

CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO FERRO EM SINES

Adriano M.G. Pacheco
Laboratório de Electroquímica
Instituto Superior Técnico
1096 Lisboa Codex, Portugal

ABSTRACT

Atmospheric Corrosion of Iron at Sines

A brief critical review is given on the methods usually adopted in processing atmospheric corrosion data. Kinetics of atmospheric corrosion of iron in a marine environment (Sines) are found to follow a linear bilogarithmic relationship, reliable enough to provide good estimates of total losses - as well as corrosion rates - up to 10 years.

Key words: atmospheric corrosion kinetics; iron; marine environment; outliers; linear bilogarithmic law.

1. INTRODUÇÃO

No tratamento, análise e subsequente interpretação dos resultados de corrosão atmosférica obtidos através de testes de exposição, os investigadores da matéria têm procurado quantificar e/ou prever as alterações no comportamento metálico decorrentes da variação nos parâmetros atmosféricos mais significativos sob o ponto de vista da corrosividade ou nas próprias características estruturais do material em estudo.

Com efeito, desde os estudos pioneiros de **Vernon** [1] e a sua magistral introdução do conceito de humidade crítica (1), passando pelos trabalhos clássicos de **Hudson** [2], **Whitby** [3], **Copson** [4], **Hudson/ Stanners** [5], **Ambler/Bain** [6] e **Ambler** [7], que uma extensa bibliografia se tem ocupado da interacção entre variáveis atmosféricas - neste trabalho entendidas como abrangendo os poluentes - e comportamento metálico, sendo de referir a predominância - compreensível, aliás - de estudos sobre os factores que concorrem para o humedecimento das superfícies e para o acesso de SO_2 e Cl^- aos filmes de electrólito assim formados. Interessantes recolhas dessa bibliografia podem ser encontradas nos textos de **Rozenfeld** [8] e **Barton** [9], bem como nos artigos-síntese de **Brown/Masters** [10] e **Guttman** [11].

(1) **Vernon**, 2nd Exp. Report, p. 140: " Definite results obtained in connection with the rusting of iron suggest that for each corrosion product there is a critical atmospheric humidity above which moisture condenses upon the specimen, and below which variation in the content of water vapour is without appreciable influence".

Por outro lado, o estudo comparativo já não de atmosferas mas de variantes dum mesmo material - obtidas quer por modificação superficial quer por adição/subtracção de elementos de liga - sujeitas a uma atmosfera tipificada, constitui-se no segundo vector da análise referida no parágrafo inicial. O trabalho mais exaustivo levado a cabo neste domínio foi publicado em 1962 por **Larrabee/Coburn** [12], que compilaram os resultados da exposição atmosférica de 270 aços de baixa liga ($\text{C} < 0.1$, $0.25 < \text{Mn} < 0.40$, $\text{S} < 0.02$ % wt.) e com teores variáveis de Cu, Ni, Cr, Si e P, iniciada em Outubro/Novembro de 1942 e prolongada durante 15 1/2 anos (!) em 3 estações representativas de atmosferas industrial, semi-rural e marítima. Um estudo de tal envergadura constitui-se, como é óbvio, num óptimo substracto para análises detalhadas do efeito de elementos de liga no comportamento atmosférico do aço: tal foi empreendido, entre outros, por **Legault/Leckie** [13] e **Legault/Dalal** [14], embora neste último caso com pretensões meramente ilustrativas em relação a procedimentos estatísticos usuais em corrosão atmosférica.

Qualquer das abordagens acima referidas remete invariavelmente para correlações que, embora de grande fiabilidade para condições idênticas ou próximas das que lhes deram origem, enfermam, no primeiro caso, de fraca elasticidade ambiental, além de se tornarem inoperantes sempre que os factores atmosféricos deixam de controlar o processo de corrosão, em detrimento dos factores superficiais decorrentes da acumulação de produtos de corrosão e poluição.

No segundo caso, a crítica principal vai para a pouca manuseabilidade das funções de ajuste: retomando [13] pode ver-se que um simples modelo quadrático, implementado por etapas, remete para uma equação de 21 termos nos teores singulares, cruzados e

quadrados dos elementos de liga variáveis, isto para cada uma das atmosferas-padrão!

