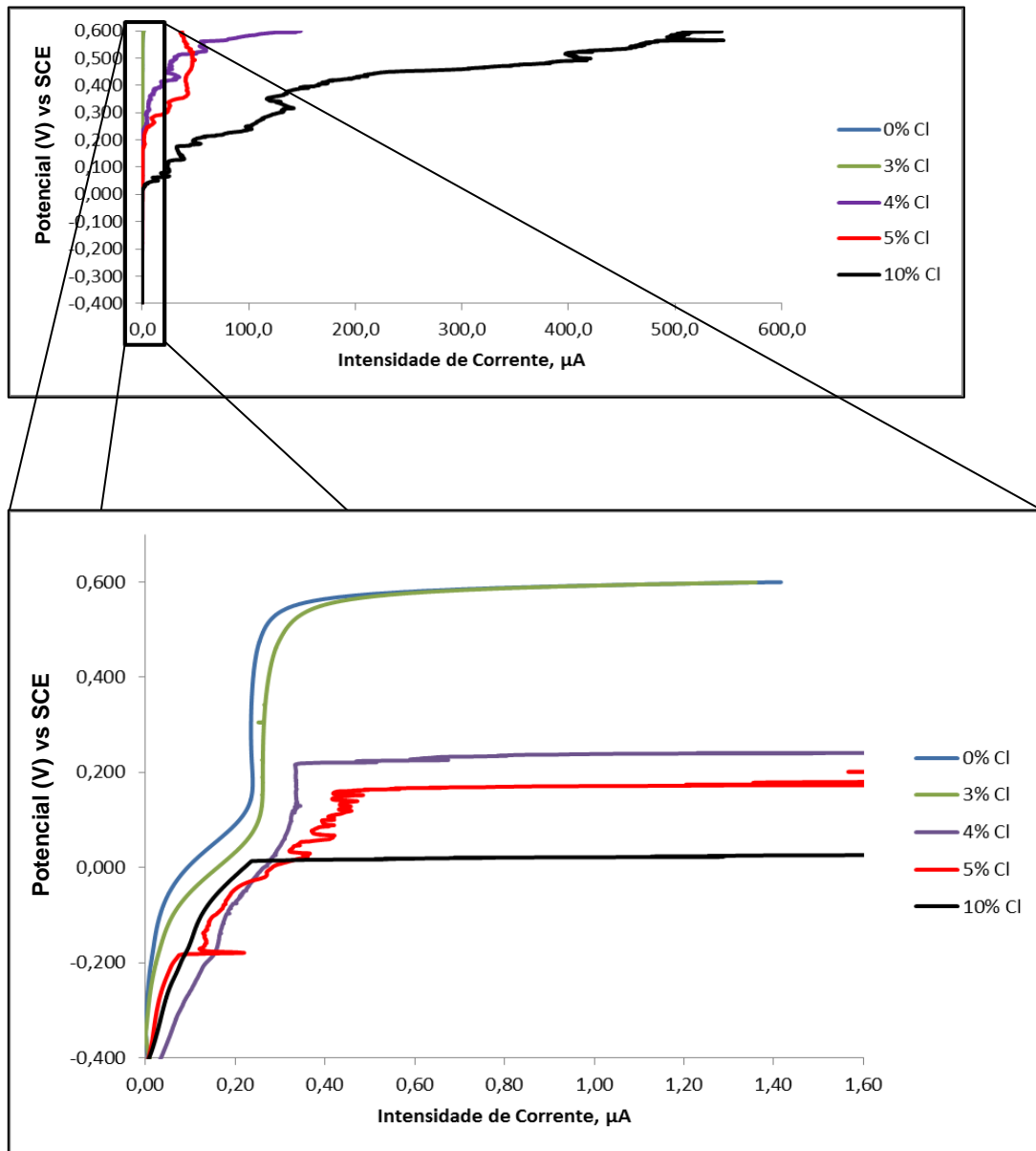


Figura 75: Curva de polarização anódica do aço, com polimento lixa 500 (condição P₅₀₀), na solução SPS com diferentes concentrações de cloretos.

Na Figura 75 é possível observar que na ausência de contaminação com cloretos (0% Cl⁻), bem como na presença de 3% de cloretos, no intervalo -400 e 500 mV vs. SCE nunca ocorre rotura do filme de passivação. No entanto, verifica-se aumentos bruscos da intensidade de corrente quando a amostra se encontra em solução SPS com 4% de cloretos. Ou seja, à medida que o teor de cloretos aumenta, observa-se, para os teores de cloretos 4%, 5% e 10% de cloretos, aumentos bruscos da corrente que se atribuem à rotura do filme de passivação. Estes aumentos ocorrem para valores de potencial mais baixos à medida que o teor em cloretos aumenta.

Condição T:

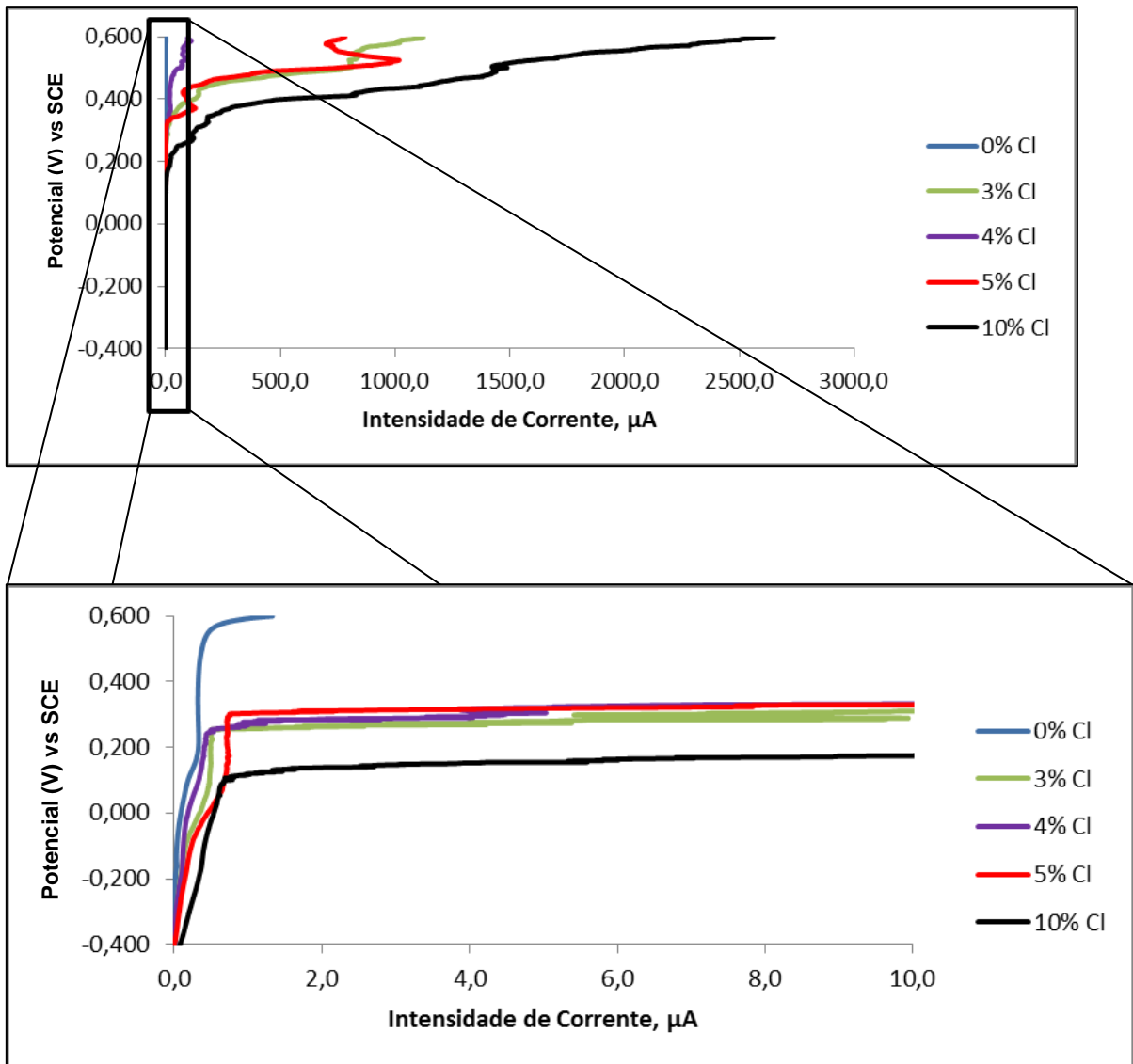


Figura 76: Curva de polarização anódica do aço, sem polimento (condição T), na solução SPS com diferentes concentrações de cloretos.

Na Figura 76 é possível observar que na ausência de contaminação com cloretos (0% Cl), no intervalo -400 e 500 mV vs. SCE, nunca ocorre rotura do filme de passivação. No entanto, verifica-se aumentos bruscos da intensidade de corrente quando a amostra se encontra em solução SPS com 3% de cloretos. Ou seja, à medida que o teor de cloretos aumenta, observa-se, para os teores de cloretos 3%, 4%, 5% e 10% de cloretos, aumentos bruscos da corrente que se atribuem à rotura do filme de passivação. Estes aumentos ocorrem para valores de potencial mais baixos à medida que o teor em cloretos aumenta.

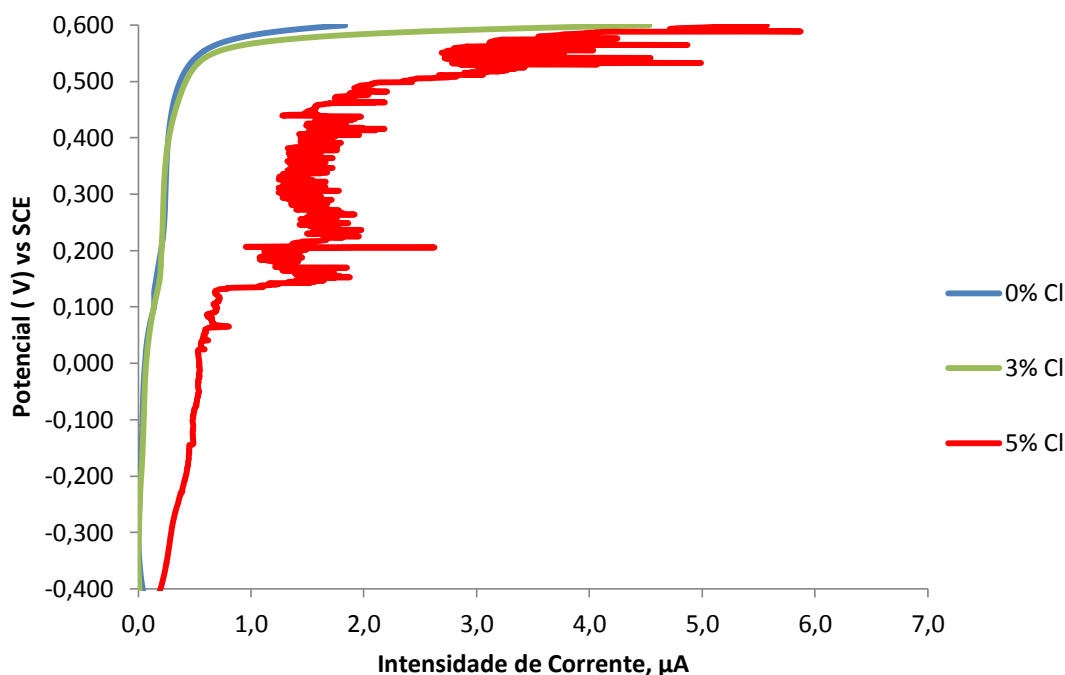
Condição D_H:

Figura 77: Curva de polarização anódica da amostra oxidada (condição D_H) na solução SPS com diferentes concentrações de cloretos.

Na Figura 77 é possível observar que na ausência de contaminação com cloretos (0% Cl⁻), bem como na presença de 3% de cloretos, no intervalo -400 e 500 mV vs. SCE nunca ocorre rotura do filme de passivação. No entanto, é possível observar aumentos bruscos da intensidade de corrente quando a amostra se encontra em solução SPS com 5% de cloretos. Ou seja, à medida que o teor de cloretos aumenta, observa-se, para os teores de cloretos 5% de cloretos, aumentos bruscos da corrente que se atribuem à rotura do filme de passivação. Estes aumentos ocorrem para valores de potencial mais baixos à medida que o teor em cloretos aumenta.

De uma maneira geral, verifica-se, para todas as condições estudadas, que ocorre a formação de um filme de passivação no intervalo de potenciais de -400 a 500 mV vs. SCE. Na ausência de contaminação com cloretos (0% Cl⁻) no intervalo -400 e 500 mV vs. SCE, para os vários estados de superfície (D, P₅₀₀, T e D_H) nunca ocorre rotura do filme de passivação. No entanto, à medida que o teor de cloretos aumenta, observa-se, para as várias condições, aumentos bruscos da corrente que se atribuem à rotura do filme de passivação. Estes aumentos ocorrem para valores de potencial mais baixos à medida que o teor em cloretos aumenta.

A rotura do filme de passivação será analisado em maior detalhe no ponto 4.3.2.

4.3.2 Representação $\log i$ vs E

Nas Figura 78 a Figura 81 apresentam-se as curvas de polarização obtidas usando solução simulativa dos poros do betão (SPS) com diferentes concentrações de cloretos na representação $\log i$ vs E .

Condição D:

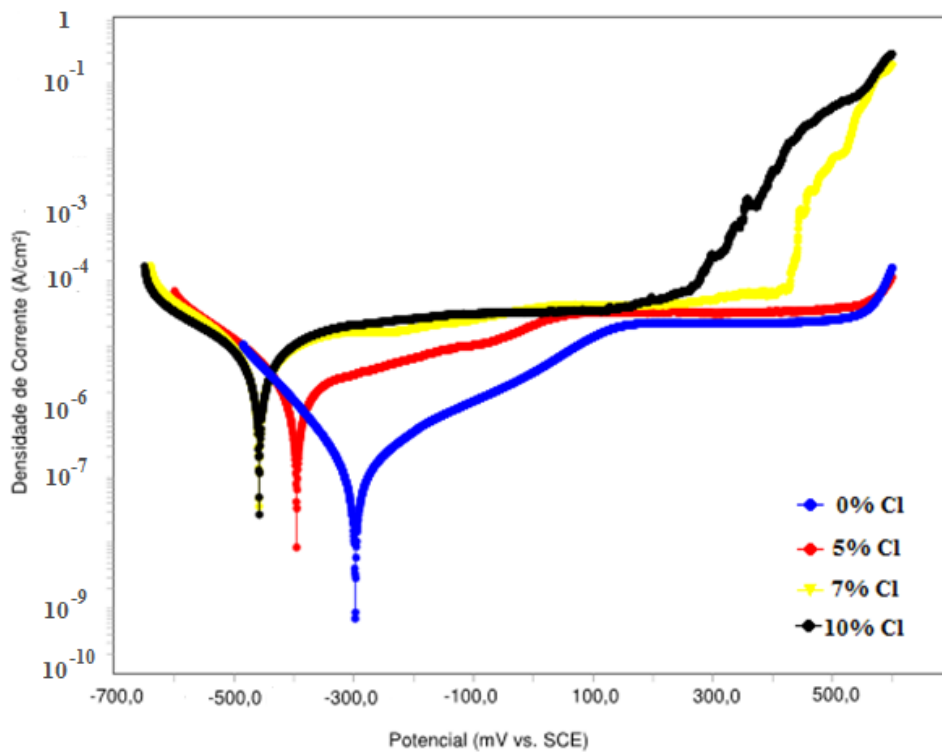


Figura 78: Curvas de polarização, da amostra com polimento diamante (condição D) em solução SPS, com diferentes concentrações de cloretos. (Representação $\log i$ vs E).

Para a condição D, Figura 78, verifica-se que o aço apresenta passividade com 0% e 5% de cloretos no intervalo desde E_{corr} a 500 mV vs. SCE. Quando em solução SPS com 7% de cloretos o aço apresenta passividade até 450 mV vs. SCE, acima deste potencial ocorre um aumento de corrente que se associa à quebra do filme de passivação. Por sua vez, quando a concentração aumenta para valores de 10% de cloretos, o intervalo de passivação diminui, ou seja, o aço apresenta passividade até 150 mV vs. SCE. Acima deste valor inicia-se a despassivação.

Condição D_H:

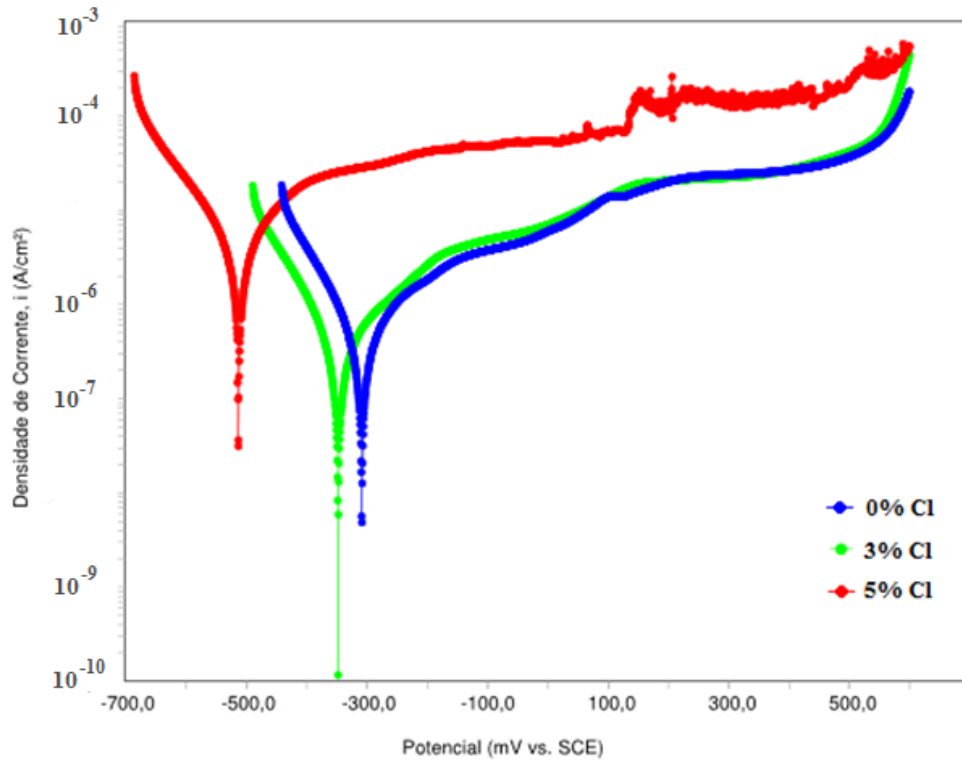


Figura 79: Curvas de polarização, da amostra pré-oxidada (condição D_H) em solução SPS, com diferentes concentrações de cloretos. (Representação $\log i$ vs E).

Para a condição D_H, Figura 79, verifica-se que o aço apresenta passividade com 0% e 3% de cloretos desde E_{corr} até 500 mV vs. SCE. Quando em solução SPS com 5% de cloretos o aço apresenta passividade até 100 mV vs. SCE. Acima deste potencial ocorre a quebra do filme de passivação.

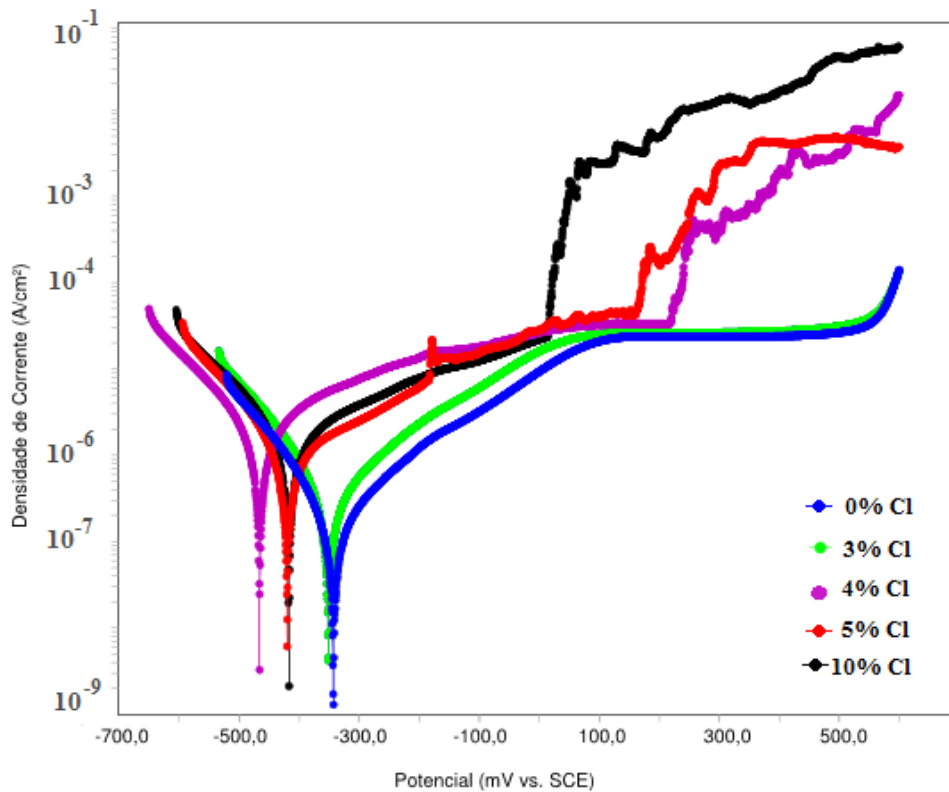
Condição P₅₀₀:

Figura 80: Curvas de polarização, da amostra polida com uma lixa de granulometria 500 (condição P₅₀₀) em solução SPS, com diferentes concentrações. (Representação *log i vs E*).

Para a condição P₅₀₀, Figura 80, verifica-se que este apresenta passividade com 0% e 3% de cloretos desde E_{corr} até 500 mV vs. SCE. Quando em solução SPS com 4% de cloretos, o aço apresenta passividade até 250 mV vs. SCE, acima deste potencial ocorre um aumento de corrente que se associa à quebra do filme de passivação. Quando a concentração aumenta para valores de 5% e 10% de cloretos o potencial de passivação diminui, de 150 mV e 0 mV vs. SCE, respectivamente. Acima destes potenciais inicia-se a despassivação.

Condição T:

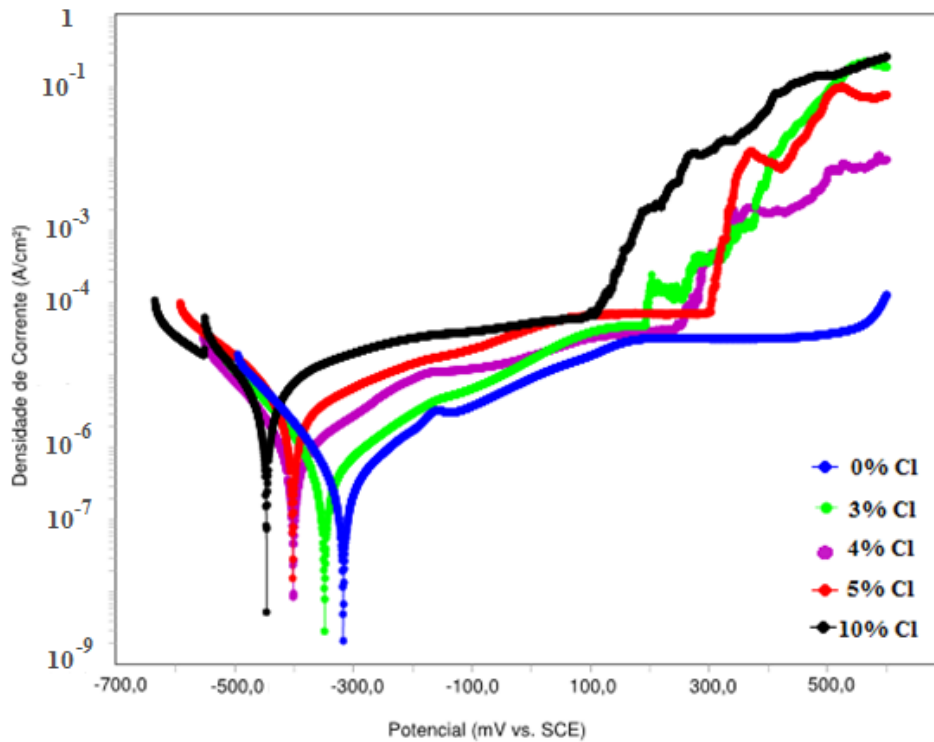


Figura 81: Curvas de polarização, da amostra que não sofreu polimento (tal e qual) (condição T) em solução SPS, com diferentes concentrações. (Representação $\log i$ vs E).

