



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DE PARÂMETROS DE PROCESSO DE PREGOS COMUNS VISANDO
MELHOR RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Maíra de Paula Pereira de Lucena
136429

Professora Orientadora: Jane Zoppas Ferreira

Dezembro de 2010

Agradecimentos

A equipe do Desenvolvimento da Qualidade da Fábrica de Pregos da Usina Gerdau Riograndense, em especial ao João Vitor e ao Douglas.

Ao Laboratório de Corrosão e ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais da UFRGS.

Ao Luiz Henrique pelas análises de MEV, pelo auxílio com o idioma francês e pelas discussões sobre o trabalho.

Resumo

A matéria prima para a fabricação de pregos são arames de aço carbono. Esses arames são comumente trefilados e nesse processo se utilizam lubrificantes sólidos ditos sabões de trefila, que formam uma camada sobre a superfície do arame e podem desempenhar certa proteção contra corrosão do aço. A remoção desta camada pode ser realizada pelo polimento dos pregos.

Esse trabalho visa encontrar uma melhor rota de processo para obter maior resistência a corrosão de pregos comuns, avaliando o sabão utilizado e a etapa de polimento.

Os testes foram divididos em duas partes: a primeira avaliando o desempenho quanto à corrosão de pregos fabricados a partir arames trefilados com diferentes sabões e sem polimento; a segunda parte avaliando o comportamento do sabão atualmente utilizado, antes e após o polimento dos pregos.

Os resultados mostraram que para pregos comuns a troca do sabão atualmente utilizado por outro melhora a resistência à corrosão e que o polimento piora essa resistência.

Sumário

Lista de Tabelas	6
Lista de Figuras	7
1 Introdução	9
2 Objetivo	10
3 Revisão Bibliográfica.....	10
3.1 Conceitos gerais de pregos e arestas de aço	10
3.1.1 Trefilação do Arame.....	12
3.1.2 Corte	15
3.1.3 Polimento	17
3.2 Lubrificantes para trefilação	18
3.2.1 Sabões.....	19
3.2.2 Aditivos de pressão.....	20
3.3 Fundamentos de Corrosão.....	21
3.3.1 Fundamentos da Eletroquímica	21
3.3.2 Corrosão em Aço Carbono	24
3.4 Métodos de Análise e Caracterização.....	29
3.4.1 Ensaios Acelerados de Corrosão.....	29
3.4.2 Ensaios Eletroquímicos de Corrosão.....	30
3.4.3 Espectroscopia de Radiação de Infravermelho.....	31
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) aplicada à determinação de composição química.....	32
4 Materiais e Métodos	33
4.1 Primeira Etapa.....	33
4.2 Segunda etapa	35
5 Resultados	36
5.1 Primeira Etapa.....	36
5.2 Segunda Etapa	38
5.2.1 Caracterização dos sabões.....	38

5.2.2	Ensaaios de corrosão	42
6	Conclusão	46
7	Sugestões para trabalhos futuros.....	46
	Referências	47

Lista de Tabelas

Tabela 1. Dimensões comerciais de pregos e sua medida em mm. JP: Juge de Paris; LPP: Linha de Polegada Portuguesa; Pol: Polegada; BWG: Birmingham Wire Gauge.	10
Tabela 2. Tipos de pregos e suas aplicações.	11
Tabela 3. Série eletroquímica: potenciais de redução dos elementos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.	23
Tabela 4. Desempenho de cada amostra quanto aspecto visual e contra corrosão após 4h de exposição em Câmara Úmida.	37
Tabela 5. Imagem de MEV da superfície dos pregos e composição percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos analisados para o Sabão Novo.	40
Tabela 6. Imagem de MEV da superfície dos pregos e percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos para o Sabão Atual.	41
Tabela 7. Imagens e classificação quanto nível de corrosão das amostras da segunda etapa após ensaio em câmara úmida por 24 horas a 30°C.	43

Lista de Figuras

Figura 1.	Diagrama do processo de trefilação de arames para pregos.....	12
Figura 2.	Formação das espiras de fio máquina	12
Figura 3.	Diagrama esquemático de fieira.....	14
Figura 4.	Partes de trefiladora. Da esquerda para a direita: descarepador mecânico – dobramento do fio máquina provoca quebra e desprendimento da carepa; bobinas, caixas e suporte de fieira em máquina de múltiplos passes; bloco formador de espiras: arame produzido estocado em rolo.	15
Figura 5.	Caixa contendo lubrificante seco para trefilação. O arame entra por um orifício, passa pelo meio do lubrificante e entra na fieira, saindo do outro lado da caixa.....	15
Figura 6.	Máquina de corte convencional.....	16
Figura 7.	Peças de uma máquina de corte funcional. Da esquerda para direita: conjunto de craveiras; navalhas de corte; martelo.	16
Figura 8.	Parte de máquina rotativa: anel externo com pregos cortados; ajuste da quantidade de material a ser deformado para fazer a cabeça; pregos passando por rolo conformador da cabeça.....	17
Figura 9.	Tambor rotativo para polimento de pregos com mecanismo extrator de particulados – limalha e serragem.....	17
Figura 10.	Diagrama esquemático mostrando as transições de estados físicos de sabões conforme a temperatura.....	20
Figura 11.	Estrutura molecular do Dibenzil-disulfeto.....	21
Figura 12.	Exemplo de célula eletroquímica	22
Figura 13.	Gráfico mostrando curva de polarização anódica (azul) e catódica (preta) ..	24
Figura 14.	Diagrama de Pourbaix para o Ferro. Acima de pH 9 para o potencial de corrosão temos a passivação	27
Figura 15.	Esquema de montagem de um sistema para levantar curvas de polarização	31
Figura 16.	Esquema dos tipos interação que um material sofre ao ser atingido por um feixe de elétrons de alta energia. Em azul a região onde são emitidos raios X, captados pelo EDS	33
Figura 17.	Esquema mostrando condução dos testes da primeira etapa.	34
Figura 18.	Esquema mostrando condução dos testes da segunda etapa.....	36

Figura 19. Amostras da primeira etapa após ensaio em câmara úmida por 4 horas a 30°C. Da esquerda para a direita: Sabão Atual, ST1, ST2, ST3, ST4, ST5 e ST6.....37

Figura 20. Espectros de Absorção de Infravermelho dos lubrificantes que compõem o Sabão Novo e o Sabão Atual.39

Figura 21. Curvas de polarização anódica e catódica para o Sabão Novo (preto), Sabão Atual não polido (azul) e polido (vermelho). Da esquerda para a direita: 16X24, 18X30 e 19X39.....44

Figura 22. Curvas de potencial de circuito aberto para o Sabão Novo (preto), Sabão Atual não polido (azul) e polido (vermelho). Da esquerda para a direita: 16X24, 18X30 e 19X39.44

Figura 23. Diagramas de Nyquist para o Sabão Novo (preto), Sabão Atual não polido (azul) e polido (vermelho). Da esquerda para a direita: 16X24, 18X30 e 19X39.....44

Introdução

O aço é conhecido por sofrer corrosão em ambientes comuns (pH neutro, temperaturas na faixa de 25°C e ausência de íons agressivos). Sem uma proteção superficial e em atmosferas úmidas, como o caso do clima no sul do Brasil, o aço inicia rapidamente o processo de oxidação.

Partindo de ferro gusa e sucata até a fabricação dos pregos, o aço passa por inúmeras etapas. Uma das etapas importantes é o processo de trefilação, onde o fio-máquina, resultante da laminação a quente, é transformado em arame, a matéria prima para fabricação do prego.

A trefilação consiste em passar por uma seção cônica (fieira) um fio de aço, onde o diâmetro de entrada é maior que o diâmetro de saída. O diâmetro final desejado pode ser obtido em vários passes, isto é, com uma sequência de fieiras. Para reduzir o atrito e conseqüente desgaste de fieiras, utiliza-se lubrificantes, ditos sabões de trefila. A constituição básica destes lubrificantes são o estearato de cálcio e o estearato de sódio. Outros compostos podem estar presentes, mas são, em geral, de sigilo dos fabricantes.

A trefilação controla, portanto, características como o diâmetro, a resistência mecânica e propriedades de superfície dos pregos. A incorporação de lubrificante na superfície do arame altera seu comportamento mediante o processo corrosivo. Em pH acima de 9 o aço forma uma camada protetora de óxido. Esse fenômeno se chama passivação e é ele quem garante o uso do aço como elemento estrutural nos concretos [7]. Os sabões costumam ter pH básico (maiores que 7), e formam uma película ao redor do arame trefilado. Assim, existe uma tendência de que o aço associado à camada de lubrificante tenha desempenho melhor que sem esta camada em termos de corrosão. Outros fatores, como presença de elementos nocivos e homogeneidade da camada de sabão, também devem ser considerados.

Apesar de não ser esta a função dos sabões, eles devem ser formulados de forma a não provocar aceleração do processo corrosivo ou então, se possível, melhorar a proteção superficial dos arames.

Nesse trabalho foram estudados o comportamento de sabões de trefila em termos de sua eficiência como uma possível proteção superficial anti corrosiva, e a influência da etapa de polimento para a corrosão de pregos comuns.

Objetivo

Encontrar, dentre as possibilidades disponíveis, um novo sabão para trefilação dos arames para pregos e avaliar o efeito da etapa de polimento no que tange à corrosão.

O sabão escolhido deve atender os seguintes requisitos:

- Ter desempenho superior ao atual quanto à resistência contra corrosão;
- Aspecto visual claro.

Revisão Bibliográfica

1.1 Conceitos gerais de pregos e arestas de aço

Pregos e arestas de aço são utensílios usados para união de partes. As características que definem um prego são o diâmetro e o comprimento do seu corpo, sendo a descrição básica do produto dada por estas características.

Tabela 1. Dimensões comerciais de pregos e sua medida em mm. JP: Jauge de Paris; LPP: Linha de Polegada Portuguesa; Pol: Polegada; BWG: Birmingham Wire Gauge (*autor*).

JPXLPP (Ø X Comprimento)	Pol. X BWG (Comprimento X Ø)	mm (Ø X Comprimento)
10X10	7/8X 17	1,91 X 23,0
12X12	-	2,30 X 27,6
13X15	1 ¼ X 15	2,48 X 34,5
13X18	1 ½ X 15	2,48 X 41,4
16X21	2 X 12	3,05 X 48,3
16X24	2 ¼ X 12	3,05 X 55,2
17X21	2 X 11	3,25 X 48,3
17X27	2 ½ X 11	3,25 X 62,1
18X27	2 ½ X 10	3,44 X 62,1
18X30	2 ¾ X 10	3,44 X 69,0
18X36	3 ¼ X 10	3,44 X 82,8
19X36	3 ½ X 9	3,63 X 82,8
19X39	3 ½ X 9	3,63 X 89,7
20X42	3 ¾ X 7	3,82 X 96,6

Outras características associadas são o diâmetro da cabeça e acabamentos superficiais, específicos de cada aplicação.

A fabricação de pregos é, sob um ponto de vista mais amplo, bastante simples. A matéria prima utilizada são arames trefilados, de onde derivam algumas propriedades de superfície, resistência mecânica e de diâmetro do prego. Os pregos são devidamente formados na etapa de **corte**, onde as dimensões, comprimento e diâmetro da cabeça são definidas. Um melhor acabamento superficial dos pregos é obtido na etapa **polimento**: rebarbas são removidas e um aspecto mais brilhante pode ser obtido.

Tabela 2. Tipos de pregos e suas aplicações (fonte: gerdau.com.br).

