

PMT 3405 – Corrosão e Proteção dos Materiais
Segunda Lista de Exercício – 2019

Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

1 – Esquematize um sistema de proteção catódica por anodo de sacrifício. Indique claramente o fluxo iônico e eletrônico através do sistema de proteção e qual(is) a(s) principal(is) reação(ões) catódica(s) que deve(m) ocorrer na superfície do metal protegido se o mesmo estiver em contato (a) com um meio ácido (b) com meio neutro aerado. Que providências deve-se tomar para evitar a queda ôhmica nas proximidades do anodo de sacrifício? Sabendo que antes da implementação do sistema de proteção o potencial de corrosão do metal era de -300 mV(ECS), com densidade de corrente de corrosão de $5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, de quanto o material deve ser polarizado para que a densidade de corrente atinja um valor de $3 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Considere que o coeficiente de Tafel para o metal é de 120 mV/década, faça a determinação de forma analítica e também utilizando papel milimetrado.

Resposta:

Para o esquema consultar o material de aula. Importante atentar que como o material está protegido catodicamente, em sua superfície devem ocorrer reação de redução. Espécies disponíveis no meio (íons predominantemente, Oxigênio ou água) sofrerão esta reação, dependendo das condições específicas.

Para cálculo do valor do potencial usar as expressões

$$\eta = b \cdot \log \frac{|i_{corr}|}{i_{final}} \quad \eta = E_{corr} - E_{final}$$

Onde i_{final} é a corrente desejada e E_{final} o potencial no qual deve se encontrar o eletrodo quando protegido catodicamente.

2 – Em uma fábrica foi feita uma tubulação de ferro contendo juntas (ligação entre tubos de ferro) feitas de cobre. Nessa tubulação passa uma solução aquosa. Esta empresa está sofrendo de problemas de corrosão na tubulação. Imagine que você foi chamado para resolver o problema. Faça então um relatório para o dono da empresa explicando porque está ocorrendo corrosão, quais as partes da tubulação mais afetadas e uma solução para o problema.

Resposta

Problema típico de corrosão galvânica. Dentre as várias soluções teríamos, isolar as juntas ou trocá-las por um material mais compatível com ferro. Poderíamos pintar o metal mais nobre (cobre), porém esta não seria uma solução adequada porque a pintura interna de uma tubulação (onde o metal está em contato com o líquido) não é um procedimento usual, principalmente se o diâmetro for pequeno. Lembrar que, no seu diagnóstico tem que levar em

consideração que o cobre pode também sofrer a ação do meio e se oxidar. Como temos um fluxo de líquido podemos ter a deposição de cobre ao longo da tubulação de aço o que formaria micropilhas galvânicas.

3 – Explique o mecanismo de corrosão por frestas.

Resposta:

Consultar material de aula. Existem dois mecanismos possíveis, um em meio aerado (onde o principal reagente catódico é o oxigênio) e o outro em meio desaerado. A formação de uma pilha de concentração também é possível se o metal estiver imerso em solução de seus próprios íons, neste caso, dependendo das condições, é possível a formação de uma pilha de concentração onde o interior da fresta (solução mais concentrada em íon metálico) pode, eventualmente, se tornar o catodo, desde que não haja acidificação, o que é muito difícil neste tipo de corrosão. O caso mais relevante ocorre em soluções aeradas.

4 – Explique porque a deposição de material particulado na superfície de um metal exposto a condições de corrosão atmosférica pode causar corrosão localizada. Qual o tipo de pilha formado?

Resposta

A deposição de material particulado pode formar uma célula oclusa, semelhante ao que ocorre em uma fresta. O aumento da agressividade sob o depósito, e o consumo de oxigênio (os depósitos estão em contato com o ar atmosférico na corrosão em frestas) faz com que o mecanismo seja de aeração diferencial, onde a região catódica fica em contato com a região com maior pressão de oxigênio (borda do material particulado) e a região anódica (sob o material particulado) é pobre em oxigênio. Lembrar que material particulado depositado tende a favorecer a retenção da umidade e de poluentes tendendo a aumentar a acidez do eletrólito, o que aumenta a agressividade.

Como sugestão o aluno pode demonstrar (usando Nernst) que a região do metal em contato com maior pressão de oxigênio funciona como catodo, tomando como base a reação de redução do oxigênio para os cálculos.