Para a condição T, Figura 81, verifica-se que em solução SPS com 0% e 3% de cloretos, o aço apresenta passividade até 200 mV vs. SCE. Para teores de cloreto de 4% e 5% o aço apresenta passividade até 250 mV e 300 mV vs. SCE, respetivamente. Por sua vez, quando a concentração aumenta para valores de 10% de cloretos este apresenta passividade até 100 mV vs. SCE. Acima deste potencial ocorre a quebra do filme de passivação.

Na Tabela 9 apresentam-se os valores da corrente de corrosão (i_{corr}) e do potencial de corrosão (E_{corr}) retirados das curvas de polarização (representação $\log i$ vs E) para as diferentes condições de ensaio. É possível verificar, que o aumento da concentração de cloretos resulta num aumento da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e na diminuição do potencial de corrosão (E_{corr}).

Tabela 9: i_{corr} e E_{corr} para cada estado de superfície em solução SPS com diferentes concentrações de cloretos.

Estado de Superfície	Concentração de Cloretos	i_{corr}	E_{corr}
	(%)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(mV vs. SCE)
D	0	0,001	-298
	5	0,035	-396
	7	0,151	-459
	10	0,437	-458
D _H	0	0,006	-309
	3	0,005	-348
	5	0,063	-514
P ₅₀₀	0	0,001	-343
	3	0,002	-351
	4	0,017	-466
	5	0,015	-420
	10	0,023	-417
T	0	0,002	-317
	3	0,012	-349
	4	0,013	-401
	5	0,029	-403
	10	0,156	-447

Segundo os autores *Andrade e Alonso*. [76] e *Song e Saraswathy* [77], correntes de corrosão menores que $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ correspondem a um aço que está no estado passivo. Quando a corrente de corrosão se encontra entre 0.1 e $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ este apresenta uma velocidade de corrosão baixa a moderada. Por sua vez, para valores de corrente de corrosão entre 0.5 e $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, apresenta níveis de velocidade de corrosão moderada a alta e quando é superior a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a velocidade de corrosão é muito elevada.

Das curvas de polarização e dos respectivos parâmetros de polarização, verifica-se para a condição D, ocorreu um aumento da densidade de corrente de 0.035 para $0.151 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, quando a concentração de cloretos subiu de 5 para 7%, sendo já este

valor de $0.151 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ considerando como correspondendo a velocidade de corrosão baixa a moderada para [76] e [77].

Para as restantes condições estudadas só se obtiveram valores de i_{corr} superiores a $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ no caso da condição T para 10% de cloretos no caso de pH de 13.5.

Os teores de cloretos, acima do qual ocorre rotura do filme de passivação no intervalo entre E_{corr} e 500 mV vs. SCE para os vários estados de superfície estudados, C_{Cl^-} , pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10: Teor de cloretos, C_{Cl^-} , acima do qual ocorre rotura do filme de passivação no intervalo entre E_{corr} e 500 mV vs. SCE para os vários estados de superfície estudados.

Estado de superfície	C_{Cl^-} (% Cl)
D	5
P_{500}	3
T	0
D_H	3

Verifica-se, da Tabela 10, que o aço, em solução simulativa dos poros do betão (SPS), com pH ~ 13.5, apresenta maior resistência a concentrações de cloretos para a condição D e menor para a condição T, ou seja, o teor de cloretos acima do qual ocorre a rotura do filme de passivação no intervalo E_{corr} a 500 mV vs. SCE é sequenciada por $D > D_H > P_{500} > T$.

A condição correspondente ao polimento com diamante (D) apresenta um valor de C_{Cl^-} muito superior ao da condição “tal e qual” (T). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Boubitsas e Tang, Ghods *et al.*, Mammoliti *et al.*, Brown *et al* e Mohammed e Hamada [48–51], que concluíram que a iniciação da corrosão por picada se deu a concentrações de cloretos superiores para superfícies polidas, em comparação com superfícies com polimento suave ou nenhum.

Verifica-se que, tanto para a condição correspondente à amostra que sofreu pré-oxidação (D_H) como para a condição P_{500} apresenta um valor de C_{Cl^-} igual 3%. No entanto, na condição D_H , nas curvas de polarização, com 5% de cloretos, verificam-se aumentos bruscos de corrente de corrosão, mas estes não são tão elevados quanto a condição P_{500} quando imersa em solução com 4% de cloretos. Devido a este facto, considera-se que D_H apresenta uma melhor resistência a cloretos que a condição P_{500} .

Verifica-se, para a condição em que a amostra sofreu pré-oxidação (D_H) que este apresenta um valor de C_{Cl^-} inferior à amostra que sofreu polimento (D) e superior as restantes condições (P_{500} e T). Visto que a diferença entre a D e D_H é a existência ou não de óxidos a superfície, visto que, D_H apresenta um valor de C_{Cl^-} inferior a D, tal pode ser explicado através da existência da camada de óxidos, que poderá não conferir proteção ao aço quando a mesma apresenta uma camada espessa de ferrugem que pode tornar difícil a formação de um filme de passivação à superfície do aço por inexistência de oxigénio, o que poderá diminuir a resistência aos cloretos [78]. Por sua vez, a condição D_H apresenta um valor de C_{Cl^-} superior P_{500} e T, tal pode ser explicado através da existência de óxidos à superfície que confere proteção ao aço, ou seja, a camada de óxidos poderá aumentar a resistência para a iniciação da corrosão. Este facto foi verificado também por Cox *et al.*, Hansson e Sorensen, Mohammed e Hamada [51,79,80].

Assim sendo, conclui-se que o estado de superfície do aço tem uma elevada influência na iniciação da corrosão no betão armado. Para um polimento de diamante existe uma maior resistência ao ataque de iões cloreto, o que pode ser explicado através da formação de um filme de passivação com espessura uniforme à superfície do mesmo e consequentemente, existe uma redução de variabilidades e flutuações nas características eletroquímicas da superfície, reduzindo a formação de pilhas galvânicas à superfície do aço. Este facto, poderá aumentar a vida útil do betão armado em ambientes com elevados teores de cloretos.

No entanto, após revisão de algumas referências bibliográficas, verificou-se que para além do estado de superfície, o pH da solução simulativa no betão, tem um papel tão ou mais importante que o acabamento de superfície do aço.

Assim, de modo a perceber a influência do pH da solução simulativa dos poros do betão, fez-se um estudo adicional, para as mesmas condições de estado de superfície

do aço, usando uma solução simulativa de pH 11.6 com uma concentração de cloretos de 0, 1.5 e 3%.

Para a preparação de um litro de solução, pesou-se 0.0833 g de NaOH e 0.233 g de KOH, de acordo com Yu *et al.* [78].

Na Figura 82 podemos observar o comportamento da amostra de aço com polimento de diamante (D) em solução de pH 11.6, sem cloretos (0% Cl), com 1.5% e 3% de cloretos. O comportamento apresentado é idêntico para os quatro estados de superfície (D, D_H, P₅₀₀ e T), visto que, a este pH, todas as amostras sofreram corrosão, independentemente do estado da superfície, e no fim de cada experiência verificou-se a formação de um precipitado verde (Figura 83). O precipitado verde é um produto intermediário da interação do hidróxido de ferro (II) (Fe(OH)₂) com o oxigênio, que posteriormente, na presença de água produz hidróxido de ferro (III) (Fe(OH)₃) de cor castanha [31].

É possível verificar, da Figura 82, que para o aço em solução com 3% de cloretos, a zona de passivação é dificilmente observada e que a destruição do filme de passivação é quase imediata.

Da Tabela 11 verifica-se, tal como no caso das experiências realizadas a pH ~ 13.5, uma diminuição significativa de potencial de corrosão (E_{corr}) com o aumento da concentração de cloretos e num aumento na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). Constata-se que este aumento de i_{corr} e diminuição de E_{corr} é muito maior para pH baixos, podendo concluir-se que com base nos valores de densidade de correntes mais baixos, verificados na SPS de pH 13.5, que o aço tem uma melhor resistência a corrosão neste valor de pH do que em condições de pH mais baixos (pH de 11.6).

Do mesmo modo que foi verificado anteriormente, o aço em solução simulativa sem cloretos apresenta valores de corrente de corrosão de 0.015 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, inferiores a 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e, quando a concentração de cloretos aumenta para valores de 1.5% e 3%, estes apresentam velocidades de corrosão elevadas (corrente de corrosão superior a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 1.24 e 1.79 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respetivamente. Deste modo, podemos concluir que o pH da solução porosa é uma propriedade bastante importante, visto que para pH mais elevados o aço apresenta melhor resistência e, conseqüentemente, menores velocidades de corrosão.

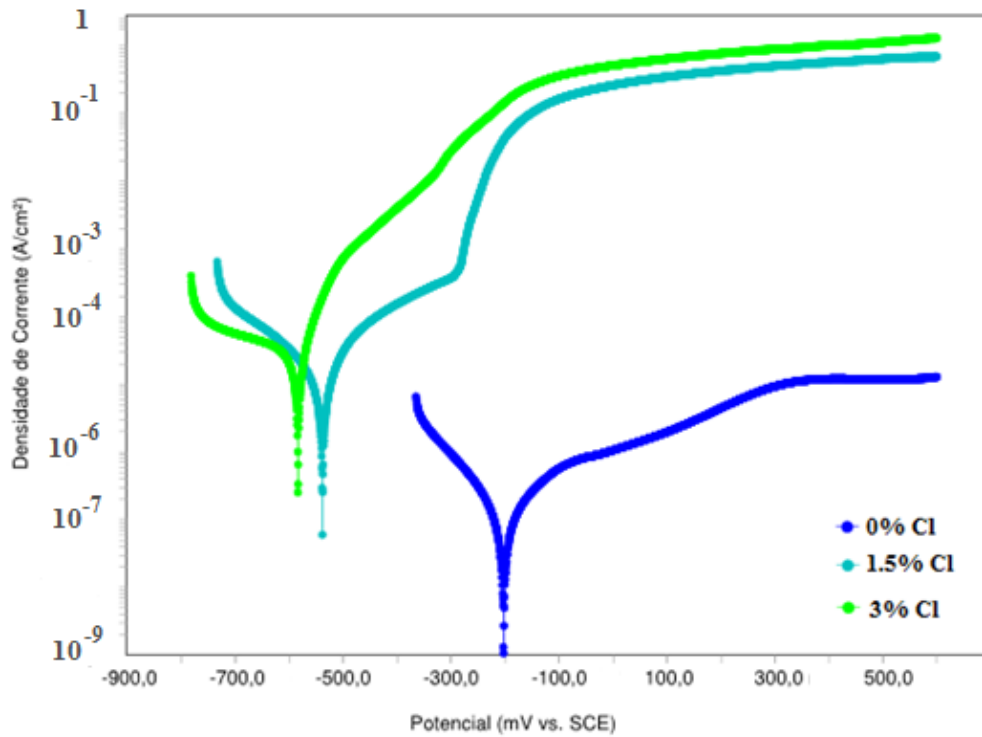


Figura 82: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço em solução porosa, de pH 11.6, com diferentes concentrações de íons cloreto.

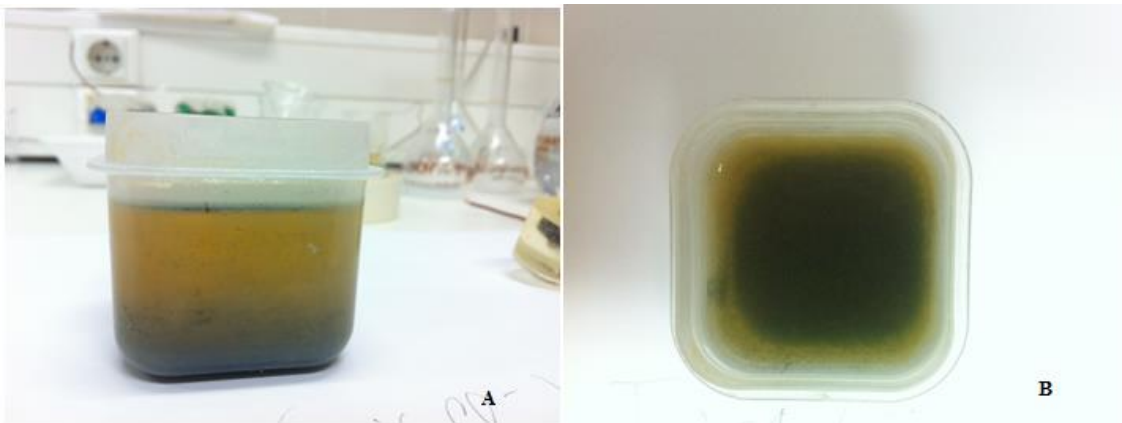


Figura 83: Precipitado observado após polarização potenciodinâmica das amostras em solução porosa com íons cloreto, de pH 11.6, onde A- vista lateral e B- vista superior.

Tabela 11: Parâmetros de polarização para o estado de superfície em solução simulativa de pH 11.6, com diferentes concentrações de cloretos.

Estado de Superfície	Concentração de Cloretos (%)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV vs. SCE)
D	0	0.015	-213
	1.5	1.24	-539
	3	1.79	-584

Tal como verificado por Yu *et al.* [78], o aumento do pH da solução SPS resulta num aumento do teor crítico de cloretos para todas as condições de estado de superfície (pré-oxidadas e limpas com jato de areia (*sandblasted*)).

Foi demonstrado por Li e Sagues [46] que, um aumento do pH de 13.3 para 13.6 da solução porosa e com as mesmas condições de estado de superfície (*sandblasted* e tal-qual) resulta num aumento mínimo de 150% no teor crítico de cloretos.

Foi verificado por Zhang *et al.* [81] que, a passivação do aço é facilitada pelo pH da solução simulativa, quanto maior o pH da solução mais fácil é a formação do filme de passivação, enquanto que elevadas concentrações de cloretos levam a quebra do filme de passivação a potenciais relativamente mais baixos.

Segundo Poursaee [56] a espessura do filme de passivação aumenta com o aumento do pH e este aumento dá uma elevada resistência para a formação de novas picadas à volta de picadas existentes devido ao efeito inibidor dos iões hidróxido (OH^-) que é mais elevado a pH altos.

Deste modo, conclui-se que o estado de superfície e o pH da solução intersticial são parâmetros muito importantes a ter em conta na determinação do teor crítico de cloretos.

4.4 Técnica do eletrodo vibrante de varrimento (SVET)

A SVET é uma técnica que mede o campo elétrico gerado pelos gradientes de potenciais gerados por alterações na superfície em corrosão. À medida que o eletrodo vibrante varre a superfície da amostra num plano paralelo à mesma, os valores de diferença de potenciais obtidos são convertidos, pela lei de Ohm, em densidades de corrente locais. Os valores medidos são função da distribuição de correntes iônicas dos processos que ocorrem na superfície [61].

As figuras abaixo, demonstram a evolução da corrosão do aço, com polimento diamante, em solução de hidróxido de sódio com diferentes concentrações de cloretos. As medidas foram feitas ao fim de 5, 10, 15, 20 e 25 minutos de exposição do aço à solução com concentrações de 0, 3, 5 e 7% de íons cloreto. A medição foi feita sempre sobre a mesma área, 1 mm².

Das Figura 84 a Figura 87, verifica-se que o aumento de teor de cloretos provoca um aumento de zonas ativas. É possível observar a passivação de zonas ativas e iniciação/formação de novas áreas ativas. Como era de esperar, em solução sem cloretos não há a formação de zonas ativas.

A formação de zonas ativas é quase imediata e a diminuição de correntes anódicas com o tempo pode ser explicado com a repassivação, enquanto as zonas catódicas estão afetadas com a precipitação de produtos de corrosão e conseqüentemente provocam o mesmo resultado (diminuição de corrente) [62].

Verifica-se que existe um aumento de zonas ativas quando a concentração de cloretos é superior a 3%. No entanto, para estas concentrações, estas repassivam rapidamente, o mesmo não se verifica para concentrações de 5 e 7% de cloretos.

Quando comparamos o resultado obtido ao fim de 5 minutos, numa solução sem cloretos e com 3% de cloretos (Figura 84 e Figura 85), não se observam diferenças significativas, no entanto com o decorrer do tempo, na solução com 3% de cloretos é possível observar algumas alterações (zonas ativas) na superfície do aço, sendo que estas não são permanentes, mostrando existirem zonas em que se formam picadas que rapidamente se repassivam. Como se verificou anteriormente, um pH elevado dá-

nos uma elevada resistência para a formação de novas picadas à volta de picadas existentes, visto que a espessura do filme de passivação aumenta com o aumento do pH

- Imagens SVET do aço, em solução de hidróxido de sódio com 0% cloretos

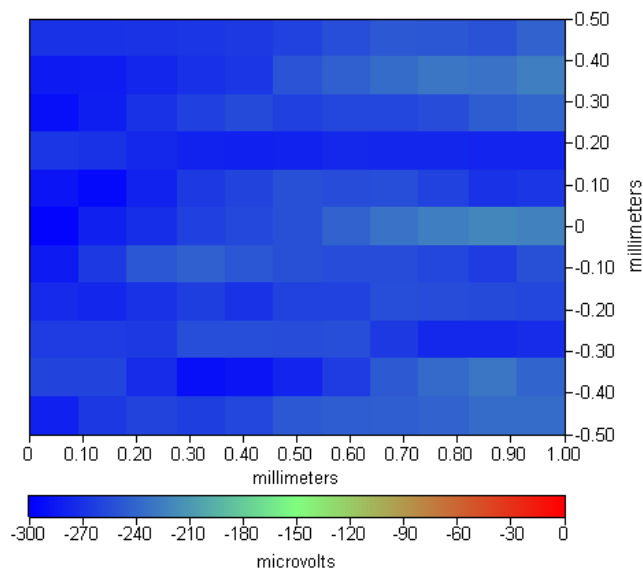


Figura 84: Imagem SVET da zona de aço, 1x1 mm, em solução sem cloretos, ao fim de 25 minutos.

- Imagens SVET do aço, em solução de hidróxido de sódio com 3% cloretos

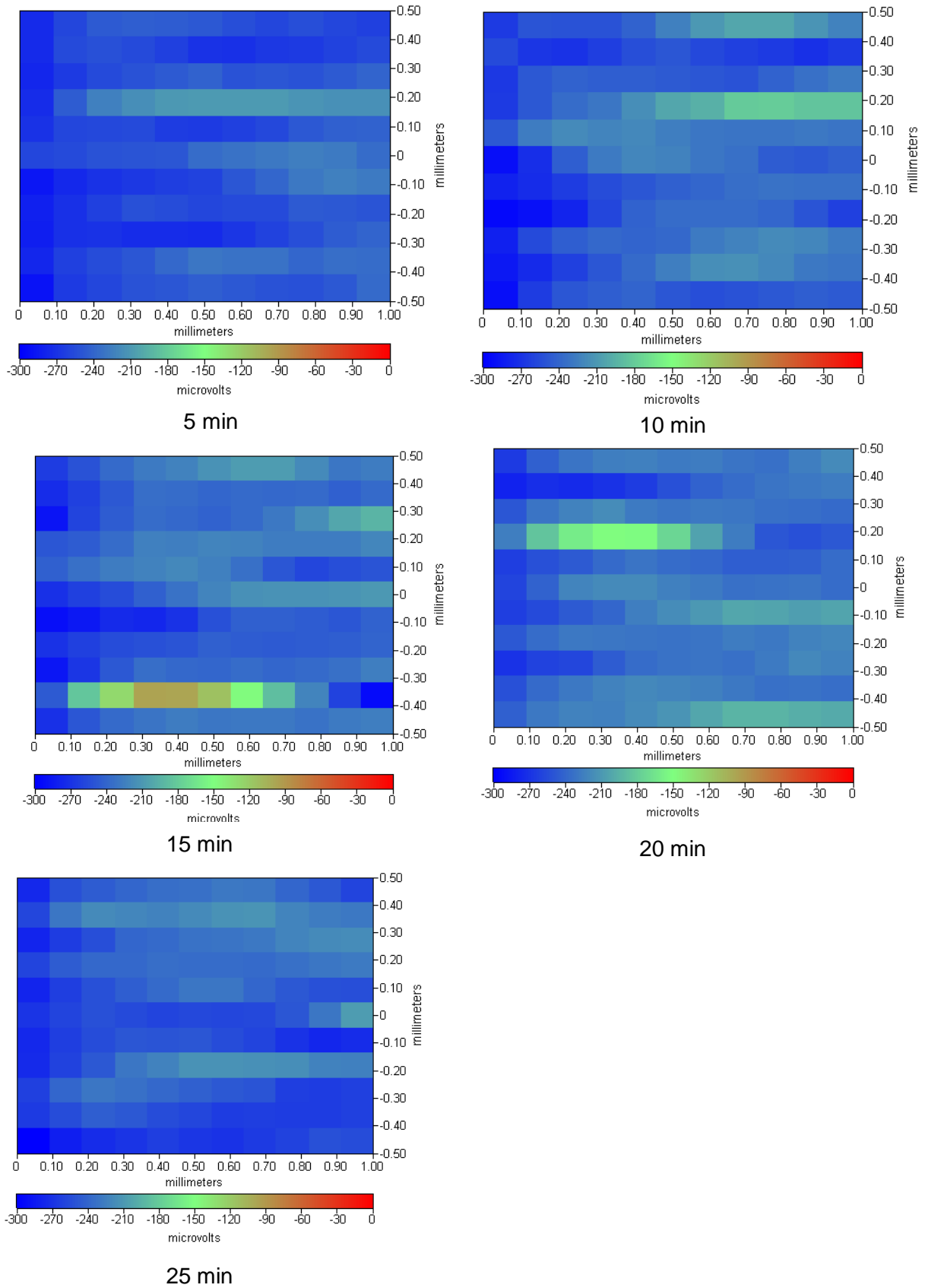


Figura 85: Imagens SVET da solução de hidróxido de sódio com 3% de íões cloreto.

- Imagens SVET do aço, em solução de hidróxido de sódio com 5% cloretos

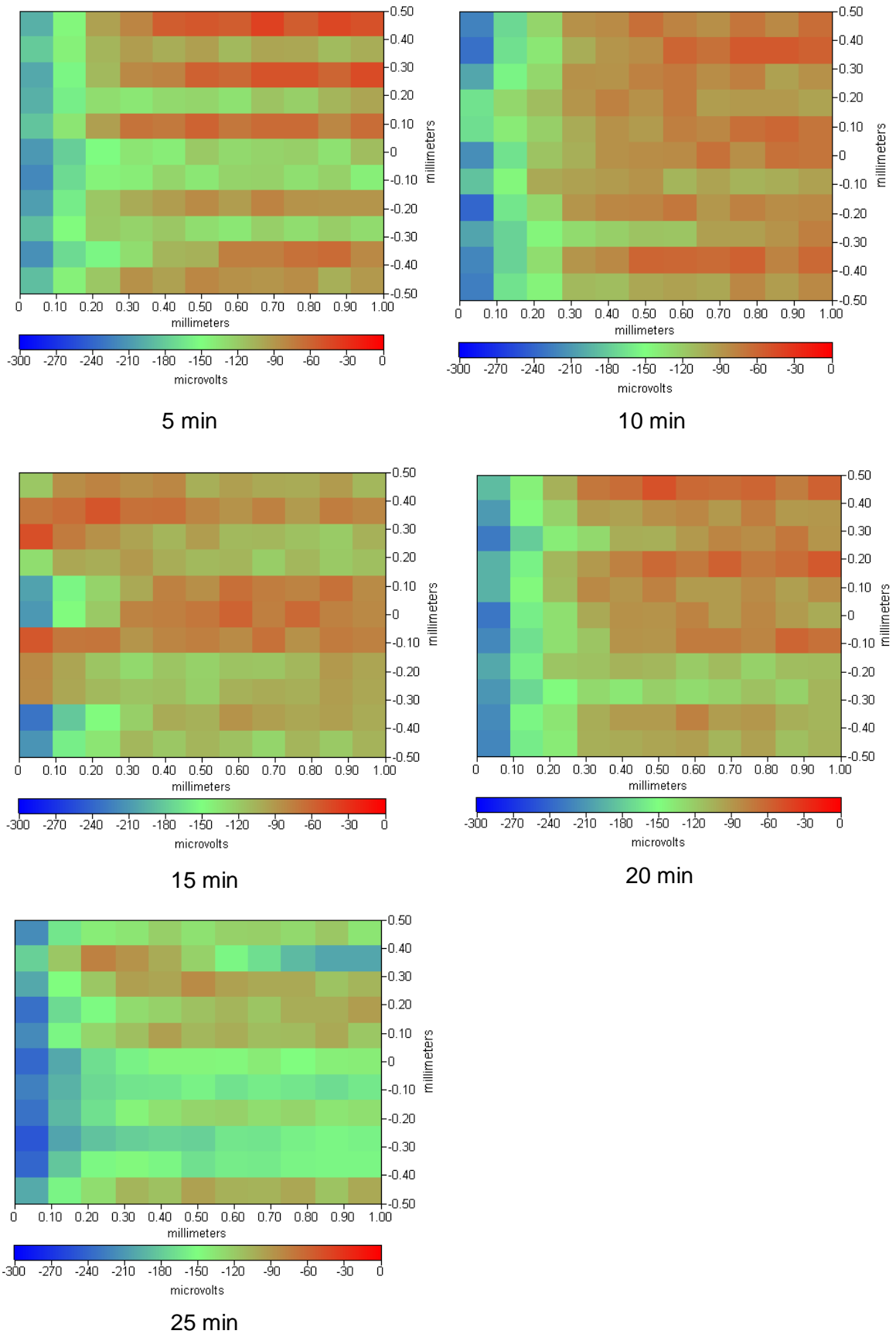


Figura 86: Imagens SVET da solução de hidróxido de sódio com 5% de iões cloreto.

