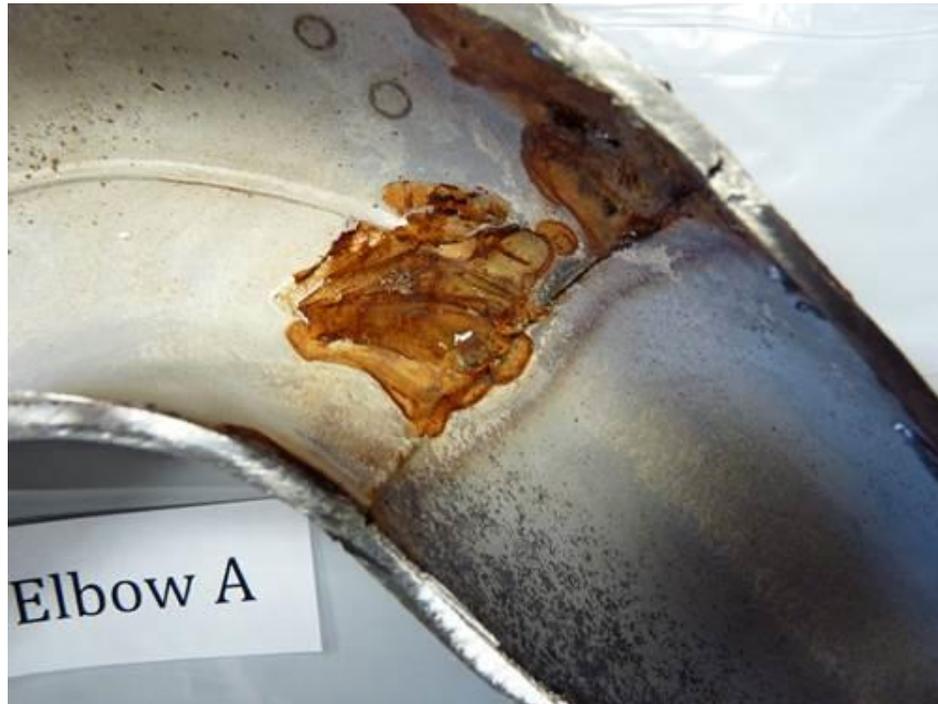


CORROSÃO EM FRESTAS

CARACTERÍSTICAS

- ✓ Tipo de corrosão localizada;
- ✓ Frequentemente associada a líquidos estagnados no interior de furos, superfícies de gaxetas, juntas sobrepostas, depósitos superficiais, espaços sob a cabeça de porcas e parafusos (**aberturas estreitas e/ou áreas confinadas**).



Corrosão por frestas em um sistema de tubulação de aço inox 304L – causa: soldagem sem penetração completa

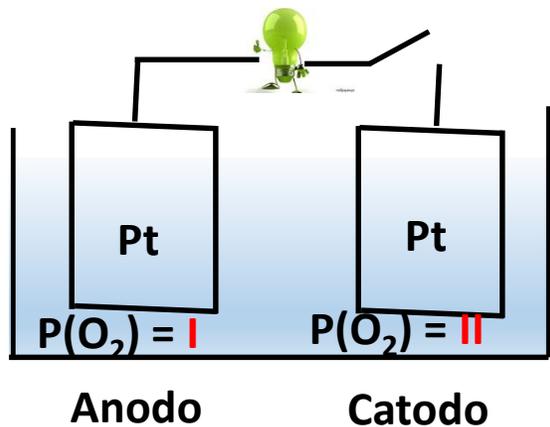


Corrosão por frestas sob a cabeça de um parafuso de aço 316 utilizado para fixar uma estrutura também em aço 316

MECANISMO DA CORROSÃO EM FRESTAS

- ✓ Ocorre em **materiais passivos ou não**;
- ✓ No **início** da exposição tanto a **fresta** quanto a **região externa** a esta **corroem com a mesma intensidade**: as curvas anódica e catódica das duas regiões são idênticas;
- ✓ O desenvolvimento do **processo corrosivo cria condições** para o estabelecimento, manutenção e aceleração do ataque corrosivo;
- ✓ Para funcionar como um sítio de corrosão, a **fresta** deve ser **suficientemente larga** de modo a permitir a penetração do líquido e **suficientemente estreita** para criar uma **zona de estagnação** (aberturas geralmente inferiores a 1/8 de polegadas).

PILHA DE AERAÇÃO DIFERENCIAL

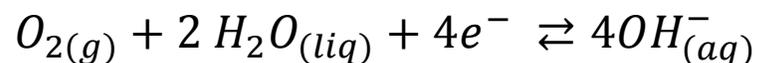


$$fem = E_{e(II)} - E_{(I)} > 0$$

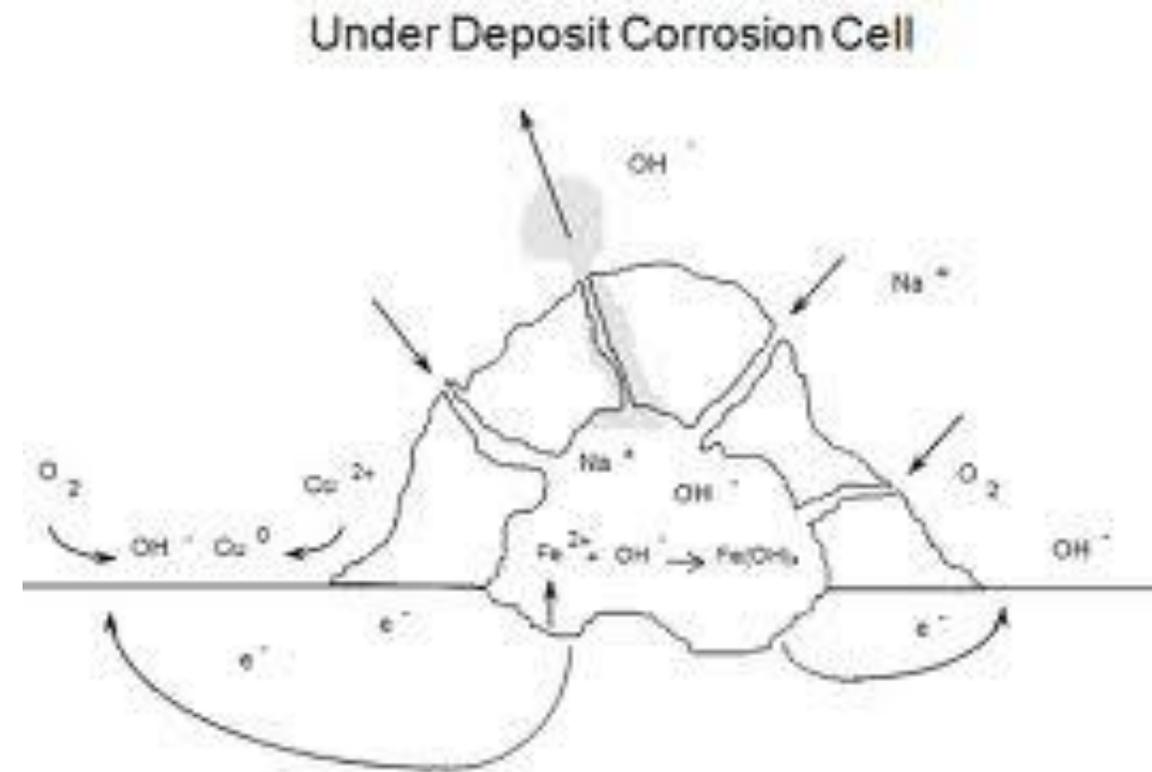
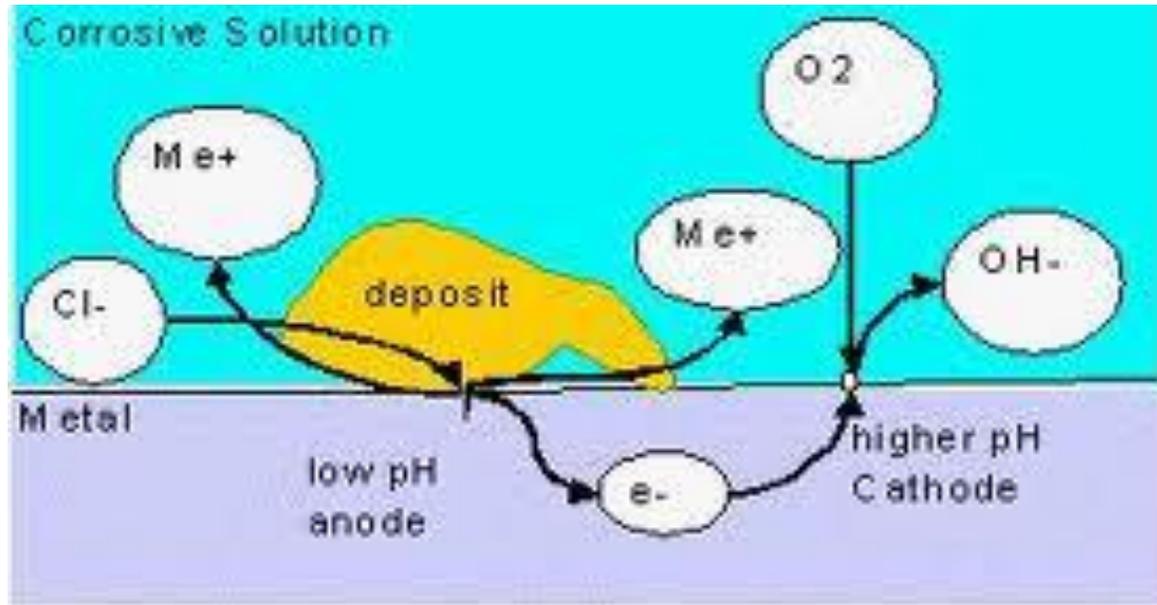
$$fem = 0,401 + \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(II)} \times a_{H_2O(II)}^2}{a_{OH(II)}^4} - \left(0,401 + \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(I)} \times a_{H_2O(I)}^2}{a_{OH(I)}^4} \right)$$