5 – Explique o que é a proteção anódica. Que tipos de metais podem ser protegidos utilizando esta metodologia?

Resposta

Da mesma maneira que na proteção catódica, neste tipo de procedimento de proteção impõe-se ao metal um potencial diferente daquele que ele assumiria naturalmente no meio, ou seja, um potencial diferente de seu potencial de corrosão. Só que desta feita aumenta-se o potencial do metal (polarização anódica) que, em um processo normal, tenderia a aumentar a velocidade de corrosão. Ocorre que esta metodologia de proteção é adequada apenas para metais passiváveis. Assim, ao aumentar o potencial, o metal vai para uma região onde se forma uma película passiva estável. Este tipo de procedimento, além de poder ser realizado através de uma fonte de tensão (neste caso o metal ficaria ligado ao polo positivo da fonte e teria seu potencial aumentado – lembrar que precisaríamos instalar dentro do meio um outro eletrodo para funcionar como catodo e também dispor de um eletrodo de referência para controle do potencial) também pode ser realizado através da adição ao meio de inibidores de corrosão fortemente oxidantes, que elevariam o potencial do metal para a região passiva (neste caso não se necessita nem da fonte de tensão nem colocar outros eletrodos no meio). Neste último caso é importante que o inibidor seja adicionado nas quantidades adequadas, uma falta de inibidor pode piorar a situação, pois teríamos apenas pequenas regiões do metal que ficariam desprotegidas.

6 - Explique por que placas de aço justapostas por rebites de cobre sofrem corrosão muito atenuada nas placas de aço quando imersas em água do mar, porém se as placas fossem de cobre e os rebites de aço, a taxa de corrosão dos rebites de aço (área anódica) seria acentuadamente perigosa, pois poderia provocar a ruptura desses rebites.

Resposta:

Novamente, temos uma situação de corrosão galvânica, onde o fator importante é a relação de área entre o catodo e o anodo, polarizando de forma significativa o eletrodo menos nobre. O aluno pode melhorar esta explicação usando curvas de polarização, para melhor evidenciar o fenômeno (como as áreas anódicas e catódicas não são iguais), neste caso, no eixo da corrente deve ser representada a corrente total em cada um dos eletrodos e não a densidade de corrente (corrente por unidade de área).

7 – Explique como ocorre a sensibilização de um aço inoxidável. O que devemos fazer para evitar? Explique por que o tratamento de solubilização não é muito efetivo para evitar a sensibilização de aços inoxidáveis ferríticos (faça uso das curvas TTT).

Resposta:

Material da aula é suficiente para responder esta questão. Ponto que merece destaque: para a análise do que ocorre nos aços ferríticos utilizar a curva TTT também nos slides. Devido às características especiais deste aço pode-se realizar o tratamento de recuperação, este consiste em aquecer o aço na temperatura de sensitização por um determinado intervalo de tempo. Como a difusão do cromo é muito rápida no material, o cromo irá difundir do grão para o contorno (região sensitizada) recuperando as propriedades de passivação. Neste caso, diferentemente dos tratamentos realizados nos aços austenítico, não ocorre a dissolução dos carbonetos de cromo, porém a região do contorno de grão recupera sua capacidade de passivação.

8 – Por que a corrosão por pites é muito mais propícia para provocar uma falha catastrófica que a corrosão uniforme? Como pode ocorrer a repassivação de um pite?

Resposta

Confrontar as características da corrosão uniforme com a localizada. A repassivação do pite ocorre se o metal exibir um potencial de repassivação, que se determina através das curvas de polarização. É importante destacar que nem todos os metais passivos exibem a característica de repassivação. Ou seja, algumas películas passivas não conseguem se restabelecer no ambiente altamente agressivo desenvolvido no interior do pite (lembrar que as propriedades da solução dentro do pite são muito diferentes em termos de acidez e concentração de espécies agressivas em relação à solução que se encontra em contato com o restante do material).

Pites também podem repassar quando são muito abertos ou então rasos. Neste caso, a condição de confinamento (essencial para desenvolvimento da agressividade) não se configura, a o eletrólito no interior do pite mistura com a solução bulk.

