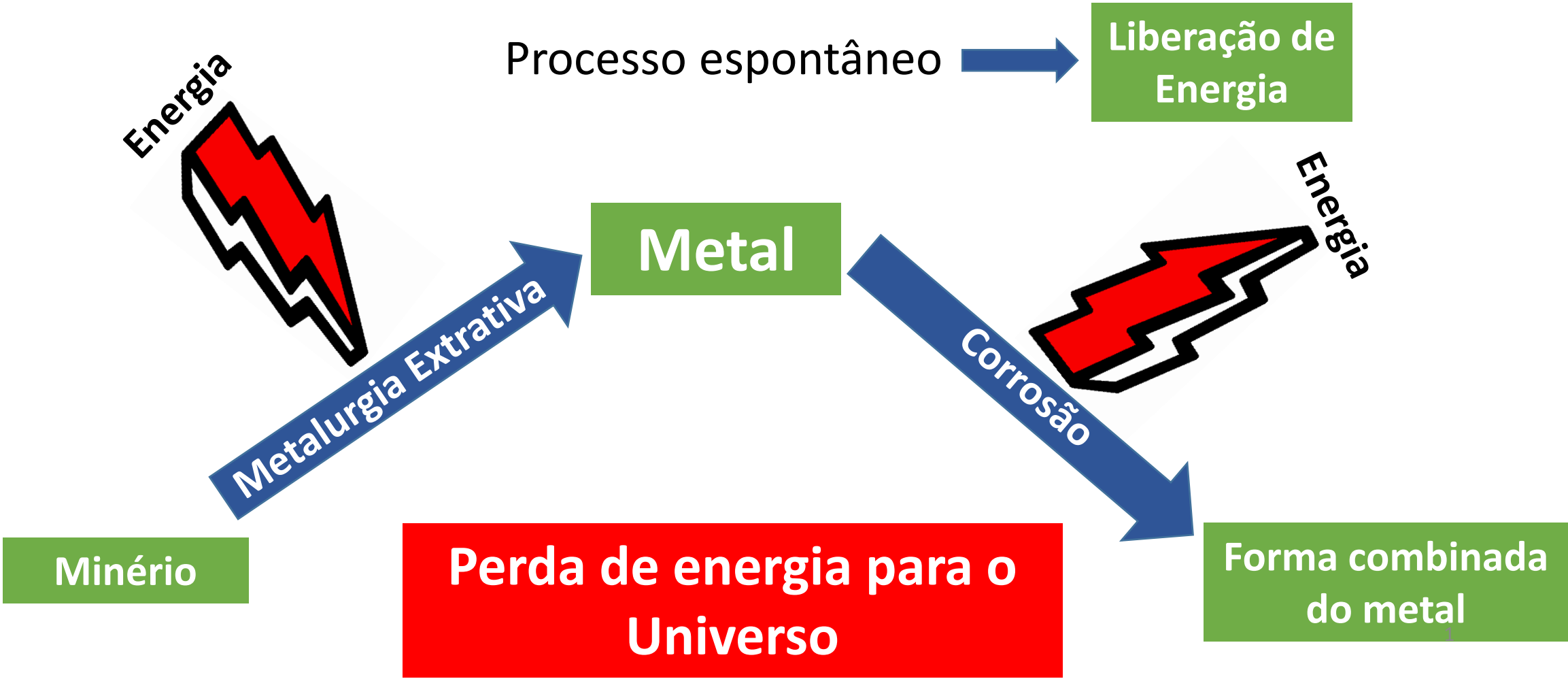


Corrosão

Interação metal + meio = deterioração das propriedades do material



Corrosão

Importância Social

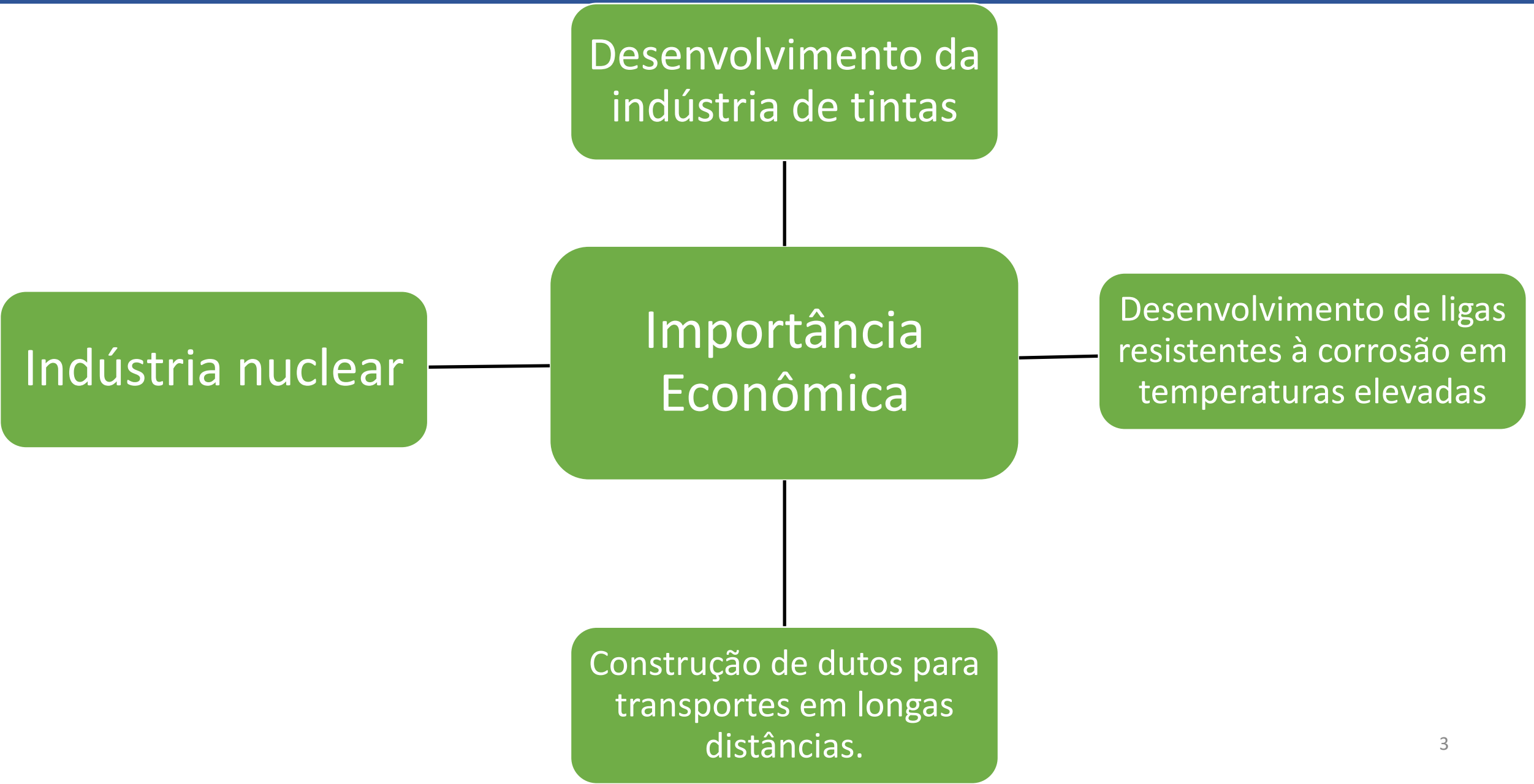
Segurança – falhas de partes críticas de equipamentos industriais, manipulação de produtos perigosos.

Saúde – contaminação de alimentos devido à corrosão de embalagens, rejeição de implantes devido à ação corrosiva do meio fisiológico.

Desenvolvimento Tecnológico – necessidade de desenvolver materiais resistentes à corrosão e sistemas de proteção.