Representação	Tipo	Aplicação
	Prego Comum com Cabeça	Construção de casas; confecção de estruturas; construções pesadas; marcenaria; caixotaria e domésticas.
	Prego Comum sem Cabeça	Marcenaria ; móveis; assoalhos; rodapés; guarnições; portas e janelas.
	Prego Cabeça Dupla	fechamento de fôrmas; fixação dos aprumadores; escoramento de lajes; estruturas de bandejas e estruturas temporárias.
	Prego Anelado	madeiras de menor densidade (macias); caixotaria em geral; pallets; embalagens e móveis.
	Prego Ardox	Madeiras de maior densidade (duras); pallets; embalagens e suportes de madeira.
	Prego Galvanizado	Móveis especiais; bricolagem; adornos; molduras e fixação externa em construção civil.
	Prego Telheiro	telhas de fibrocimento; aço; alumínio; folha de zinco com espessura até 5 mm e pequenas ondas até 39 mm sobre estrutura de madeira.
	Prego Quadrado	Casco e acabamento interno de embarcações; mata-burros; decks de piscina; piers e construções em área litorânea.
	Prego para Taco	Fixação de tacos (assoalho) e fixação de batentes.

Tratamentos superficiais, como eletro galvanização e laminação a frio, são possíveis após o polimento.

3.1.1 Trefilação do Arame

A finalidade da trefilação é obter um diâmetro constante ao longo de um fio ou arame. A operação de trefilação dos arames para pregos comuns pode ser descrita pelo diagrama abaixo ^[1]:

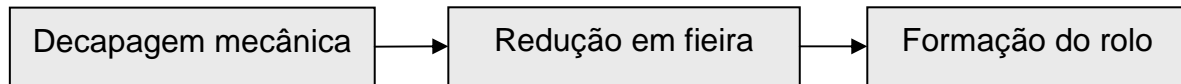


Figura 1. Diagrama do processo de trefilação de arames para pregos.

O material de início para a trefilação é chamado fio máquina. O fio máquina é obtido por laminação a quente de tarugos produzidos por lingotamento contínuo, e se apresenta sob a forma de rolos resfriados ao ar (normalizados), como mostra a figura 2. A superfície do fio é recoberta por uma camada de óxidos metálicos, chamados de carepa, nos quais a espessura é função da temperatura de saída do fio.



Figura 2. Formação das espiras de fio máquina (fonte: gerdau.com.br).

Por causa de sua característica abrasiva, de sua dureza e falta de ductilidade, esta camada deve ser eliminada antes da trefilação. Diferentes processos de limpeza da superfície podem ser empregados ^[2]: por decapagem química, decapagem mecânica (figura 4), ou ambas combinadas.

Após a decapagem, o fio máquina entra no sistema de trefilação. Inicialmente este passa por uma caixa com sistema agregador de lubrificante (figura 5) e após entra na fieira (figura 3). O diâmetro da fieira é levemente menor que o do fio, assim este

último tem seu diâmetro reduzido e seu comprimento aumentado. Do ponto de vista metalúrgico, este processo torna os grãos do aço alongados e discordâncias são formadas (encruamento), o que aumenta a resistência mecânica do aço. Ao ser tracionado através da fieira, o metal é obrigado a fluir pela pressão exercida pela circunferência das paredes fieira ^[3]. Por fim o arame entra em um conjunto formador de espiras (figura 4) e pode ser estocado ao redor de uma haste metálica com base (estocador), ou em rolo sem suporte (espula).

1.1.1.1 Ferramentas e Equipamentos de Trefilação

Na trefilação de arames para pregos são utilizadas máquinas de trefilação a seco, que permitem obter fios de até 1mm de diâmetro e utilizam sabões como lubrificantes ^[2].

Uma máquina de trefilação basicamente é composta de um dispositivo de bobinamento, uma caixa contendo o lubrificante e acoplada à fieira, responsável pela redução de diâmetro, e um dispositivo de tração.

A fieira (figura 3) é composta de um núcleo, de material extremamente duro, responsável pela redução de diâmetro do fio, e um bloco externo em aço que contém o núcleo, responsável por resistir às fortes pressões desenvolvidas ao longo da trefilação. Seu desenho se compõe de um cone de entrada, que permite a entrada do lubrificante na fieira, um cone de trabalho, com ângulo α , onde se efetua a redução do diâmetro pela deformação contínua do fio; uma região cilíndrica que assegura o diâmetro final do fio; um cone de saída que alivia progressivamente a fieira dos esforços e permite o descarte do excesso de lubrificante ^[2]. Os materiais utilizados na fieira em geral são ligas contendo carbeto de tungstênio ou diamante (fios finos). Ao longo dos anos, muitos materiais têm sido desenvolvidos para o emprego em fieiras, bem como estudos quanto aos ângulos de entrada e saída da fieira, lubrificantes empregados e a relação destes parâmetros com a velocidade de trefilação e temperaturas atingidas na fieira ^[2, 3, 4].

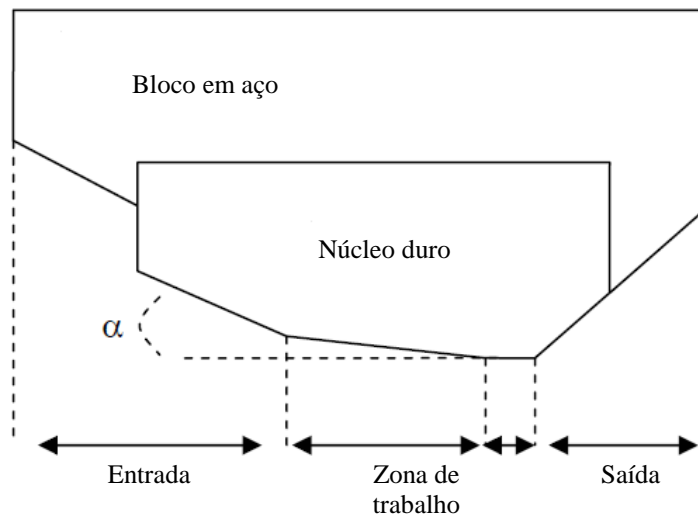


Figura 3. Diagrama esquemático de fieira [2].

De acordo com a redução de diâmetro desejado, o número de passes (passagens em uma fieira) é ajustado. Para reduções de seção na ordem de 35% os dispositivos simples (ou monopasses) são utilizados. Para reduções de seção ainda maiores, devem-se utilizar reduções sucessivas e usar máquinas múltiplas [2].

As máquinas mais utilizadas para trefilar arames para pregos são as que tem múltiplos passes, ditas de acumulação. São constituídas por bobinas (figura 4) que acumulam o fio entre cada redução de diâmetro. Estas máquinas não equilibram as velocidades automaticamente. Os passes são calculados para que cada fieira tenha um fluxo mássico maior que o necessário à seguinte devido a uma acumulação de fio sobre as bobinas. Isto favorece o resfriamento do fio, problemático do ponto de vista metalúrgico para os aços ao carbono, e permite uma produção ininterrupta das bobinas seguintes em caso de problemas nas bobinas anteriores [2].



Figura 4. Partes de trefiladora. Da esquerda para a direita: descarepador mecânico – dobramento do fio máquina provoca quebra e desprendimento da carepa; bobinas, caixas e suporte de fieira em máquina de múltiplos passes; bloco formador de espiras: arame produzido estocado em rolo (fonte: *morgan-koch.com*).

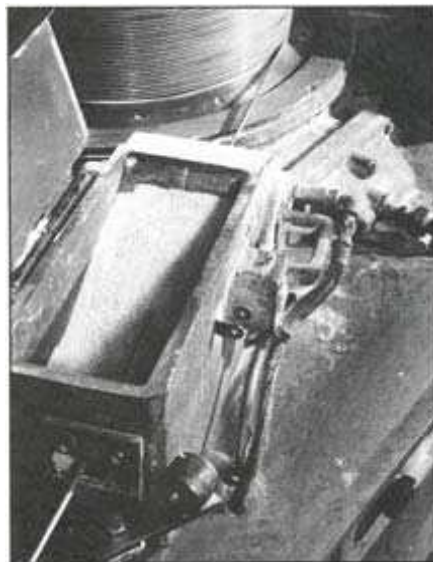


Figura 5. Caixa contendo lubrificante seco para trefilação. O arame entra por um orifício, passa pelo meio do lubrificante e entra na fieira, saindo do outro lado da caixa ^[2].

1.1.2 Corte

Após a obtenção do arame com o diâmetro desejado, este é cortado e conformado no formato de um prego.

As máquinas de cortes são relativamente simples e existem dois tipos básicos: as convencionais e as rotativas. A alimentação de ambas se dá por um rolo de arame de diâmetro bem definido, armazenado em um estocador.

Uma máquina convencional (figura 6) é constituída por: sistema de rolos endireitadores, responsáveis por alinhar o arame antes de conformar o prego; um dispositivo que puxa o arame, determinando também o comprimento do prego; a craveira, que fixa o arame para a conformação da cabeça; o martelo, que conforma a

cabeça do prego; as navalhas de corte, que cortam e formam a ponta do prego (figura 7).

O arame entra pelo sistema de endireitamento e é puxado até a craveira, que fixa o prego. O martelo conforma a cabeça; o arame é mais uma vez puxado e então as navalhas cortam o prego; ao mesmo tempo, mais uma parte do arame está fixa na craveira e assim que o prego anterior é expelido, o martelo conforma a cabeça do próximo prego. Este tipo de máquina tem baixa produtividade, mas permite que se façam pregos de diferentes tamanhos por ajustes simples em sua configuração.

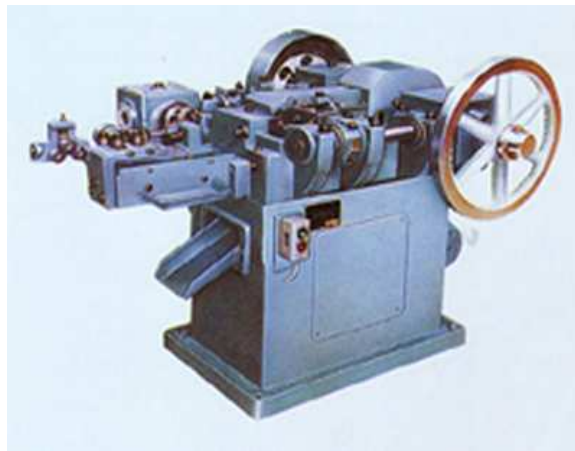


Figura 6. Máquina de corte convencional (fonte: *wirenails.net*).

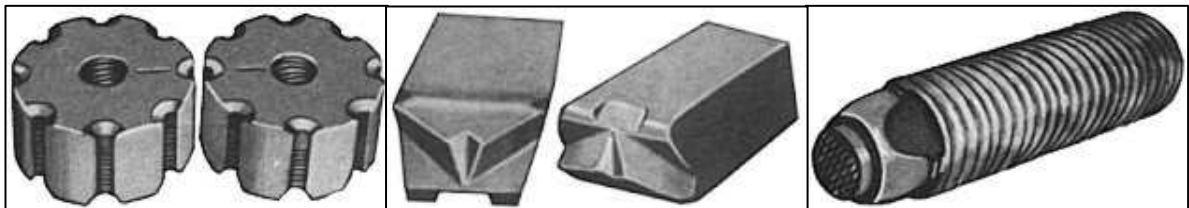


Figura 7. Peças de uma máquina de corte funcional. Da esquerda para direita: conjunto de craveiras; navalhas de corte; martelo (fonte: *maneklalexports.com*).

As máquinas rotativas são mais modernas e com maior produtividade em relação às convencionais, no entanto cada máquina é projetada para uma determinada bitola de arame. Para cortar pregos de outras bitolas, modificações mais complexas em sua configuração são necessárias. Nessas máquinas as navalhas de corte estão dispostas em um par de rolos e um segundo rolo (figura 8) é responsável por conformar a cabeça. O arame é endireitado e puxado continuamente pela máquina; ao passar

pelo rolo de navalhas ele é cortado em um determinado comprimento, dado pelas velocidades de rotação das navalhas e da entrada do arame. O prego cortado é carregado por um sistema de rolos até um conjunto de craveiras disposta em um anel; uma palheta auxilia a fixar o prego. O anel rotativo (figura 8) passa pelo rolo conformador da cabeça. O prego segue sua trajetória no anel até um ponto onde a palheta o libera e ele cai na esteira de saída.