9 – Use uma curva de polarização para explicar o fenômeno de passivação. Identifique as diferentes regiões da curva passiva proposta.

Resposta

Novamente o aluno deve consultar o material de aula.

10 – Demonstre, utilizando curvas de polarização em um papel milimetrado, como o acoplamento de um metal menos nobre a um metal mais nobre provoca o aumento na velocidade de corrosão do primeiro e a diminuição da velocidade de corrosão do último.

Resposta:

Consultar o material sobre corrosão galvânica.

11 – Quais os principais fatores que contribuem para acelerar a corrosão atmosférica. Explique com detalhes a ação de um deles.

Resposta:

Os principais fatores foram abordados em aula e consistem em condições ambientais, como tempo de molhamento, umidade relativa e umidade crítica, presença de poluentes e spray marinho, etc.

12 – Considere o diagrama de Pourbaix para o Fe, apresentado a seguir. Supondo que as condições de formação das espécies nele identificadas sejam atingidas e que os óxidos formados passivem o metal, pede-se:

- a) Escolha uma condição de pH onde o Fe passe do estado metálico diretamente para o estado passivo e trace a curva de polarização anódica, explique cada uma das diferentes regiões da curva.

Resposta:

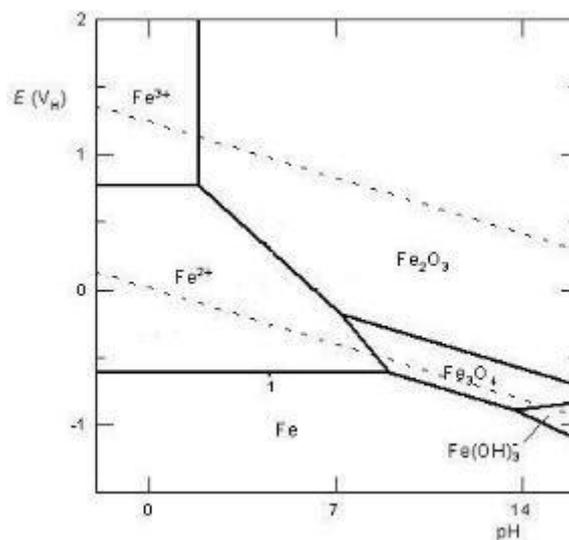
Esta condição se atinge em pHs básicos na região do diagrama onde o Fe se transforma diretamente em seus óxidos (Fe_3O_4) ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Na curva de polarização para esta situação o metal passa diretamente do estado metálico, determinado pela região de imunidade (estabilidade do ferro metálico) para um estado onde existe a formação da película protetora (às vezes a cinética não favorece isto).

A curva de polarização do metal, neste caso, não teria o “bico” de densidade de corrente crítica e depois a passivação. Como exemplo da curva de polarização desejada veja slides 20 e 39 da aula sobre corrosão por pites. Verifique que a partir do potencial de corrosão a corrente aumenta levemente (observe que as densidades de corrente são muito baixas nesta região). Desta maneira, a intensidade do processo anódico que está ocorrendo não é importante em termos de corrosão. Este ligeiro aumento de corrente ocorre porque, nesta região (de baixas sobretensões) a contribuição do processo catódico ainda é importante para a corrente total medida pelo potenciostato. Após esta região a corrente fica constante com o aumento do potencial, o que configura a densidade de corrente passiva.

b) Escolha uma condição de pH onde o Fe passe do estado metálico para a forma iônica antes de se passivar, explique cada uma das diferentes regiões da curva.

Resposta:

Esta região fica entre os pHs 3,5 e 8,0 onde o Fe transforma-se em Fe^{2+} e depois ocorre a formação de óxidos de ferro, os quais estamos supondo protetores. Lembrar que para ser protetor o óxido deve ser compacto e aderente à superfície, estas propriedades nem sempre são atingidas pelos óxidos de ferro, e, por isto, ele não é considerado um material passivável (os aços inoxidáveis são, mas devido aos elementos de liga). Mas estamos fazendo apenas um exercício teórico de compreensão.



13 – Discuta o efeito da umidade relativa crítica no processo de corrosão atmosférica. Como a presença de sais depositados sobre a superfície podem influenciar no valor desta grandeza? O que significa o ponto de orvalho?