- Imagens SVET do aço, em solução de hidróxido de sódio com 7% cloretos

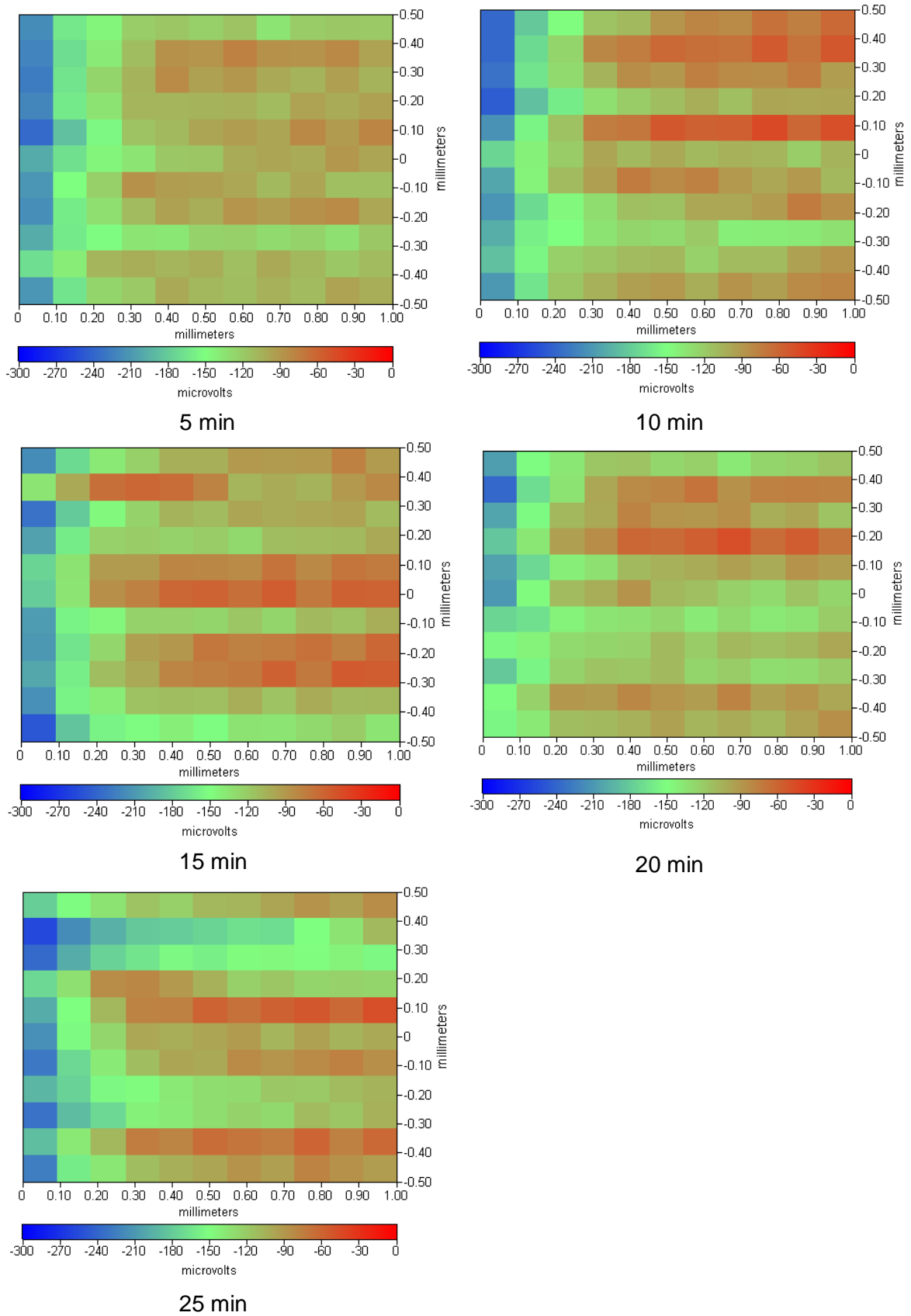


Figura 87: Imagens SVET da solução de hidróxido de sódio com 7% de íões cloreto.

Na Figura 88 é possível observar a superfície da amostra de aço após o ensaio da técnica SVET. Verifica-se a formação de produtos de corrosão junto à zona de interface do aço-resina. Esta é uma zona preferencial para a ocorrência de corrosão uma vez que existem mais vazios e conseqüentemente maior disponibilidade de oxigênio.

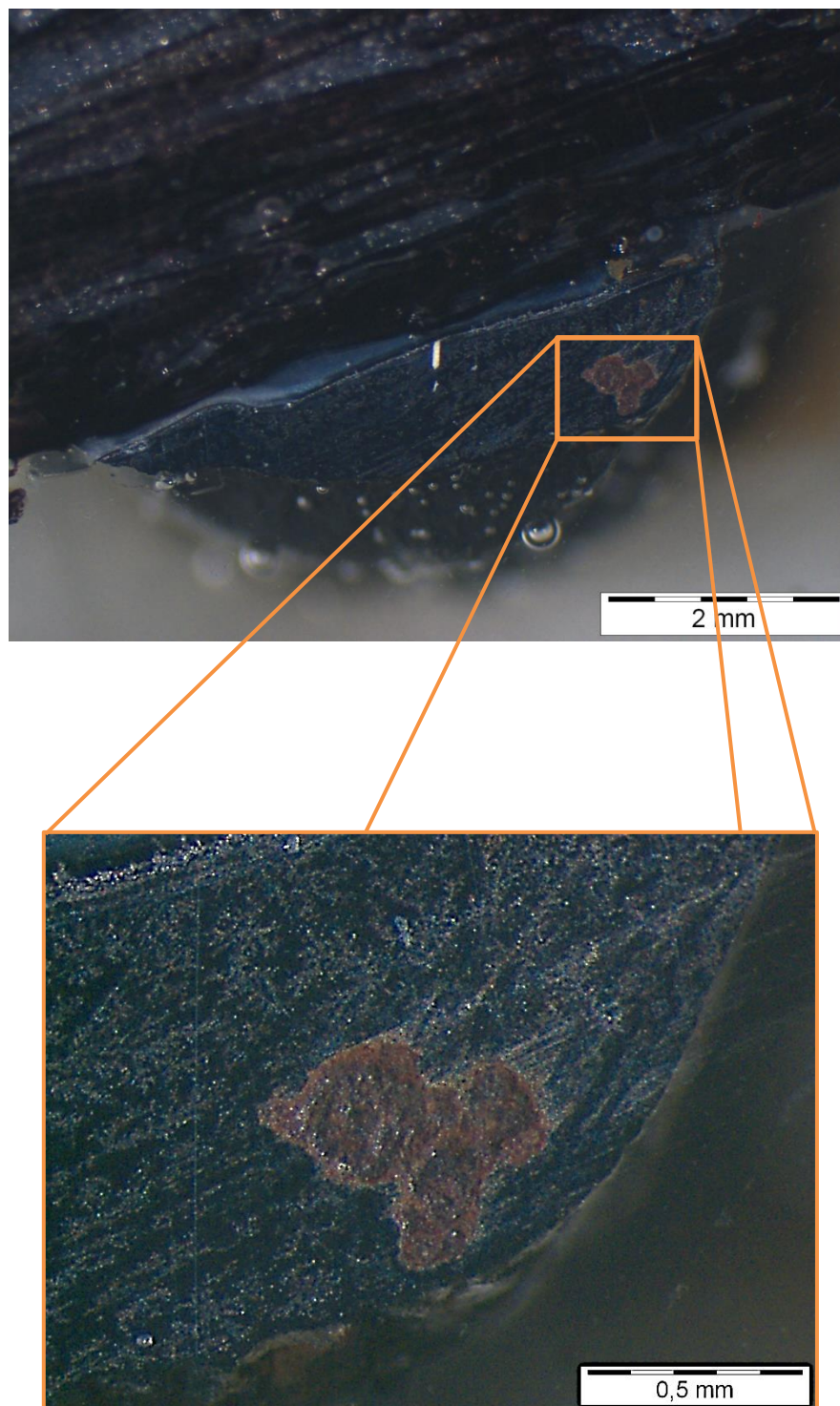


Figura 88: Imagem ao microscópio ótico da amostra que sofreu o ensaio, em solução alcalina com diferentes concentrações de cloretos, recorrendo a SVET.

4.5 Microscopia

4.5.1 Microscopia ótica

Após cada ensaio eletroquímico (polarização potenciodinâmica) as amostras foram observadas em MO e realizados registros fotográficos para determinar quais as zonas preferenciais para a iniciação da corrosão, de acordo com o estado de superfície. Verificou-se que as amostras ensaiadas nas mesmas condições apresentavam todas aspetos semelhantes, pelo que só se apresentam algumas imagens a título de exemplo. No caso das amostras que sofreram pré-oxidação, registaram-se imagens antes (Figura 93) e após (Figura 94) da polarização potenciodinâmica. As mesmas amostras foram posteriormente observados no MEV-EDS.

Na Figura 89 podemos observar duas das amostras de aço ensaiadas, uma polida com lixa de granulometria 500 (imagem da esquerda) e outra com polimento diamante (imagem da direita), após polarização potenciodinâmica numa solução SPS sem cloretos. Verifica-se, para estes e para os outros estados de superfície, a deposição de um filme na superfície da amostra, estando a superfície lisa e sem sinais de corrosão, sugerindo que o aço se encontra em estado de passivação.

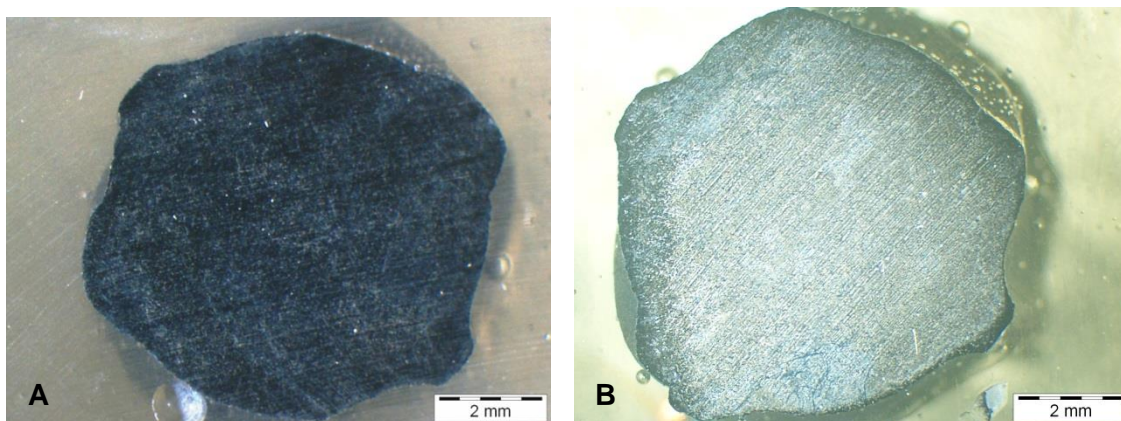


Figura 89: Observação ao microscópio ótico de uma amostra de aço, após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 0% de cloretos. A) com polimento 500 (P_{500}) ; B) polimento diamante à direita. Ampliação 10X.

Na Figura 90 podemos observar a imagem ao MO de uma amostra de aço, com polimento diamante (D), após polarização potenciodinâmica em solução SPS (pH~13.5) com 7% de cloretos. Onde é possível verificar a existência de produtos de corrosão, confirmando assim os resultados obtidos das curvas de polarização, em que

para um teor de 7% de íons cloreto ocorreu uma quebra do filme de passivação durante a polarização. É possível constatar que a corrosão tem preferência a iniciar-se junto à interface aço-resina e com uma exposição prolongada esta pode tornar-se generalizada.

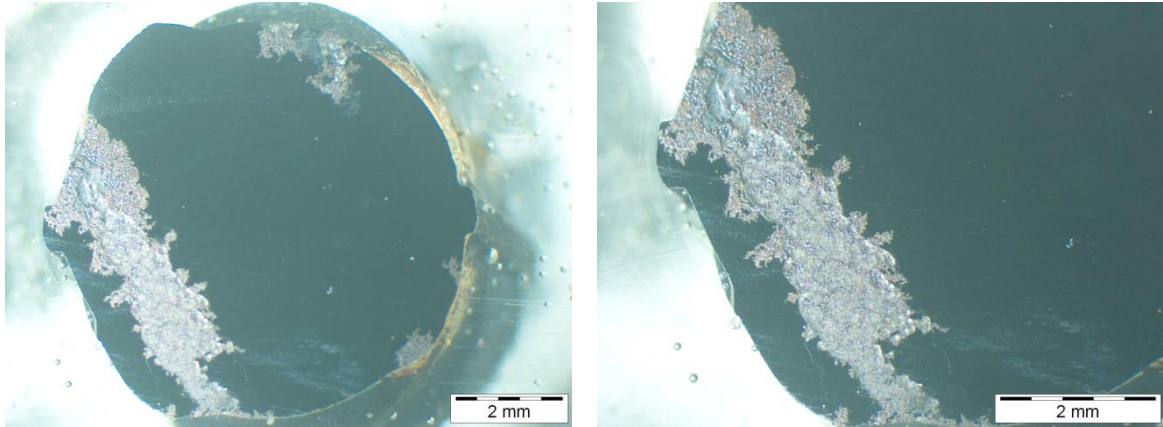


Figura 90: Observação ao microscópio ótico de uma amostra de aço, com polimento diamante (D), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 7% de cloretos. Com ampliação 7.5X imagem à esquerda e 15X à direita.

Na Figura 91 podemos observar a imagem ao MO de uma amostra de aço, polida com lixa de granulometria 500 (P_{500}), após polarização potenciodinâmica em solução SPS (pH~13.5) com 5% de cloretos. Onde é possível verificar a existência de produtos de corrosão, em maior quantidade junto à interface aço-resina, confirmando assim os resultados obtidos das curvas de polarização, em que para um teor de 5% cloretos ocorreu a quebra do filme de passivação durante a polarização.

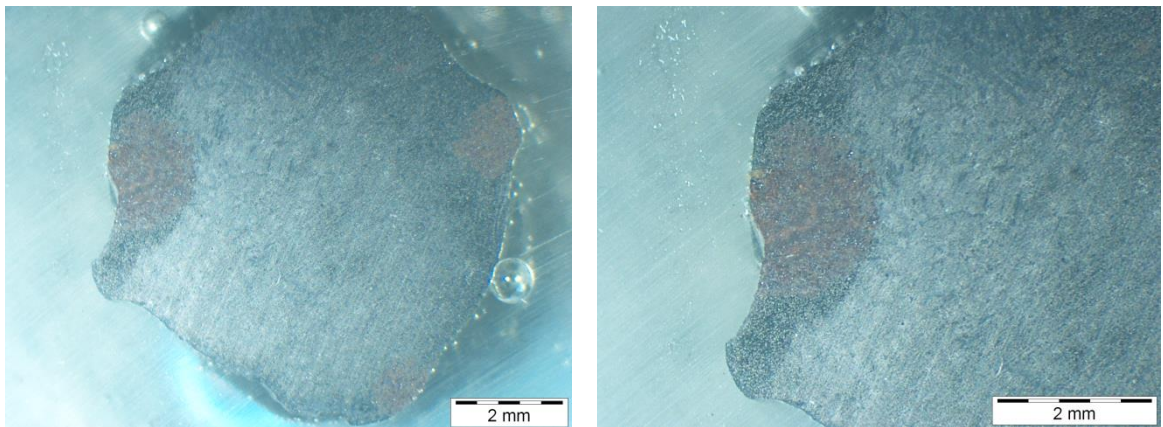


Figura 91: Observação ao microscópio ótico de uma amostra de aço, polida com lixa granulométrica 500 (P_{500}), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos. Com ampliação 10X imagem à esquerda e 15X à direita.

Na Figura 92 podemos observar a imagem ao MO de uma amostra de aço, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS (pH~13.5) com 5% de cloretos. Onde é possível verificar a existência de produtos de corrosão em maior quantidade junto à interface aço-resina, confirmando assim os resultados obtidos das curvas de polarização, em que para um teor de 5% de cloretos ocorreu a quebra do filme de passivação durante a polarização.

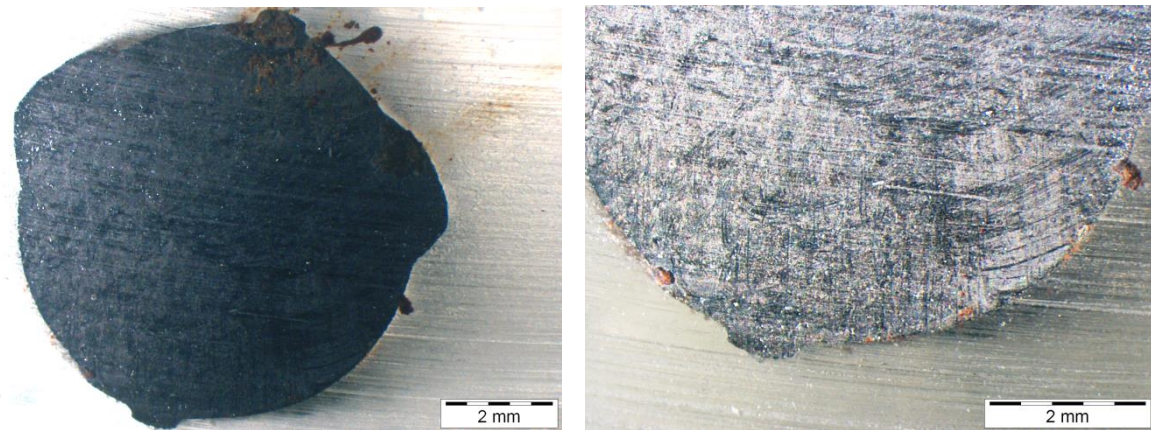


Figura 92: Observação ao microscópio óptico de uma amostra de aço, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos. Com ampliação 10X imagem à esquerda e 15X à direita.

No caso das amostras que sofreram pré-oxidação (D_H), registaram-se imagens antes (Figura 93) e após (Figura 94) da polarização potenciodinâmica em solução SPS (pH~13.5) com 5% de cloretos. Onde é possível verificar um aumento da quantidade produtos de corrosão na zona em que já existia corrosão, ou seja, nas deformações à superfície, ao contrário das outras condições, em que a corrosão, em geral, tem preferência em iniciar-se junto à interface aço-resina. Uma explicação possível é que as deformações à superfície são maiores que os vazios encontrados junto à interface aço-resina e estas deformações, servem como locais de preferência para a nucleação. Também a existência de produtos de corrosão à superfície favorecem a acumulação de íons cloretos e conseqüentemente a formação de uma célula de arejamento diferencial na zona de contacto, levando a continuação da oxidação.

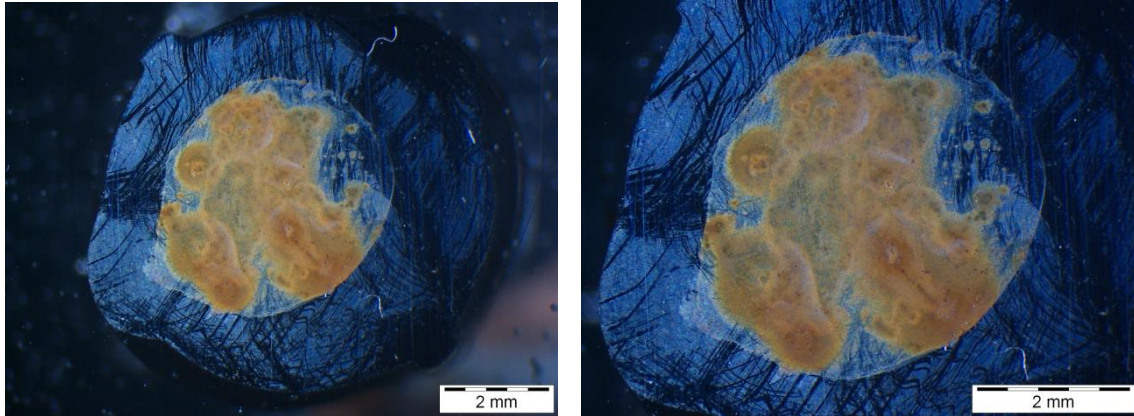


Figura 93: Observação ao microscópio óptico de uma amostra de aço, que sofreu pré-oxidação (D_H), antes da polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos. Com ampliação 10X imagem à esquerda e 15X à direita.

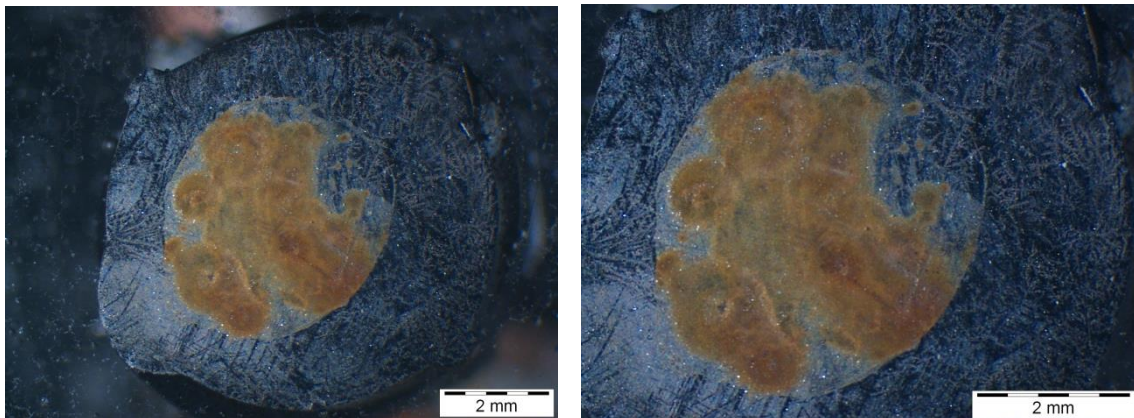


Figura 94: Observação ao microscópio óptico de uma amostra de aço, que sofreu pré-oxidação (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos. Com ampliação 10X imagem à esquerda e 15X à direita.

De uma forma geral, nas várias observações, verifica-se que a corrosão se inicia em zonas características, tais como junto à interface aço-resina ou nas heterogeneidades existentes à superfície do aço, que atuam como locais preferenciais de nucleação, sendo que esta pode tornar-se generalizada com uma exposição prolongada aos iões cloreto.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varrimento (MEV-EDS)

De modo a confirmar os resultados obtidos por polarização potenciodinâmica, a morfologia da superfície das amostras foi examinada por MEV-EDS.