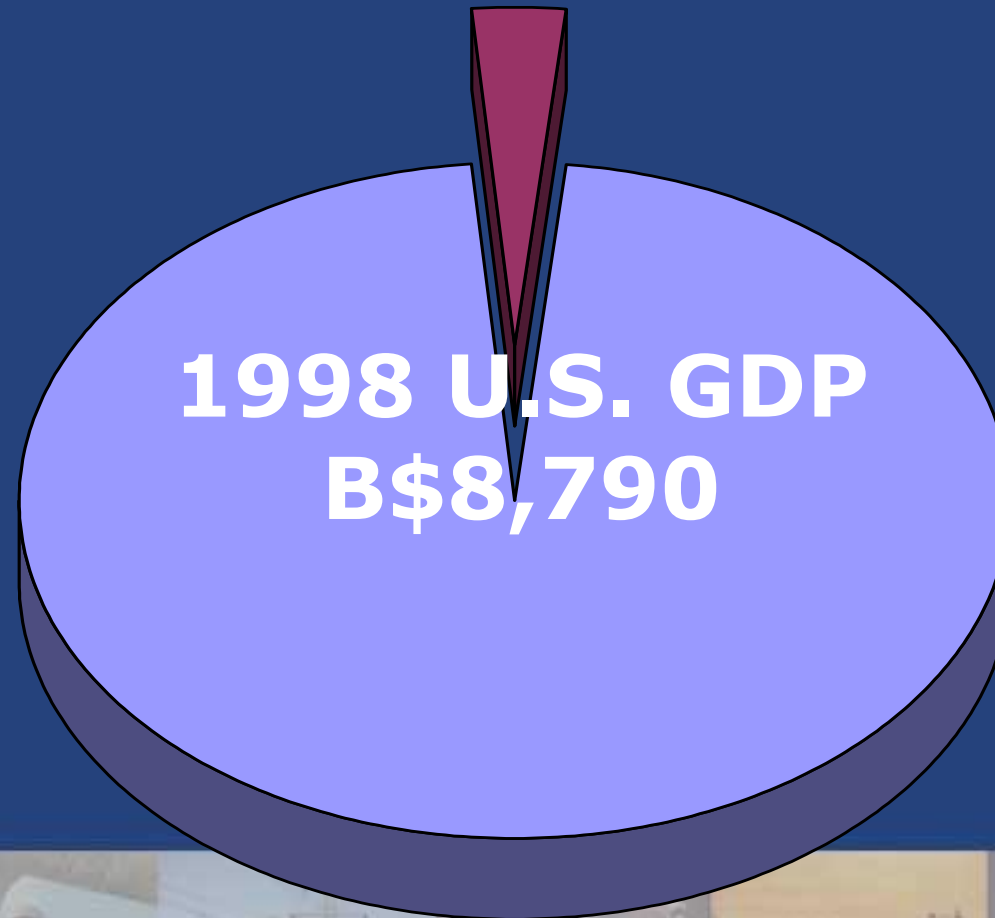
Conservação de energia e das reservas minerais – necessita-se produzir 40% a mais de metais para repor as perdas advindas da corrosão.