$$fem = \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(II)}}{P_{O_2(I)}} \quad P(O_{2(II)}) > P(O_{2(I)})$$

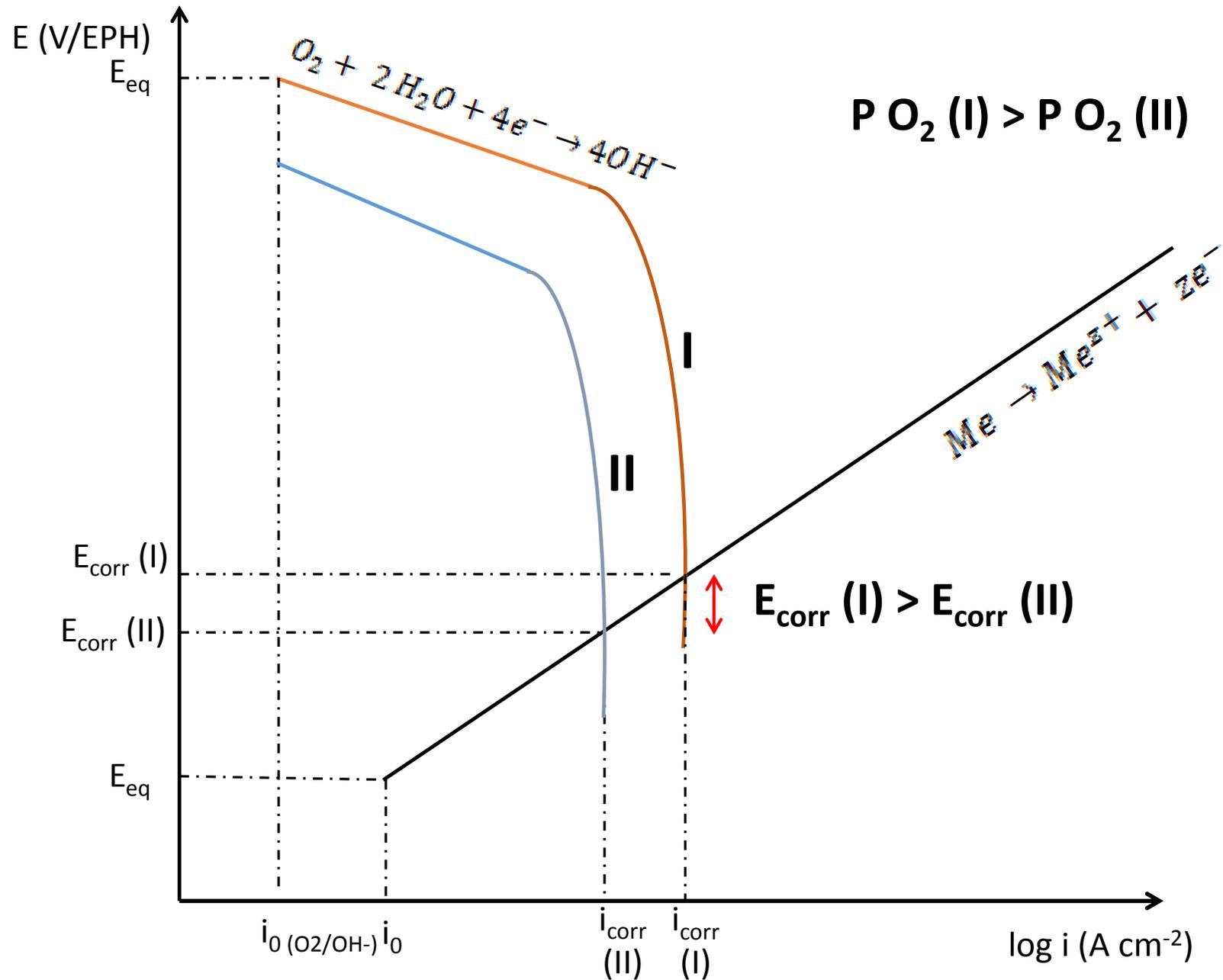
CATODO – eletrodo imerso na solução com **maior pressão de O₂**.