Esta situação leva Stanners [15] em 1972 a defender uma visão mais abrangente e, por extensão, mecanística da corrosão atmosférica, sob pena de a massa de dados continuamente disponíveis e o desenvolvimento do cálculo automático transformarem este domínio numa Babel de relações funcionais empíricas e confinadas em estritos limites de aplicabilidade.

Para fugir a estas consequências, um modelo consensual [16-18] faz ressaltar a descontinuidade intrínseca deste tipo de corrosão que poderia assim ser modelada por:

$$p = \sum_{i=1}^m t_i \cdot V_{ci} \quad (1)$$

onde p representa a perda total de massa ou espessura e V_{ci} a taxa de corrosão durante o período de humedecimento t_i .

Se o humedecimento da superfície for praticamente constante ($t=t_H$) ou se se efectuar a "contagem" dos tempos parciais de humedecimento ($\sum t_i = t_H$), a dependência implícita da taxa de corrosão com t_H e variáveis atmosféricas pode, em condições estacionárias, ser aproximada por [19,9]:

$$V_c = K C^a t_H^b \quad (2.a)$$

Nesta expressão, onde K_c , a e b são constantes, C representa a agressividade atmosférica pelo que, em ambientes estabilizados, podemos assumir uma taxa de poluição sensivelmente constan-

te, o que permite reordenar 2.a para :

$$V_c = K t_H^b \quad (2.b)$$

e, conseqüentemente, 1 para:

$$p = K t_H^n \quad (3)$$

ou ainda:

$$\log p = \log K + n \log t_H \quad (4)$$

pelo que, fazendo $A = \log K$ e $B = n$, virá finalmente

$$\log p = A + B \log t_H \quad (5.a)$$

donde se conclui que a corrosão atmosférica generalizada em condições estacionárias remete para uma cinética linear nos logaritmos das variáveis que quantificam a progressão do ataque (p) e as condições de humedecimento da superfície atacada (t_H).

Na prática, a relação 5.a suporta bem a identificação $t_H = t_{exp}$ (2), à partida apenas válida para atmosferas húmidas e/ou poluição salina, quando não é frequente a secagem dos filmes superficiais mantidos num caso por condensação directa e noutro por captação higroscópica, podendo os dois efeitos sobrepor-se não muito raramente.

(2) t_{exp} : tempo total de exposição, designado apenas por t , de ora em diante.

Empregue pela primeira vez em 1934 por Passano no seu estudo "The Harmony of Outdoors Weathering Steels" [20], a relação:

$$\log p = A + B \log t \quad (5.b)$$

tem sido regularmente usada/verificada [21-25] e visto a sua aplicabilidade estendida a praticamente todos os materiais ferrosos - e a alguns não-ferrosos (Zn, Al) - sujeitos a quaisquer atmosferas, embora, mesmo assim, nos pareça continuar a ser algo subestimada.

Quaisquer dúvidas remanescentes sobre o carácter generalizado e fiável da lei linear bilogarítmica (LLB) devem, entretanto, ter ficado dissipadas com o grande trabalho de Marcel Pourbaix [26] sobre os resultados de 2 programas norte-americanos e 3 europeus [27]. Aí se mostra que a LLB além de permitir comparações entre materiais e atmosferas e projecções a médio/longo prazo - Pourbaix admite-as a 20-30 anos, a partir de 4 anos de resultados! - contém nos seus parâmetros informação comportamental e mecanística que só espera "decifração"...

O objectivo deste trabalho é o estudo da cinética de corrosão atmosférica do ferro num ambiente marítimo (Sines): partindo de valores sujeitos a um apertado controle estatístico, testa-se a qualidade de ajustamento de uma LLB, mediante a qual se projectam não só as perdas totais mas igualmente as taxas média e instantânea de corrosão a um prazo de 10 anos.