Corrosão

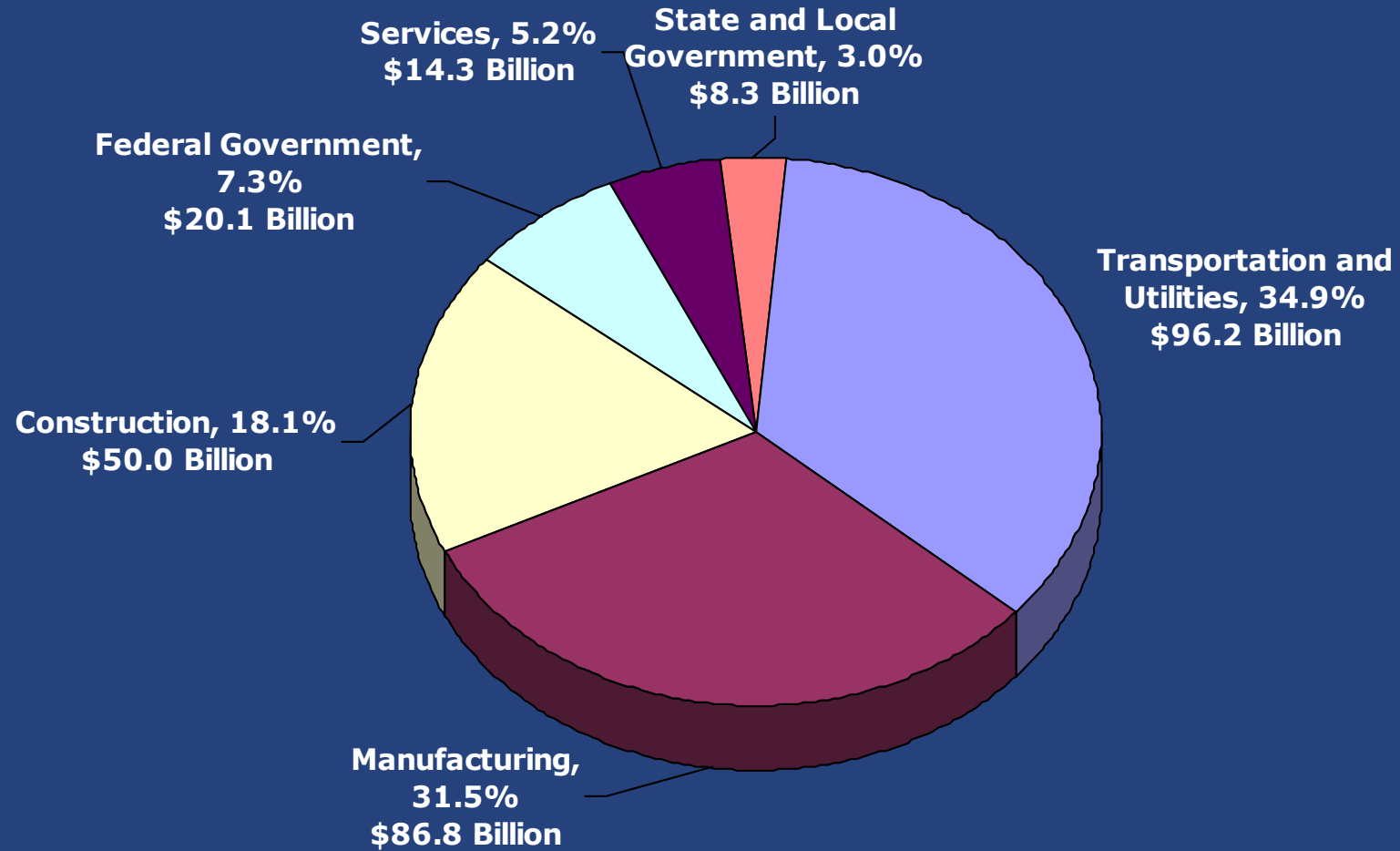


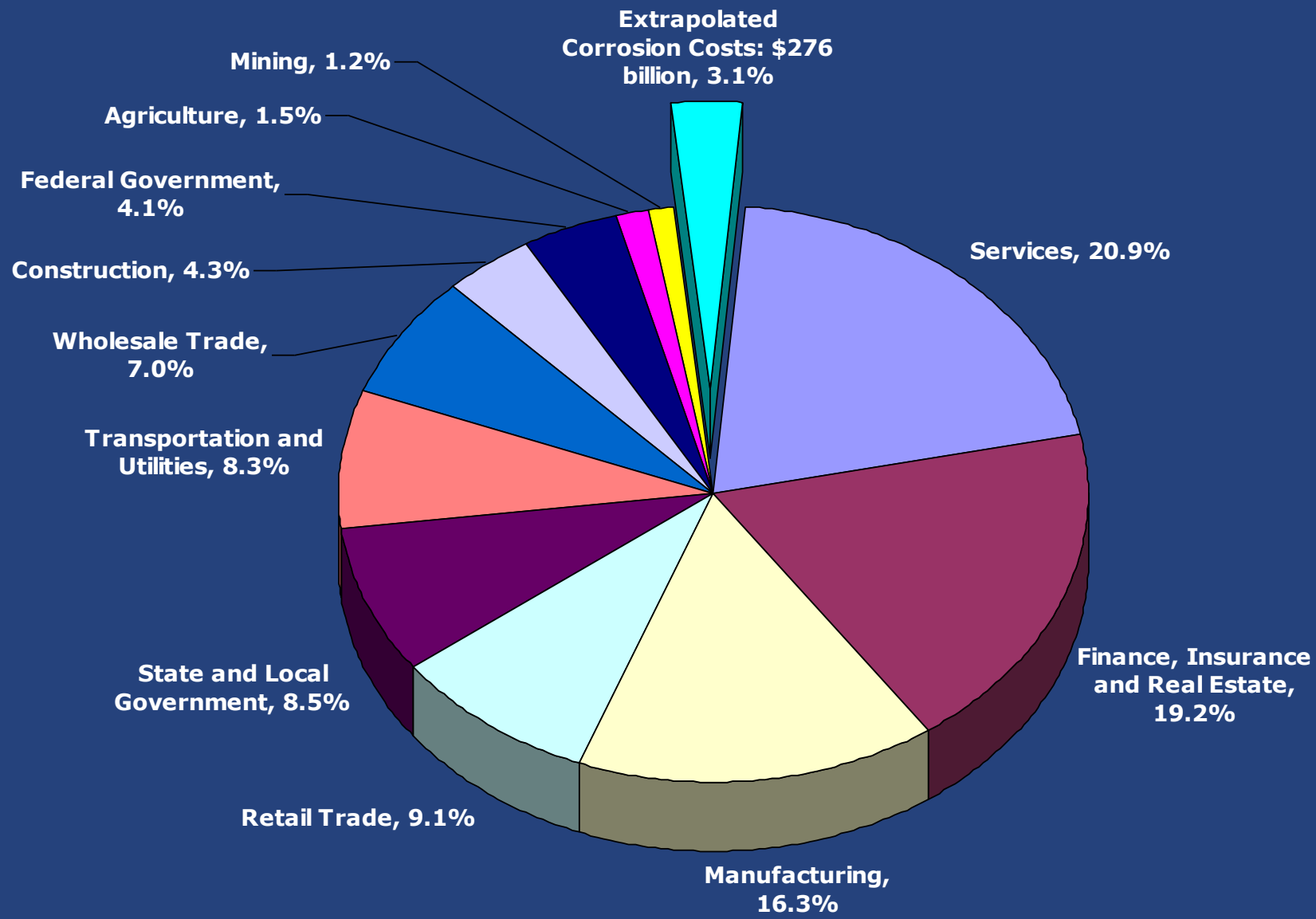
Custos da Corrosão

Total Direct Cost of Corrosion in the U.S.
B\$276 / year = 3.1% of GDP



Extrapolated Corrosion Costs: \$276 billion, 3.1% of GDP





Custos da Corrosão - EUA (1998)

<http://www.nace.org/Publications/Cost-of-Corrosion-Study/>

Projeção sobre custos indiretos – aproximadamente da mesma ordem de grandeza que os custos diretos!

Extrapolando para o ano de 2013 considerando a inflação e o crescimento econômico (<http://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/>)

- ✓ Custos diretos com a corrosão – **US\$ 500,7 bilhões**;
- ✓ Levando em conta os custos indiretos – **US\$ 1.001,4 bilhões**!

Corrosão no material



Resultado no meio



Exemplos de corrosão

https://www.nace.org/uploadedFiles/Corrosion_Central/Corrosion_101/Global-Needs-Knowledge.pdf

Ausência de manutenção



Corrosão microbiológica em zona de maré



Corrosão

Classificação da corrosão

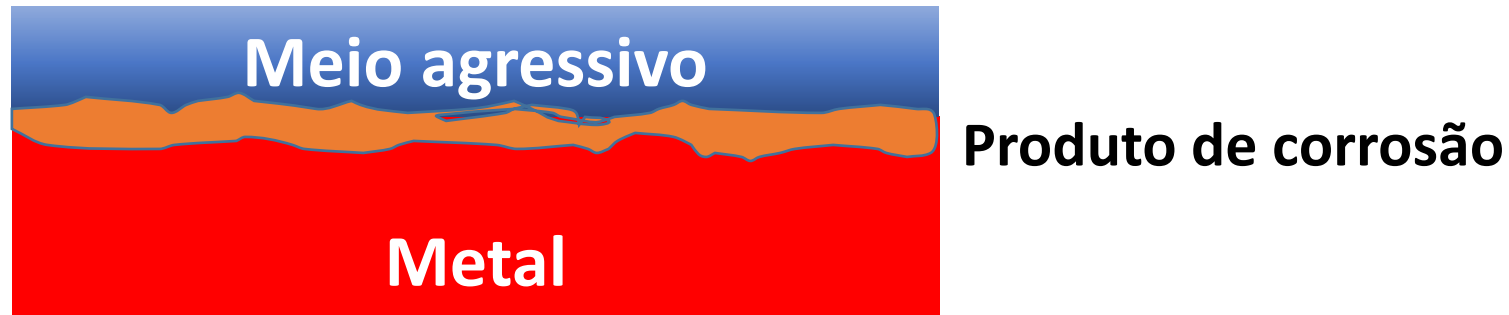
Quanto ao mecanismo de interação – química e eletroquímica.

Forma de ataque – uniforme ou generalizada e corrosão localizada.

Quanto à presença de água – corrosão a úmido e a seco.

Quanto à temperatura – em baixas temperaturas e em temperaturas elevadas (> 200° C)

Corrosão Generalizada



Expressão da velocidade de corrosão

Perda de massa por
unidade de área por
unidade de tempo

M/L^2T

mdd

Perda de espessura

L/T

ipy, mpy,
mmpy,
 $\mu\text{m}/\text{ano}$

Corrosão Generalizada

Uma tubulação de aço exposta a um meio corrosivo durante um período de 1 mês sofreu uma perda de massa de 600 g. Sabendo que a tubulação sofreu corrosão generalizada e que a área total da tubulação exposta ao meio corrosivo era de 1 m^2 , pede-se:

- Expresse a velocidade de corrosão em mdd. **Resposta:** 200 mdd
- Considerando que a densidade do aço é igual à densidade do ferro ($7,87 \text{ g/cm}^3$), seu principal constituinte, expresse a velocidade de corrosão em termos de perda de espessura nas seguintes unidades: mpy e $\mu\text{m/ano}$. **Respostas:** $927,5 \mu\text{m/ano}$ ou 36,5 mpy.