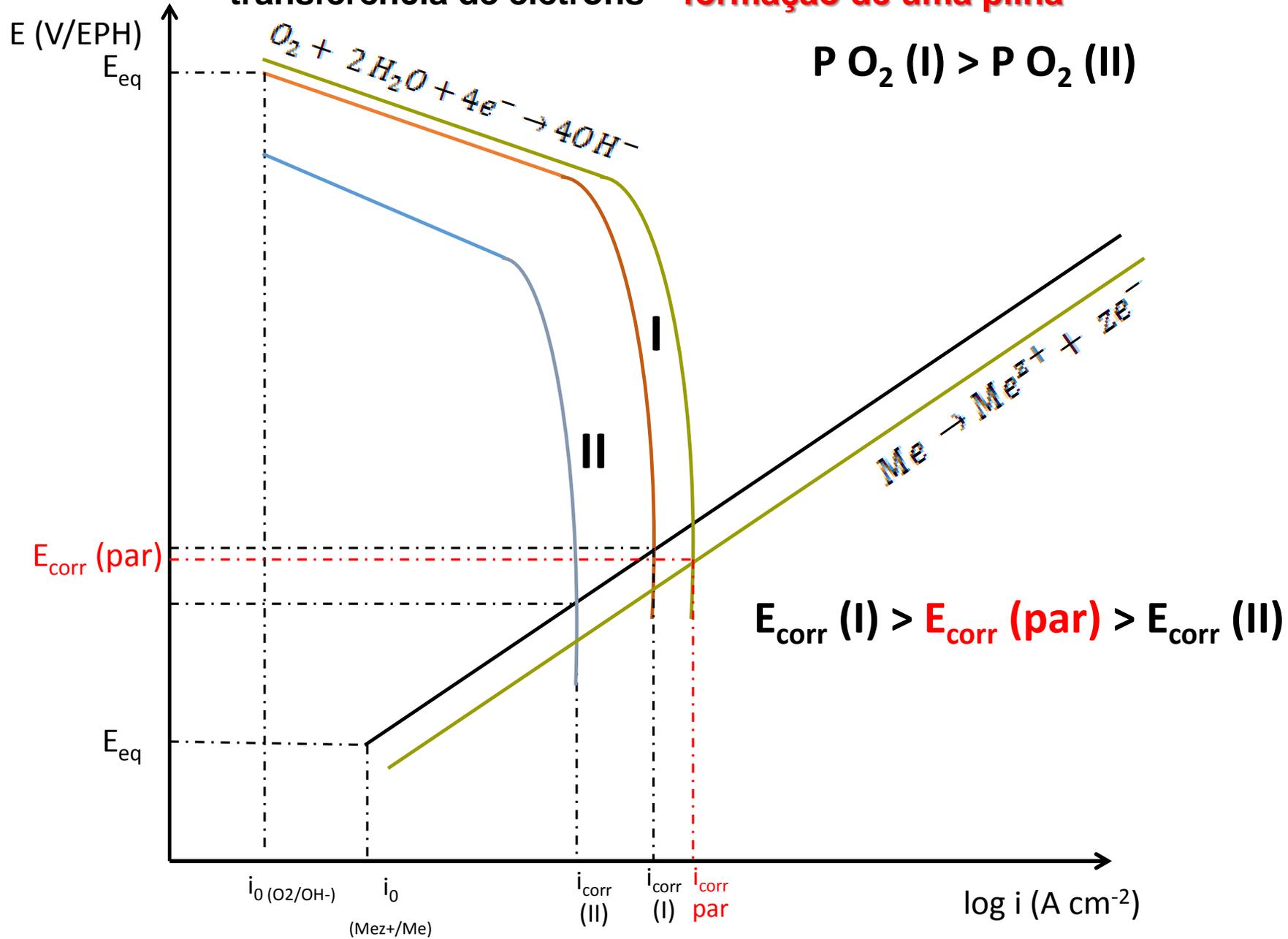
Depósitos Sobre a Superfície e a Corrosão Por Aeração Diferencial



É um dos **mecanismos** mais frequentes para **iniciação da corrosão por frestas e por pites** (vista na aula passada).



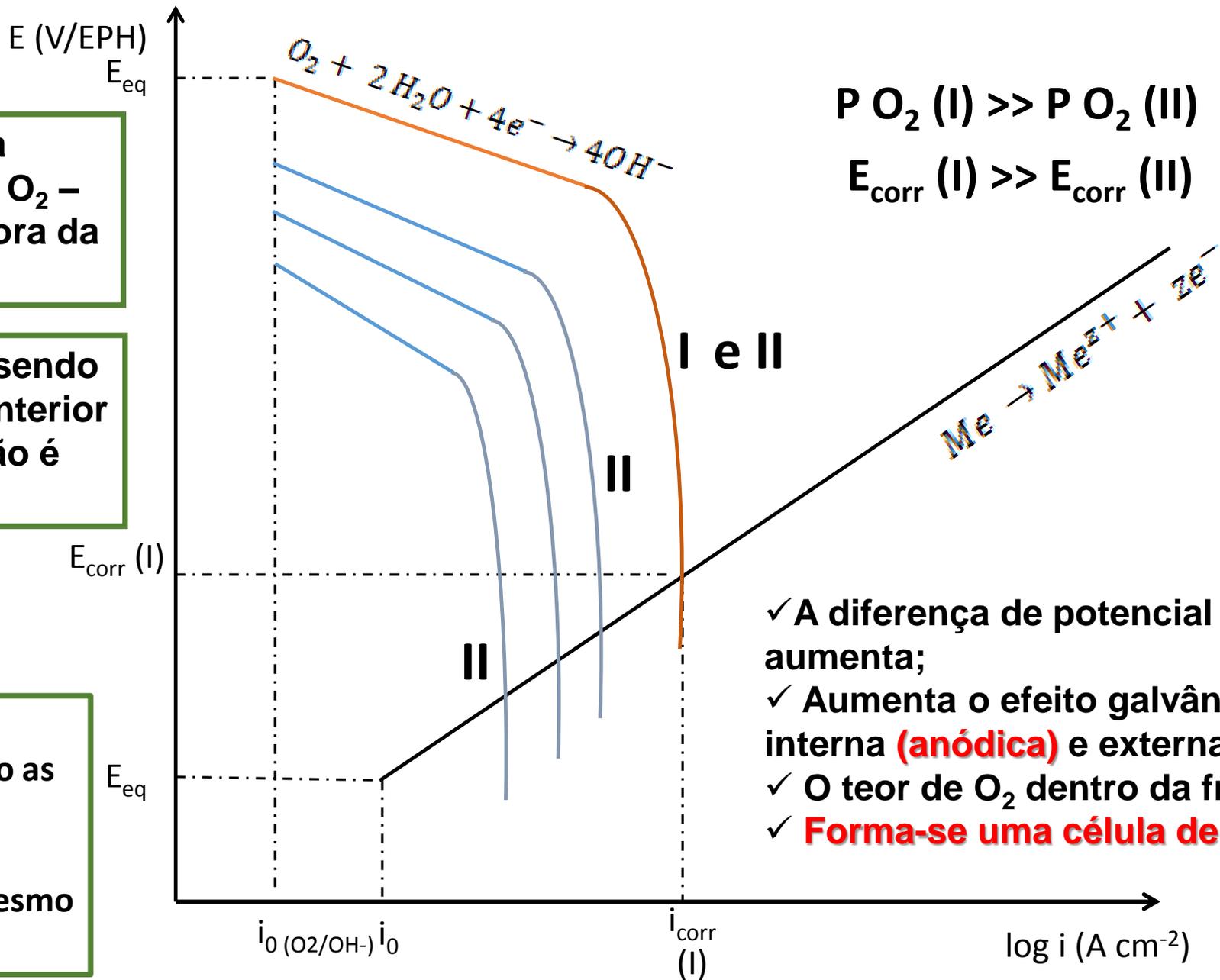
As duas regiões encontram-se curto-circuitadas – não existe resistência à transferência de elétrons – **formação de uma pilha**



No início a quantidade de O_2 – igual dentro e fora da fresta

O oxigênio vai sendo consumido no interior da fresta e não é repostado

Devido ao curto-circuitamento as duas regiões permanecem praticamente no mesmo potencial