2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

2.1. Plano de amostragem

Os valores de partida para este estudo relevam do programa de exposição atmosférica de ferro e zinco levado a cabo pelo LNETI na estação de ensaios de Sines, entre Janeiro de 1984 e Setembro de 1985. Os resultados obtidos para o zinco e já tratados [28] serão objecto de publicação posterior, pelo que, neste trabalho, ocupar-nos-emos exclusivamente do ferro.

Nos termos daquele programa, um total de 144 provetes de ferro (15.0 x 10.0 x 0.5 cm), preparados segundo normas usuais [29], foram submetidos à atmosfera marítima de Sines durante períodos de 3, 6, 9 e 12 meses, com inícios de exposição diferenciados segundo as estações do ano, uma inclinação de 45° e voltados a Sul. Os teores das impurezas detectadas no ferro e a caracterização climatológica da zona de ensaios encontram-se nos quadros 1 e 2, respectivamente.

Quadro 1 - Composição do material: impurezas (% wt.)

ELEMENTO	C	Ni	Si	Mn	Cu	S	P	Zn
TEOR (3)	0.050	0.040	0.035	0.034	0.016	0.011	0.009	VST.

(3) - LNETI: Análise por FRX.

Quadro 2 - Caracterização atmosférica de Sines (37°56'N, 8°00'W)

T, C (4)	H _R , % (4)	PRECIPITAÇÃO, mm/ano(4)	INSOLAÇÃO, h/ano(4)	NÍVEL DE POLUIÇÃO(5)
15.1	85.3	485	2566	FORTE

Completado o período de exposição respectivo, cada grupo de 9 provetes foi recolhido (6), os produtos de corrosão removidos segundo [29] e a deterioração sofrida foi avaliada por gravimetria. Obtiveram-se, assim, 16 conjuntos-amostra de perdas observadas em 3, 6, 9 e 12 meses de exposição, correspondentes a 4 ciclos anuais com início na Primavera, Verão, Outono e Inverno.

O tratamento estatístico dessas amostras será objecto do número seguinte, adiantando-se, desde já, que se optou por expressar os resultados finais sob a forma de perda de espessura/desgaste, muito embora todos os cálculos tenham sido conduzidos na dimensão experimental (massa) em ordem a evitar a acumulação/propagação de erros nos respectivos algoritmos.

A avaliação do ataque através do desgaste sofrido pelas chapas, além de se tornar mais evidente para o leitor, parece-nos particularmente indicada para situações como a descrita: ataque intenso - mesmo para os períodos mais curtos - e disseminado, sem qualquer localização preferencial, como ressalta, invariavelmente,

(4) - INMG: Valores médios anuais de temperatura (\bar{T}) e humidade relativa (\bar{H}_R); valores cumulativos anuais de precipitação e insolação.

(5) - EDP, segundo critério polaco CIGRÉ 33.07 (1978).

(6) - Perdas inferiores, em média, a 1 provete para cada 2 grupos.

da inspecção visual pós-recolha. Isto será, aliás, confirmado aquando da discussão dos resultados, pelo que, sendo as perdas decorrentes do ataque generalizado a toda a área exposta, as velocidades de corrosão assumem - *et pour cause!* - carácter representativo para todas as regiões das chapas a que dizem respeito.

2.2. Tratamento estatístico das amostras

Atendendo à pequena dimensão das amostras ($n = 8,9$), a presença de *outliers* poderia comprometer seriamente a significância dos resultados - perdas de peso para um determinado período de exposição atmosférica. Nestas condições, todas as amostras foram escrutinadas em ordem a detectar/eliminar possíveis *outliers*, tendo-se adoptado um baixo nível de significância ($\alpha = 0.05$), conforme recomendado [30-33], o que na prática remete para a rejeição de todas as observações com probabilidade de ocorrência inferior a 5% na população gaussiana subjacente à amostra.

Em todos os casos suspeitos, as observações deslocadas constituíram-se em qualquer dos extremos das amostras ordenadas ou ambos: não foi detectada a presença de mais que um *outlier* em cada extremo. Assim, nos casos bilaterais, foi usado o teste de **David/Hartley/Pearson** [34] complementado pela estatística **T** [35] ou, nos casos mais flagrantes, pelo critério de **Dixon** [36]; ao testar apenas um extremo, usou-se sempre a estatística **T**, consensualmente tida como critério terminal para casos isolados [31, 32].