Corrosão Localizada



- Apenas regiões muito pequenas na superfície do metal são corroídas. **Pontos de iniciação geralmente estão associados a imperfeições microestruturais;**
- Funciona como **ponto concentrador de tensão** quando existe solicitação mecânica;
- Pode levar à **perfuração da estrutura;**
- A velocidade de corrosão **não pode ser determinada por ensaios de perda de massa.**

Principais tipos de corrosão

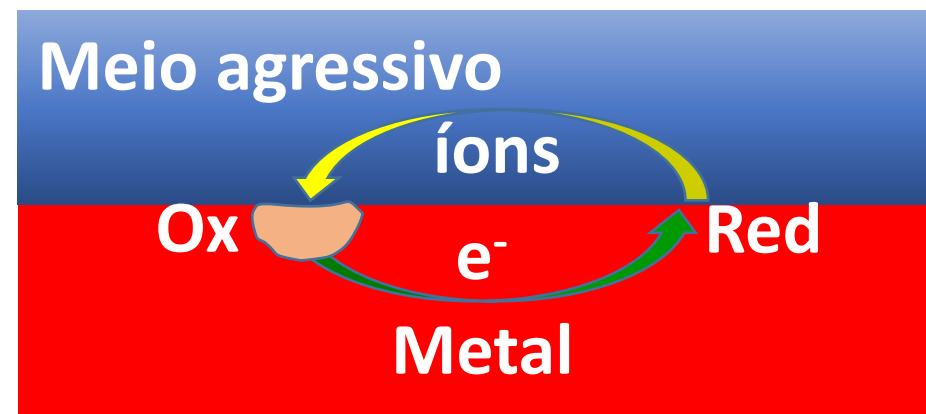
- Atmosférica;
- Galvânica;
- Por pites;
- Em frestas;
- Por aeração diferencial;
- Intergranular;
- Por corrente de fuga;
- Associada a solicitações mecânicas:
 - Sob tensão;
 - Sob fadiga;
 - Corrosão-erosão;
 - Cavitação;
 - Por atrito;
 - Fragilização por hidrogênio e por álcalis.
- Microbiológica;
- Corrosão ou oxidação em temperaturas elevadas;
- Corrosão em armaduras de concreto.

Terminologia para Identificar os Tipos de Corrosão

TIPO DE ATAQUE	MEIO AGRESSIVO	CAUSA DO ATAQUE	FATORES MECÂNICOS	PRODUTOS DE CORROSÃO
uniforme	úmida	pilha de concentração	sob tensão	escurecimento
pite	seca	par bimetálico	sob fadiga	enferrujamento
intergranular	atmosférica	célula ativo-passiva	cavitação	carepa
seletiva	por imersão	por corrente de fuga	erosão	
transgranular	em solo	impingimento	atrito	
catastrófica	em água do mar	fragilização por H ₂		
esfoliação	sais fundidos	fragilização cáustica		
filiforme	microbiológica			
	em alta temperatura			
	por metal líquido			

Mecanismos de Corrosão

- Diferenciando reações puramente químicas das reações eletroquímicas:
 - **Químicas** – grande proximidade entre as espécies reagentes, com sobreposição de orbitais (ligações covalentes), atração eletrostáticas de natureza forte (ligação iônica) ou fracas (van der Waals).
 - **Eletroquímicas** – reações redox ocorrem em interfaces que podem estar mais ou menos distantes entre si. Fluxo de elétrons no metal e de íons no eletrólito.



**As semirreações
ocorrem em locais
separados**

Mecanismos de Corrosão

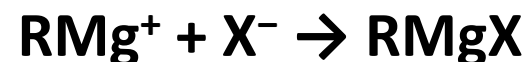
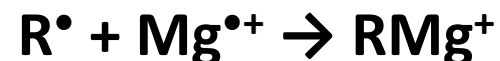
-Químico:

- Interação metal/gás:

- a) Processos de oxidação sobre metais com a superfície limpa – formação de uma camada de oxigênio adsorvido.
- b) Formação de espécie química estável e volátil – níquel com monóxido de carbono em $T > 200^\circ \text{C}$ ($\text{Ni}(\text{CO})_4$).