Figura 8. Parte de máquina rotativa: anel externo com pregos cortados; ajuste da quantidade de material a ser deformado para fazer a cabeça; pregos passando por rolo conformador da cabeça (fonte: *bimekscelik.com*).

1.1.3 Polimento

Após o corte, os pregos são colocados em um tambor rotativo, onde se realiza o polimento (figura 9). O objetivo desta etapa é eliminar possíveis rebarbas existentes da etapa do corte e conferir um aspecto mais brilhante ao prego. A carga do tambor pode ser apenas os pregos, onde os choques entre os pregos é que promovem o polimento, e pode também ser adicionada serragem ou soda cáustica para remover resíduos de óleo e sujeiras presentes na superfície do prego.



Figura 9. Tambor rotativo para polimento de pregos com mecanismo extrator de particulados – limalha e serragem (fonte: *nationalwireproducts.com*).

1.2 Lubrificantes para trefilação

A lubrificação é considerada um problema multifuncional para a trefilação. Através da escolha do lubrificante correto podemos ter: redução do atrito; diminuição de temperatura no processo; aumento da vida da fiação; melhora do acabamento superficial; proteção contra corrosão ^[5].

A utilização de um lubrificante limita o atrito e o desgaste e assegura um regime estável de lubrificação. Seu principal papel é diminuir as forças de atrito, evitar o aquecimento excessivo a grandes velocidades, e melhorar assim o tempo de vida das ferramentas ^[2].

O papel desses lubrificantes é formar um filme suficientemente espesso sobre o fio de maneira a evitar toda a interação entre metal e a fiação que possa conduzir a uma degradação da superfície ^[2]. Quanto à corrosão, eles podem proteger o metal recém trefilado, pois a “nova” superfície formada pela trefilação será mais suscetível à corrosão atmosférica ^[5].

Quando duas superfícies movem-se uma em relação à outra, existem três fatores que afetam a fricção entre elas: a distância entre as superfícies; a força que age sobre elas e textura destas superfícies ^[5]. Estes fatores associados caracterizam o tipo de lubrificação existente entre as superfícies:

- Lubrificação hidrodinâmica: em velocidades muito altas, é caracterizada pela existência de um filme espesso e contínuo de lubrificante ^[2], tornando o atrito bastante baixo por manter as superfícies praticamente separadas. A espessura do filme formado é da ordem de 1 a 10 μm ^[2].
- Lubrificação de limite: a distância entre as superfícies é menor e a resistência imposta, por consequência, é maior, estando as superfícies separadas por poucas camadas moleculares de um lubrificante polar, não mais que 50 Å de espessura, que forma um filme fino ^[5]. A transição do regime hidrodinâmico para a condição limite ocorre quando a viscosidade do filme lubrificante ou a velocidade decaem. A espessura do filme diminui a um ponto onde as leis da hidrodinâmica não são mais válidas, visto que os efeitos das forças de interação entre as superfícies não podem mais ser desconsiderados ^[5].
- Lubrificação mista: definida como intermediária entre o regime hidrodinâmico e limite, apresentando características de ambos: este regime é designado pela

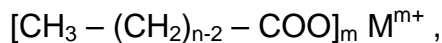
presença de cavidades que contém o lubrificante e zonas de contato entre as superfícies ^[2].

Os lubrificantes mais usados para trefilação de arames até 1mm são sabões secos, de boa consistência, e que garantem a formação de um filme espesso, necessários ao tipo de solicitação mecânica e térmica.

1.2.1 Sabões

Sabões são sais obtidos através de uma reação de saponificação entre um hidróxido metálico e um ácido graxo. Existem ainda sabões formados a partir de resinas ácidas ^[5].

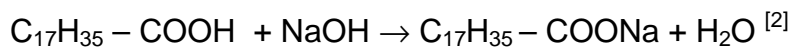
Genericamente sua fórmula pode ser representada por:



onde **M** é o cátion metálico e **m** sua valência ^[2].

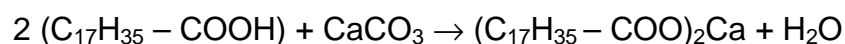
Para trefilação, os sabões mais utilizados são os estearatos de sódio e de cálcio ^[2].

Os sabões de sódio são formados segundo a seguinte equação:

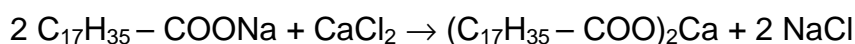


Para os sabões de cálcio existem duas rotas ^[5]:

- Pelo aquecimento de água, cal e o ácido graxo:



- Ou aquecendo algum outro sabão com cloreto de cálcio:



Conforme é demonstrado acima, os sabões puros são compostos de uma longa cadeia de hidrocarbonetos (apolares) ligada a uma carboxila (polar), que confere à molécula propriedades químicas e físicas singulares: a extremidade apolar é lipofílica e apresenta interação do tipo Van Der Waals. O grupo carboxilado é hidrofílico e sua interação é dipolar. Com estas características, as moléculas de sabão podem adquirir diversos arranjos dependendo das condições termodinâmicas. Para os sabões são definidas três faixas de temperatura com estrutura distinta: sólido cristalino, fase

mesomórfica, fundido. O diagrama abaixo mostra as temperaturas de transição entre os estados ^[2]:



Figura 10. Diagrama esquemático mostrando as transições de estados físicos de sabões conforme a temperatura ^[2].

Os sabões a base de sódio são solúveis em água e vem sendo usados em aplicações industriais por cerca de 60 anos. Os sabões a base de cálcio são insolúveis em água e sua aplicação industrial iniciou a cerca de 40 anos ^[6].

O uso de sabões em substituição aos óleos para lubrificação se deve ao fato que estes últimos têm sua viscosidade muito dependente da temperatura de trabalho ^[5].

Comercialmente um lubrificante seco recebe outros compostos que dependem das condições exigidas na sua utilização, como cargas minerais, aditivos de pressão (seção 3.2.2), além de conterem co-produtos de reação. Nos lubrificantes de cálcio as cargas minerais usadas são geralmente cal e óxido de titânio, e a proporção de estearato de cálcio varia entre 25 e 80%. Nos lubrificantes a base de sódio as cargas podem ser cal e bórax. A proporção de estearato de sódio fica entre 30 e 95% ^[2].

Sabões também podem agir como lubrificantes formados *in-situ*, ao exemplo dos aditivos de pressão (seção 3.2.2), pela reação de saponificação entre o ácido graxo e a superfície metálica. Para que a reação ocorra é necessária a presença de um filme de óxido metálico, possível pela presença de oxigênio ou água ^[5].

1.2.2 Aditivos de pressão

Os aditivos de pressão podem ser definidos como lubrificantes sólidos formados em trabalho, pois sua ação depende da produção de um lubrificante sólido sobre a superfície metálica através da reação do aditivo em meio lubrificante e a superfície do metal. As altas temperaturas (até 350°C ^[2]) em que a superfície do metal é exposta no

momento da redução favorecem a reação com o aditivo. Estes produtos de reação apresentam um coeficiente de atrito menor do que o do metal ao qual estão ligados, ou então um ponto de fusão muito inferior ao metal ^[5].

Os aditivos de pressão mais comuns utilizados junto a sabões sólidos são o Dibenzil-disulfeto e seus derivados, bem como ceras parafínicas cloradas ^[5].

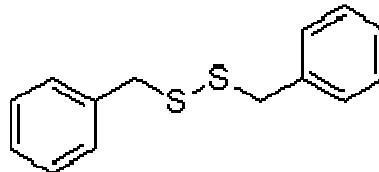


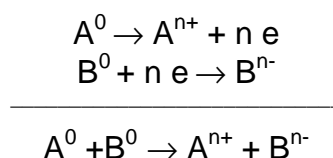
Figura 11. Estrutura molecular do Dibenzil-disulfeto (fonte: sigmaaldrich.com).

1.3 Fundamentos de Corrosão

A corrosão de metais pode ser definida como a deterioração deste por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Em geral, a corrosão de metais é um processo espontâneo e pode ser considerada em alguns casos como o inverso do processo metalúrgico. A maioria dos metais encontra-se na forma de óxidos e sulfetos na natureza, com exceção de alguns metais nobres, sendo esta sua forma mais estável. A metalurgia busca extrair os metais a partir dos minérios existentes na natureza. A corrosão tende a oxidar o metal e seu produto tende a ser semelhante ao minério originalmente extraído^[7].

1.3.1 Fundamentos da Eletroquímica

Do ponto de vista químico, oxidação é quando um elemento perde ou doa elétrons para outro elemento. O processo inverso se chama redução. Assim um elemento **A** se oxida doando elétrons a outro elemento **B** e age como redutor deste. O elemento **B** se reduz pelo ganho de elétrons oriundos de **A** e age como um oxidante deste:



onde **n** é o número de elétrons transferidos.

Sendo os elementos A e B metais: imergindo A em uma solução surge uma diferença de potencial de natureza elétrica e química, isto é, uma diferença de potencial eletroquímico. Se B for inserido, este formará uma diferença de potencial eletroquímico diferente com o meio em relação ao formado por A. Colocando-se estes metais em contato elétrico, haverá uma diferença entre seus potenciais e os elétrons irão fluir do metal com potencial de redução mais negativo, para o potencial mais positivo^[7].

A partir da descrição acima temos a célula galvânica. O metal que fornece elétrons é o eletrodo negativo, chamado ânodo, onde ocorrem as reações de oxidação. Conforme o metal fornece os elétrons, ele se oxida e forma cátions que são liberados na solução. O metal que recebe os elétrons é o eletrodo positivo, chamado cátodo, onde ocorrem as reações de redução. Os íons presentes na solução irão se reduzir preferencialmente conforme seus potenciais de eletrodo padrão^[7].

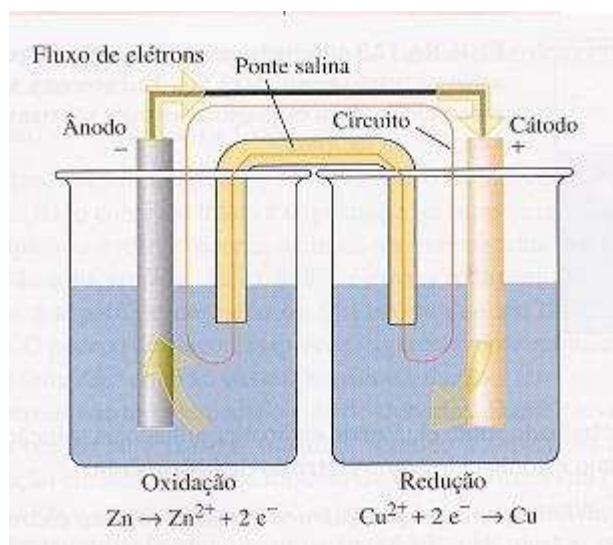


Figura 12. Exemplo de célula eletroquímica^[8].

Para melhor classificar a tendência de um elemento de se reduzir em relação a outro foi criada a tabela de potenciais de eletrodo padrão, que referencia o potencial necessário para um material se reduzir ou se oxidar com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (definido como potencial zero)^[7].

Assim, o potencial de eletrodo padrão de um elemento é a diferença de potencial expressa em 1 volt entre o elemento e uma solução contendo 1 mol/L de seus íons em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio^[7].

Normalmente as tabelas são expressas como o potencial necessário para reduzir o elemento em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Outros eletrodos de referência também podem ser usados para determinar o potencial de um metal, como o Prata-Cloreto de Prata e o Calomelano (Hg em contato com HgCl_2)^[7].

Tabela 3. Série eletroquímica: potenciais de redução dos elementos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio^[9].