Garantida a significância das observações individuais, a sua média aritmética foi usada como estimador pontual da perda de peso do ferro no período respectivo. Para obter uma evolução anual

típica e atenuar a variância sazonal decorrente dos diferentes inícios de exposição, a progressão da corrosão foi avaliada através da mediana de amplitude das perdas homólogas ($\overline{\Delta P}$ em 3, 6, 9 e 12 meses), sendo que esta se constitui no estimador de tendência central mais verosímil para o caso em estudo - dados agrupados e extremos significantes.

Julgamos que este procedimento - cujos resultados finais se sumarizam no Quadro 3 - permite condensar num só ano a informação acumulada durante todo o programa - na prática, 4 anos de observações - sem que a cinética daí decorrente seja referenciada ao período inicial de exposição, assumindo, portanto, carácter geral e representativo do comportamento do ferro no ambiente marítimo de Sines.

Quadro 3 - Corrosão atmosférica do ferro em Sines:
progressão do ataque

t, ano	$\overline{\Delta P}$, g	p, μm (7)
0.25	7.215	31
0.50	10.130	43
0.75	12.120	51
1.00	15.515	66

(7) - Área de exposição: 3 dm^2

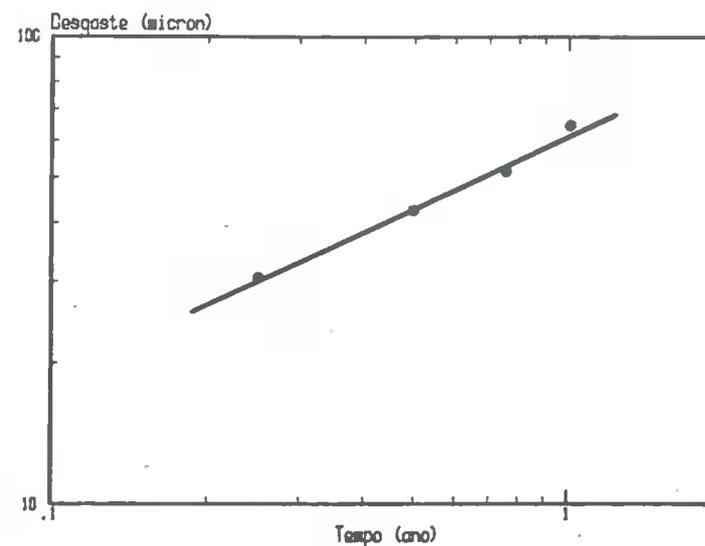
$\rho_{\text{Fe}} : 7.860 \text{ kg. dm}^{-3}$

2.3. Cinética de corrosão

Como ficou dito na Introdução, a função de ajuste que melhor interpola a progressão da corrosão atmosférica - espessa em perda de peso ou espessura - com o tempo é da forma linear bilogarítmica: por outras palavras, o logaritmo da perda acumulada varia linearmente com o do tempo de exposição. Neste trabalho, as perdas são expressas em μm e as taxas de corrosão em $\mu\text{m/ano}$, sendo sempre decimal a base de cálculo para os logaritmos.

No gráfico 1 apresenta-se o ajustamento obtido por minimização de desvios quadráticos para a variação $\log p$ (μm) vs. $\log t$ (ano), cuja "qualidade" é aferida pelas estatísticas F e R^2 , decorrentes da análise de variância à regressão obtida - Quadro 4.