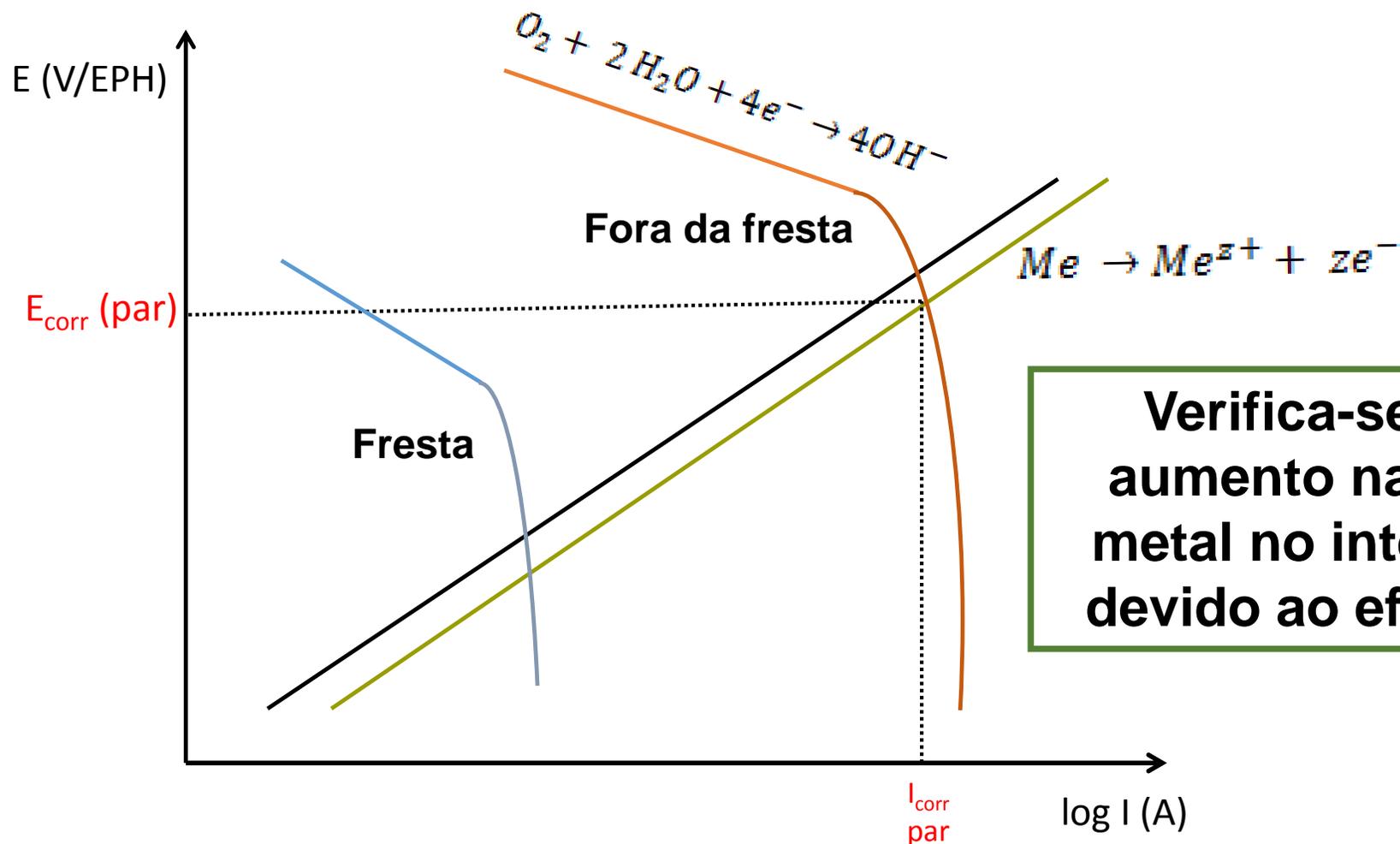


- ✓ A diferença de potencial entre as duas regiões aumenta;
- ✓ Aumenta o efeito galvânico entre a região interna (**anódica**) e externa (**catódica**) à fresta;
- ✓ O teor de O_2 dentro da fresta pode atingir zero;
- ✓ **Forma-se uma célula de aeração diferencial!**

Efeito da Diferença entre as Áreas Catódica e Anódica

A área no interior da fresta é bem menor que em seu exterior, e para uma situação de corrosão, e:

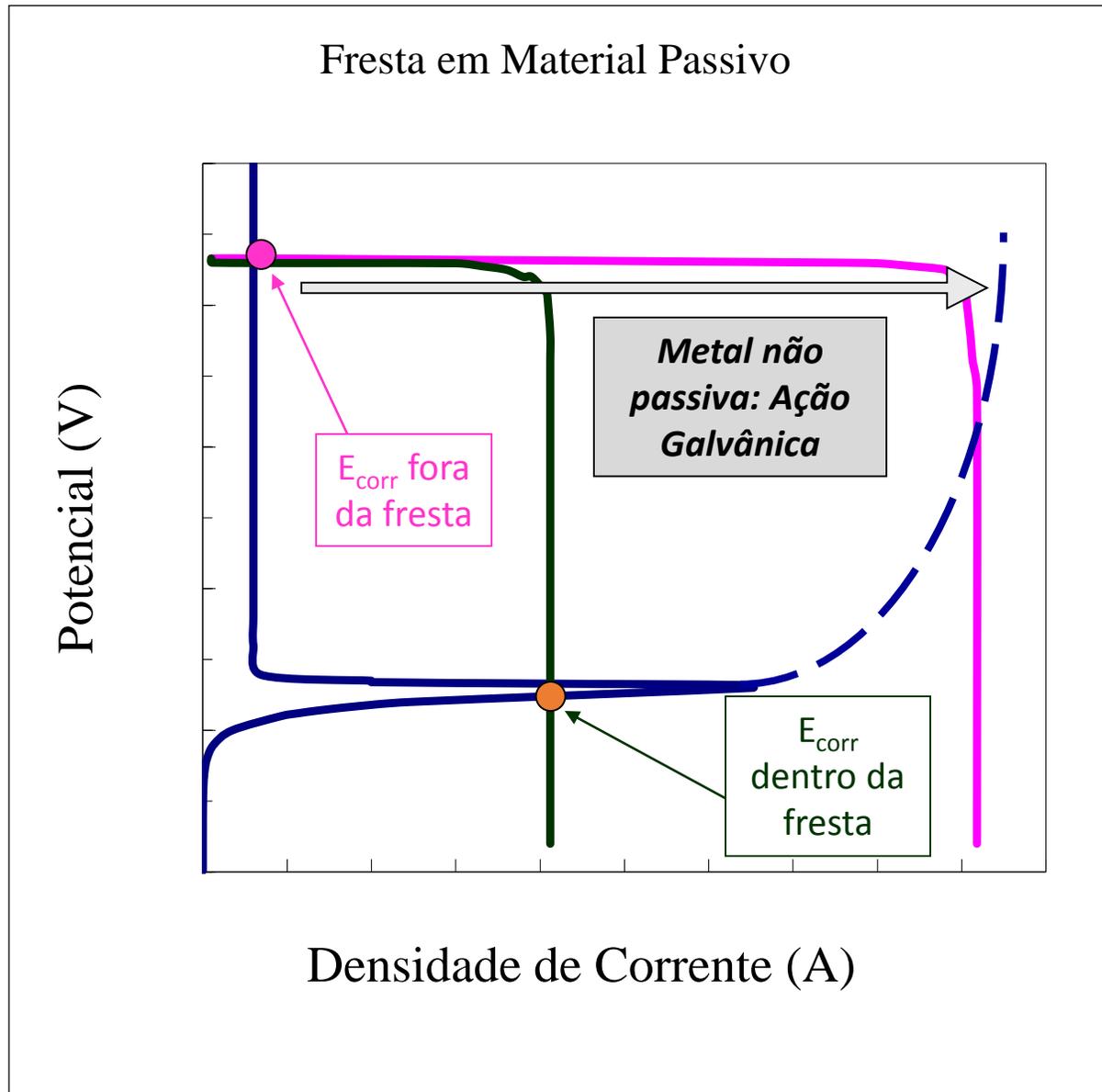
$$\sum I_{an} = \sum I_{cat} \quad i_{an} \cdot A_{an} = i_{cat} \cdot A_{cat}$$