Substância	Reação	Potencial Termodinâmico a 25° C(mV)
Ouro	$\text{Au}^+ + e \Leftrightarrow \text{Au}$	+1.700
Ouro	$\text{Au}^{2+} + 2e \Leftrightarrow \text{Au}$	+1.500
Oxigênio	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
Prata	$\text{Ag}^+ + e \Leftrightarrow \text{Ag}$	+799
Mercúrio	$\text{Hg}^{2+} + 2e \Leftrightarrow 2\text{Hg}$	+789
Cobre	$\text{Cu}^+ + e \Leftrightarrow \text{Cu}$	+521
Cobre	$\text{Cu}^{2+} + 2e \Leftrightarrow \text{Cu}$	+337
Hidrogênio	$2\text{H}^+ + 2e \Leftrightarrow \text{H}_2$	+0,000
Chumbo	$\text{Pb}^{2+} + 2e \Leftrightarrow \text{Pb}$	-126
Níquel	$\text{Ni}^{2+} + 2e \Leftrightarrow \text{Ni}$	-250
Ferro	$\text{Fe}^{2+} + 2e \Leftrightarrow \text{Fe}$	-440
Zinco	$\text{Zn}^{2+} + 2e \Leftrightarrow \text{Zn}$	-763
Titânio	$\text{Ti}^{2+} + 2e \Leftrightarrow \text{Ti}$	-1.630
Alumínio	$\text{Al}^{3+} + 3e \Leftrightarrow \text{Al}$	-1.660
Sódio	$\text{Na}^{2+} + e \Leftrightarrow \text{Na}$	-2.714

Porém, os meios em que um metal é exposto são variados e seu potencial efetivo será diferente ao encontrado nas tabelas, sendo denominado como potencial de corrosão. O potencial de corrosão também varia se uma corrente circular pelo eletrodo. Esta variação causada pela corrente é chamada polarização^[7].

Quando em uma célula galvânica dois metais são postos em contato elétrico, estabelece-se uma diferença de potencial inicial, igual à diferença entre os potenciais de corrosão dos metais individuais. Com o passar do tempo, o potencial do cátodo diminui e o potencial do ânodo aumenta, até que se encontrem em um determinado potencial, o potencial de corrosão da célula. A corrente que circula também pode variar, até um valor máximo, chamado corrente de corrosão. Esse comportamento pode ser obtido através do levantamento de curvas de polarização, utilizando um potenciostato. Traçando as curvas para os potenciais aplicados no cátodo e o ânodo em função da corrente, obtém-se a característica $E \times \log i$, onde, por extrapolação, determina-se a densidade de corrente de corrosão e o potencial de corrosão respectivo, no meio estudado (figura 13) [7].

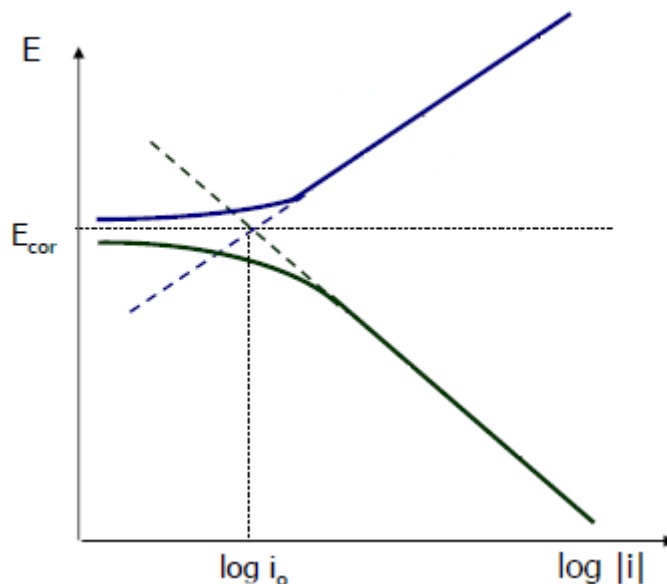


Figura 13. Gráfico mostrando curva de polarização anódica (azul) e catódica (preta) [11].

1.3.2 Corrosão em Aço Carbono

As formas de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas e mecanismos de corrosão. Assim, a corrosão pode ser classificada quanto a:

- Morfologia: uniforme, por placas, alveolar, por pite, intergranular, transgranular, filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, em torno do cordão de solda e empolamento por hidrogênio [7];

- Causas e Mecanismos: por aeração diferencial, por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas, fragilização por hidrogênio^[7];
- Meio corrosivo: atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos, etc.^[7];

Neste trabalho é descrito apenas as formas de corrosão que ocorrem em aço carbono nas aplicações mais comuns a pregos.

1.3.2.1 Morfologia da corrosão:

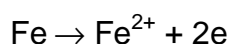
Em aços carbonos aplicados a produtos trefilados, a corrosão apresenta-se mais comumente sob as seguintes formas^[7]:

- Uniforme: também denominada como corrosão generalizada, ocorre em toda a extensão da superfície metálica, ocorrendo perda uniforme de espessura.
- Por placas: a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações.
- Alveolar: forma sulcos e escavações semelhantes a alvéolos na superfície metálica, com profundidade menor que seu diâmetro.
- Pites: pontos e áreas pequenas na superfície metálica, caracterizados por fundo em forma angulosa e com profundidade maior que seu diâmetro.
- Intergranular: a corrosão ocorre nos contornos dos grãos da rede cristalina, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar sob esforços mecânicos.
- Transgranular: Ocorre nos grãos da rede cristalina do material metálico, que perde suas propriedades mecânicas.

1.3.2.2 Mecanismos de corrosão:

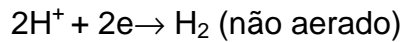
Para o ferro, o principal elemento constituinte dos aços, as seguintes reações catódicas e anódicas são possíveis em um meio aquoso ^[7]:

- Reação anódica – oxidação do Fe

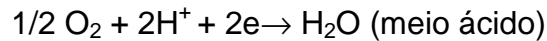
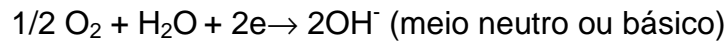


- Reações catódicas

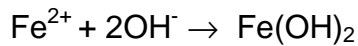
- Redução do íon H^+ (meio ácido)



- Redução do oxigênio



O produto de corrosão será formado pelos íons resultantes das reações anódicas e catódicas^[7]:

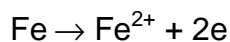


Esse produto insolúvel ocorre em meios neutros ou básicos. Para meios ácidos ocorre a formação de sais solúveis, como cloretos e sulfatos, se os ácidos forem o clorídrico e o sulfúrico respectivamente ^[7].

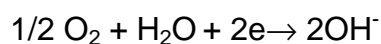
A composição do eletrólito influencia no produto de corrosão formado. Em instalações sujeitas a condições atmosféricas, observam-se, no produto de corrosão, sais insolúveis do eletrólito existentes na atmosfera. Em atmosferas marítimas é comum a presença de cloreto básico de ferro (III), $Fe(OH)_3 \cdot FeCl_3$, que é insolúvel, e em atmosferas industriais se encontra o sulfato básico de ferro (III), $Fe(OH)_3 \cdot Fe_2(SO_4)_3$, também insolúvel ^[7].

Considerando-se o caso do ferro imerso em solução aquosa de cloreto de sódio como eletrólito, pode-se admitir as reações ^[7]:

- Ânodo



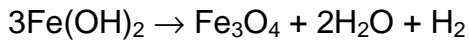
- Área catódica



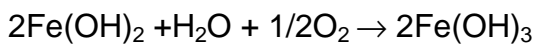
Os íons Fe^{2+} migram em direção ao cátodo e os íons OH^- migram em direção ao ânodo. A formação do produto de corrosão insolúvel, $Fe(OH)_2$, ocorre em uma zona intermediária e não sobre o ânodo, não apresentando assim características protetoras ^[7].

O hidróxido ferroso formado, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, sofre transformações de acordo com o teor de oxigênio presente [7]:

- Em meio deficiente de oxigênio há a formação de magnetita, Fe_3O_4 ; em sua forma anidra ela se apresenta com coloração preta e hidratada adquire coloração verde:



- Em meio aerado, mais frequente, tem-se a oxidação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$, formando o hidróxido férrico:



1.3.2.3 Passivação

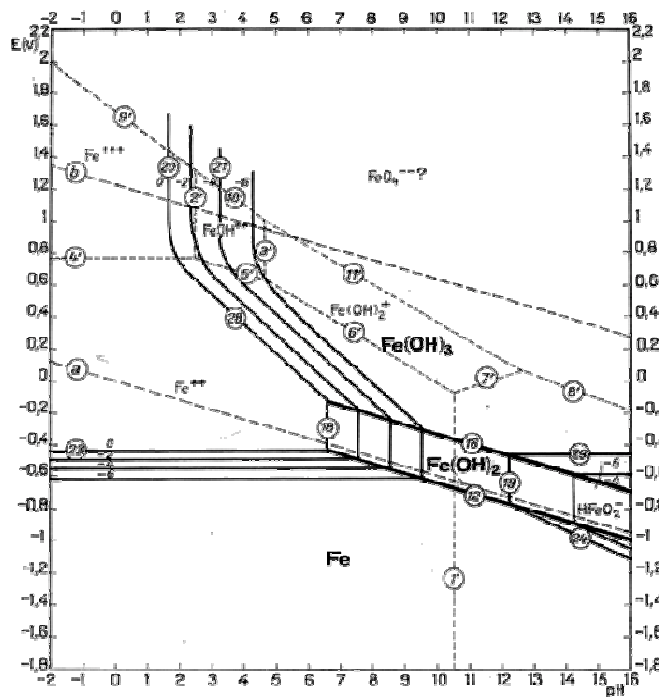


Figura 14. Diagrama de Pourbaix para o Ferro. Acima de pH 9 para o potencial de corrosão temos a passivação [7].

A passivação pode ser definida como a interrupção do processo corrosivo pela formação de um filme de óxido aderente à superfície metálica, que forma uma barreira entre o eletrólito e o metal. Este processo é dependente da relação do metal com o meio [7].

Para o aço carbono, a passivação em meio ácido ocorre por polarização anódica ou, por exemplo, por oxidação em ácido nítrico concentrado. Em meios alcalinos, a

formação de hidróxido ferroso sobre o ânodo promove a passivação deste. O diagrama de Pourbaix (figura 14), que relaciona o potencial eletroquímico com o pH, apresenta as condições em que se pode ter imunidade, corrosão ou passivação. Apesar de ser um diagrama obtido por dados termodinâmicos, em situações de reversibilidade, ele pode ser usado para a avaliação do comportamento de um metal em situações de variações do pH e do potencial do meio corrosivo a que ele ficará exposto [7].

1.3.2.4 Influência do meio ambiente

Os ambientes de estocagem e o meio da aplicação final dos pregos influenciam no processo corrosivo dos mesmos [7].

Uma estocagem adequada, distante do solo, de locais úmidos e com a embalagem original, está sujeita a condições atmosféricas, como umidade relativa do ar, temperatura, presença de poluentes (gases e particulado). Esses produtos ainda podem ser estocados em locais impróprios entrando em contato com água e solo, onde as causas de corrosão são mais complexas [7].

Pregos são geralmente empregados em madeiras e concreto, meios específicos que apresentam mecanismos distintos de corrosão. Em sua aplicação final podem estar sujeitos a contato elétrico com outros metais, podendo desenvolver corrosão galvânica [7].

Abaixo descreveremos os tipos de corrosão em função do meio:

Corrosão atmosférica

A corrosão atmosférica é classificada como seca, sem qualquer filme de eletrólito sobre a superfície metálica; úmida, para umidade relativa abaixo de 100% onde há a formação de um filme fino de eletrólito; e molhada, para umidade relativa próxima de 100%, ocorrendo condensação sobre a superfície. Para o ferro, em ambiente de baixa umidade relativa praticamente não há corrosão; a partir de 60% o processo corrosivo é lento, mas acima de 70% ele é acelerado, valor da umidade crítica acima da qual a corrosão atmosférica é severa. Particulados podem acelerar a corrosão por promover heterogeneidades na superfície ou maior permanência do filme de eletrólito, como o caso de sais higroscópicos. A presença de gases não constituintes da atmosfera, como SO₂ e NO_x encontrados em ambientes industriais, é extremamente nociva, pois eles formam ácidos em contato com a umidade atmosférica [7]. A redução

do pH do filme de eletrólito leva a formação de produtos de corrosão solúveis (seção 3.3.2.2).