As amostras foram observadas em modo de elétrons secundários (ES) e em modo de elétrons retrodifundidos (ER), com a mesma escala, de modo a complementar as observações efetuadas. Foram observadas zonas com e sem corrosão visível ao microscópio ótico.

Da análise MEV-EDS, podemos verificar que a corrosão se inicia preferencialmente na zona de interface aço-resina, visto que nessa zona existem fendas e vazios, condições favoráveis à ocorrência de corrosão intersticial. Com uma exposição prolongada aos íons cloretos esta propaga-se e torna-se generalizada.

Dos espectros EDS é possível observar a existência de ouro (Au), manganês (Mn) e carbono (C) em todos os espectros, o ouro advém do recobrimento que é feito antes da análise (como referido no ponto 3.7). Por sua vez, o manganês (Mn) e o carbono (C), proveem da constituição do aço, como se pode verificar no EDS 1 e 2 marcados na imagem do aço da Figura 95. Para além disso, é possível verificar a existência de ferro (Fe) em todos os espectros, este advém da constituição do próprio aço e, quando, na existência de oxigénio (O) este provem dos óxidos. A quantidade de oxigénio (O) nos espectros depende da quantidade de óxidos existentes na superfície analisada. Para além destes, é possível verificar a existência de cloro (Cl), sódio (Na), potássio (K) e cálcio (Ca) nalguns espectros, estes advêm da solução SPS.

Nas Figura 95 a Figura 97 é possível observar micrografias da superfície do aço, com polimento diamante (D), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 7% de cloretos e respetivos espectros EDS, onde é possível constatar que a corrosão se inicia geralmente junto à interface aço-resina (Figura 95 e Figura 96). Na Figura 97 é possível verificar a existência de fendas e vazios na calamina (referenciado com o ponto 1 na figura), em que a existência destas heterogeneidades pode levar a acumulação de íons cloreto e, conseqüentemente, a iniciação do processo corrosivo (corrosão intersticial).

Em zonas onde não se observa corrosão a olho nú nem ao microscópio ótico, quando observadas ao MEV-EDS, verifica-se que existe acumulação de cloretos em fendas (junto à interface) e em algumas zonas é possível observar a existência de produtos de corrosão.

Nas Figura 98 a Figura 103 é possível observar micrografias da superfície do aço, polida com lixa de SiC de granulometria 500 (P_{500}), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respetivos EDS. Nas Figura 98 a Figura 100 é possível verificar que a corrosão tem preferência para se iniciar junto a interface aço-resina, sendo este o local onde se verifica maior perda de material. No entanto, devido ao polimento uniforme/homogéneo existe uma maior facilidade de deposição de cloretos (bem como outros constituintes da SPS) à superfície de uma forma homogénea, o que pode levar a posterior oxidação homogénea da superfície, como se pode verificar na Figura 101 e Figura 102. Ou seja, para um polimento com lixa de granulometria 500 (P_{500}), em que existem deformações uniformes (traços contínuos e uniformes provenientes do polimento), existe a deposição uniforme nos interstícios de iões cloretos, que com o tempo e com acumulação nos mesmos levam a oxidação uniforme da superfície do aço, podendo levar a corrosão generalizada.

Nas Figura 104 a Figura 110 é possível observar micrografias da superfície do aço, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respetivos EDS. Onde nas amostras “tal e qual” (T), existe maior concentração de cloretos nos defeitos encontrados no aço (Figura 106 e Figura 107). Estes defeitos à superfície do aço atuam como locais preferenciais de nucleação. Para além das heterogeneidades existentes na superfície do aço, do mesmo modo que para as outras condições de estado de superfície, a zona de interface aço-resina é uma zona preferencial para a iniciação de corrosão (Figura 104, Figura 105, Figura 108 e Figura 109).

Na Figura 110 é possível verificar a estrutura cristalina dos produtos de corrosão, bem como a combinação deste com os componentes existentes na SPS (Na, K, Ca).

Nas amostras “tal e qual” (T) verificou-se a existência de alumínio, este provém do disco de corte (Figura 106 e Figura 107).

Nas amostras que sofreram pré-oxidação (D_H), Figura 111 a Figura 118, verifica-se uma combinação dos óxidos existentes com elementos da solução simulativa dos poros do betão (SPS). Esta combinação é facilitada pela estrutura cristalina dos óxidos

(Figura 118). A existência de vazios na superfície (Figura 111, Figura 113 e Figura 114) provoca diferenças na disponibilidade de oxigénio entre a superfície e as zonas adjacentes, cobertas com produtos de corrosão, que são suscetíveis em favorecer a acumulação de iões cloretos e conseqüentemente a formação de uma célula de arejamento diferencial na zona de contacto, levando a continuação da oxidação [19].

Na Figura 115 e Figura 116 é possível verificar a deposição de constituintes da SPS a superfície do aço, onde se verifica que existe uma maior quantidade de iões cloreto na zona com mais óxidos, em comparação com a zona com menos óxidos porosos que tem constituintes da SPS (K, Na e Ca), isto porque os cloretos penetram mais facilmente até ao aço através dos poros ou defeitos no filme de passivação, em comparação aos outros iões. Os cloretos, mesmo em condições de elevada alcalinidade podem danificar as armaduras, isto porque estes só participam na reação e não são consumidos no processo de corrosão, formando um óxido expansivo, sendo posteriormente libertados e assim permanecendo disponíveis para participar em novas reações [16,19].

Para além disso, a existência da camada de óxidos porosa à superfície do aço (Figura 117 e Figura 118), composta por produtos de corrosão e remanescentes do filme de passivação, reduzem significativamente o transporte mássico para dentro e para fora da picada, criando um meio interno ácido e agressivo, levando à continuação da corrosão. Este facto pode ser explicado através da diferença de potencial conferido pelas diferenças de pH entre o exterior e o interior da picada [18].

De um modo geral, o estado de superfície do aço e a presença de vazios na interface aço-resina ou aço-betão podem ser considerados como os fatores mais importantes ou influentes no desenvolvimento de gradientes de potencial ao longo da superfície do aço. Conclui-se que a iniciação da corrosão, é preferencialmente em zonas com deformações na calamina e em locais com vazios ou deformações à superfície do aço, o que está de acordo com Ghods *et al* [57], que verificaram que sem a existência da calamina e conseqüentemente, dos defeitos desta, a corrosão teria maior dificuldade em iniciar-se.

• **Condição D:**

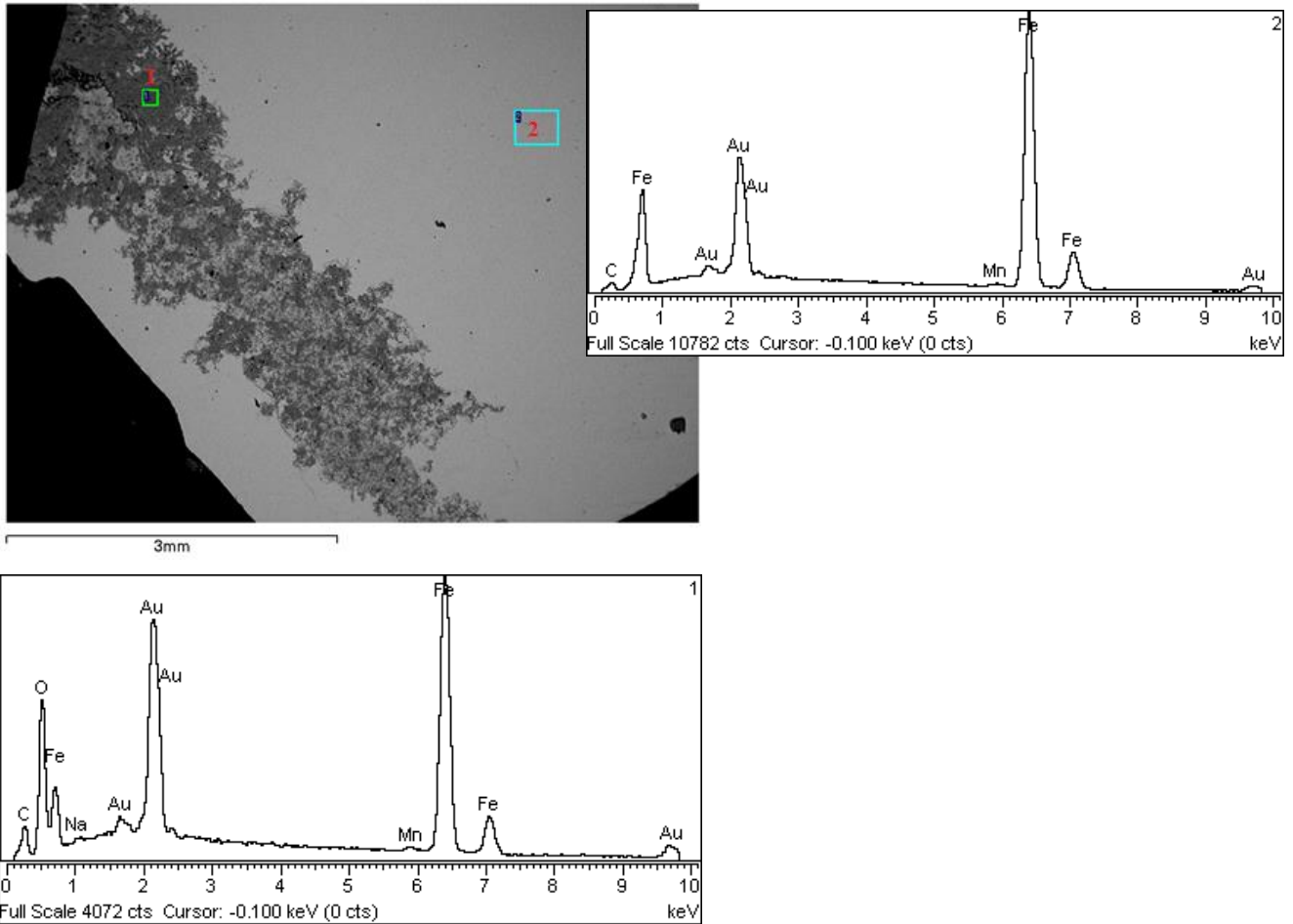


Figura 95: Micrografia da superfície do aço em modo ER, com polimento diamante (D), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 7% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

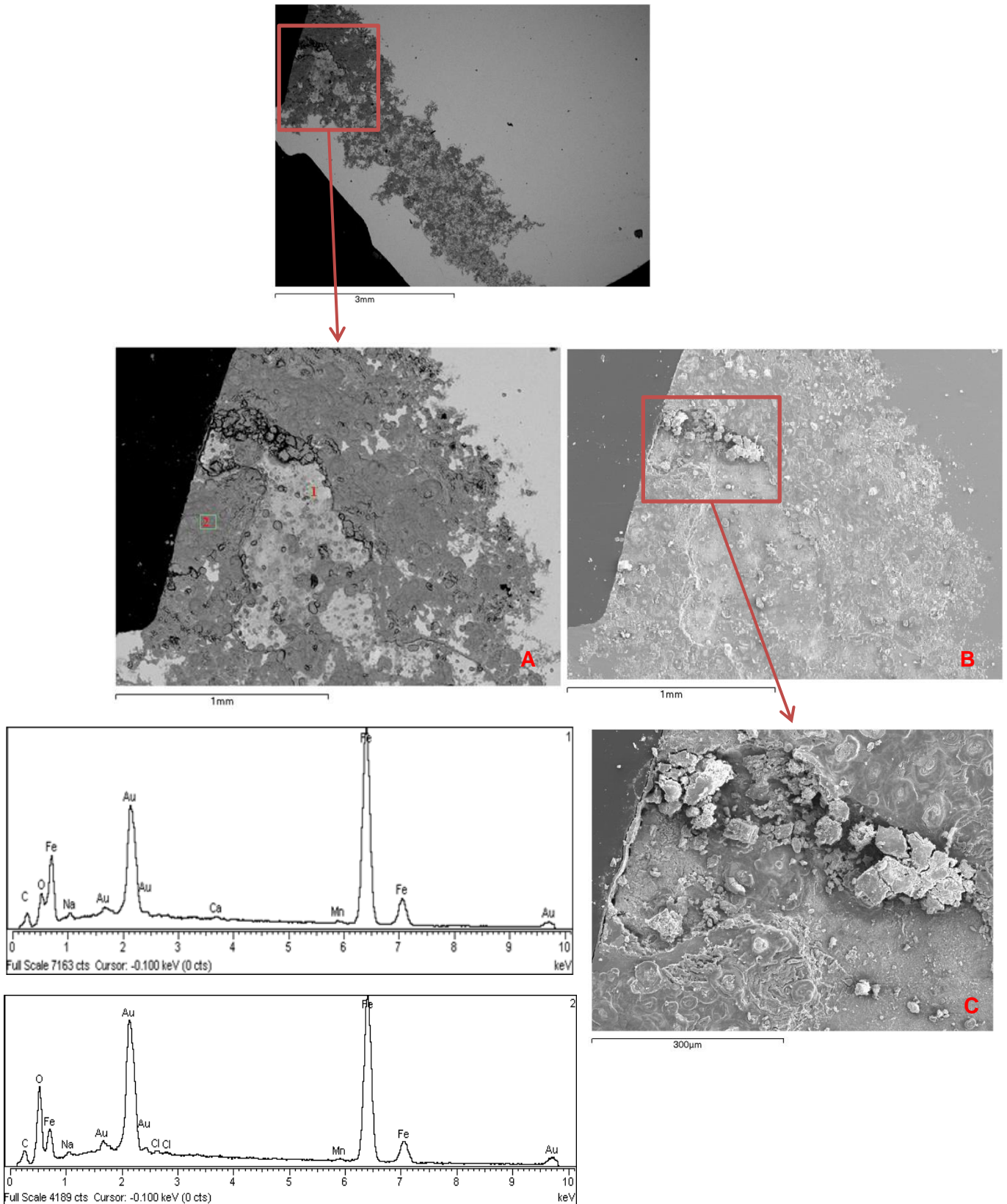


Figura 96: Micrografia da superfície do aço, onde A - modo ER, B- modo ES e C- zona ampliada de B, com polimento diamante (D), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 7% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

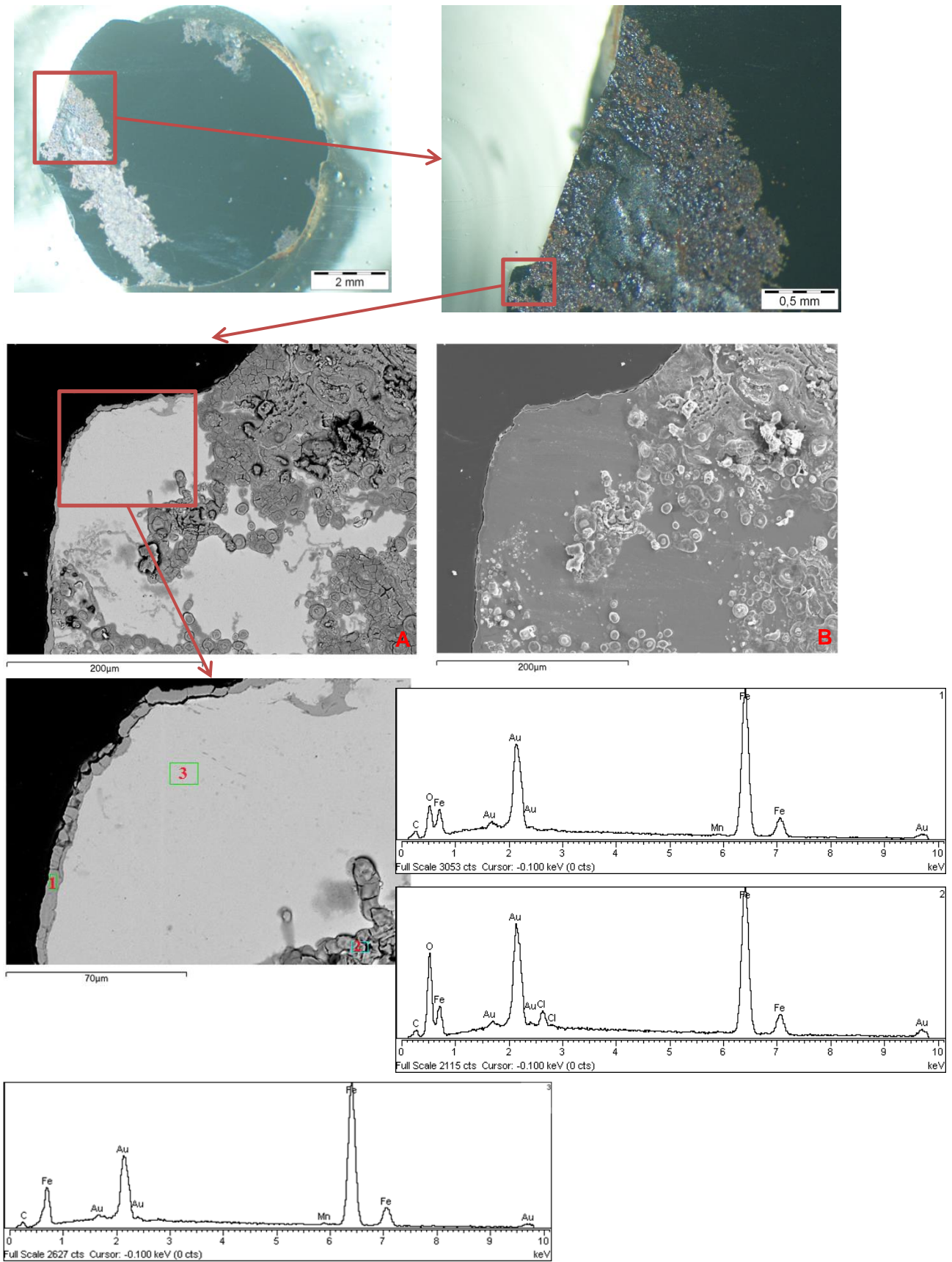


Figura 97: Micrografia da superfície do aço, onde A - modo ER e B- modo ES, com polimento diamante (D), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 7% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

• Condição P₅₀₀

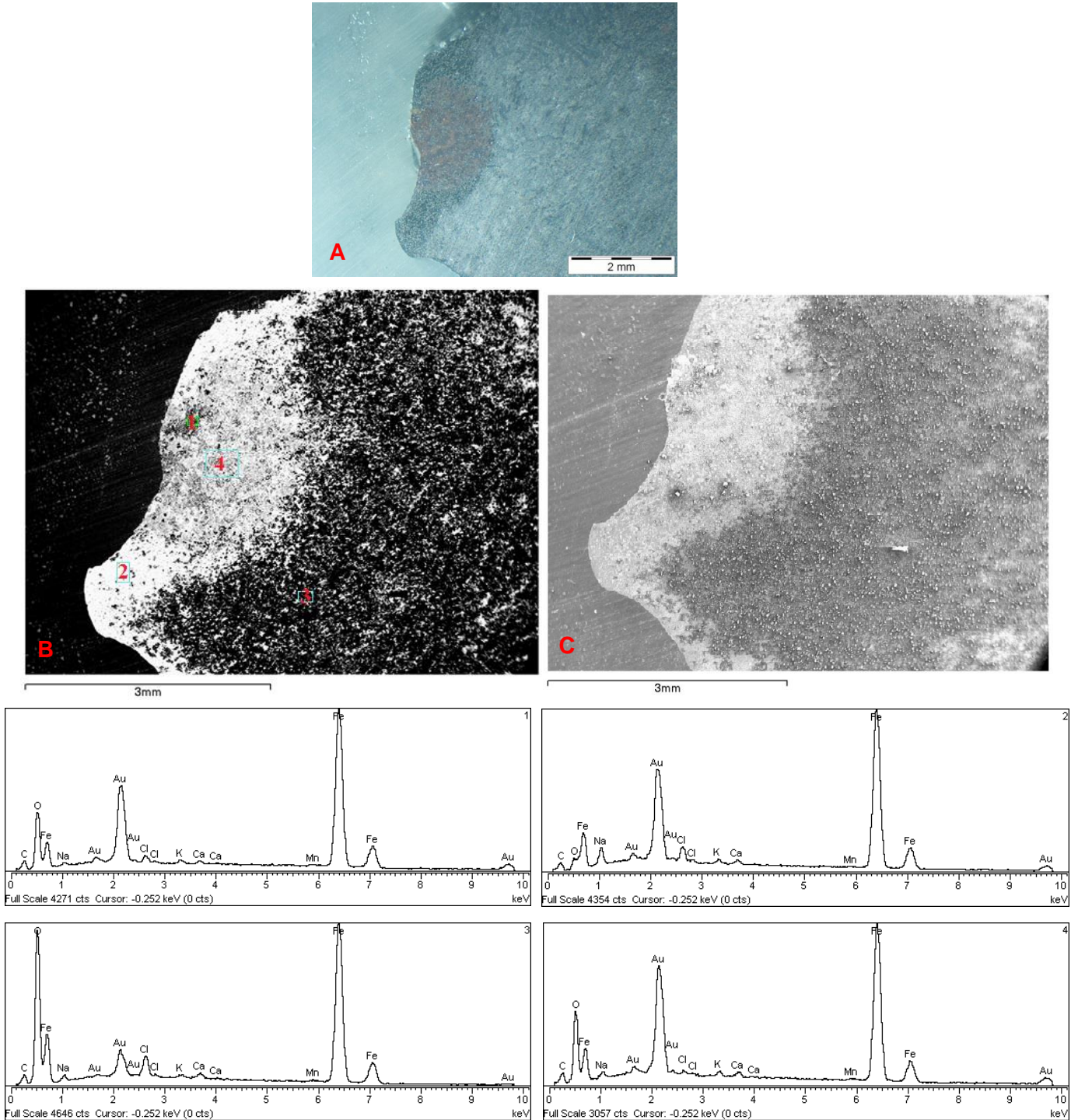


Figura 98: Micrografia da superfície do aço, com A) a imagem ao microscópio ótico com B) correspondente a imagem em modo ER e C) em modo ES da imagem em A, polida com lixa de granulometria 500 (P₅₀₀), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

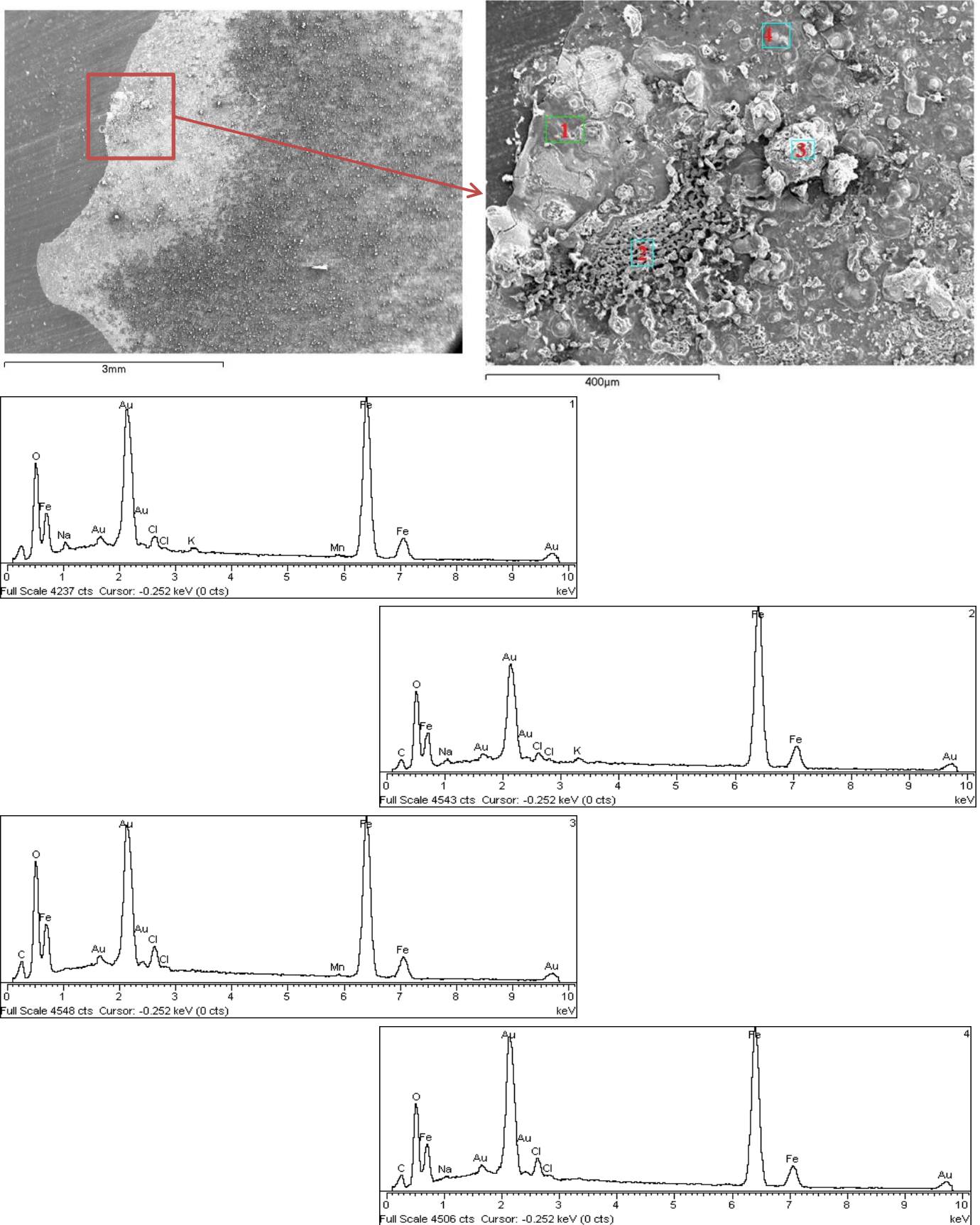


Figura 99: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida com lixa de granulometria 500 (P500), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