Verifica-se um grande aumento na corrosão do metal no interior da fresta devido ao efeito galvânico

MECANISMO DA CORROSÃO EM FRESTAS PARA METAIS PASSIVOS

- ✓ Inicialmente, **fresta** e **região externa** estão **passivas** e corroem com pequena intensidade;
- ✓ No interior da fresta os íons metálicos, provenientes da corrosão, vão se acumulando – a **condição estagnante** não favorece a difusão rápida destes íons para fora da fresta;
- ✓ **Migração de íons cloreto** para o interior da fresta – **eletroneutralidade** (mobilidade de outros ânions é inferior à dos cloretos);
- ✓ **Quebra da película passiva devido à presença de cloretos** e aceleração da corrosão do metal;
- ✓ No **interior da fresta** o **oxigênio** consumido **não é repostado**, o que impossibilita a repassivação;
- ✓ Com o **consumo de O_2** no interior da fresta, a **curva catódica do oxigênio cruza o trecho ativo (se houver)**, levando o potencial de corrosão do metal para esta região – o **metal não consegue se repassar** no interior da fresta;
- ✓ **Polarização anódica da área da fresta** pela área nobre externa;
- ✓ **Hidrólise** dos cloretos metálicos pela água e diminuição de pH;
- ✓ **Mecanismo autocatalítico** semelhante à corrosão por pites – autocatalítico e com grande diferença entre a área anódica (pequena) e a catódica (grande).

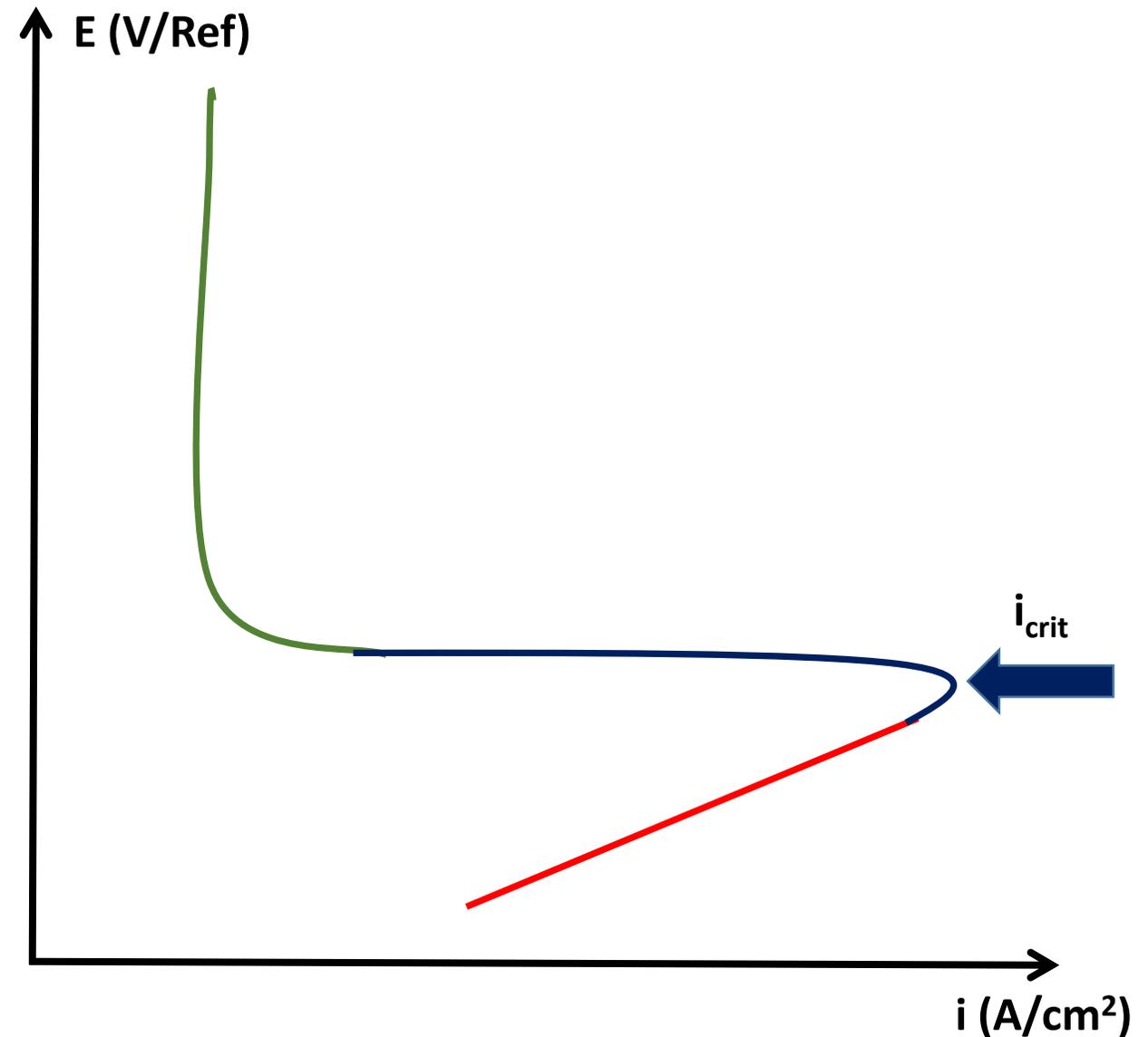


- Quebra da película passiva no interior da fresta – devido à migração de cloretos;
- Consumo de O_2 no interior da fresta com impossibilidade de repassivação - a curva catódica do oxigênio cruza o trecho ativo da curva anódica, levando o potencial de corrosão para esta região;
- O efeito galvânico e a hidrólise dos cloretos metálicos pela água, com diminuição de pH, aceleram o processo corrosivo no interior da fresta.

A ausência de O_2 no interior da fresta impede a repassivação

FATORES QUE AUMENTAM A RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FRESTAS PARA METAIS PASSIVOS

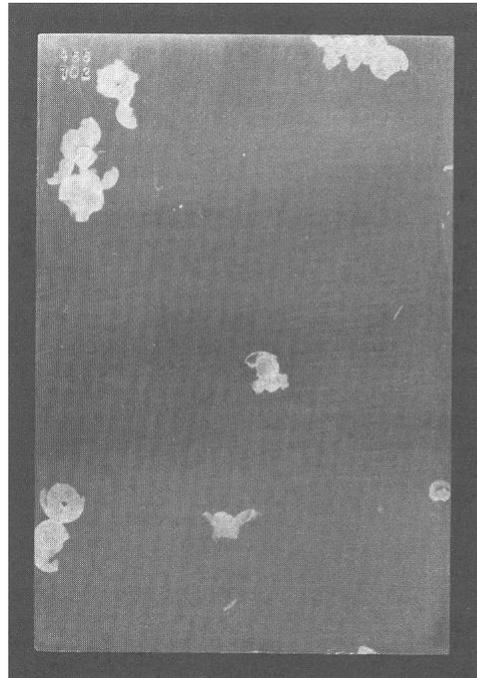
- ✓ Uma faixa de transição ativo-passiva estreita;
- ✓ Densidade de corrente crítica baixa;
- ✓ Região passiva mais extensa.