Corrosão em madeira

Ocorre pela emissão de vapores corrosivos constituídos basicamente por ácido acético, proveniente da hidrólise de substâncias orgânicas. Em alguns casos a madeira sofre tratamento para evitar sua decomposição. Algumas substâncias usadas contêm sais de cobre, que, lixiviados, entram em contato com o prego causando corrosão galvânica ^[7].

Corrosão galvânica

Ocorre quando dois metais distintos estão em contato elétrico e expostos a um meio eletrolítico (seção 3.3.1). O metal com menor potencial de redução irá fornecer elétrons ao metal mais nobre, corroendo preferencialmente. Para o aço, este tipo de situação ocorre quando posto em contato com outros metais, como o cobre e suas ligas ^[7].

1.3.2.5 Influências de heterogeneidades na superfície metálica

A presença de mais de uma fase na microestrutura de um aço é suficiente para haver uma diferença de potencial local, pois uma consequente corrosão preferencial de uma das fases se estabelece em presença de um eletrólito. Deste ponto de vista, o contorno de grão é uma zona repleta de heterogeneidades, devido a ligações incoerentes e discordâncias podendo provocar uma corrosão localizada ^[7].

Superfícies mais rugosas apresentam potenciais mais ativos que superfícies lisas de um aço com mesma composição e microestrutura. Isto se deve a película de óxido formado ser menos contínua que para uma superfície lisa. O mesmo pode ser aplicado à escoriações e abrasões superficiais: o rompimento da película de óxido expõe o aço, formando zonas com potenciais diferentes. A corrosão neste caso pode ser acelerada, pois a razão entre a área catódica e anódica é elevada ^[7].

1.4 Métodos de Análise e Caracterização

1.4.1 Ensaios Acelerados de Corrosão

Os ensaios acelerados de corrosão visam comparar o comportamento de materiais metálicos submetidos a meios eletrolíticos diferentes, frente à corrosão. Estes

ensaios são realizados em um meio controlado, através de câmaras de ensaio em condições padronizadas, regidas por Normas como NBR, ASTM, ISO, etc.

O ensaio em câmara úmida, por exemplo, consiste em expor corpos de prova por um tempo determinado a uma atmosfera saturada em água (umidade relativa igual a 100%) a uma temperatura constante. As peças são avaliadas a cada período de tempo exposto ou ao fim do ensaio. A condução e avaliação final do ensaio podem ser realizadas através de uma norma (exemplo: ASTM D 1735) ^[7], mas ainda assim a interpretação dos resultados é bastante subjetiva, pois é uma avaliação visual. Essa avaliação pode ser quantificada se for realizado um ensaio de perda de massa após cada período de exposição.

Nesse trabalho essa técnica foi utilizada para comparar o desempenho contra corrosão de pregos fabricados a partir de arames trefilados com diferentes tipos de sabões de trefilação e em relação ao sabão atualmente utilizado nas condições polido e não polido ^[7].

1.4.2 Ensaios Eletroquímicos de Corrosão

Pelos ensaios eletroquímicos é possível comparar provão comportamento de materiais por valores numéricos, como taxa de corrosão em um meio, perda de massa, potenciais de corrosão, passivação e pite, impedância ^[7].

Neste trabalho serão descritos apenas os ensaios envolvendo polarização, por terem sido utilizados para avaliação da corrosão dos pregos. Estes ensaios utilizam equipamentos denominados potenciostatos/galvanostatos, capazes de variar potencial e medir a corrente de resposta do sistema, ou variar a corrente e medir o potencial, respectivamente ^[7].

O funcionamento de um sistema para levantar curvas de polarização é descrito a seguir (figura 15) ^[7]:

Supondo que se deseja monitorar o potencial do eletrodo de trabalho (1), medido pelo eletrodo de referência (2), em um determinado valor **E** constante, conecta-se o potenciostato segundo o circuito esquematizado e ajusta-se a fonte de tensão variável (4) de modo que o potencial adquira o valor **E** desejado. Imediatamente, a partir de (5) começará a circular pelo eletrodo (3) em direção a (1) uma corrente que aumentará até que não haja mais diferença entre (+) e (-) em (5). Se o eletrodo (1) sofrer alguma variação de potencial, a diferença em relação ao potencial fixado em (4)

será detectada por (5), que fará circular uma corrente entre o contra eletrodo (3) e o eletrodo de trabalho (1). Com o amperímetro (6) pode-se medir a corrente necessária para manter o potencial constante e sua variação com o tempo.

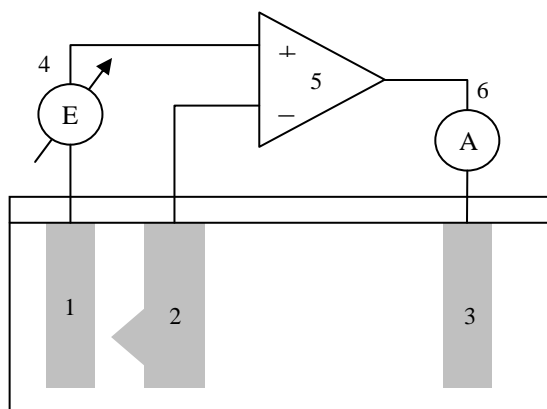


Figura 15. Esquema de montagem de um sistema para levantar curvas de polarização ^[7].

Utilizando este sistema é possível medir: o potencial de circuito aberto, isto é, o potencial do eletrodo (1) sem ligação entre os eletrodos (1) e (3); as curvas de polarização catódica e anódica potencioestáticas para o eletrodo (1); a impedância (Z) do eletrodo de trabalho (1) pela aplicação de potencial elétrico alternado ($Z=E/I$) com frequência variável ao longo do tempo.

Nesse trabalho essa técnica foi utilizada para comparar o sabão com melhor desempenho em ensaio em câmara úmida sem polimento com o sabão utilizado atualmente nas condições polido e não polido ^[7].

1.4.3 Espectroscopia de Radiação de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho pode ser usada para identificar materiais, determinar composição de misturas, monitorar o curso de reações e prover informações para deduzir estruturas moleculares ^[10].

O fenômeno por trás desta técnica é que as moléculas têm vibrações internas em frequências específicas, que ocorrem na região do infravermelho ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) do espectro eletromagnético. Quando uma amostra é exposta a radiação infravermelha, ela absorverá radiação nas frequências correspondentes aos seus modos vibracionais internos, mas irá transmitir todas as outras frequências. As

freqüências absorvidas são medidas por um espectrômetro e o resultado é expresso em absorbância (%) – energia absorvida, por número de onda (cm^{-1}) – frequência ^[10].

A identificação de substâncias é possível porque cada material tem sua vibração particular e resulta em espectros diferentes. Além disso, é possível determinar a presença ou ausência de diversos grupos químicos ^[10].

Nesse trabalho essa técnica foi utilizada para caracterizar o sabão com melhor desempenho e o sabão utilizado atualmente no processo de fabricação dos pregos.

1.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) aplicada à determinação de composição química

A microscopia eletrônica de Varredura (MEV) é muito empregada na metalografia e aumentos que podem chegar a 50.000X ^[14].

O funcionamento básico de um MEV é descrito no parágrafo a seguir:

“Um feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra a ser analisada. Os elétrons do feixe penetraram no material interagindo com os átomos destes. Uma das interações é o espalhamento, que pode ser elástico ou inelástico. Depois de sofrer várias interações, os elétrons do feixe perdem energia e não mais se diferenciam dos elétrons do material. Assim, os elétrons do feixe interagem com a amostra dentro de um certo volume, conhecido como “volume ativado” ou “volume de interação” ^[14].

Quando um elemento é bombardeado por um feixe de elétrons de alta energia, uma radiação de fluorescência de raios X característica é produzida, como mostra a figura 16. Acoplando um espectrômetro de espalhamento de energia (*energy dispersive spectrometer –EDS*) a um MEV é possível obter o espectro de raios X diretamente na área atingida pelo feixe de elétrons ^[10]. Esta ferramenta de análise química é muito utilizada para determinar a composição de inclusões e fases nos estudos metalográficos.

Nesse trabalho essa técnica foi utilizada para caracterizar o sabão com melhor desempenho em câmara úmida e o sabão usado atualmente sobre a superfície de pregos sem polimento.

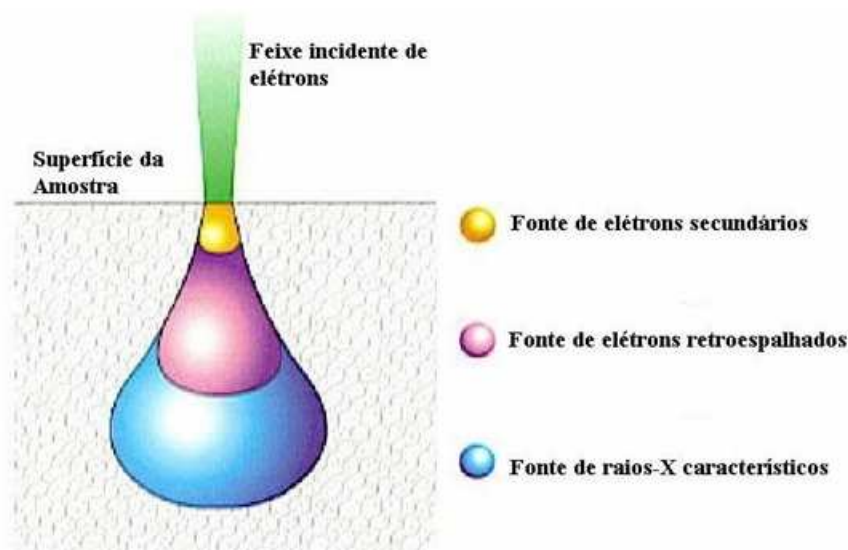


Figura 16. Esquema dos tipos interação que um material sofre ao ser atingido por um feixe de elétrons de alta energia. Em azul a região onde são emitidos raios X, captados pelo EDS (*fonte: fap.if.usp.br*)

Materiais e Métodos

Para alcançar o objetivo deste trabalho três hipóteses foram formuladas e testadas, considerando a linha industrial de fabricação de pregos:

- O sabão para trefilação usado atualmente na indústria possui baixo desempenho quanto à resistência a corrosão;
- O sabão para trefilação atua como protetor contra corrosão;
- O polimento dos pregos diminui a resistência à corrosão.

Ainda foi colocada uma condição para a obtenção do melhor sabão: o visual final do prego deveria ser claro e livre de manchas.

Os testes para obtenção do sabão com melhor desempenho foram divididos em 2 etapas: uma para comparar o desempenho de diversos sabões entre si e a segunda para comprovar a eficácia do sabão com melhor desempenho na etapa anterior e testar a terceira hipótese.

1.5 Primeira Etapa

Primeiramente foram testadas seis composições de sabão para trefilação além da combinação de sabões usada atualmente. As amostras obtidas foram submetidas a ensaio em Câmara Úmida a 30°C por 4 horas no laboratório do Desenvolvimento da Qualidade – Usina Gerdau Riograndense (DQ).