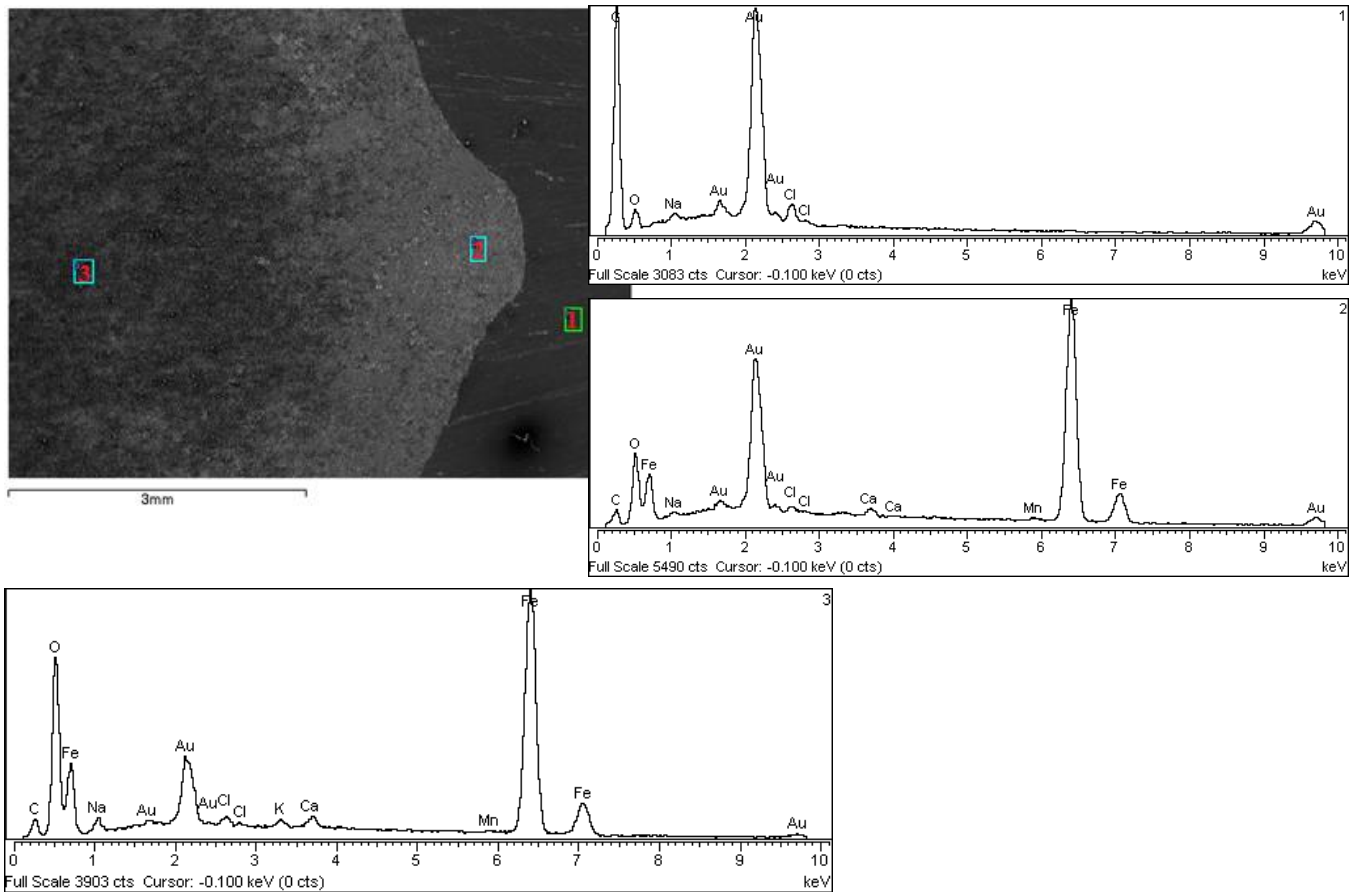


Figura 100: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida com lixa de granulometria 500 (P500), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

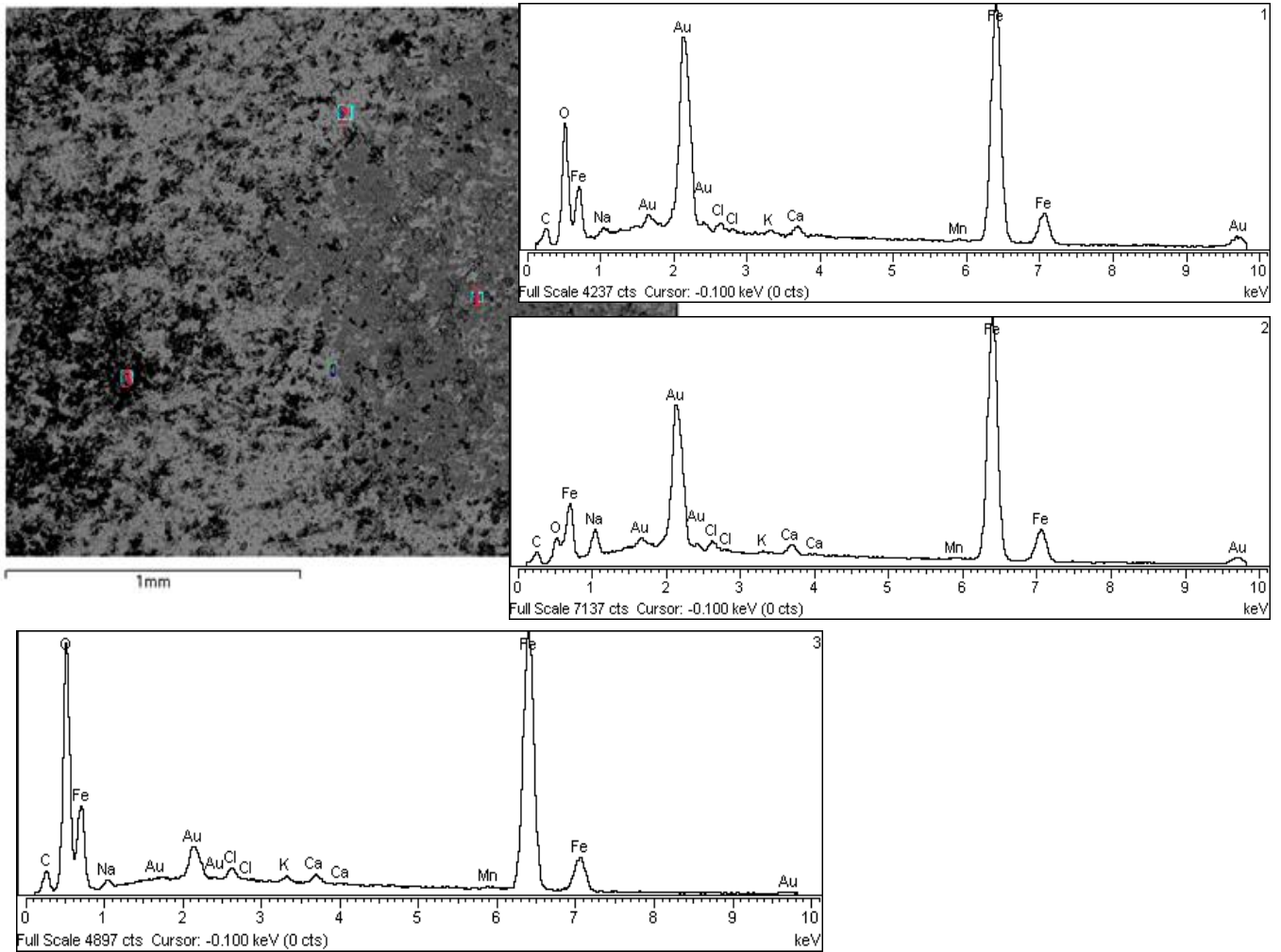


Figura 101: Micrografia da superfície do aço, em modo ER, polida com lixa de granulometria 500 (P500), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

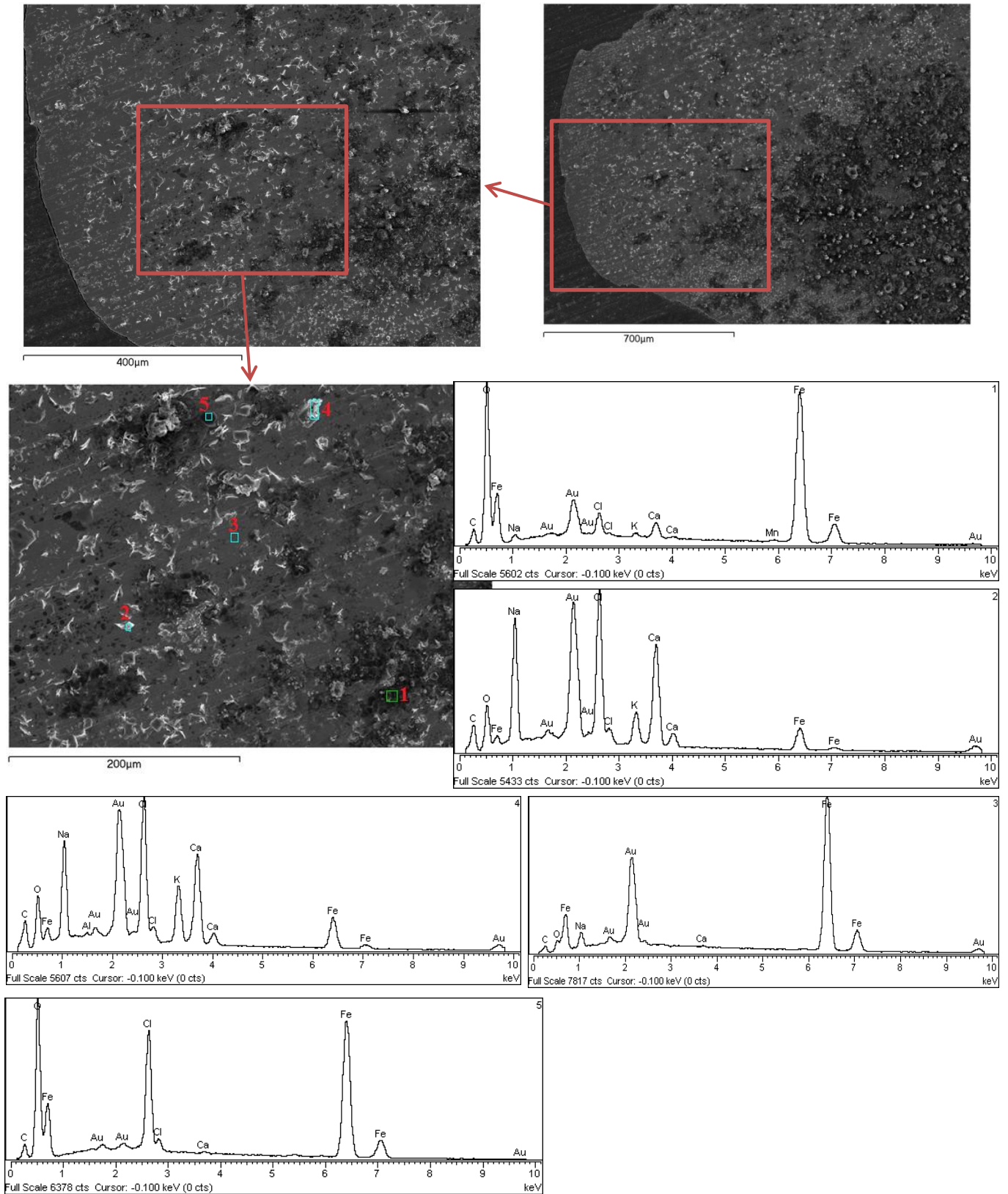


Figura 102: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida com lixa de granulometria 500 (P500), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

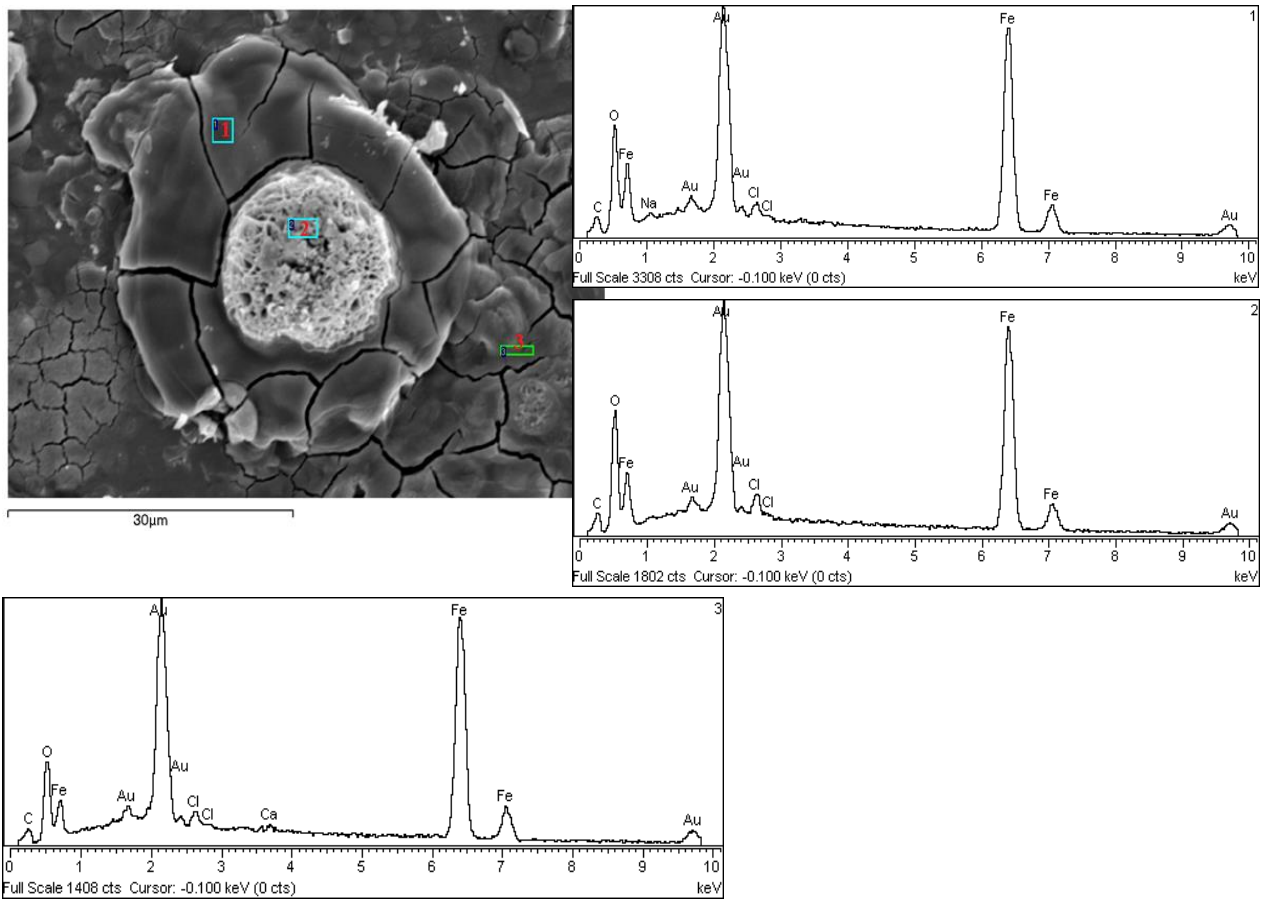


Figura 103: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida com lixa de granulometria 500 (P500), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

Condição T:

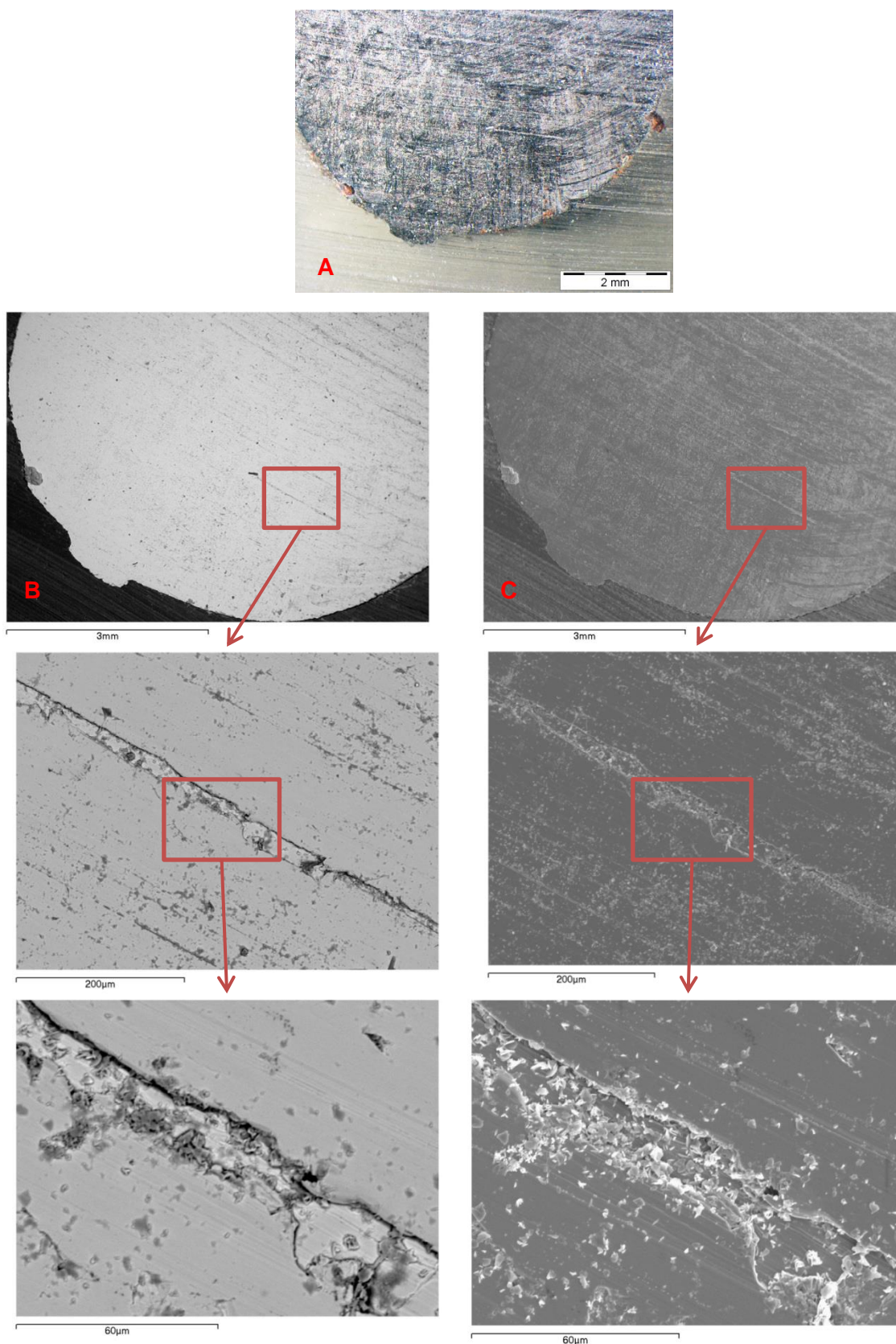


Figura 104: Micrografia da superfície do aço, com A) a imagem ao microscópio ótico com B) correspondente a imagem em modo ER e C) em modo ES da imagem em A, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos.