Gráfico 1 - Corrosão atmosférica do ferro em Sines:
modelo linear bilogarítmico



Quadro 4 - ANOVA para a regressão $\log p = 1.799 + 0.532 \log t$

ORIGEM DA VARIACÃO	SQ	GL	MSQ
Regressão	0.0578	1	
Residual	0.000916	2	0.000458
TOTAL	0.0587	3	0.0196
F ratio : 126.2			
R ² : 0.984			

A partir de uma relação deste tipo podem ainda obter-se a taxa de corrosão média no intervalo t e a taxa de corrosão instantânea ao tempo t, já que, de 5.b e mediante transformações triviais, vem:

$$\log (p/t) = \log \bar{T}_{cor} = A + (B - 1) \log t \quad (6.a)$$

$$\log (dp/dt) = \log T_{cor,t} = A + \log B + (B - 1) \log t \quad (6.b)$$

Encerramos este capítulo com a sistematização dos parâmetros que explicitam as dependências 5.b, 6.a e 6.b - Quadro 5 - a partir das quais se estimam perdas e taxas de corrosão a um prazo de 10 anos - Quadro 6.

Quadro 5 - Corrosão atmosférica do ferro em Sines: dependências funcionais

VARIÁVEL	UNIDADES	DEPENDÊNCIA FUNCIONAL (t em ano)
Desgaste (p)	μm	$\log p = 1.799 + 0.532 \log t$
Taxa de corrosão média (\bar{T}_{cor})	μm/ano	$\log \bar{T}_{cor} = 1.799 - 0.468 \log t$
Taxa de corrosão instantânea ($T_{cor,t}$)	μm/ano	$\log T_{cor,t} = 1.524 - 0.468 \log t$

Quadro 6 - Corrosão atmosférica do ferro em Sines: resultados projectados até 10 anos

VARIÁVEL	t, ano				
	2	4	6	8	10
p, μm	91	131	163	190	214
\bar{T}_{cor} , μm/ano	45	33	27	24	21
$T_{cor,t}$, μm/ano	24	17	14	13	11

3. DISCUSSÃO DE RESULTADOS E CONCLUSÕES

O ponto de partida adoptado neste trabalho para o estudo da cinética de corrosão atmosférica consiste em sujeitar os resultados de campo a uma apertada malha estatística, mediante a qual se garante, desde logo, uma verosímil estimação pontual das perdas metálicas em cada período de exposição.

Seguidamente, e ao invés do que é vulgar na literatura - resultados não referenciados a qualquer início de exposição, no pressuposto, aliás aceitável, de que a mera dilação dos tempos de ensaio acabará por esbater a dependência sazonal das variáveis atmosféricas - ao invés disto, dizíamos, servimo-nos das perdas extremas em períodos homólogos (3,6,9 e 12 meses) para definir um intervalo de variação que conterà a perda provável do material nesse período, para um início de exposição aleatório.

Recorde-se que já não estamos a trabalhar com réplicas: dispomos de 4 valores para cada período, mas correspondentes a inícios de exposição diferenciados (Primavera, Verão, Outono e Inverno). Nesta conformidade, usamos uma mediana de amplitude - ponto médio do intervalo de variação - para seguir a progressão da corrosão atmosférica e derivar a respectiva cinética, que assim se apresenta sem dependências paramétricas relativas ao início de exposição.

Da análise à regressão obtida -Quadro 4- ressalta a qualidade do ajustamento: embora indissociável nas componentes de erro primário e falta de ajuste (8), a variância residual é tão in-

(8) - Devido à inexistência de verdadeiras réplicas.

ferior à variância associada à regressão que a probabilidade de o modelo não ser aceitável é bastante menor que 1% ($F_{1,2,0.01} = 98.5$; $F_{\text{realizado}} = 126.2$), isto para hipotéticos χ^2 com apenas 1 e 2 graus de liberdade!

Igualmente significativo é, por seu turno, o coeficiente de regressão ou coeficiente de correlação múltipla R^2 (9) definido pela razão $SQ_{\text{reg}}/SQ_{\text{total}}$ e que, portanto, quantifica a proporção da variância total dos resultados "explicada" pelo modelo: no nosso caso $R^2 = 0.984$, pelo que aquela proporção é de 98.4%.

Podemos sumarizar toda a análise de variância dizendo que do ajuste dum modelo linear à variação bilogarítmica das perdas atmosféricas com o tempo releva um risco de não-linearidade bastante inferior a 1%, sendo a respectiva linha de regressão "responsável" por 98.4% da variância total corrigida (3 G.L.).