Os sabões testados são lubrificantes comerciais secos à base de estearato de cálcio e/ou sódio. A bitola de arame escolhida para o teste da primeira etapa foi a JP16 (seção 1.1), trefilado em múltiplos passes, podendo ter sido usados sabões diferentes em cada passe ou o mesmo em todos. As combinações de sabões utilizadas foram nomeadas como: ST1, ST2, ST3, ST4, ST5 e ST6. O esquema da figura 17 mostra como os testes foram conduzidos, onde o sinal “+” indica a utilização de sabões diferentes em cada passe e o sinal “/” indica que o sabão é uma blenda de estearato de sódio e cálcio:

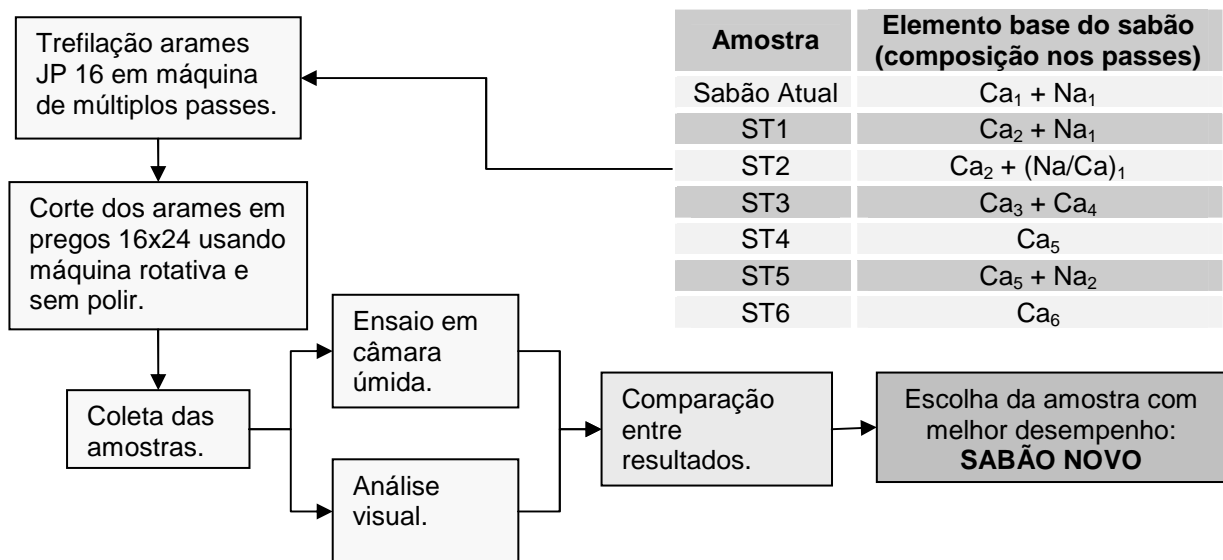


Figura 17. Esquema mostrando condução dos testes da primeira etapa.

A partir da combinação de sabão que obteve o melhor resultado, analisando desempenho contra corrosão e aspecto visual do prego após o corte sem polimento, foi selecionado o sabão para a segunda etapa, denominado SABÃO NOVO.

A avaliação da resistência à corrosão foi comparativa entre as amostras, usando a seguinte classificação arbitrária:

- Isenta: não se observa corrosão vermelha no corpo do prego;
- Leve: poucos pontos de corrosão vermelha no corpo do prego;
- Moderada: pontos e áreas de corrosão em locais definidos no corpo do prego;
- Severa: grandes áreas de corrosão por todo o corpo do prego.

A corrosão na ponta e na cabeça do prego não foi considerada na avaliação, visto que são regiões de grande deformação e tem seu comportamento quanto a corrosão alterado frente ao corpo do prego (seção 3.3.2.5).

A avaliação visual também foi comparativa entre as amostras e seguiu um critério de classificação arbitrário:

- Claro: coloração do prego com aspecto metálico semelhante ao polido ou fosco esbranquiçado;
- Escuro: coloração cinza escura, enegrecida;
- Manchas: presença de manchas na superfície do arame, oriundas da queima e arraste do sabão na trefilação.

1.6 Segunda etapa

O Sabão Novo, definido na primeira e o Sabão Atual foram caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho, utilizando o espectrógrafo Parkim Elmer Spectrum 100 no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM), e utilizando o EDS do Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL - JSM 5800 no centro de microscopia da UFRGS.

Para a segunda etapa, trefilou-se arames JP16, JP18 e JP19 com o sabão novo, para cortar pregos das bitolas 16X24, 18X30 e 19X39 em máquina rotativa. A escolha dessas três bitolas foi para verificar o desempenho do sabão no processamento de uma bitola pequena, uma média e outra grande. Também foram coletados pregos nas mesmas bitolas com o SABÃO ATUAL antes e após o polimento em tambor rotativo sem cargas adicionais. Nesta etapa o objetivo foi comprovar o melhor desempenho do sabão novo em relação ao atual sem a etapa de polimento, e verificar se a etapa de polimento influencia o desempenho contra oxidação. O diagrama na figura 18 mostra os passos para os ensaios da segunda etapa:

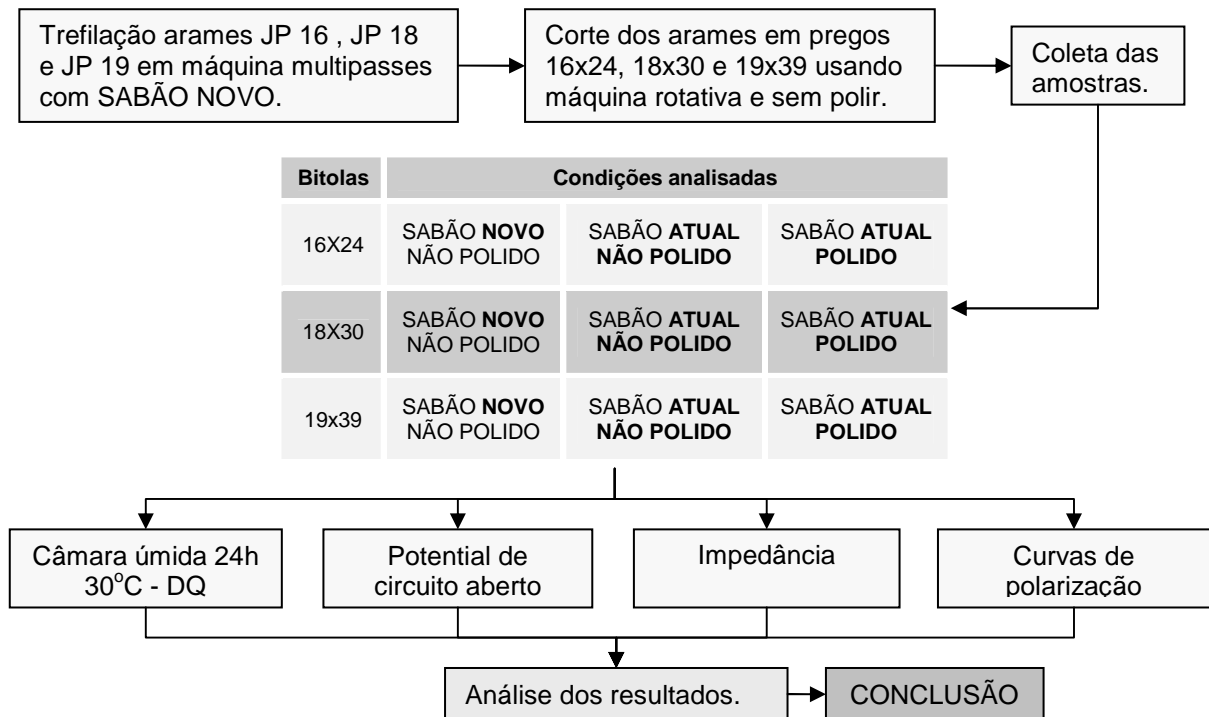


Figura 18. Esquema mostrando condução dos testes da segunda etapa.

As amostras foram submetidas a ensaio de câmara úmida no DQ-URS e a ensaios eletroquímicos no Laboratório de Corrosão (LACOR) da UFRGS.

O potencial de circuito aberto foi monitorado por 10 minutos e então foi submetido ao ensaio de impedância eletroquímica com varredura de frequências de 10kHz a 0,1Hz. Após esse ensaio, a mesma amostra foi submetida a curvas de polarização anódica e catódica ($\pm 200\text{mV}$ a partir do potencial de circuito aberto). Estes três últimos ensaios foram realizados utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab ligado a um sistema de aquisição de dados e uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de referência de calomelano saturado, um contraeletrodo de platina e solução 0,1mol/L de NaCl. Os softwares usados para obtenção dos dados experimentais foram o GPES e o FRA.

Resultados

Os resultados serão apresentados em 2 etapas como descrito na seção 4.

1.7 Primeira Etapa

O aspecto dos pregos submetidos ao ensaio de Câmara Úmida pode ser visualizado na figura 19. Observa-se que as amostras ST3 e ST4 apresentaram corrosão severa, superior ao sistema atual. A amostra que não apresentou corrosão após ensaio foi a ST6. As fotografias foram tiradas imediatamente após o ensaio.



Figura 19. Amostras da primeira etapa após ensaio em câmara úmida por 4 horas a 30°C. Da esquerda para a direita: Sabão Atual, ST1, ST2, ST3, ST4, ST5 e ST6.

A tabela 4 resume o resultado da avaliação do aspecto visual e do desempenho contra corrosão após exposição de 4h em Câmara Úmida de cada grupo de amostras.

Observando os resultados mostrados na tabela 4, a amostra que atendeu melhor aos requisitos exigidos foi a ST6. A composição de sabão utilizada foi então denominada como SABÃO NOVO e aplicada aos ensaios da etapa 2.

Tabela 4. Desempenho de cada amostra quanto aspecto visual e contra corrosão após 4h de exposição em Câmara Úmida.

Amostra	Elemento base do sabão (composição nos passes)	Avaliação visual	Nível de corrosão
Sabão Atual	$Ca_1 + Na_1$	Escuro	Moderada
ST1	$Ca_2 + Na_1$	Claro	Leve
ST2	$Ca_2 + (Na/Ca)_1$	Claro	Leve
ST3	$Ca_3 + Ca_4$	Escuro	Severa
ST4	Ca_5	Manchas	Severa
ST5	$Ca_5 + Na_2$	Manchas	Leve
ST6	Ca_6	Claro	Isento

Podemos notar que a amostra ST4, apesar de ser um sabão a base de estearato de cálcio e ter sido utilizado em todos os passes de trefilação como a ST6, apresentou um nível de corrosão classificado como severa. Mesmo que estes lubrificantes sejam à base de estearato de cálcio, o tipo de cargas minerais, aditivos e percentual de estearato pode variar entre eles. Estes outros componentes podem modificar completamente o comportamento tanto em lubrificação como em corrosão.

1.8 Segunda Etapa

Uma vez selecionado o produto ST6 este foi avaliado comparativamente ao produto usual. Os resultados apresentados a seguir estão organizados de duas maneiras: primeiro será apresentada a caracterização dos dois sabões, Novo e Atual, no seu estado original e após processamento dos pregos. Após serão apresentados os resultados da caracterização dos pregos frente à corrosão, em função da utilização dos dois lubrificantes.

1.8.1 Caracterização dos sabões

O Sabão Novo é um lubrificante a base de estearato de cálcio e foi utilizado em todos os passes para a trefilação das bitolas testadas. Segundo o fabricante, este sabão tem baixo teor de gorduras e se aplica a vários tipos de processos de trefilação, incluindo arames para pregos.

O Sabão Atual é composto de dois lubrificantes, um a base de cálcio, utilizado nos primeiros passes de trefilação, onde a velocidade é menor, e por um sabão a base de sódio nos últimos passes, onde a velocidade é maior. Segundo o fabricante destes lubrificantes, o sabão a base de cálcio é insolúvel em água e deixa uma camada residual média, contém hidróxido de cálcio e pode liberar SO_x como produto de decomposição; o sabão a base de sódio é parcialmente solúvel em água e deixa uma camada residual baixa e de fácil remoção, contém hidróxido de sódio e pode formar NO_x como produto de decomposição.