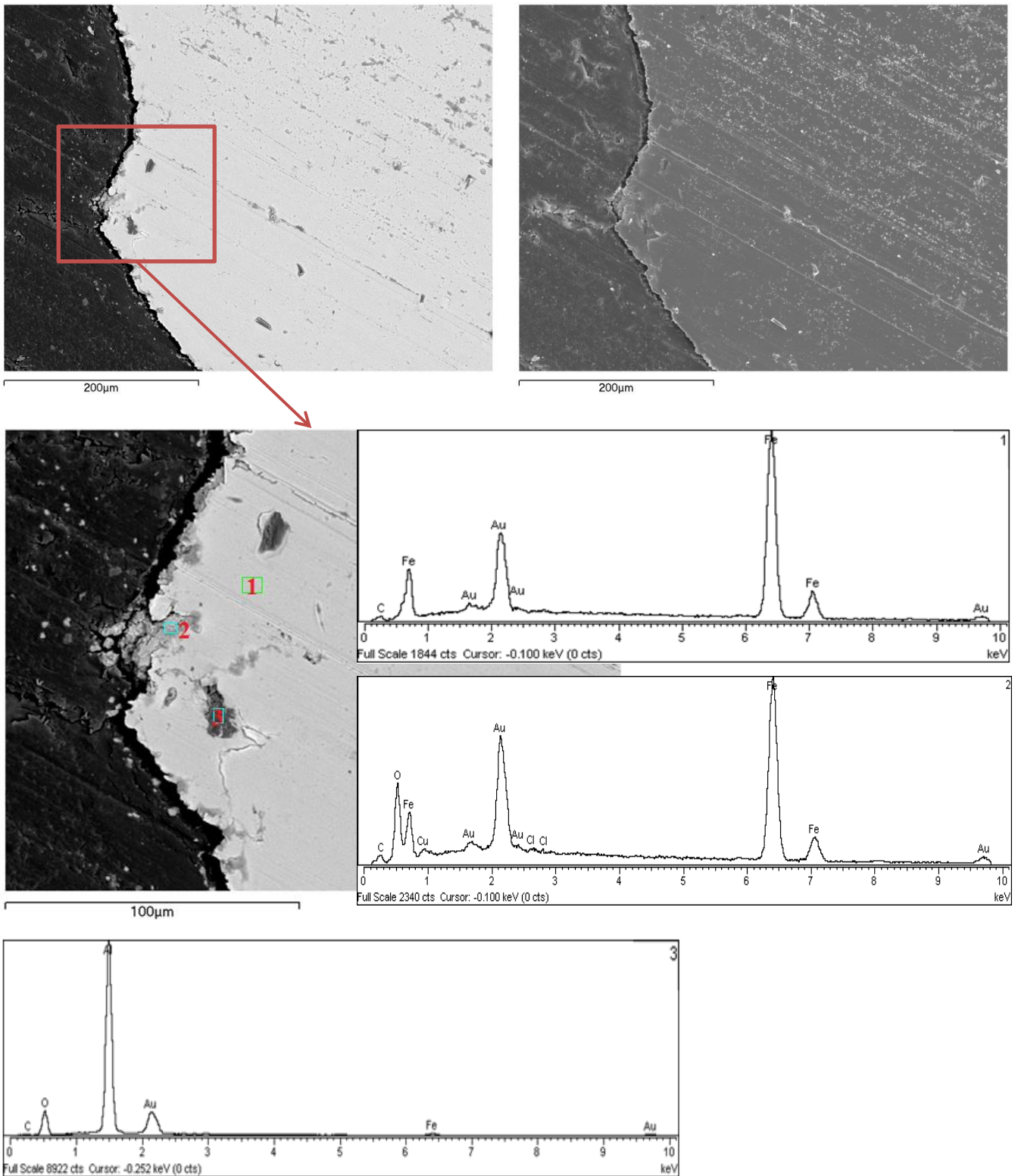


Figura 105: Micrografia da superfície do aço, com A) imagem em modo ER e B) em modo ES, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

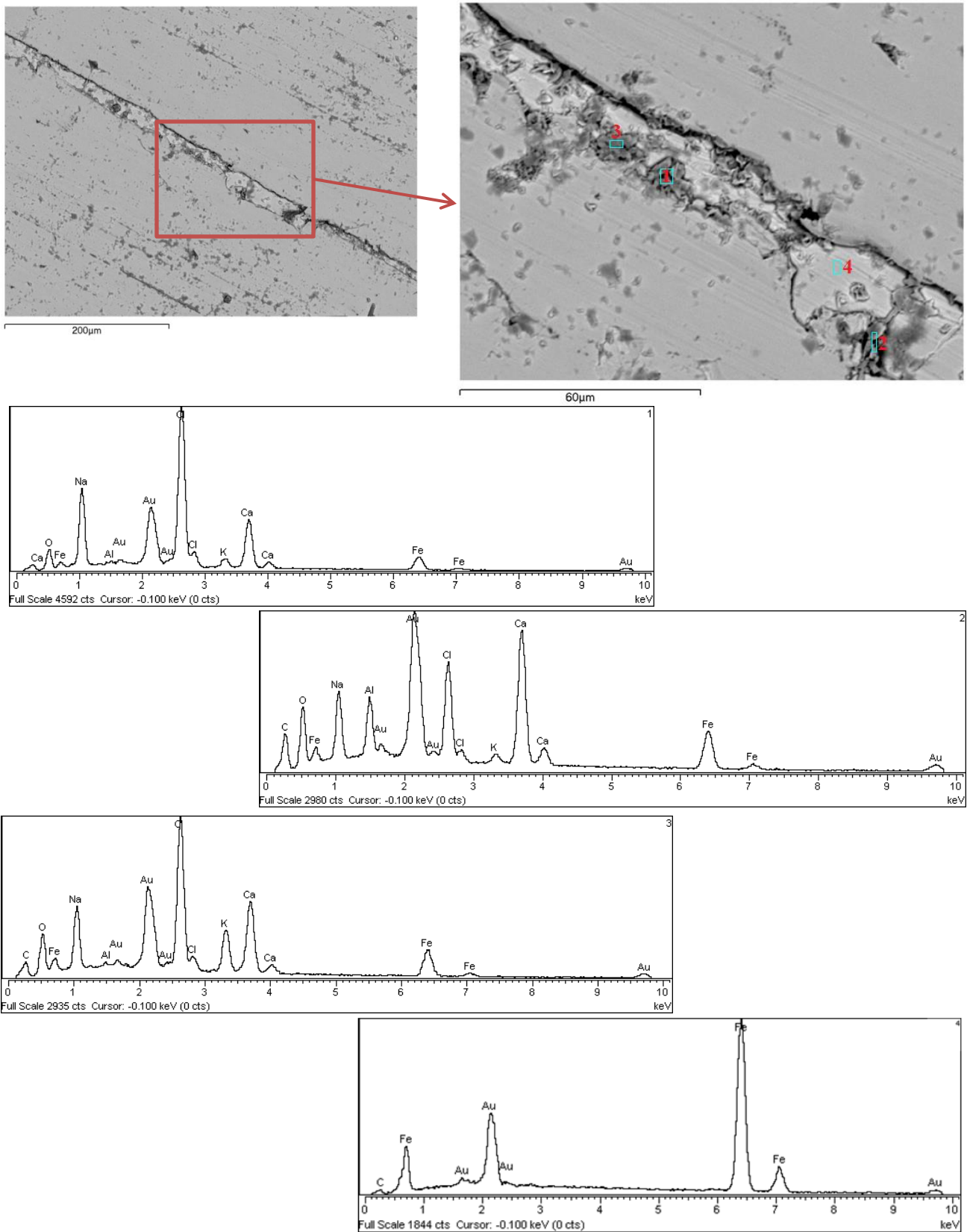


Figura 106: Micrografia da superfície do aço, em modo ER, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

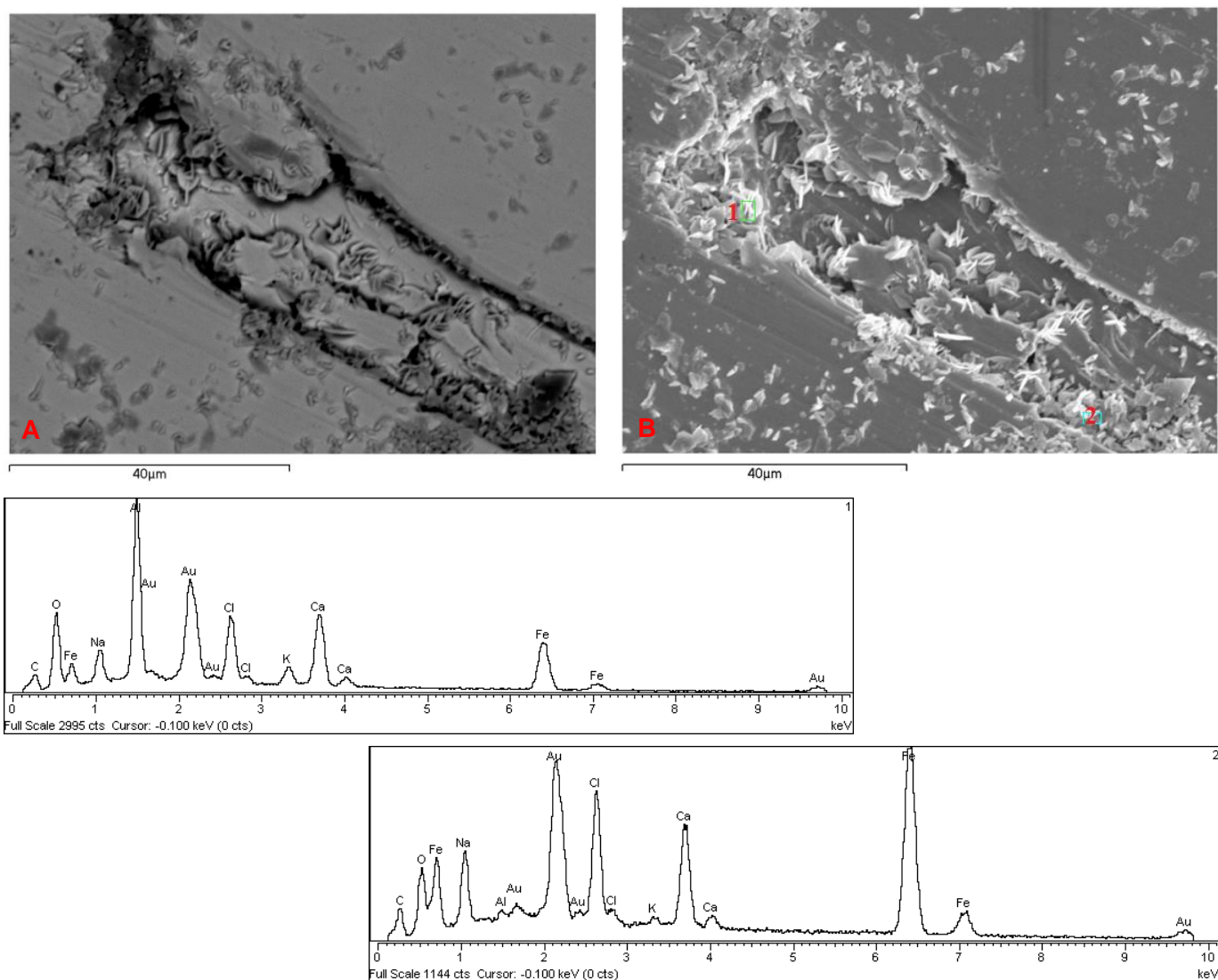


Figura 107: Micrografia da superfície do aço, com A) imagem em modo ER e B) em modo ES, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

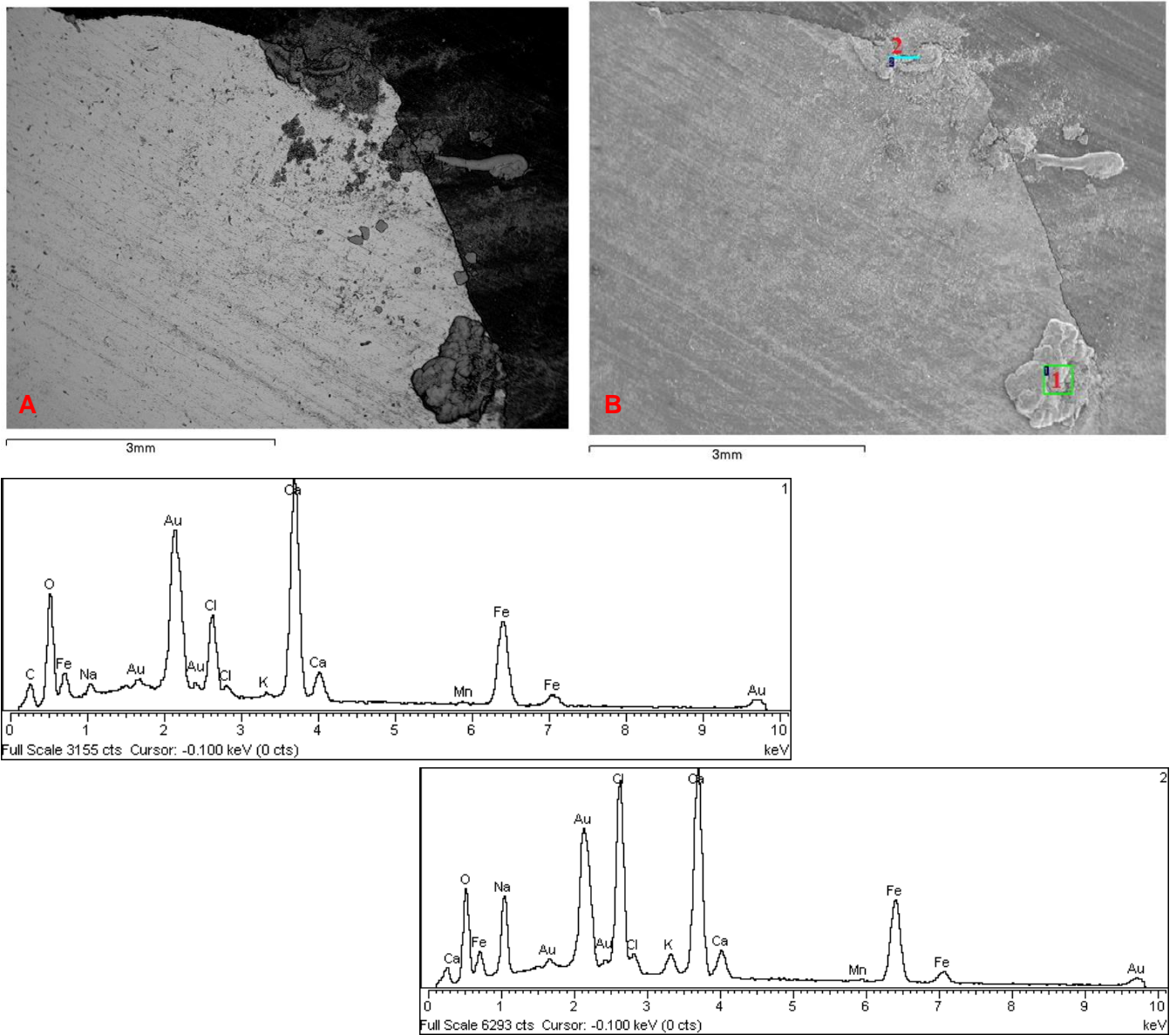


Figura 108: Micrografia da superfície do aço, com A) imagem em modo ER e B) em modo ES, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

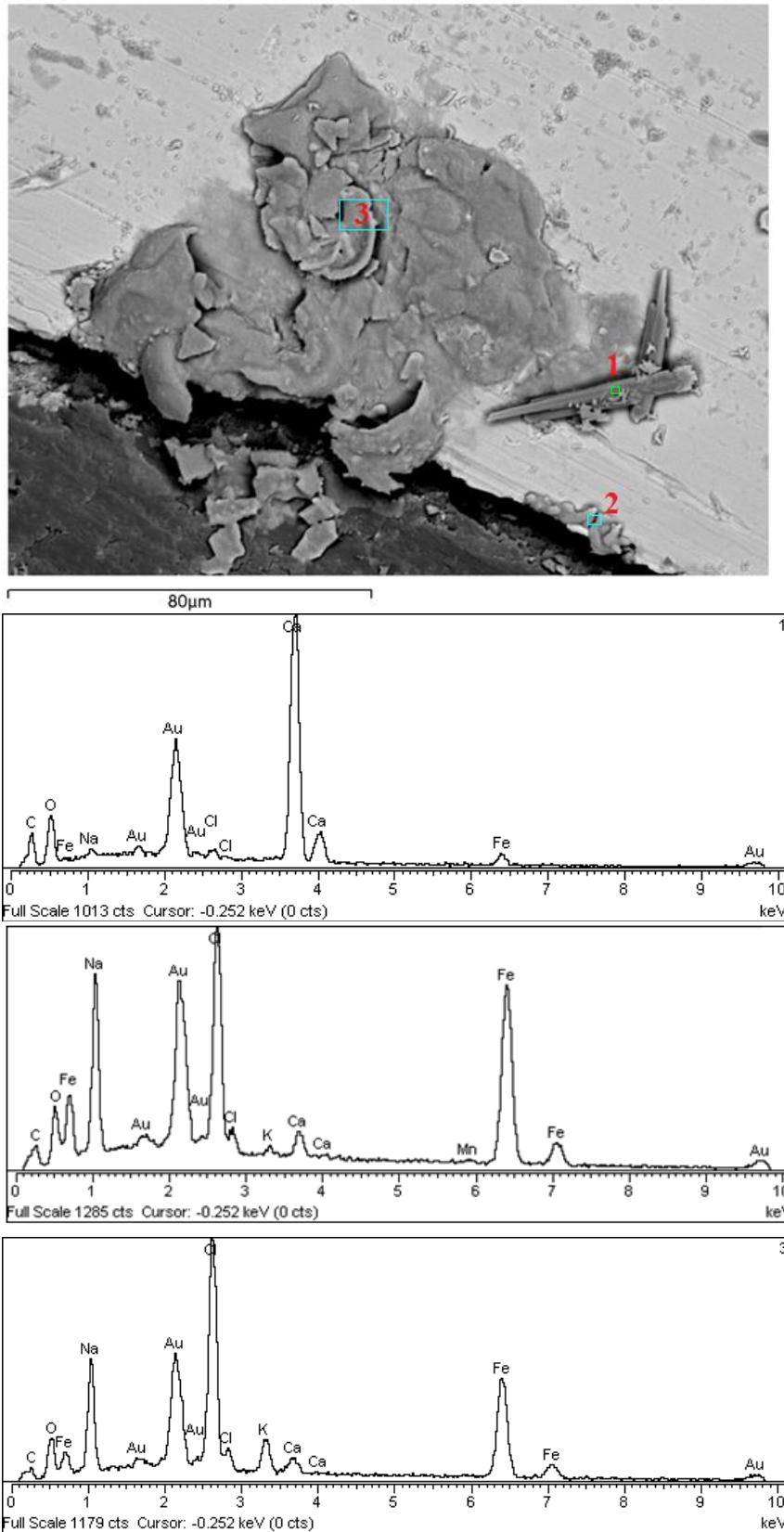


Figura 109: Micrografia da superfície do aço, em modo ER, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

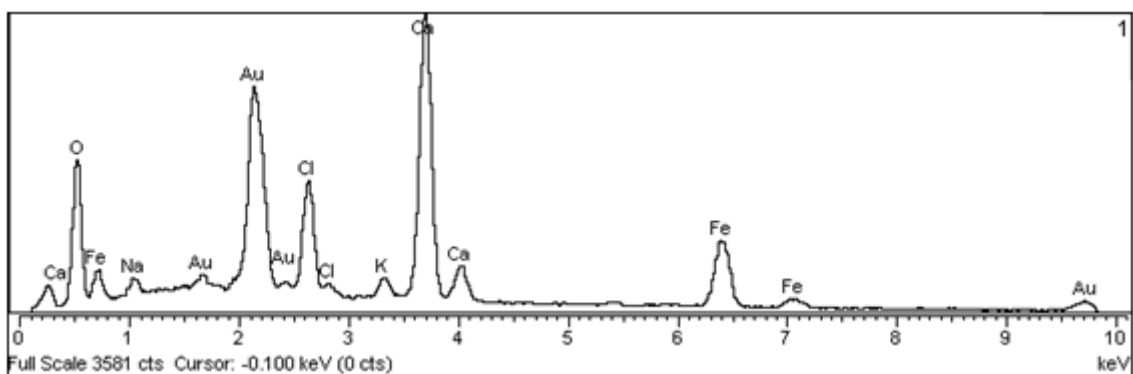
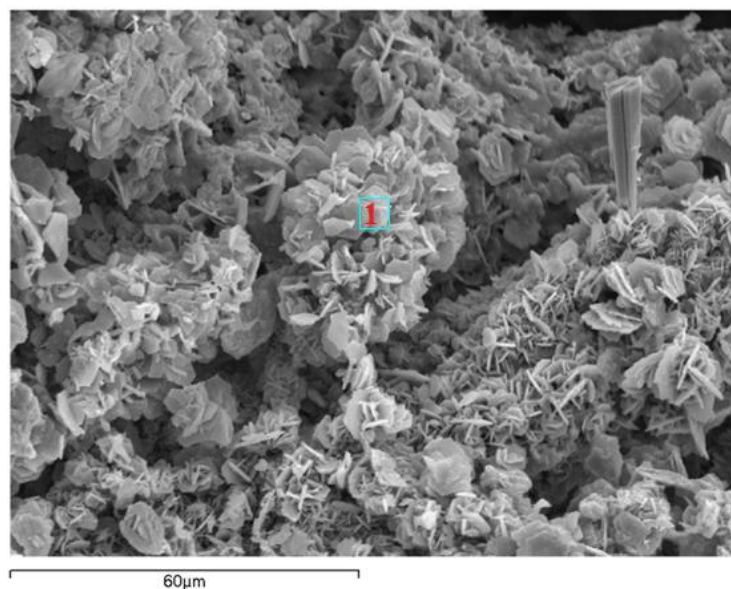


Figura 110: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, sem polimento (T), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

Condição D_H:

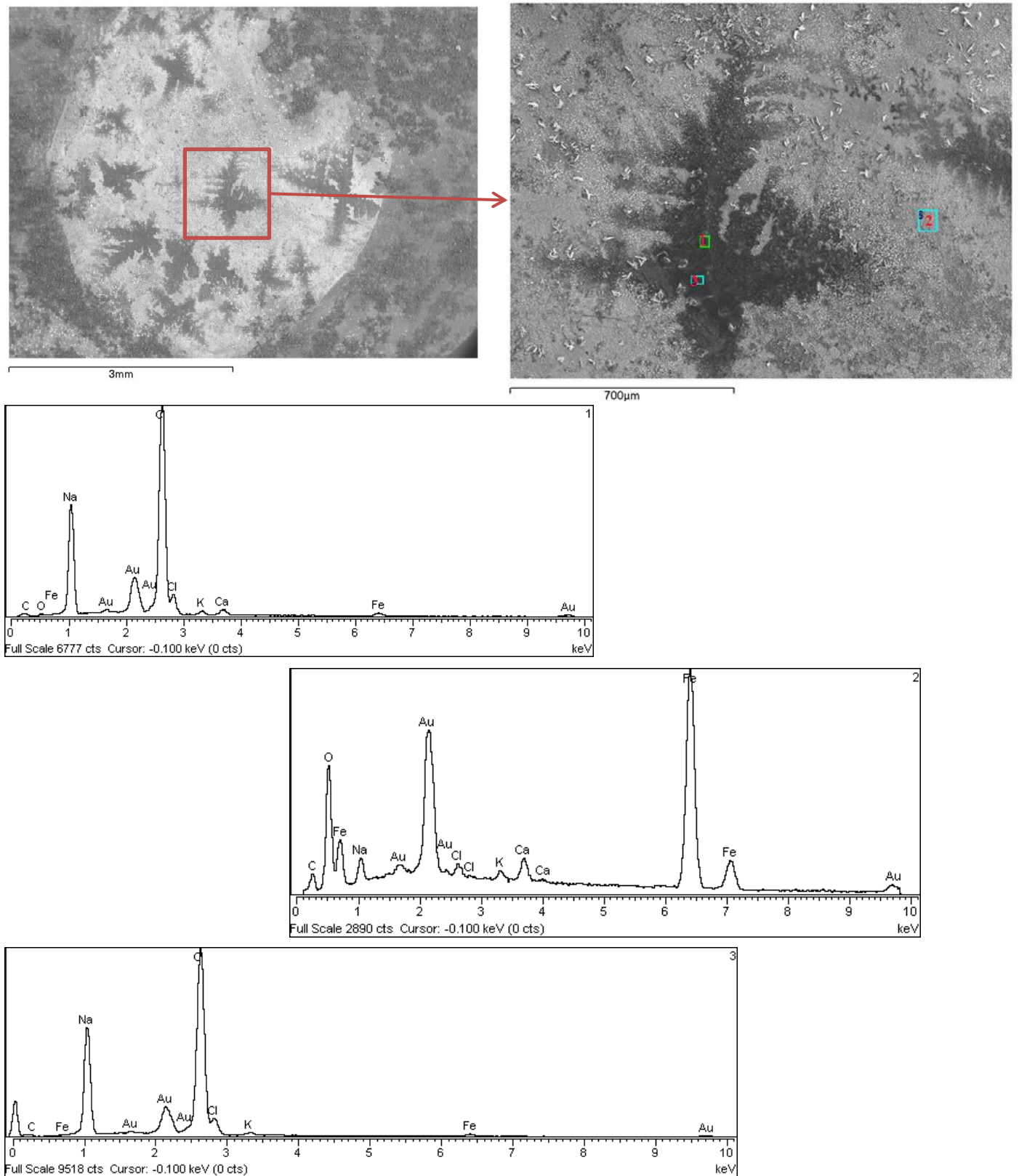


Figura 111: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

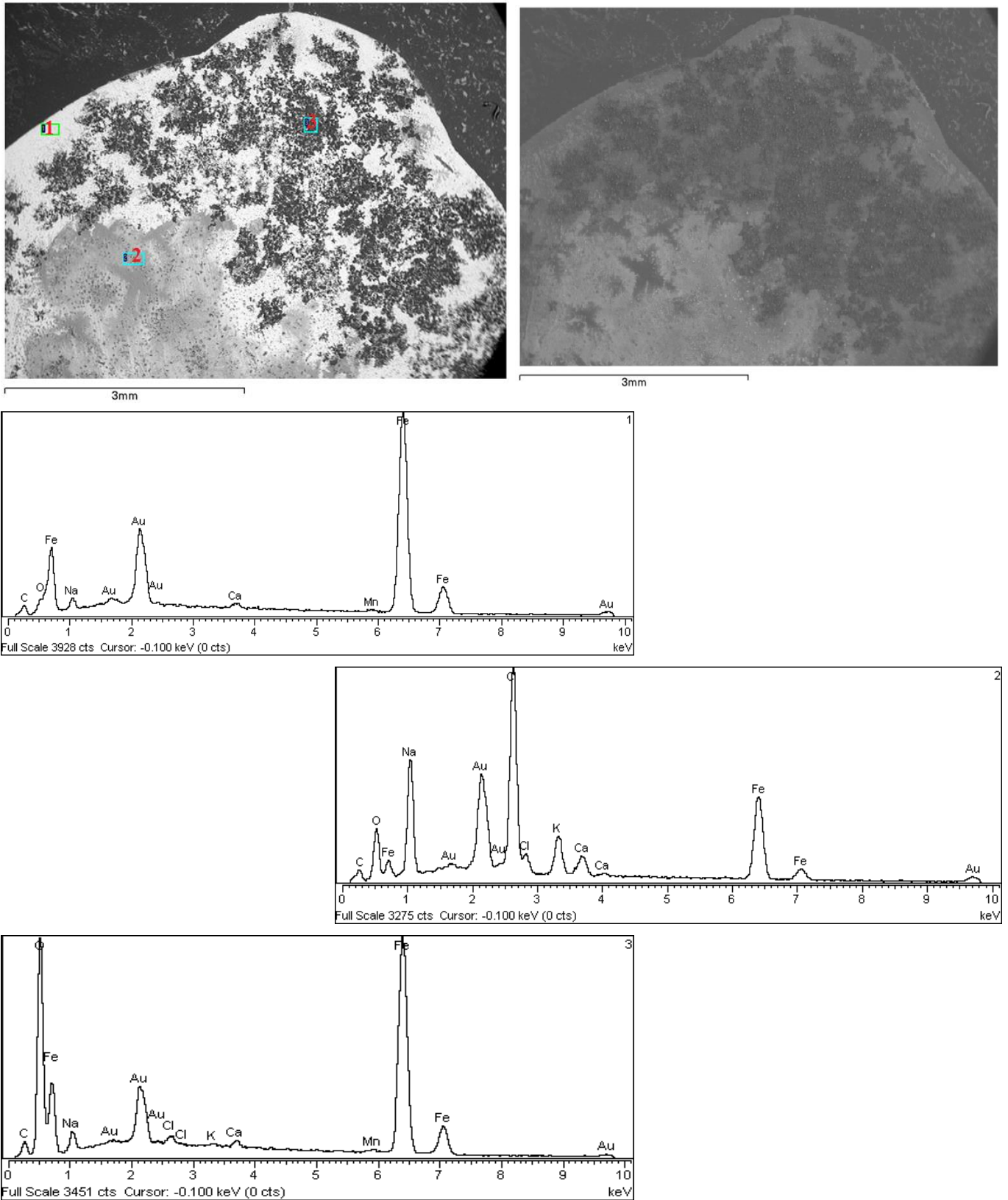


Figura 112: Micrografia da superfície do aço, A) em modo ER e B) em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