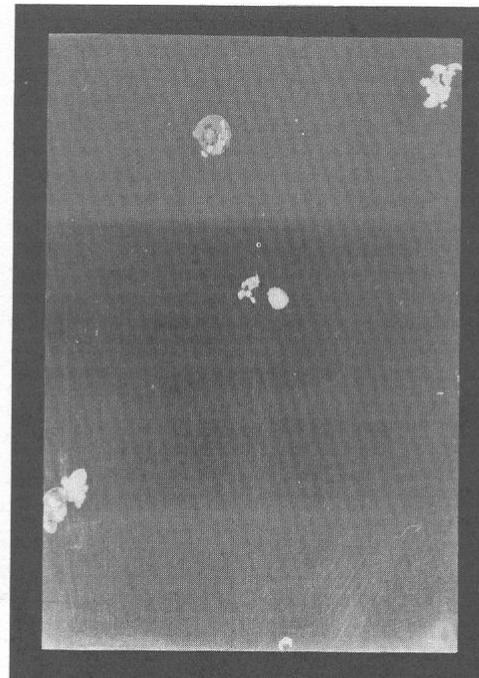
**Corrosão em fresta na presença de cracas para três ligas de Ni;
1 ano - zona de maré.**

Notar o efeito de Cr e Mo

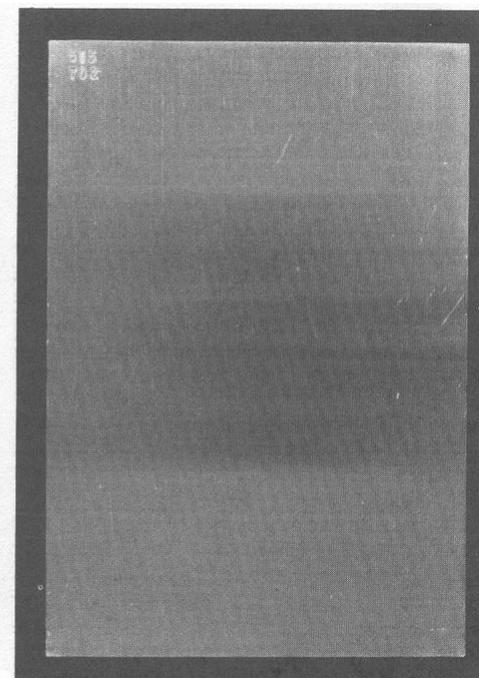
liga 600: **15Cr-8Fe**



liga 690: **29Cr-8Fe**



liga 625: **22Cr-4,5Fe-9Mo**



O mecanismo que Origina e Mantém a Fresta em Atividade Também é Chamado de “CORROSÃO POR AERAÇÃO DIFERENCIAL”

Interior da fresta

Após consumo de O_2 surge uma célula diferencial de oxigênio

Dissolução de Me^{+z}

Migração de Cl^- : $Me^{+z}Cl^-$

Hidrólise: $M^+Cl^- + H_2O = MOH + H^+Cl^-$

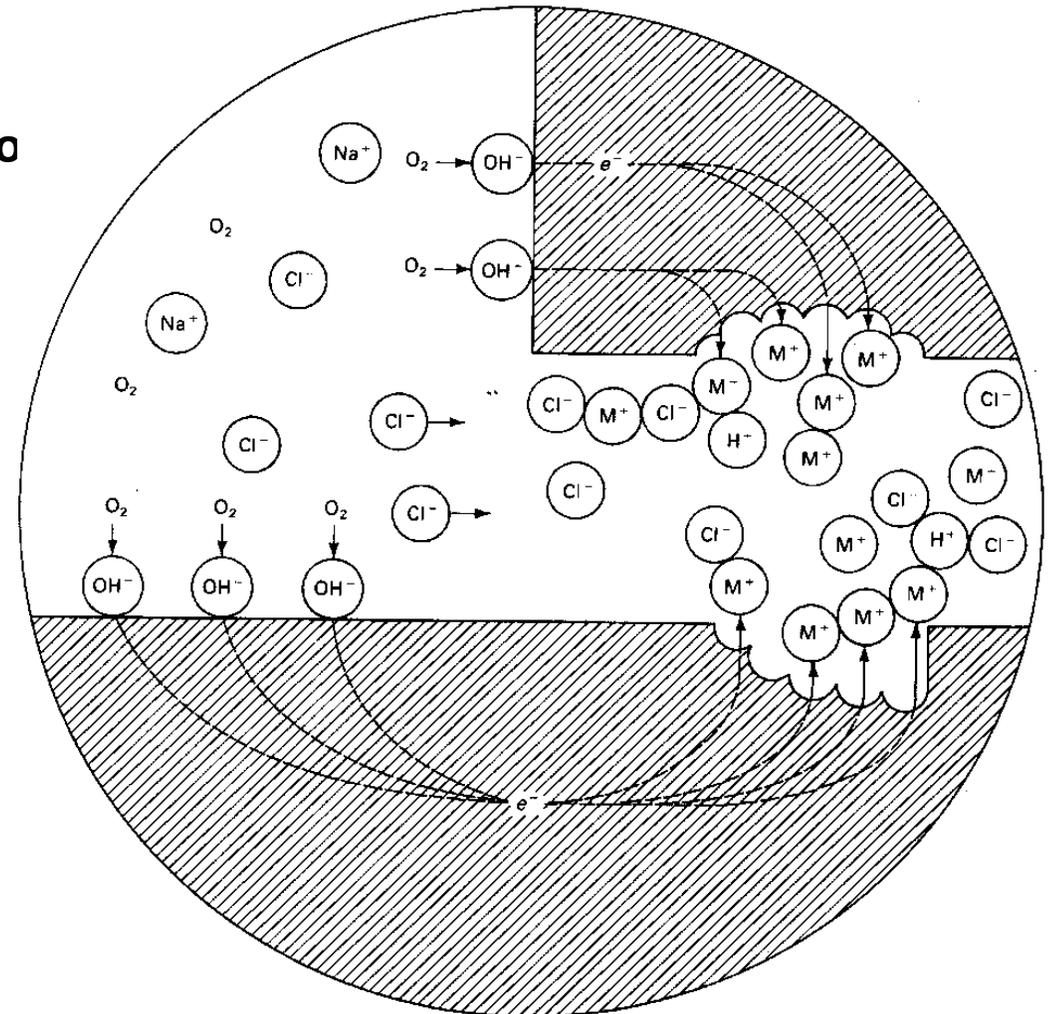
Região anódica – ausência de oxigênio;

Superfície externa

eletrólito não muda

Torna-se catódica e é protegida!