Os espectros de absorção de infravermelho para os três lubrificantes mencionados podem ser observados na figura 20.

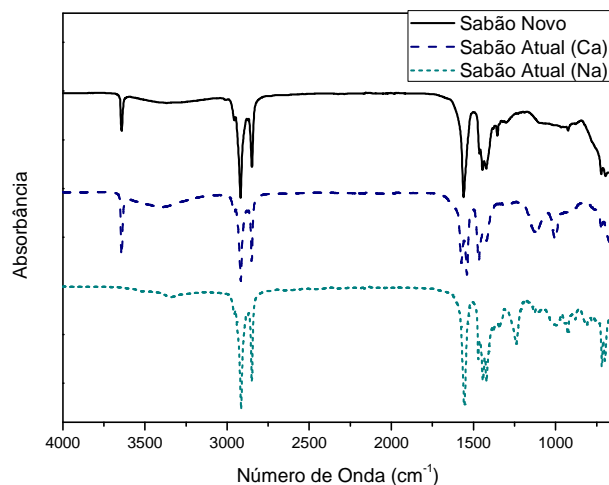


Figura 20. Espectros de Absorção de Infravermelho dos lubrificantes que compõem o Sabão Novo e o Sabão Atual.

Os três lubrificantes apresentam grupos de bandas de estiramento características de estearatos metálicos ^[13]: entre 3500 e 3000 cm^{-1} indica a presença de estiramento da hidroxila ligada; entre 3000 e 2800 cm^{-1} ocorre o estiramento de carbono alifático; entre 1600 e 1400 corresponde a região de estiramento da carbonila ^[12].

Tanto no Sabão Novo como no componente à base de cálcio do Sabão Atual observa-se uma banda de estiramento em 3642. Esta banda é característica da hidroxila livre, provavelmente ionizada a partir do hidróxido de cálcio ^[12].

No sabão a base de sódio do Sabão Atual, em 1260 existe uma banda de estiramento característico S-CH₂ ^[12].

Utilizando o detector EDS acoplado ao MEV, os lubrificantes sobre os pregos não polidos foram avaliados. Nas tabelas 5 e 6 estão resumidas as composições nos pontos analisados juntamente com a imagem gerada para todas as bitolas com Sabão Novo (tabela 5) e Sabão Atual (tabela 6).

Tabela 5. Imagem de MEV da superfície dos pregos e composição percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos analisados para o Sabão Novo.

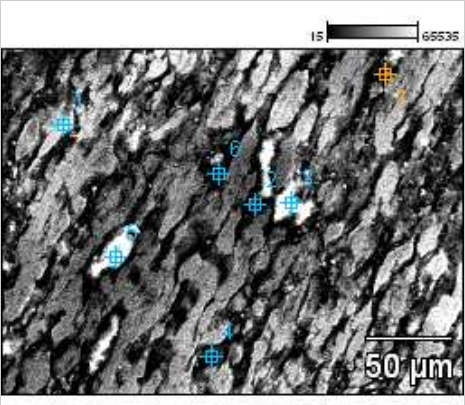
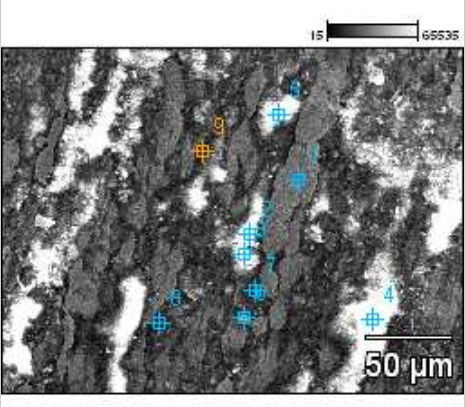
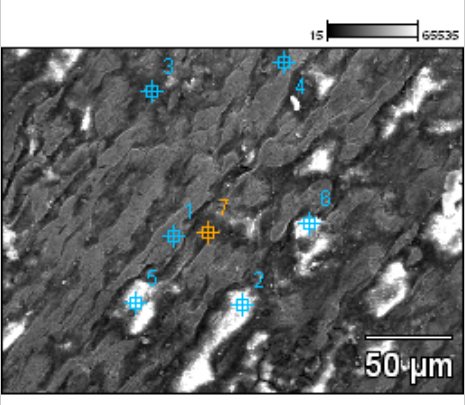
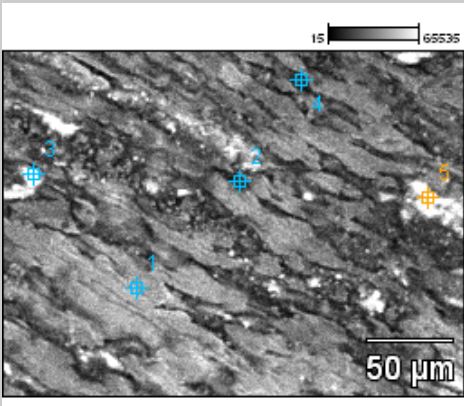
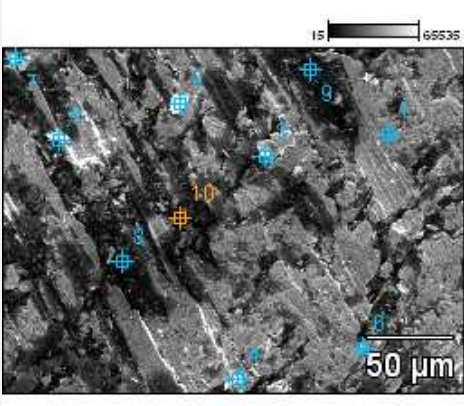
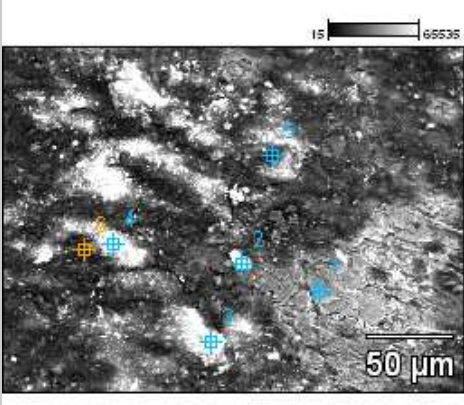
Sabão Novo										
Bitola	Imagem	Ponto	C	Na	Si	S	Ca	Ti	Fe	
16X24		1						1.02	98.98	
		2			0.76		37.35	10.77	51.12	
		3	0.00				67.87	7.56	24.57	
		4					30.37	7.52	62.11	
		5					46.85	12.06	41.10	
		6	27.12				24.60	1.54	46.75	
18X30		1	0.00	0.31	0.29	0.00	0.85	0.18	98.37	
		2	0.00	5.64	0.58	0.38	50.95	32.47	9.97	
		3	0.00	3.55	0.67	0.25	13.64	1.38	80.51	
		4	0.00	4.09	0.69	0.74	65.39	12.42	16.68	
		5	0.00	3.13	4.24	0.62	73.66	8.37	9.98	
		6	0.00	4.95	0.84	0.40	32.09	7.72	53.99	
		7	0.00	2.56	0.27	0.16	40.08	0.11	56.83	
		8	0.00	13.71	1.19	0.54	16.08	4.14	64.34	
19X39		1	0.00	0.36	1.25	0.00	1.26	1.65	95.48	
		2	43.30	4.85	0.69	0.18	34.88	9.28	6.83	
		3	37.88	4.20	0.87	0.38	16.94	3.75	35.97	
		4	32.52	3.56	0.40	0.10	13.13	2.45	47.85	
		5	42.40	4.76	0.69	0.25	34.45	8.84	8.60	
		6	32.06	4.02	0.65	0.05	37.35	11.02	4.85	
		7	31.88	2.46	0.42	0.00	8.17	2.45	54.61	

Tabela 6. Imagem de MEV da superfície dos pregos e percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos para o Sabão Atual.

Sabão Atual										
Bitola	Imagem	Ponto	C	Na	Si	S	Ca	Ti	Fe	Mo
16X24		1							99.02	
		2	20.16		1.05		27.96		43.00	7.83
		3	33.56	8.97		6.17	35.27		16.04	
		4		6.85			16.60		69.31	7.25
		5				11.17	54.21		34.62	
18X30		1							100.00	
		2	48.84	12.97	0.69	1.38	6.15	0.00	29.97	
		3	49.44	9.82	0.54	0.89	4.71	0.28	34.32	
		4	0.00	1.51	0.69	0.31	38.14	0.00	59.35	
		5	44.66	10.54	0.84	1.34	7.23	0.25	35.15	
		6							100.00	
		7	0.00	27.54	1.28	2.67	12.90	0.69	54.92	
		8	45.33	14.18	0.89	1.90	9.09	0.16	28.45	
		9	0.00	22.83	1.24	2.12	7.57	0.13	66.11	
		10	55.37	13.46	0.67	2.15	10.26	0.00	18.09	
19X39		1	0.00	0.00	0.49	0.39	0.03	0.07	99.02	
		2	0.00	2.06	48.34	0.63	39.84	0.00	9.13	
		3	44.04	9.31	1.05	5.99	31.24	0.00	8.36	
		4	0.00	20.11	1.90	9.10	56.54	0.00	12.35	
		5	0.00	32.35	1.58	7.45	37.00	0.82	20.79	
		6	24.78	9.11	0.97	3.41	21.40	0.00	40.34	







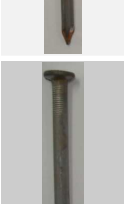
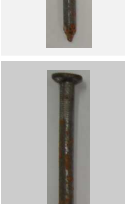
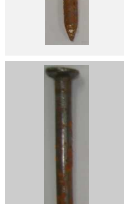
Para o Sabão Novo, além de Ca, percebemos a presença de Ti. O óxido de titânio é uma carga mineral usada na composição de lubrificantes comerciais ^[2]. Um pouco de Na também é encontrado mostrando que pode haver algum percentual de estearato de sódio, não comunicado pelo fabricante, e que explicaria a possibilidade de utilização do Sabão Novo em passes de maior velocidade ^[2].

Para o Sabão Atual, além os já esperados Ca e Na, há a presença de S. O enxofre é elemento comum em aditivos de pressão (seção 3.2.2), que, levando em consideração os resultados de espectroscopia de infravermelho, sugere a existência de Dibenzil-disulfeto na composição global do lubrificante à base de sódio. O enxofre é um elemento que pode acelerar o processo corrosivo em metais, pois em contato com água pode formar ácidos e diminuir o pH do eletrólito formado na superfície metálica (seção 3.3.2.2).

1.8.2 Ensaios de corrosão

A tabela 7 resume os resultados obtidos no ensaio em câmara úmida para as bitolas 16X24, 18X30 e 19X39.

Tabela 7. Imagens e classificação quanto nível de corrosão das amostras da segunda etapa após ensaio em câmara úmida por 24 horas a 30°C.

Bitola	Sabão Novo		Sabão Atual Não Polido		Sabão Atual Polido	
	Imagem	Nível de corrosão	Imagem	Nível de corrosão	Imagem	Nível de corrosão
16X24		Moderado		Severo		Severo
18X30		Leve		Leve		Severo
19X39		Leve		Moderado		Severo

A partir desses resultados é possível comprovar uma melhora quanto à resistência a corrosão do Sabão Novo comparado ao Atual. Mas o resultado mais contundente é a sensível piora nessa resistência quando os pregos são submetidos ao polimento realizado atualmente. É bom lembrar que o polimento tem a função de fornecer um pouco mais de brilho ao prego, além de remover algumas rebarbas remanescentes.