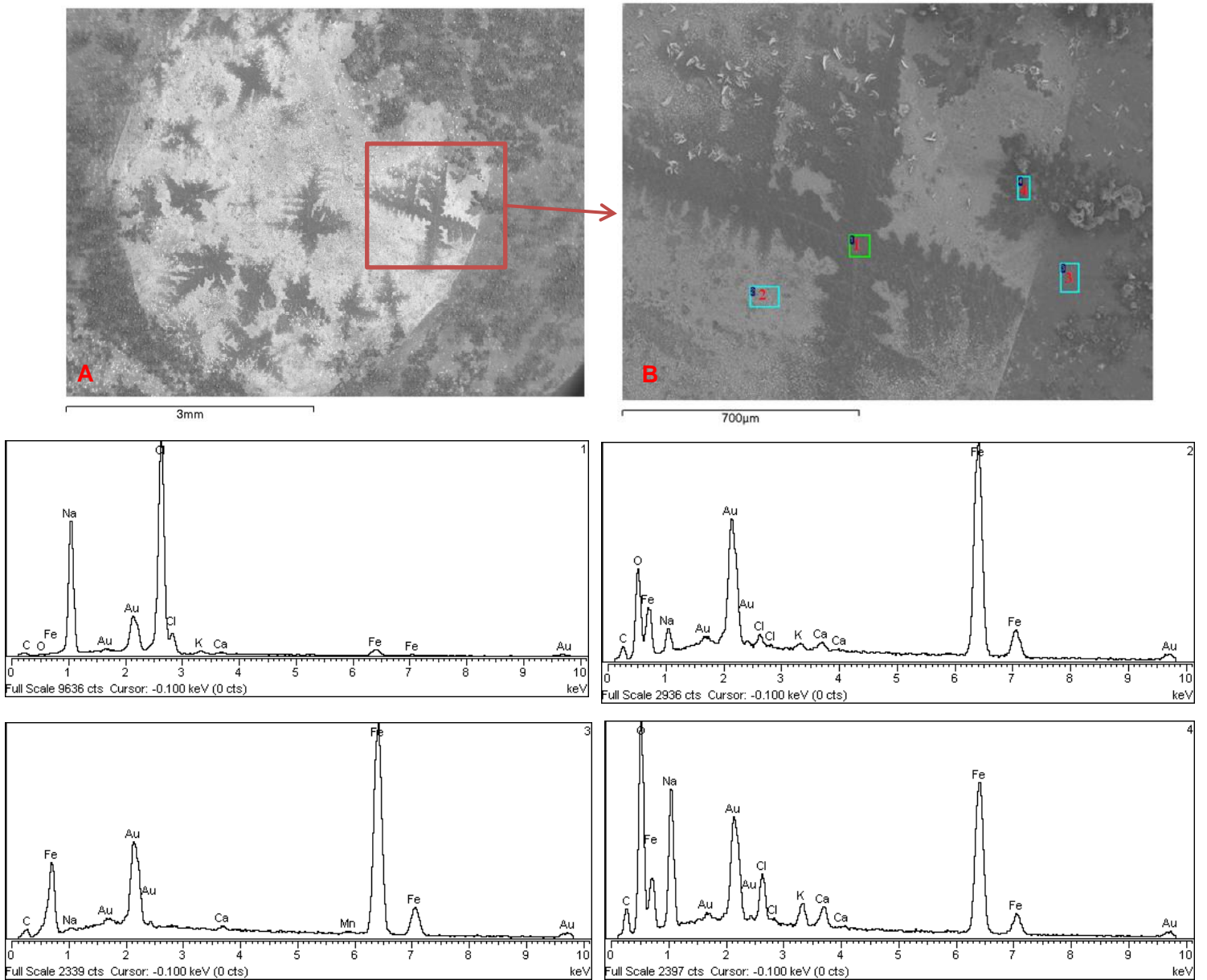


Figura 113: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

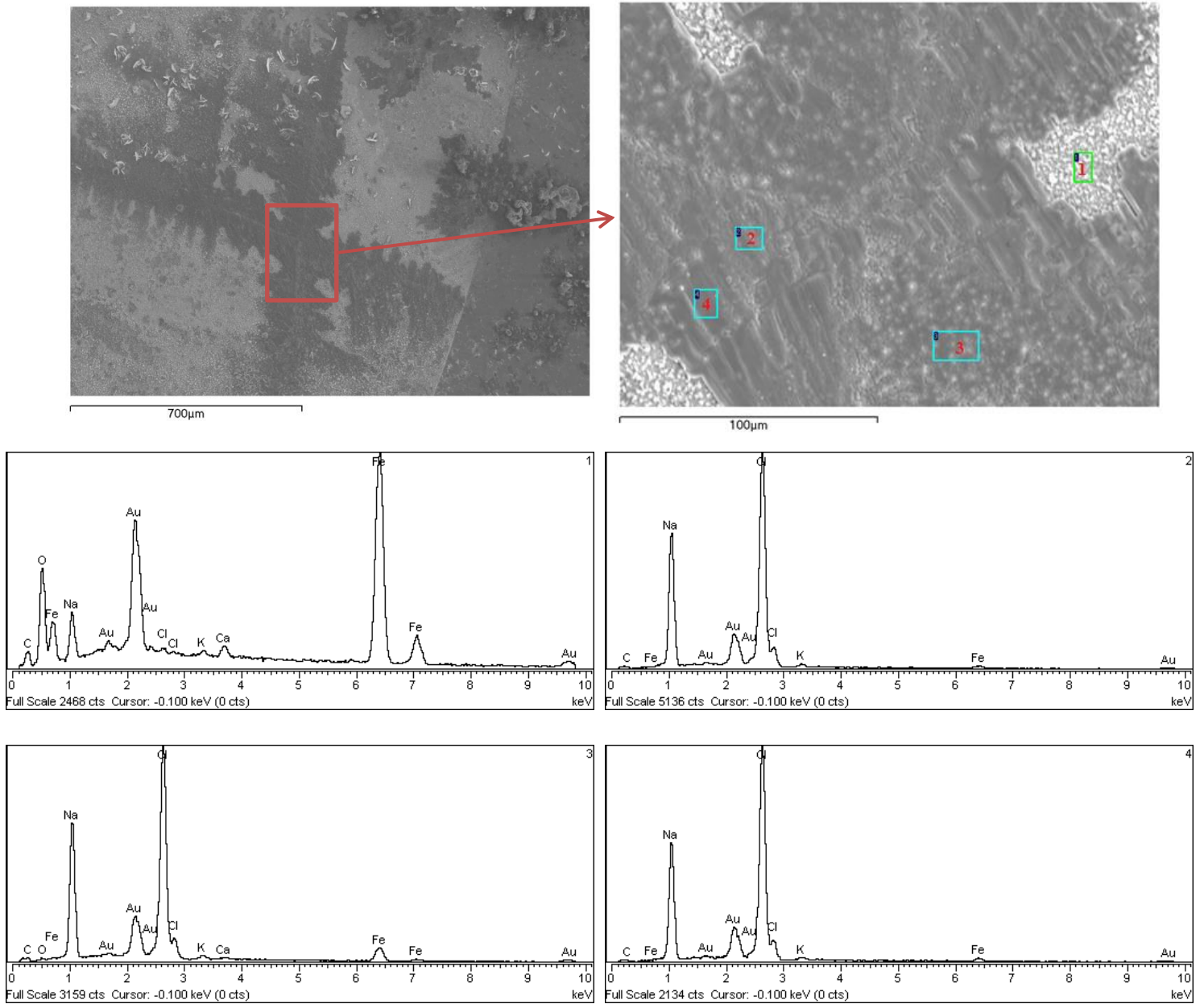


Figura 114: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

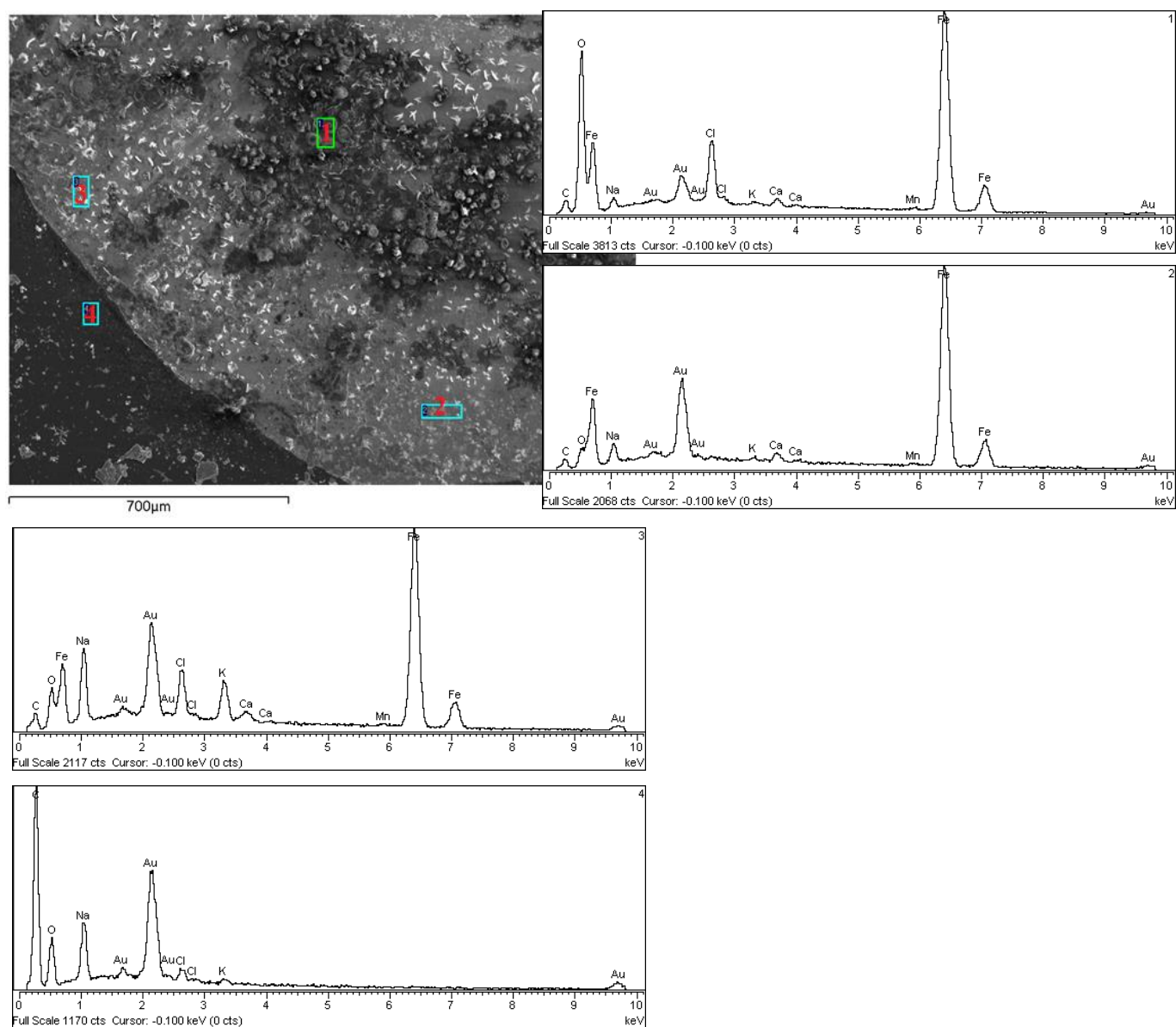


Figura 115: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

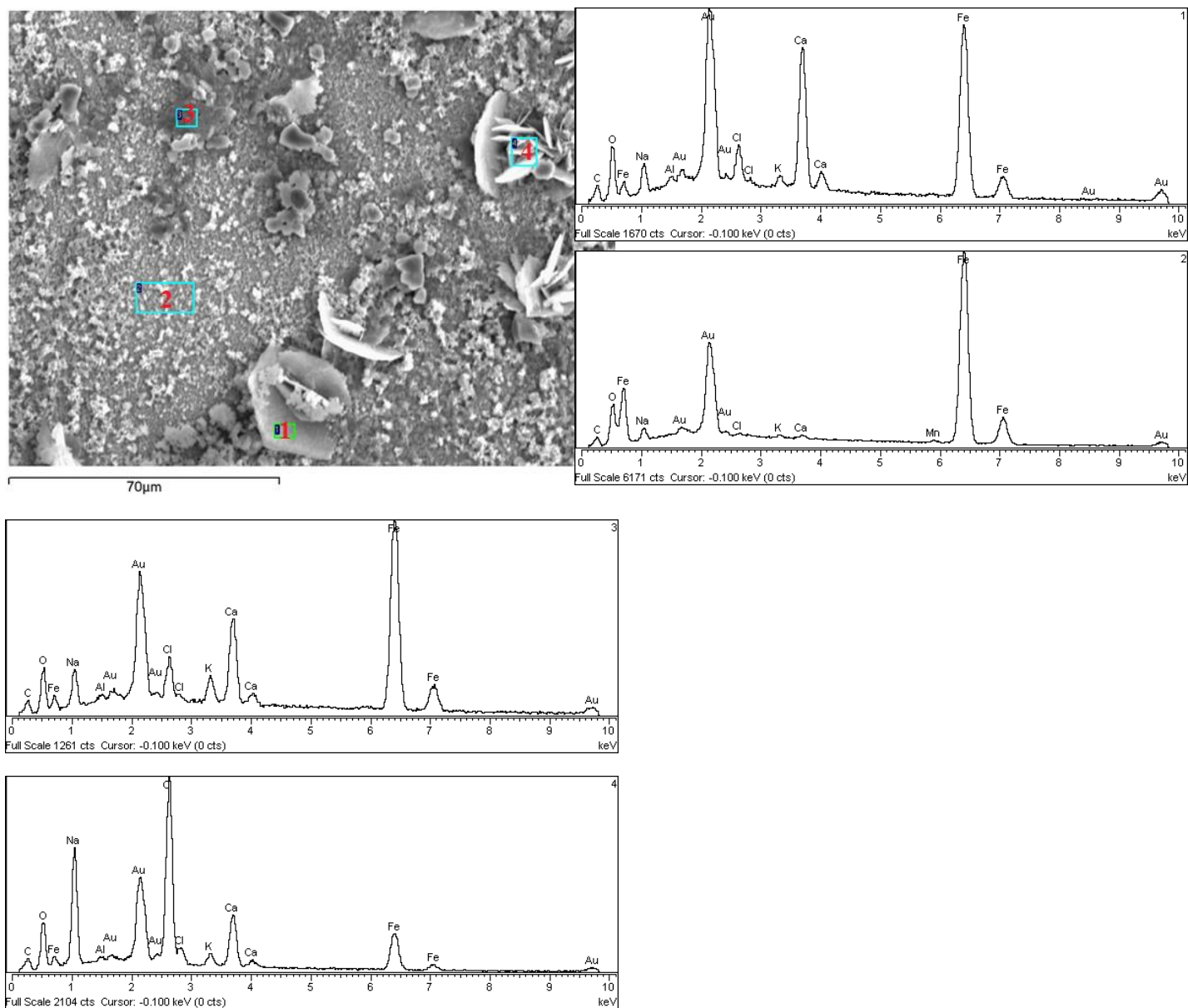


Figura 116: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

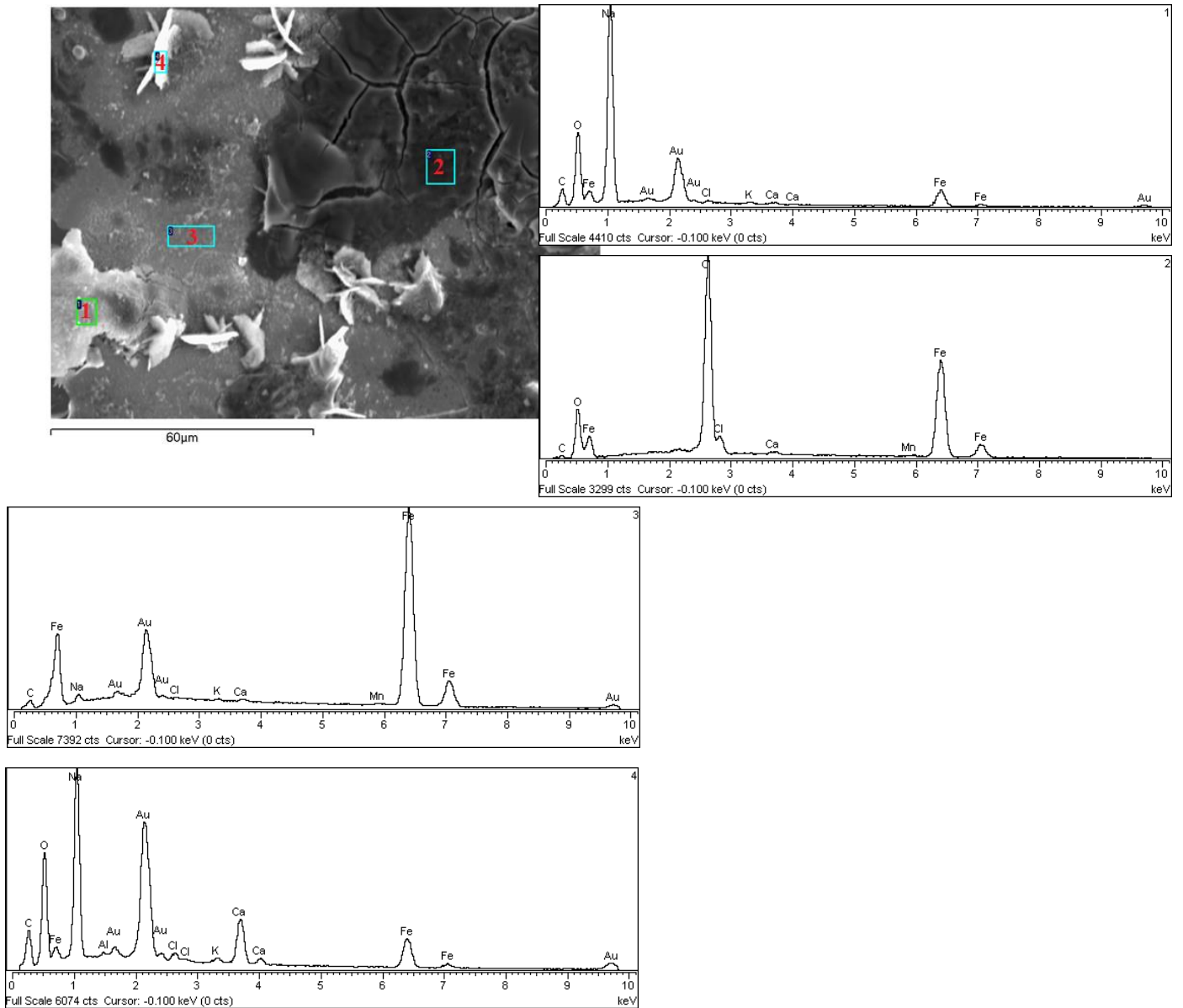


Figura 117: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

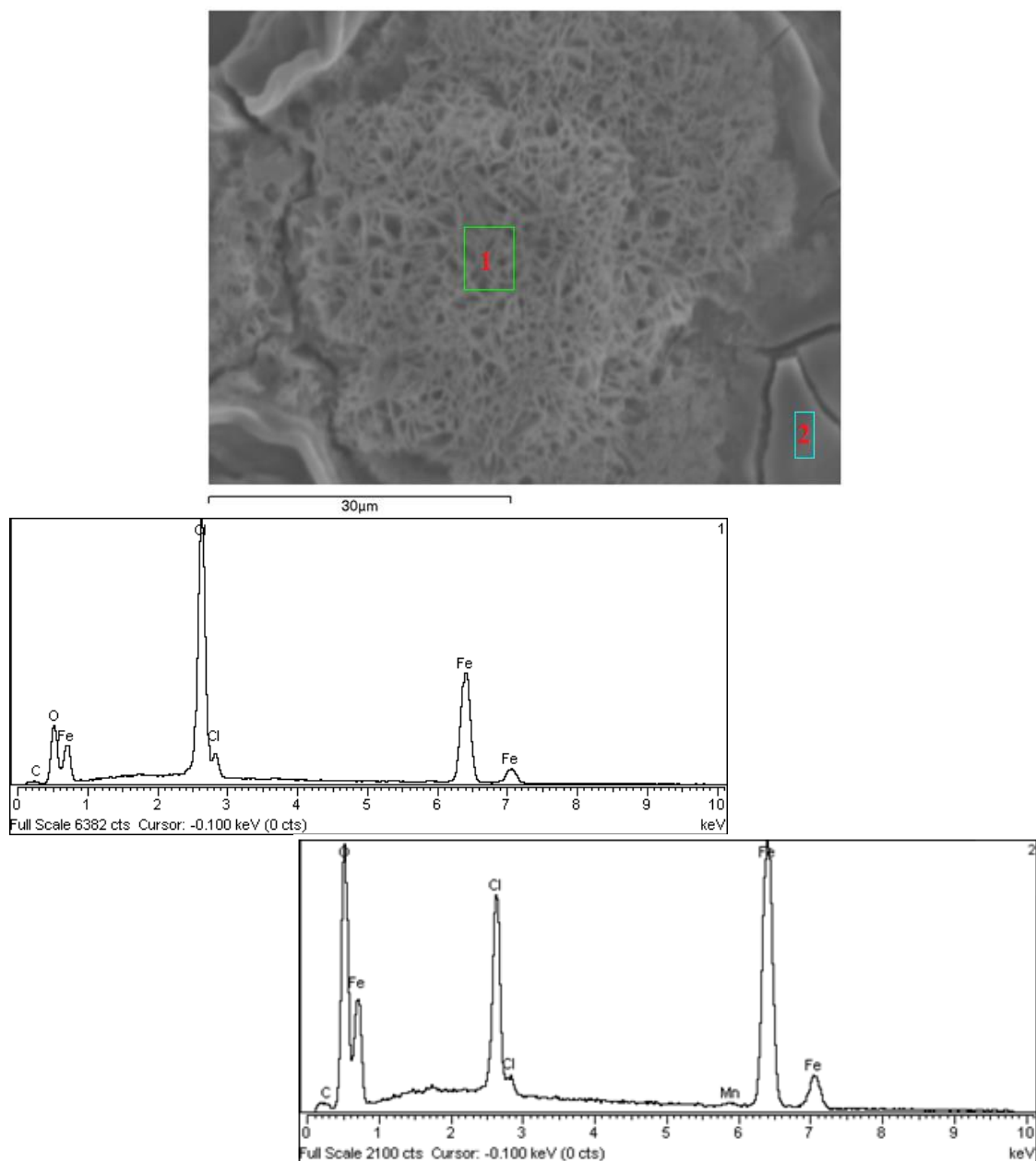


Figura 118: Micrografia da superfície do aço, em modo ES, polida e pré-oxidada (D_H), após polarização potenciodinâmica em solução SPS com 5% de cloretos e respectivos espectros EDS correspondentes a zona marcada na imagem.