agentes oxidantes: O_2 , Fe^{+3}



Diferentes Mecanismos de Corrosão em Frestas

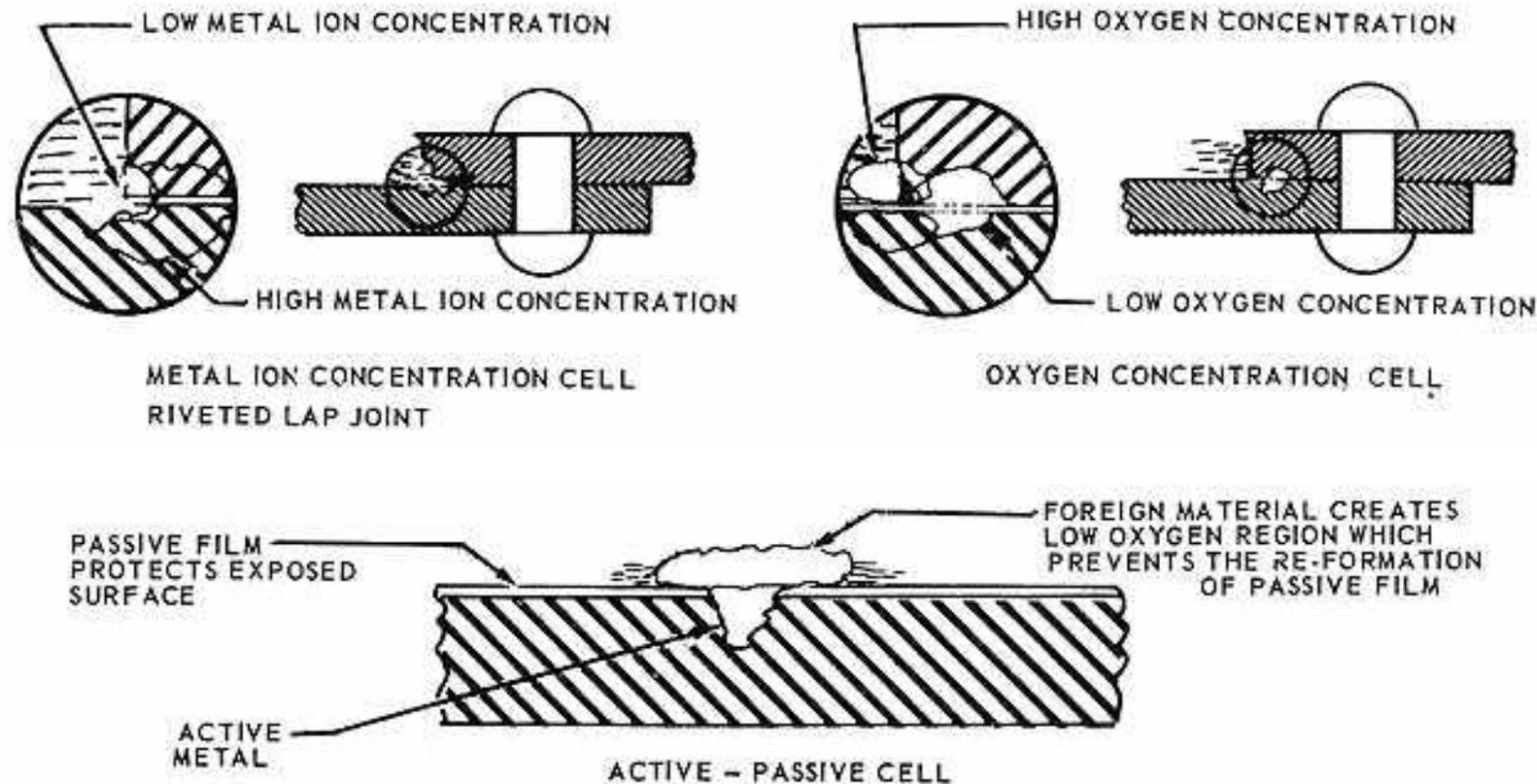


FIGURE 2-6. CONCENTRATION CELL CORROSION

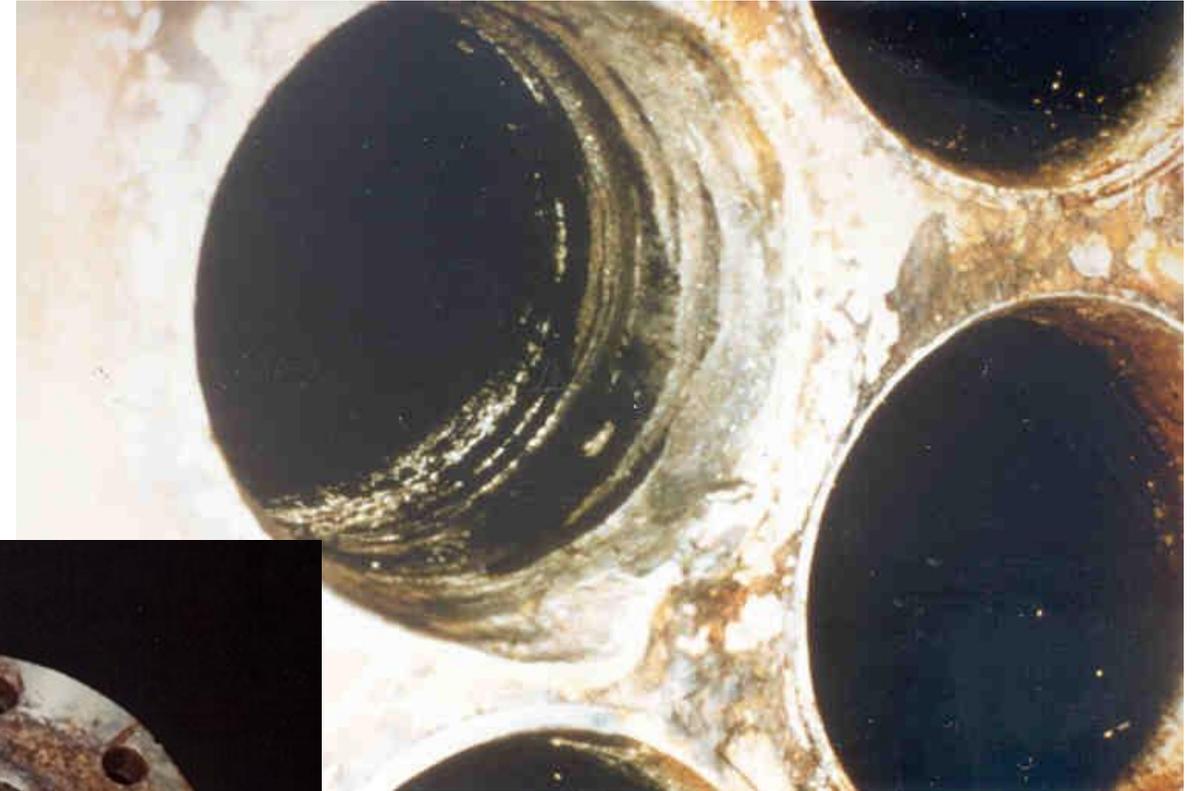
- ✓ Metais passivos são particularmente suscetíveis á corrosão em frestas – a ausência de O_2 impede a repassivação.
- ✓ Pode ocorrer corrosão localizada (por pites) ou generalizada.

Corrosão em frestas - Exemplos

Corrosão em frestas em tubulação mandrilada



Corrosão em frestas em espelho de trocador de calor.