Em termos de fiabilidade, estes resultados são comparáveis aos publicados por Legault e co-autores [23-25] para a corrosão de materiais ferrosos em atmosferas industriais e marítimas, com a vantagem de terem sido obtidos a partir de menores períodos de exposição, pelo que nos parece razoável a sua projecção a médio prazo (10 anos).

Seleccionando de [25] as equações correspondentes a aços macios (10) em condições de exposição semelhantes às nossas (11),

(9) - Não confundir com o chamado "coeficiente de correlação", vulgarizado pelas calculadoras de bolso e sem significado percentual.

(10) - ASTM A-36 e ASTM A-36 modificado (0.3% Cu).

(11) - Kure Beach, North Carolina, USA (240 m da linha de maré alta).

podemos ver que o desgaste ao fim de 10 anos é estimado em 191 e 198 μm , respectivamente para o aço com e sem cobre. Ambos os valores comparam favoravelmente com a nossa previsão de 214 μm para o ferro em Sines, sendo que a agressividade salina característica dos dois locais é, no caso português, potenciada por alguma poluição industrial: central térmica a carvão, refinaria, complexo petroquímico.

Resultados de Kure Beach (24 e 240 m) e East Chicago (12) decorrentes do programa ISC |27| podem igualmente ser encontrados em |26| sob a forma de LLB. Comparando os parâmetros A e B das regressões $\log p = A + B \log t$ para 3 aços ligados (13) e para os já referidos A-36 e A-36/Cu com os nossos, podemos ver que o valor de A é invariavelmente menor que o do ferro em Sines, sendo o valor mais próximo o obtido para HSLA ASTM A-242 na atmosfera industrial de East Chicago (A = 1.649).

Este parâmetro pode considerar-se uma medida da reactividade metálica face a determinado ambiente, logo da interacção atmosfera-superfície no curto prazo. O seu valor é geralmente elevado em atmosferas industriais fortemente poluídas, onde o período de indução é curto e o processo de corrosão se torna estacionário ao fim de poucos meses |9|. O elevado valor obtido para Sines faz ressaltar a agressividade da sua atmosfera e confirma, *a posteriori*, a aproximação 2.a: a emissão de poluentes industriais numa atmosfera fortemente salina concorre para uma acentuada deterioração no curto prazo, pelo que, em pouco tempo, o processo de transporte através dos produtos de corrosão e poluição passa a determinar a cinética global.

(12) - Ambiente industrial severo.

(13) - Aços ao Cu-Cr-Ni: HSLA ASTM A-242, MAYARI e COR-TEN.

Os valores de B para Kure Beach e Sines são todos superiores aos de East Chicago, o que é, aliás, normal para estes aços que, mesmo sem serem patináveis - caso dos A-36, por exemplo - formam óxidos mais protectores em atmosferas industriais do que nas marítimas; nestas a "passivação" das superfícies não ocorre facilmente, pelo que a atenuação das taxas de corrosão não é tão evidente. O valor do ferro (B=0.532) aproxima-se dos dos aços patináveis - componente industrial do ambiente de Sines "equilibrando" a maior resistência ao processo de transporte característica daqueles aços - e sugere uma cinética quase-parabólica, controlada por difusão através das camadas de óxidos, embora não seja de esperar um crescimento muito regular em tal atmosfera |22|.

Por falar em atmosfera recorde-se, a propósito, que a humidade média de Sines (85.3%) é bastante superior à humidade crítica para o ferro em atmosferas salinas |37|, efeito que somado à capacidade higroscópica dos produtos de corrosão e poluição |38| remete para um humedecimento superficial praticamente constante |39, 40|.

Estabelecida a validade intrínseca do modelo e justificando os pressupostos em que assenta, julgamos ter, com este trabalho, contribuído para a evidência de que, na maior parte dos casos, a cinética de corrosão atmosférica generalizada é do tipo linear bilogarítmico, sendo as funções de ajuste passíveis de uma interpretação mecanística que releve do seu aparente carácter fenomenológico. Com efeito, embora os parâmetros A e B se mostrem extremamente sensíveis aos substractos e atmosferas, das leis, no seu todo, decorre uma cinética fundamental que permanece sensivelmente constante para cada matriz metálica em contacto com uma atmosfera tipificada.