Capítulo V

Considerações Finais

Considerações Finais

Com o presente trabalho pretendeu-se contribuir para o conhecimento da influência do estado de superfície/oxidação do aço das armaduras no teor crítico de cloretos (C_{crit}).

Dos estudos eletroquímicos em amostras de aço impregnadas em resina epoxídica com diferentes estados de superfície: “tal e qual” (T), espelhada (D), polida (P_{500}) e pré-oxidada (D_H), verificou-se, no potencial em circuito aberto, uma diminuição de potencial com o aumento da concentração de cloretos, o que está de acordo com os resultados publicados por vários autores que indicam que decréscimos significativos de potencial são indicativos da iniciação da corrosão por picada, devido a despassivação local do filme de passivação.

Como seria também espectável, verificou-se que o aumento da concentração de cloretos resulta num aumento na densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e na diminuição do potencial de corrosão (E_{corr}).

Das curvas de polarização potenciodinâmica verificou-se que o aço em solução simulativa dos poros do betão (SPS), com pH ~ 13.5, apresenta maior resistência a concentrações de cloretos para a condição D e menor para a condição T, ou seja, o teor de cloretos acima do qual se inicia a formação de picadas no intervalo E_{corr} a 500 mV vs. SCE é sequenciada por $D > D_H > P_{500} > T$. Para a condição D o teor de cloretos necessários para a rotura do filme de passivação é superior a 5% de iões cloreto, para D_H é superior a 3%, para P_{500} é superior a 3 e inferior a 4% e, para T, o teor de cloretos é superior 0%. A condição correspondente ao polimento com diamante (D) apresenta maior resistência à corrosão do que a “tal e qual” (T). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Boubitsas e Tang, Ghods *et al.*, Mammoliti *et al.*, Brown *et al* e Mohammed e Hamada [48–51], que concluíram que a iniciação da corrosão por picada se deu a concentrações de cloretos superiores para superfícies polidas, em comparação com superfícies com polimento suave ou nenhum.

Verificou-se, também, que as amostras que sofreram pré-oxidação (D_H) apresentam uma resistência à corrosão inferiores as amostras que sofreram polimento diamante (D) e superiores às amostras preparadas nas condições P_{500} e T. Verificou-se, para a condição com pré-oxidação (D_H) que o aço apresenta um valor de C_{Cl^-} inferior ao das amostras que sofreram polimento diamante (D), mas superiores as restantes condições (P_{500} e T). Visto que a diferença entre a D e D_H é a existência ou não de

óxidos a superfície, e visto que, D_H apresenta um valor de C_{Cl^-} inferior a D, tal pode ser explicado através da existência da camada de óxidos, que poderá não conferir proteção ao aço quando a mesma apresenta uma camada espessa de óxidos que podem tornar difícil a formação de um filme de passivação à superfície do aço por inexistência de oxigénio, o que poderá diminuir a resistência aos cloretos [78]. Por sua vez, a condição D_H apresenta um valor de C_{Cl^-} superior a T e igual a P_{500} e, onde verificou-se que, a condição correspondente à amostra que sofreu pré-oxidação (D_H) como para a condição P_{500} apresenta um valor de C_{Cl^-} igual a 3%. No entanto, na condição D_H , nas curvas de polarização, com 5% de cloretos, verificam-se aumentos bruscos de corrente de corrosão, mas estes não são tão elevados quanto a condição P_{500} quando imersa em solução com 4% de cloretos. Devido a este facto, considera-se que D_H apresenta uma melhor resistência a cloretos que a condição P_{500} . Tal pode, também, ser explicado através da existência de óxidos à superfície que confere proteção ao aço, ou seja, a camada de óxidos poderá aumentar a resistência para a iniciação da corrosão. Este facto foi verificado também por Cox *et al.*, Hansson e Sorensen, Mohammed e Hamada [51,79,80].

Assim sendo, conclui-se que o estado de superfície do aço tem uma elevada influência na iniciação da corrosão no betão armado. Para um polimento de diamante existe uma maior resistência ao ataque de iões cloreto, o que pode ser explicado através da formação de um filme de passivação com espessura uniforme à superfície do mesmo e conseqüentemente, existe uma redução de variabilidades e flutuações nas características eletroquímicas da superfície, reduzindo a formação de pilhas galvânicas à superfície do aço. Este facto, poderá aumentar a vida útil do betão armado em ambientes com elevados teores de cloretos, visto que uma amostra polida apresenta maior resistência a maiores concentrações de cloretos que uma que apresente heterogeneidades a superfície.

Verificou-se que, para além do estado de superfície do aço, o pH da solução simulativa dos poros do betão é também um parâmetro bastante importante. Constatou-se que o aumento de i_{corr} e diminuição de E_{corr} é muito maior para pH 11.6, podendo concluir-se, com base nos valores de densidade de correntes mais baixos verificados na SPS de pH 13.5, que o aço tem uma melhor resistência a corrosão neste valor de pH do que em condições de pH mais baixos (pH de 11.6). Este facto poderá ser explicado com a espessura do filme de passivação que aumenta com o aumento do pH, há uma elevada resistência para a formação de novas picadas à volta de picadas existentes devido ao efeito inibidor dos iões hidróxido (OH^-) que é mais

elevado a pH altos [56]. Deste modo, podemos concluir que o pH da solução porosa é uma propriedade bastante importante, visto que para pH mais elevados o aço apresenta melhor resistência e, conseqüentemente, menores velocidades de corrosão.

Da técnica SVET verificou-se que a formação de zonas ativas é quase imediata para teores de cloretos elevados a pH ~ 13.5 e a diminuição de correntes anódicas com o tempo pode ser explicado com a repassivação, enquanto as zonas catódicas estão afetadas com a precipitação de produtos de corrosão e conseqüentemente provocam o mesmo resultado (diminuição de corrente) [62]. Verificou-se um aumento de zonas ativas quando a concentração de cloretos é superior a 3%. No entanto, para estas concentrações, estas repassivam rapidamente, o mesmo não se verifica para concentrações de 5 e 7% de cloretos. Quando comparados os resultados obtidos ao fim de 5 minutos, numa solução sem cloretos e com 3% de cloretos, não se observaram diferenças significativas, no entanto com o decorrer do tempo, na solução com 3% de cloretos observaram-se algumas alterações (zonas ativas) na superfície do aço, sendo que estas não são permanentes, mostrando existirem zonas em que se formam picadas que rapidamente se repassivam.

Após cada ensaio eletroquímico as amostras foram observadas e realizados registos fotográficos de modo a perceber quais as zonas preferenciais para a iniciação da corrosão, de acordo com o estado de superfície. Verificou-se que as amostras ensaiadas nas mesmas condições apresentavam todos aspetos semelhantes, mas a corrosão tende a iniciar-se em zonas características, tais como junto à interface aço-resina, sendo que esta pode tornar-se generalizada com uma exposição prolongada aos iões cloreto.

Em zonas onde não se observa corrosão a olho nú nem ao microscópio ótico, quando observadas ao MEV-EDS, verifica-se que existe acumulação de cloretos em fendas (junto à interface) e em algumas zonas é possível observar a existência de produtos de corrosão, embora em pequena quantidade.

Por MEV-EDS verificou-se, também, que a corrosão se inicia preferencialmente na zona de interface aço-resina, visto que nessa zona existem fendas e vazios, condições favoráveis à ocorrência de corrosão intersticial. Com uma exposição prolongada aos iões cloretos esta propaga-se e torna-se generalizada. Ghods *et al* [57], verificou que, sem a existência da calamina, e, conseqüentemente, dos defeitos desta, a corrosão teria maior dificuldade em iniciar-se.

Verificou-se que, em condições em que o aço sofreu um polimento uniforme/homogêneo existia uma maior facilidade de deposição de cloretos (bem como outros constituintes da SPS) à superfície de uma forma homogênea, o que pode levar a posterior oxidação homogênea da superfície. Ou seja, para um polimento com lixa de granulometria 500 (P_{500}), em que existem deformações uniformes (traços contínuos e uniformes provenientes do polimento), existe a deposição uniforme nos interstícios de iões cloretos, que com o tempo e com acumulação nos mesmos levam a oxidação uniforme da superfície do aço, podendo levar a corrosão generalizada.

Nas amostras “tal e qual” (T), verificou-se uma maior concentração de cloretos nos defeitos induzidos pelo corte no aço. Estes defeitos à superfície do aço atuam como locais preferenciais de nucleação. Para além das deformações existentes na superfície do aço, do mesmo modo que para as outras condições de estado de superfície, a zona de interface aço-resina é uma zona preferencial para a iniciação de corrosão.

Nas amostras que sofreram pré-oxidação (D_H), verificou-se uma combinação dos óxidos existentes com elementos da solução simulativa dos poros do betão (SPS). Esta combinação é facilitada pela estrutura cristalina dos óxidos. A existência de vazios na superfície provoca diferenças na disponibilidade de oxigénio entre a superfície e as zonas adjacentes, cobertas com produtos de corrosão, que são suscetíveis em favorecer a acumulação de iões cloretos e conseqüentemente a formação de uma célula de arejamento diferencial na zona de contacto, levando a continuação da oxidação [19].

Para além disso, a existência da camada de óxidos porosa à superfície do aço, composta por produtos de corrosão e remanescentes do filme de passivação, reduzem significativamente o transporte mássico para dentro e para fora da picada, criando um meio interno ácido e agressivo, levando à continuação da corrosão. Este facto pode ser explicado através da diferença de potencial conferido pelas diferenças de pH entre o exterior e o interior da picada [18].

Assim sendo, conclui-se que o estado de superfície e o pH da solução intersticial são parâmetros muito importantes a ter em conta na determinação do teor crítico de cloretos no betão armado. Em termos práticos, para além do estado de oxidação do aço, um pH baixo dos poros do betão, conferido pela utilização de diferentes tipos de cimentos, pode conferir menor capacidade de resistência à corrosão do aço no betão por ação dos iões cloreto.

Referências Bibliográficas

- [1] M. da F.G.F.P. Moreira, Superfícies de betão aparente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1991.
- [2] J. Appleton, Património em betão - betão armado, 44. (2011) 64.
- [3] J. Appleton, Construções em betão – Nota histórica sobre a sua evolução, Instituto Superior Técnico - IST, 2011.
- [4] F.P. Torgal, S. Jalali, A durabilidade do betão de acordo com a norma NP EN 206-1:2007, Rev. Da Assoc. Port. Das Empres. Betão Pronto. 20 (2008).
- [5] A. Costa, J. Appleton, Estruturas de betão I - parte II - Materiais, Instituto Superior Técnico - IST, 2002.
- [6] A.F. da C. Cunha, Manual de controle de qualidade de construções pré-fabricadas, Instituto Superior Técnico - IST, 2011.
- [7] P. Bastos, Estruturas de concreto I - Fundamentos do concreto armado, Universidade Estadual Paulista, 2006.
- [8] J.M.. Mota, F.. Barbosa, A.. Costa e Silva, A.P.. Franco, J.. Carvalho, Reinforcement corrosion in reinforced concrete structures due to chloride ion attack, in: 54º Congr. Bras. Do Concreto, 54, Maceló - Alagoas, 2012: pp. 1–16.
- [9] Â.E.L. Amaral, Teor crítico de cloretos para iniciação da corrosão do aço no betão, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, ISEL, 2012.
- [10] A.C.I. ACI Committee, Cementitious materials for concrete, USA, 2013.
- [11] J.D.S. Coutinho, Materiais de construção 2: 1ª parte – ligantes e caldas, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), 2006.
- [12] K.C.A. Nóbrega, Formulação de pastas cimentícias com adição de suspensões de quitosana para cimentação de poços de petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.
- [13] H.S. Pereira, J.G. Martins, Materiais de construção I - execução de estruturas de betão, 2011.
- [14] M.A. Duart, Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza de casca de arroz residual sem beneficiamento, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), 2008.
- [15] P.J.P. Cunha, Conformidade da resistência à compressão do betão, Universidade do Minho - Escola de Engenharia, 2011.
- [16] C. Crauss, Penetração de cloretos em concretos com diferentes tipos de cimento submetidos a tratamento superficial, Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

- [17] W. Morris, A. Vico, M. Vazquez, S.R. De Sanchez, Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements, *Corros. Sci. - Elsevier Sci. Ltd.* 44 (2002) 81–99.
- [18] E. Bardal, *Corrosion and Protection*, Springer London, London, 2004. doi:10.1007/b97510.
- [19] N. Silva, Chloride induced corrosion of reinforcement steel in concrete: threshold values and ion distributions at the concrete-steel interface, Chalmers University of Technology, 2013.
- [20] M.A.O. Vaghetti, Estudo da corrosão do aço, induzida por carbonatação, em concretos com adições minerais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Escola de Engenharia, 2005.
- [21] M.P.T.N. Cunha, Desenvolvimento e avaliação de um sistema de monitorização da corrosão electroquímica no betão armado, Universidade de Aveiro, 2011.
- [22] G. Batis, A. Routoulas, E. Rakanta, Effects of migrating inhibitors on corrosion of reinforcing steel covered with repair mortar, *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 109–115. doi:10.1016/S0958-9465(01)00047-6.
- [23] I. Filipa Garcia Monteiro, Modelação da evolução da carbonatação em elementos de betão armado, Instituto Superior Técnico, 2010.
- [24] A. Esmailpoursaee, An analysis of the factors influencing electrochemical measurements of the condition of reinforcing steel in concrete structures, University of Waterloo, 2007.
- [25] J.A.A. Fallé, Identificação de problemas e soluções em betões e argamassas hidráulicas, Universidade Fernando Pessoa, 2012.
- [26] J. Verink, Simplified procedure for constructing Pourbaix diagrams, in: W.R. Revie (Ed.), *Corros. Handb., Second Edi*, Uhlig's Corrosion Handbook, Gainesville, Florida, 2000: pp. 111–124.
- [27] S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, a. Bahgat, Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. V. Role of chloride and sulphate ions in the corrosion of reinforcing steel in saturated Ca(OH)₂ solutions, *Corros. Sci.* 75 (2013) 1–15. doi:10.1016/j.corsci.2013.04.049.
- [28] A.M. da C. Gonçalves, Efeitos galvânicos na utilização seletiva do aço inoxidável no betão, Universidade de Lisboa: Faculdade de Ciências, 2013.
- [29] M.. Montemor, A.M.. Simões, M.G.. Ferreira, Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques, *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 491–502. doi:10.1016/S0958-9465(02)00089-6.
- [30] C. Cao, M.M.S. Cheung, B.Y.B. Chan, Modelling of interaction between corrosion-induced concrete cover crack and steel corrosion rate, *Corros. Sci.* 69 (2013) 97–109. doi:10.1016/j.corsci.2012.11.028.

- [31] T.D. Marcotte, Characterization of Chloride-Induced Corrosion Products that form in Steel-Reinforced Cementitious Materials, University of Waterloo, 2001.
- [32] J. Appleton, A. Costa, P. França, Efeitos estruturais da deterioração em estruturas de betão armado, Encontro Nac. Betão Estrutural 2004. (2004) 1–8.
- [33] F.C. da Rocha, Leituras de potencial de corrosão em estruturas de concreto armado: influência da relação água/cimento, da temperatura, da contaminação por cloretos, da espessura de cobrimento e do teor de umidade do concreto, Universidade Federal do Paraná, 2012.
- [34] A. Brenna, F. Bolzoni, S. Beretta, M. Ormellese, Long-term chloride-induced corrosion monitoring of reinforced concrete coated with commercial polymer-modified mortar and polymeric coatings, *Constr. Build. Mater.* 48 (2013) 734–744. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.07.099.
- [35] G. Polito, Corrosão em estruturas de concreto armado: causas, mecanismos, prevenção e recuperação, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- [36] M.C.R. Machado, Velocidade da corrosão do aço em argamassas cimentícias modificadas com polímeros, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, ISEL, 2013.
- [37] L.P. de S. Buono, Corrosão de armaduras em estruturas de concreto armado: ensaios eletroquímicos, Universidade Anhembi Morumbi, 2006.
- [38] RILEM, Draft recommendation for repair strategies for concrete structures damaged by reinforcement corrosion, *Mater. Struct.* (1995) 415–436.
- [39] U. Angst, B. Elsener, C.K. Larsen, Ø. Vennesland, Critical chloride content in reinforced concrete — A review, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1122–1138. doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.006.
- [40] O. Poupard, A. Ait-Mokhtar, P. Dumargue, Corrosion by chlorides in reinforced concrete: Determination of chloride concentration threshold by impedance spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 991–1000. doi:10.1016/j.cemconres.2003.11.009.
- [41] M.M. Orayith, The effect of bentonite on external corrosion of well casings, University of Manchester, 2012.
- [42] C.S. dos S. Tavares, Monitorização da resistência à corrosão localizada do aço inoxidável no betão, Universidade de Lisboa - Faculdade de Ciências, 2013.
- [43] K.Y. Ann, H.-W. Song, Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.* 49 (2007) 4113–4133. doi:10.1016/j.corsci.2007.05.007.
- [44] D.A. HAUSMANN, A probability model of steel corrosion in concrete, *Mater. Perform.* 37 (n.d.) 64–68.
- [45] G.R. Meira, C. Andrade, E.O. Vilar, K.D. Nery, Analysis of chloride threshold from laboratory and field experiments in marine atmosphere zone, *Constr. Build. Mater.* 55 (2014) 289–298. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.01.052.

- [46] L. Li, A. Sagués, Effect of metal surface condition on the chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions, *NACE Int.* (2000).
- [47] H. Yu, K.T.K. Chiang, L. Yang, Threshold chloride level and characteristics of reinforcement corrosion initiation in simulated concrete pore solutions, *Constr. Build. Mater.* 26 (2012) 723–729.
- [48] D. Boubitsas, L. Tang, The influence of reinforcement steel surface condition on initiation of chloride induced corrosion, *Mater. Struct.* (2014). doi:10.1617/s11527-014-0343-2.
- [49] P. Ghods, O.B. Isgor, G. McRae, G.P. Gu, J. Li, Effect of surface condition on the chloride-induced depassivation of rebar in concrete, *12th Int. Conf. Fract.* (2009).
- [50] L. Mammoliti, L. Brown, C. Hansson, B. Hope, The influence of surface finish of reinforcing steel and ph of test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions, *Cem Concr Res.* 26 (1996) 545–550. doi:10.1016/0008-8846(96)00018-X.
- [51] T.U. Mohammed, H. Hamada, Corrosion of Steel Bars in Concrete with Various Steel Surface Conditions, *ACI Mater. J.* 4 (2006) 233–242.
- [52] P. Ghods, O.B. Isgor, G. McRae, T. Miller, The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 2–11.
- [53] M.B. Valcarce, M. Vázquez, Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5007–5015. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.091.
- [54] M. Ormellese, M. Berra, F. Bolzoni, T. Pastore, Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 536–547. doi:10.1016/j.cemconres.2005.11.007.
- [55] B. Huet, V. L’Hostis, F. Miserque, H. Idrissi, Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 172–180. doi:10.1016/j.electacta.2005.04.014.
- [56] A. Poursaee, Corrosion of steel bars in saturated Ca(OH)₂ and concrete pore solution, *Concr. Res. Lett.* 1 (2010) 90–97.
- [57] P. Ghods, O.B. Isgor, G. a. McRae, J. Li, G.P. Gu, Microscopic investigation of mill scale and its proposed effect on the variability of chloride-induced depassivation of carbon steel rebar, *Corros. Sci.* 53 (2011) 946–954. doi:10.1016/j.corsci.2010.11.025.
- [58] P. Novak, R. Mala, L. Joska, Influence of pre-rusting on steel corrosion in concrete, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 589–593. doi:10.1016/S0008-8846(01)00459-8.

- [59] S.M. Abd El Haleem, E.E. Abd El Aal, S. Abd El Wanees, A. Diab, Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel: I. The early stage of passive film formation in Ca(OH)₂ solutions, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3875–3882.
- [60] F.J.L. Feliciano, *Corrosão do aço inoxidável em estruturas de betão*, Universidade de Lisboa – Faculdade de Ciências, 2012.
- [61] F.M. Queiroz, *Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga AA2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associadas a técnicas eletroquímicas*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares “Autarquia associada à Universidade de São Paulo,” 2008.
- [62] R. Zlatev, B. Valdez, M. Stoytcheva, R. Ramos, S. Kiyota, Solution Conductivity Influence on Pitting Corrosion Studies by SVET, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 2746–2757.
- [63] M. Terada, *Corrosão de Aços Inoxidáveis Avançados em Meios Fisiológicos*, Universidade de São Paulo, 2008.
- [64] M. Yan, V.J. Gelling, B.R. Hinderliter, D. Battocchi, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen, SVET method for characterizing anti-corrosion performance of metal-rich coatings, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2636–2642. doi:10.1016/j.corsci.2010.04.012.
- [65] A.C. Bastos, S.A.S. Dias, T.C. Diamantino, M. y. S. Ferreira, Uma introdução à técnica SVET, *Corrosão E Protecção Mater.* 32 (2013) 50–57.
- [66] A.M. Maliska, *Microscopia eletrônica de varredura e microanálise*, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, n.d.
- [67] R.A. Rohde, *Metalografia: Preparação de Amostras*, LEMM: Laboratório de Ensaio Mecânicos e Materiais, 2010.
- [68] A.A.N.S. ASTM, Standard practice for preparation of metallographic specimens (E3-95), *Annu. B. ASTM Stand.* 03 (1995).
- [69] J.N. Borges, *Preparação de Amostras para Análise Microestrutural*, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, n.d.
- [70] Metal specimen preparation, (n.d.) 5.
- [71] K. Geels, D.B. Fowler, W.-U. Kopp, M. Ruckert, *Metallographic and materialographic specimen preparation, light microscopy, image analysis and hardness testing*, 1st ed., ASTM International, West Conshohocken, USA, 2007.
- [72] LNEC, *Varões de Aço A400 NR para Armaduras de Betão Armado: Características, Ensaio e Marcação (E 449 – 2010)*, Lisboa, 2010.
- [73] Princeton Applied Research, M370 Princeton Applied Research: A unique multi-technique scanning electrochemical workstation, AMETEK. (2010).

- [74] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, *Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras -Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*, 2nd ed., EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.
- [75] Y. Guo, X. Wang, Y. Zhu, J. Zhang, Y. Gao, Z. Yang, et al., Electrochemical and xps study on effect of Cl on corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12769–12779.
- [76] C. Andrade, C. Alonso, On-site measurements of corrosion rate of reinforcements, *Constr. Build. Mater.* 15 (2001) 141–145. doi:10.1016/S0950-0618(00)00063-5.
- [77] H. Song, V. Saraswathy, Corrosion monitoring of reinforced concrete structures - A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 1– 28.
- [78] H. Yu, K.-T.K. Chiang, L. Yang, Threshold chloride level and characteristics of reinforcement corrosion initiation in simulated concrete pore solutions, *Constr. Build. Mater.* 26 (2012) 723–729. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.06.079.
- [79] R. Cox, K. Treadaway, B. Brown, Durability of corrosion resisting steels in concrete, *ICE Proc.* 86 (1989) 305–331.
- [80] C.M. Hansson, B. Sorensen, The threshold concentration of chloride in concrete for the initiation of reinforcement corrosion, in: N.S. Berke, V. Chaker, D. Whiting (Eds.), *Corros. Rates Steel Concr. ASTM Spec. Tech. Publ.* 1065, ASTM International, 1990: pp. 3–16.
- [81] F. Zhang, J. Pan, C. Lin, Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2130–2138. doi:10.1016/j.corsci.2009.05.044.