- Interação metal/líquido não aquoso:

- a) Produção do reagente de Grignard – Mg com haleto de alquila ou arila formando um intermediário útil em síntese orgânica:



Mecanismo Eletroquímico de Corrosão

95% dos casos de corrosão

Processo Anódico – oxidação do metal

Processo Catódico – Redução de uma espécie do meio

Deslocamento de elétrons pelo circuito metálico

Fluxo iônico no meio em contato com o metal

Experiência da Gota Salina e a Natureza Eletroquímica das Reações de Corrosão

Novembre 19, 1926.

THE METAL INDUSTRY.

481

The Ferroxy Indicator in Corrosion Research, With Special Reference to the Controversy Regarding the Cause of Pitting.

BY ULICK R. EVANS, M.A.

(Specially contributed to THE METAL INDUSTRY.)

1.—Introductory.

During the last two years, a controversy concerning the cause of "pitting" in iron and steel has been conducted, partly in the columns of this journal, between Mackay, the well-known American authority on corrosion, and Liebreich, the eminent German investigator, on the same subject. This dispute, on a subject of the greatest importance to the practical man, turns ultimately on the question of the reliability of the so-called "Ferroxy Indicator." Liebreich has used this indicator in an experiment which—he maintains—disproves McKay's views; McKay replies—in effect—that the indicator has been inappropriately employed:

Now, the present writer has used the ferroxy indicator for several years—both in the laboratory and for lecture demonstrations, and has found that—unless certain conditions are observed—it yields results which are quite misleading. The conditions necessary to obtain accurate information have, however, never been published, and, since the indicator is now being employed to test a question of vital concern to metal-users, it would seem advantageous to place the matter on record.

2.—Early History of the Ferroxy Indicator.

The credit of the "invention" of ferroxy must be allocated partly to Cushman¹, and partly to Walker, Cederholm, and Bent². In the old method of using the indicator, pieces of iron are immersed in a warm solution containing a salt (say sodium chloride), along with some phenol-phthalein and potassium ferricyanide and enough agar-agar to allow the whole to set to a jelly when the liquid cools. The pieces of iron, thus embedded in a transparent jelly, soon develop pink and blue patches in different parts, the blue tint indicating the anodic areas where iron salts are produced, and the red colour showing the cathodic areas where alkali is developed.

oxygen-concentration is high, and anodic areas where it is low. If now we bury our pieces of iron in a rigid jelly, the distribution of oxygen over the metallic surface will be entirely different from that which would prevail if the metal were immersed in water or a salt solution, where convection-currents would have free play. Therefore the distribution of pink and blue in a specimen embedded in jelly are of little practical interest, except in so far as they serve to demonstrate the electro-chemical mechanism of corrosion.

3.—Ferroxy Indicator without Jelly.

To avoid the objection just indicated, the present writer³ decided to omit agar-agar or other gel-forming constituent from the mixture. The reagents employed by him are:

- (1) A 1 per cent. solution of phenol-phthalein in alcohol.
- (2) A 1 per cent. solution of potassium ferricyanide, which should preferably be freshly made, although it can be kept for a week or more *in the dark*.

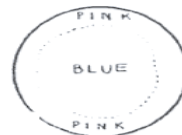


Fig. 1

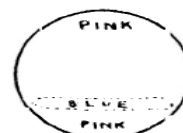


Fig. 3.



Fig. 2.

A small quantity of each solution should be added, just

Ulick e Evans, em 1926, publicaram a "experiência da gota salina".

A figura ao lado, mostra um trecho da primeira parte desse artigo.

Com esta experiência, Ulick e Evans evidenciaram a **natureza eletroquímica da corrosão**.