Nos ensaios eletroquímicos (figuras 21 a 23) esse comportamento é mais uma vez averiguado:

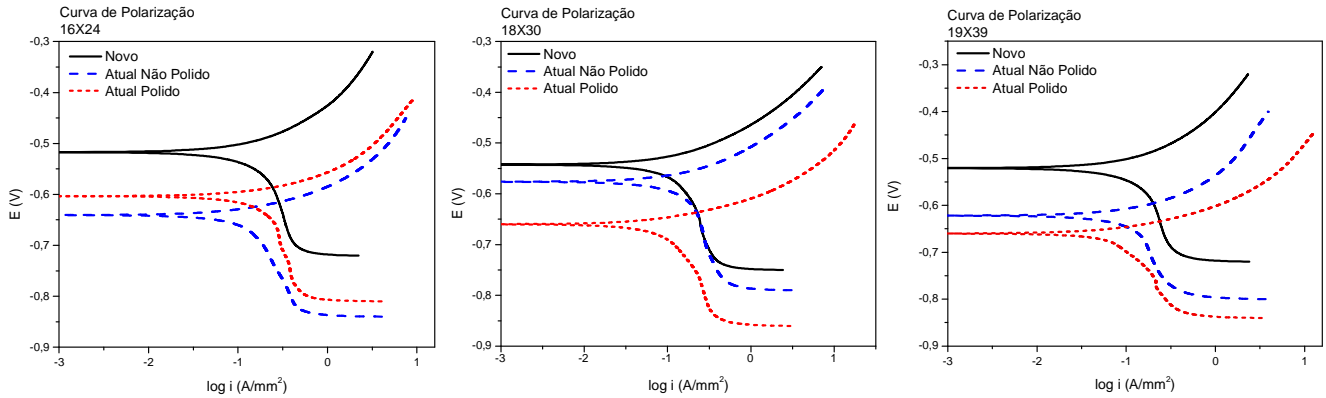


Figura 21. Curvas de polarização anódica e catódica para o Sabão Novo (preto), Sabão Atual não polido (azul) e polido (vermelho). Da esquerda para a direita: 16X24, 18X30 e 19X39.

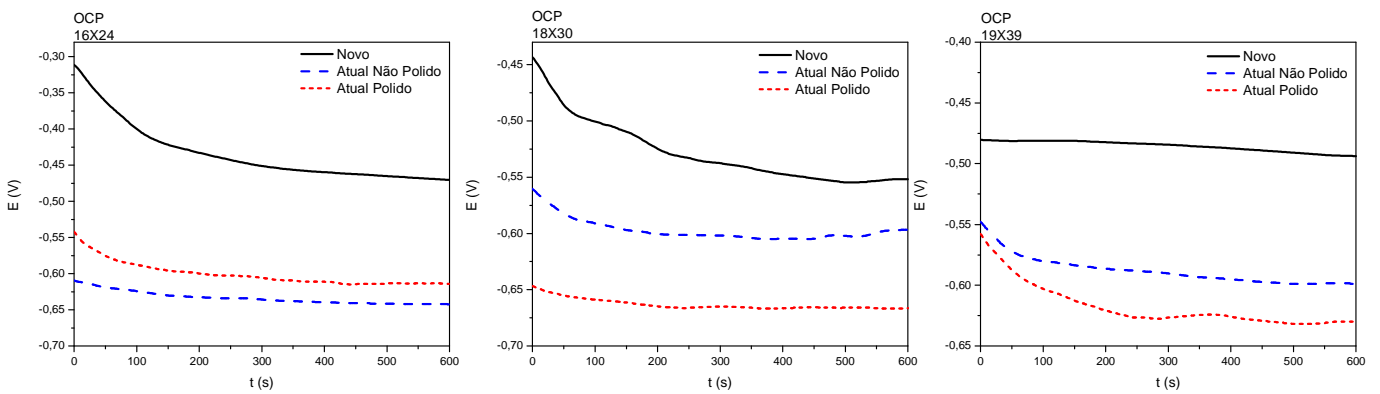


Figura 22. Curvas de potencial de circuito aberto para o Sabão Novo (preto), Sabão Atual não polido (azul) e polido (vermelho). Da esquerda para a direita: 16X24, 18X30 e 19X39.

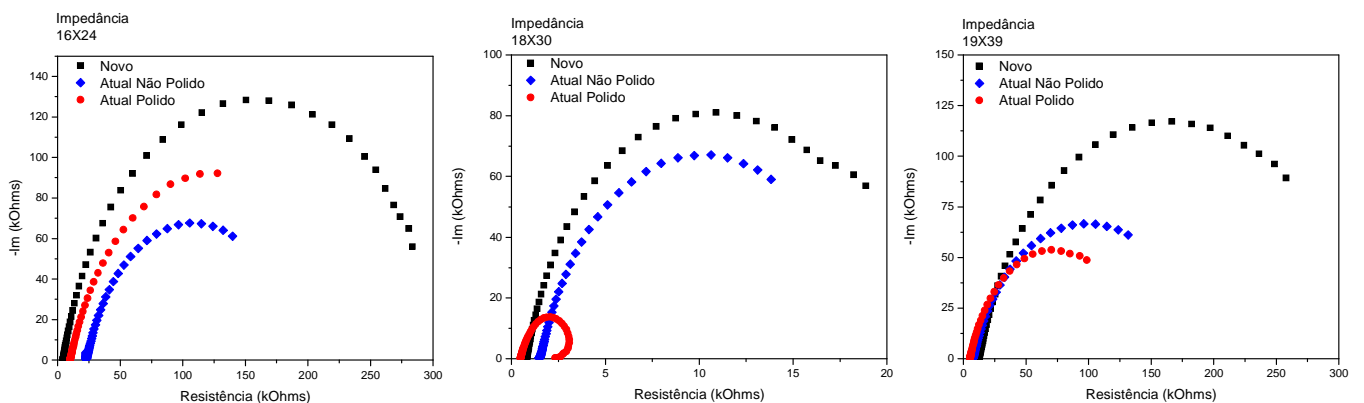


Figura 23. Diagramas de Nyquist para o Sabão Novo (preto), Sabão Atual não polido (azul) e polido (vermelho). Da esquerda para a direita: 16X24, 18X30 e 19X39.

Nas curvas de polarização apresentadas na figura 21, nota-se que o potencial de corrosão para o Sabão Novo é superior ao Sabão Atual nas duas condições de processamento para todas as bitolas. Apesar de as densidades de correntes de corrosão serem da mesma ordem de grandeza, o fato de o potencial de corrosão do sabão NOVO ser mais nobre, indica uma leve superioridade em relação ao ATUAL. O mesmo ocorre na observação das curvas de potencial de circuito aberto apresentadas na figura 22. Observa-se, para todas as bitolas, o potencial mais nobre do prego processado com o sabão NOVO.

Nos gráficos de impedância eletroquímica (figura 23), nota-se que a resistência apresentada pelo sistema com o Sabão Novo também é superior. Apesar de as curvas terem sido obtidas com o limite mínimo de frequências relativamente elevado (0,1Hz) é possível, por extrapolação, afirmar que a resistência do prego processado com o produto NOVO é mais elevada comparada ao ATUAL. Isto leva a crer que o Sabão Novo forma uma película mais homogênea e insolúvel ao redor do metal, diminuindo a possibilidade de atuar o processo corrosivo do prego [2, 5].

Outro ponto a observar é que na caracterização do Sabão Atual foi encontrado enxofre em sua composição. Este enxofre provavelmente é originário de um aditivo de pressão, que, como citado na seção 3.2.2, tem o papel de reagir com o metal a ser trefilado, e a reação ocorre devido às altas temperaturas desenvolvidas durante a trefilação. Nas especificações fornecidas pelo fabricante é citado que o Sabão Atual pode apresentar produtos de decomposição tipo SO_x . Logo, em contato com água, é de se esperar que se forme H_2SO_4 em regiões onde exista o SO_x , promovendo a corrosão do metal^[7]. Considerando que esta formação de ácido seja em pequenas áreas e bem localizadas, um mecanismo de corrosão por heterogeneidades também pode ser associado^[7].

Analisando o comportamento frente ao polimento observa-se que, tanto nos ensaios eletroquímicos, como em Câmara Úmida, as bitolas 18x30 e 19X39 mostram o pior resultado quanto à resistência à corrosão para o prego polido. O polimento do modo como é realizado não torna a superfície necessariamente mais lisa, ao invés disso ele causa escoriações na superfície metálica que geram micro células galvânicas, além de remover a película formada pelo sabão de trefilação^[7]. Entretanto, na bitola 16X24 existe uma inversão de comportamento. O Sabão Atual Polido apresenta uma resistência à corrosão levemente superior à condição não polida. Esta situação pode

ser explicada pelo fato de o arame JP16 ser trefilado com um passe a mais que os outros arames de bitolas maiores e em lubrificante a base de sódio. Dessa forma, além de o sabão de sódio apresenta certa solubilidade em água (seção 5.2.1); a camada residual é mais fina e mais propensa a “buracos”. Resumindo, para a bitola 16X24 a condição não polida com o Sabão Atual provavelmente apresenta uma densidade maior de áreas catódicas e anódicas que a condição polida ^[7], acelerando o processo corrosivo através de um mecanismo de heterogeneidades e explica a inversão de comportamento observada.

Conclusão

Dos resultados obtidos podemos tirar as seguintes conclusões:

- Os ensaios em câmara úmida e potenciométricos mostraram que o sabão NOVO apresenta melhores resultados para a resistência a corrosão que o sabão ATUAL nas condições polido e não polido;
- Quanto ao polimento, observou-se que o importante para uma melhor proteção contra corrosão é manter uma camada homogênea e insolúvel em água sobre a superfície metálica: o polimento pode destruir a película protetora desenvolvida pelo sabão, mas se esta película não for suficientemente espessa e homogênea ela não garante uma maior proteção.
- Apesar de não ser a função principal do sabão, a proteção à corrosão que o sabão NOVO oferece faz com que ele seja preferido ao ATUAL, pois possibilita uma melhoria na qualidade quando em estoque.

Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros é interessante aprofundar o conhecimento sobre a maneira como os lubrificantes de trefilação formam a película em torno do arame e quais os parâmetros de trefilação influenciam na homogeneidade da camada de sabão.

Outra sugestão é buscar sabões com menor custo e que tenham o mesmo desempenho que o sabão NOVO.

Referências

1. NEUHOFF, A. **Training seminar**. Shwelm,: Traxit Wire Lubrication, 1998.
2. LEVRAU, C. Présentation du tréfilage e de la lubrification par savons secs. In : _____. **Comprehension et modelisation des mecanismes de lubrification lors du trefilage des aciers inoxydables avec savons secs**. Paris: Ecole Nationale Superieure des Mines de Paris, 2006. pg. 7-25.
3. HENRY, D. M. Steel wire manufacture. **Students' Quarterly Journal**. Londres, 1946.
4. HILLERY, M. e McCABE, V. Wire drawing at elevated temperatures using different die materials and lubricants. . **Journal of Materials Processing Technology**. Dublin; p. 53-57, 1995.
5. BRAITHWAITE, E. R. **Solid lubricants and surfaces**. Oxford: Pergamon, 1964.
6. EICKEMEYER, J. Metal drawing by means of solid soaps. **Journal of Materials Processing Technology**. Dresden; p. 250-253, 1996.
7. GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
8. ATKINS, J. **Princípios de Química: questionamento da vida moderna e meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2006.
9. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. **Corrosão e proteção de materiais - ENG02215**. Porto Alegre: 2009.
10. SIBILIA, J. **A guide to materials characterization and chemical analysis**. New York: VHC, 1988. p. 13-19, 145-149.
11. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. **[Material didático - ENG02215]**. Porto Alegre: 2009.
12. SOCRATES, G. **Infrared Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts**. West Sussex: Wiley, 2thed., 1998.
13. SIGMA ALDRICH. **[Magnesium stearate FTIR]**. Disponível em: www.sigmaaldrich.com.
14. FORTIS, C. E. ; KISS, F. J. **Metalografia e tratamentos térmicos de aços e ferros fundidos**. Porto Alegre: Gráfica UFRGS, 2^a ed., 2010.