Em particular, mostrou-se que, para uma atmosfera fortemente salina com alguma influência industrial, o comportamento do ferro pode ser descrito pelas leis do Quadro 5 - decorrentes de uma metodologia que nos atrevemos a qualificar de promissora, até porque encurta substancialmente os tempos de exposição considerados representativos - leis essas cuja elevada fiabilidade estatística e comparativa permite estimar em 214 μm o desgaste sofrido ao fim de 10 anos, altura em que o ferro se estará a corroer a uma velocidade de 11 $\mu\text{m}/\text{ano}$ depois de ter suportado uma perda média de 21 $\mu\text{m}/\text{ano}$ durante o referido período.

4. AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Dr. Mário Ferreira a leitura crítica que fez do manuscrito, bem como as valiosas sugestões daí decorrentes. Este trabalho insere-se no projecto 10.3.P/CP.01 resultante do convénio UTL/LNETI, tendo os resultados de campo sido compilados pela Eng^a Maria Júlia Justo.

5. REFERÊNCIAS

1. W.H.J. **Vernon**: "First (Experimental) Report to the Atmospheric Corrosion Research Committee (of the British Non-Ferrous Metals Research Association)", Trans. Faraday Soc., **19**, 839 (1924); "Second Experimental Report...", Trans. Faraday Soc., **23**, 113 (1927); "A Laboratory Study of the Atmospheric Corrosion of Metals", Part I, Trans. Faraday Soc., **27**, 255 (1931); Parts II and III, Trans. Faraday Soc., **31**, 1668 (1935).
2. J.C. **Hudson**: "Third Experimental Report...", Trans. Faraday Soc., **25**, 177 (1929).
3. L. **Whitby**: "The Atmospheric Corrosion of Magnesium", Trans. Faraday Soc., **29**, 844 (1933).
4. H.R. **Copson**: "A Theory of the Mechanism of Rusting of Low Alloy Steel in the Atmosphere", Proc. ASTM, **45**, 554 (1945).
5. J.C. **Hudson**, J.F. **Stanners**: "The Effect of Climate and Atmospheric Pollution on Corrosion", J. Appl. Chem., **3**, 86 (1953).
6. H.R. **Ambler**, A.A.J. **Bain**: "Corrosion of Metals in the Tropics", J. Appl. Chem., **5**, 437 (1955).
7. H.R. **Ambler**: "Atmospheric Salinity and Metal Corrosion at Various Places in Great Britain", J. Appl. Chem., **10**, 213 (1960).
8. I.L. **Rozenfeld**: "Atmospheric Corrosion of Metals", NACE, Houston (1972).
9. K. **Barton**: "Protection Against Atmospheric Corrosion", John Wiley and Sons Inc., London (1976).
10. P.W. **Brown**, L.W. **Masters**: "Factors Affecting the Corrosion of Metals in the Atmosphere", W.H. Ailor (Ed.), "Atmospheric Corrosion", John Wiley and Sons Inc., New York (1982).

11. H. Guttman: "Atmospheric and Weather Factors in Corrosion Testing", W.H. Ailor (Ed.), "Atmospheric Corrosion", John Wiley and Sons Inc., New York (1982).
12. C.P. Larrabee, S.K. Coburn: Proc. First International Congress on Metallic Corrosion, 276, Butterworths, London (1962).
13. R.A. Legault, H.P. Leckie: "Effect of Alloy Composition on the Atmospheric Corrosion Behavior of Steels Based on a Statistical Analysis of the Larrabee-Coburn Data Set", ASTM STP 558 "Corrosion in Natural Environments", 334 (1974).
14. R.A. Legault, J.G. Dalal: "The Statistical Analysis of Atmospheric Corrosion Data", W.H. Ailor (Ed.), "Atmospheric Corrosion", John Wiley and Sons Inc., New York (1982).
15. J.F. Stanners: Proc. Fourth International Congress on Metallic Corrosion, 419, NACE, Houston (1972).
16. A.I. Golubjev, M.Kh. Kadyrov: Proc. Third International Congress on Metallic Corrosion, 522, Butterworths, London (1969).
17. H. Guttman, P.J. Sereda: "Measurement of Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Metals", ASTM STP 435 "Metal Corrosion in the Atmosphere", 326 (1968).
18. P.J. Sereda: "Weather Factors Affecting Corrosion of Metals", ASTM STP 558 "Corrosion in Natural Environments", 7 (1974).
19. K. Barton: Anniversary Volume of Lectures of the 2nd Conference of CEMA, 1561, Praha (1975).