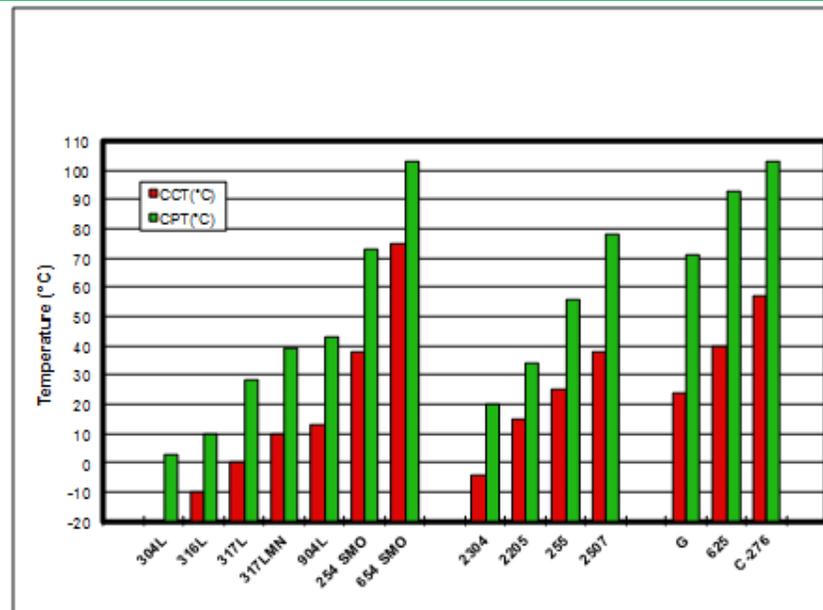


Corrosão em frestas (sob o selo) em flange de aço inox exposto a meio rico em cloreto.

A FRESTA CRIA UMA CONDIÇÃO MAIS AGRESSIVA QUE O PITE

- No **interior da fresta** a concentração de **cloretos** chega a ser de **3 a 10 vezes mais elevada** que na solução livre;
- O **pH** no interior da fresta também é bastante **reduzido**;
- Para **metais passivos**, não existe condição para repassivação devido à **ausência de O₂**;
- **Metais** que são **resistentes** à corrosão por **pites** em um determinado meio **podem sofrer corrosão em frestas**, por exemplo o aço inoxidável 18-8.

Comparação da temperatura crítica de Pites e de Pites em Frestas para aços inoxidáveis, aços inoxidáveis duplex e níquel



<http://www.ssina.com/corrosion/crevice-pitting.html>

EVITANDO A CORROSÃO EM FRESTAS

- ✓ Usar **juntas de topo soldadas** ao invés de parafusadas;
- ✓ Cuidar para que haja **penetração completa da solda** para evitar porosidades e frestas no interior;
- ✓ **Fechar as frestas** em juntas sobrepostas com soldagem contínua;
- ✓ Projetar equipamentos que permitam completa **drenagem**, evitando também cantos vivos e áreas estagnantes. A drenagem completa facilita a lavagem e limpeza e tende a **evitar a deposição de sólidos no fundo do equipamento**;
- ✓ **Inspecionar** os equipamentos para **remoção de depósitos**;
- ✓ **Remover sólidos em suspensão** o mais cedo possível na linha de produção;
- ✓ **Remover enchimentos úmidos** durante paradas longas;
- ✓ **Utilizar gaxetas sólidas e não-absorventes**, como o teflon, quando possível – evitar asbesto, madeiras, plástico, borracha, etc;
- ✓ Soldar tubos ao invés de mandrilar em espelhos de trocadores de calor,

CORROSÃO EM FRESTAS - AVALIAÇÃO

- **Imersão**

- **ASTM G48** (aços inoxidáveis)
 - 6% FeCl₃
 - frestas: elásticos e blocos de borracha
 - Temperatura Crítica de Fresta
 - Exame visual; profundidade da fresta;

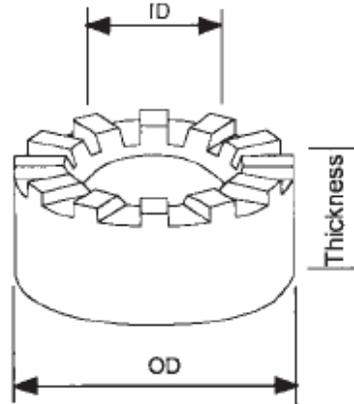
- **Eletroquímica**

- **ASTM G61** (Fe-Ni-X e Co-X)
 - Polarização Cíclica: procedimento básico
 - **Não menciona: Construção da Fresta**
 - Problemas para reproduzir / controlar a fresta



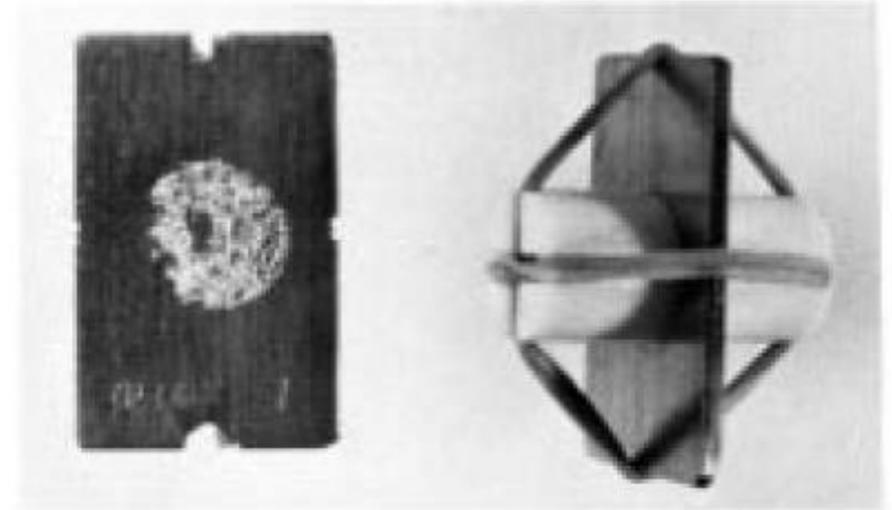
Designation: G 48 – 03

Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution¹



| Type | Crevice Washer Dimensions | | | | | | |
|------|---------------------------|-------|------|-------|-----------|-------|-----------------|
| | ID | | OD | | Thickness | | Number of Slots |
| | mm | in | mm | in | mm | in | |
| A | 6.73 | 0.265 | 15.9 | 0.625 | 2.54 | 0.100 | 12 |
| B | 6.73 | 0.265 | 15.9 | 0.625 | 6.34 | 0.250 | 12 |
| C | 9.92 | 0.391 | 15.9 | 0.625 | 6.34 | 0.250 | 12 |

FIG. 2 TFE-fluorocarbon Crevice Washers



(a) Specimen After Test with Attack at Four Crevices Under Rubber Bands and Under One Block

(b) Assembled Crevice Test Specimen

FIG. 3 Ferric Chloride Crevice Test Specimen

Referências Bibliográficas

1. SHREIR, L. L. Corrosion. 2a. ed. London. Newnes - Butterworths, 1976. p.1:143 e seguintes.
2. FONTANA, M.G. *Corrosion Engineering*. Capítulo 3. 3rd Ed. Mc-Graw-Hill
3. ALONSO-FALLEIROS, N. *Corrosão em fresta, corrosão por pite e corrosão microbológica*. Capítulo da publicação da ABM: Programa de Educação Continuada - Cursos ABM – “*Corrosão de Metais Não Ferrosos*”, novembro de 2001, 25 páginas.

Exercício:

1. Sugestão de estudo: Faça uma consulta bibliográfica (material impresso ou virtual) sobre corrosão em fresta. Imprima ou faça uma cópia Xerox do texto escolhido.

Verifique no texto escolhido os seguintes itens:

- a. Qual o material metálico que apresenta corrosão em fresta?**
- b. O material é do tipo passivo?**
- c. Qual é o agente catódico? O artigo trabalha com polarização?**
- d. A fresta é formada entre dois materiais metálicos ou entre metal e não-metal?**
- e. Há o agente agressivo cloreto? Em caso negativo, como é explicada a corrosão em fresta?**
- f. Há alguma recomendação final ou alguma classificação do material em questão?**