20. R.F. Passano: Proc. Symposium on the Outdoor Weathering of Metals and Metallic Coatings, ASTM, Philadelphia (1934).
21. N.B. Pilling, W.A. Wesley: "Atmospheric Durability of Steels Containing Nickel and Copper", Proc. ASTM, 40, 643 (1940).
22. J.B. Horton: "The Composition, Structure and Growth of the Atmospheric Rust on Various Steels", MSc Thesis, Lehigh University, Bethlehem (1964).
23. R.A. Legault, A.G. Preban: "Kinetics of the Atmospheric Corrosion of Low-Alloy Steels in an Industrial Environment", Corrosion, 31, 117 (1975).
24. R.A. Legault, V.P. Pearson: "The Kinetics of the Atmospheric Corrosion of Aluminized Steel", Corrosion, 34, 344 (1978).
25. R.A. Legault, V.P. Pearson: "Atmospheric Corrosion in Marine Environments", Corrosion, 34, 433 (1978).
26. M. Pourbaix: "The Linear Bilogarithmic Law for Atmospheric Corrosion", W.H. Ailor (Ed.), "Atmospheric Corrosion", John Wiley and Sons Inc., New York (1982).
27. Testing Program of Committee A-7 of ASTM (12 years); Inland Steel Company Test Program (5 years); Testing and Research Programs Sponsored by the Commission of European Communities: ESCS 1 (5 years), ESCS 5 (8 years), ESCS 19 (4 Years).
28. A. Pacheco: "Corrosão Atmosférica do Zinco em Sines" (título provisório, a publicar).

29. Annual Book of ASTM Standards, Part 31, G1-72 (1973).
30. F.J. Anscombe: "Rejection of Outliers", Technometrics, 2, 123 (1960).
31. T.S. Ferguson: "On the Rejection of Outliers", Jerry Neyman (Ed.), "Fourth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability", UCLA Press, Berkeley (1961).
32. T.S. Ferguson: "Rules for Rejection of Outliers", Revue Inst. Int. de Stat., 3, 29 (1961).
33. F.E. Grubbs: "Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples", Technometrics, 11, 1 (1969).
34. H.A. David, H.O. Hartley, E.S. Pearson: "The Distribution of the Ratio in a Single Sample of Range to Standard Deviation", Biometrika, 41, 482 (1954).
35. F.E. Grubbs, G. Beck: "Extension of Sample Sizes and Percentage Points for Significance Tests of Outlying Observations", Technometrics, 14, 847 (1972).
36. W.J. Dixon: "Processing Data for Outliers", Biometrics, 9, 74 (1953).
37. U.R. Evans, C.A.J. Taylor: "Critical Humidity for Rusting in the Presence of Sea Salt", Br. Corros. J., 9, 26 (1974).
38. R. St. J. Preston, B. Sanyal: "Atmospheric Corrosion by Nuclei", J. Appl. Chem., 6, 26 (1956).

39. W.S. Patterson, L. Hebbs: "The Relation of the Moisture in Rust to the Critical Corrosion Humidity", Trans. Faraday Soc., 27, 277 (1931).
40. W.S. Patterson, J. H. Wilkinson: "The Influence of Electrolytes on the Atmospheric Corrosion of Zinc, Aluminium, and Iron", J. Soc. Chem. Ind., 57, 445 (1938).

Received 27 July 1986

In revised form 27 October 1986)