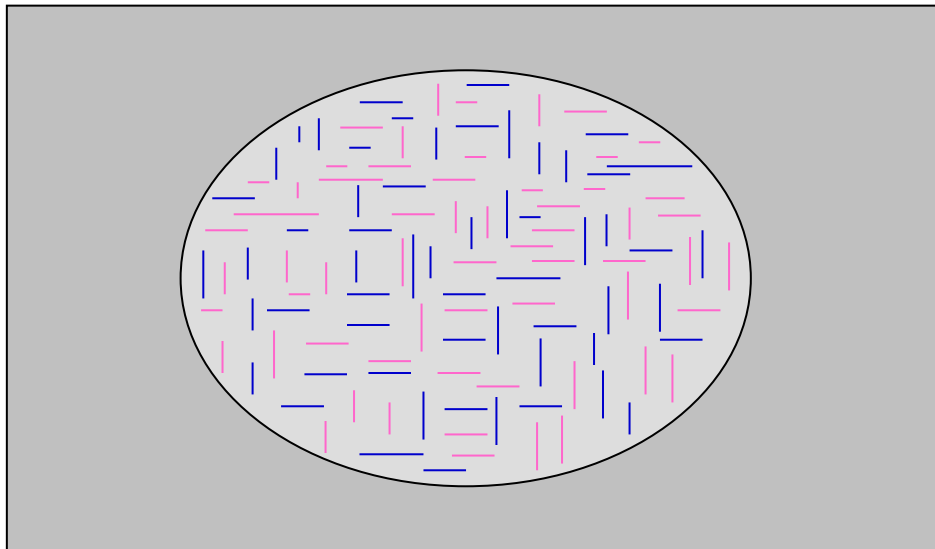
Experimento da Gota Salina

- R. Ulick e M. A. Evans – 1926 (*The Metal Industry*, n.19, Nov. 1926, p. 481-482; 507-508)
 - Gota de 3% NaCl + **Ferricianeto de potássio** + **Fenolftaleína** sobre superfície lixada de aço carbono (Fe); indicadores para: **Fe²⁺** e **OH⁻**
 - Início: pequenos pontos azuis e rosas espalhados uniformemente pela superfície metálica.



Qual a força motriz para a resposta inicial do sistema?

Experimento da Gota Salina



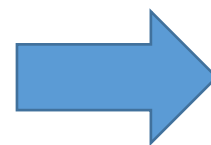
Primeiros instantes da exposição do Fe à solução.

Composição do eletrólito (gota) uniforme.

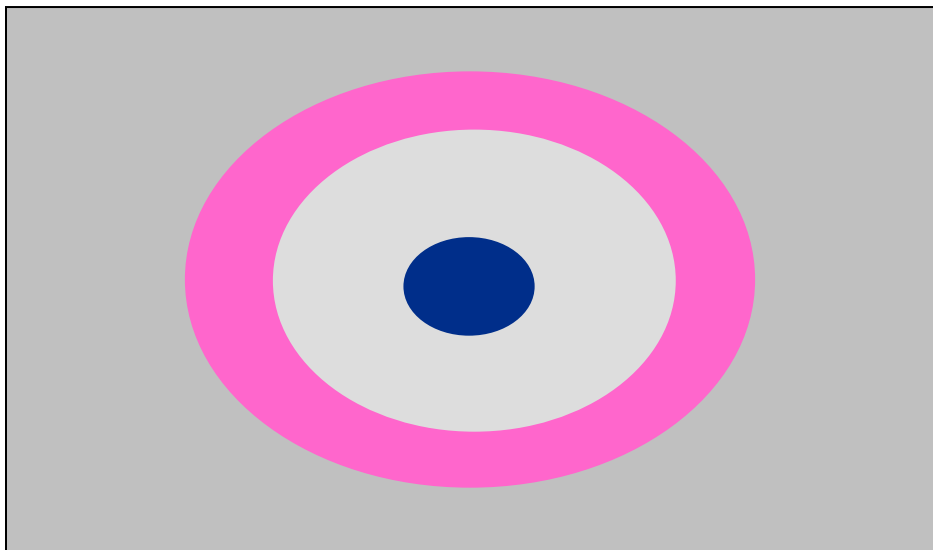
Qual a fonte para a atividade eletroquímica?

➤ **Heterogeneidades na microestrutura do material que geram ddp entre microrregiões.**

- Pontos azuis: reação anódica
 - $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Pontos rosas: reação catódica
 - $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$



- Elétrons são conduzidos das regiões anódicas (menos nobres-reação de oxidação) para as catódicas (mais nobres-reação de redução);
- Elétrons são gerados e consumidos na mesma proporção-gota permanece **eletricamente neutra**



ddp devido à diferença de composição no eletrólito – **AERAÇÃO DIFERENCIAL**

Após Δt :

ocorre concentração de cor **azul** ($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) na região central da gota e cor **rosa** ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$) nas bordas.

A causa do confinamento das reações é a nova distribuição de O_2 no interior da gota;

O O_2 disponível no interior da gota foi consumido nos primeiros instantes do processo;

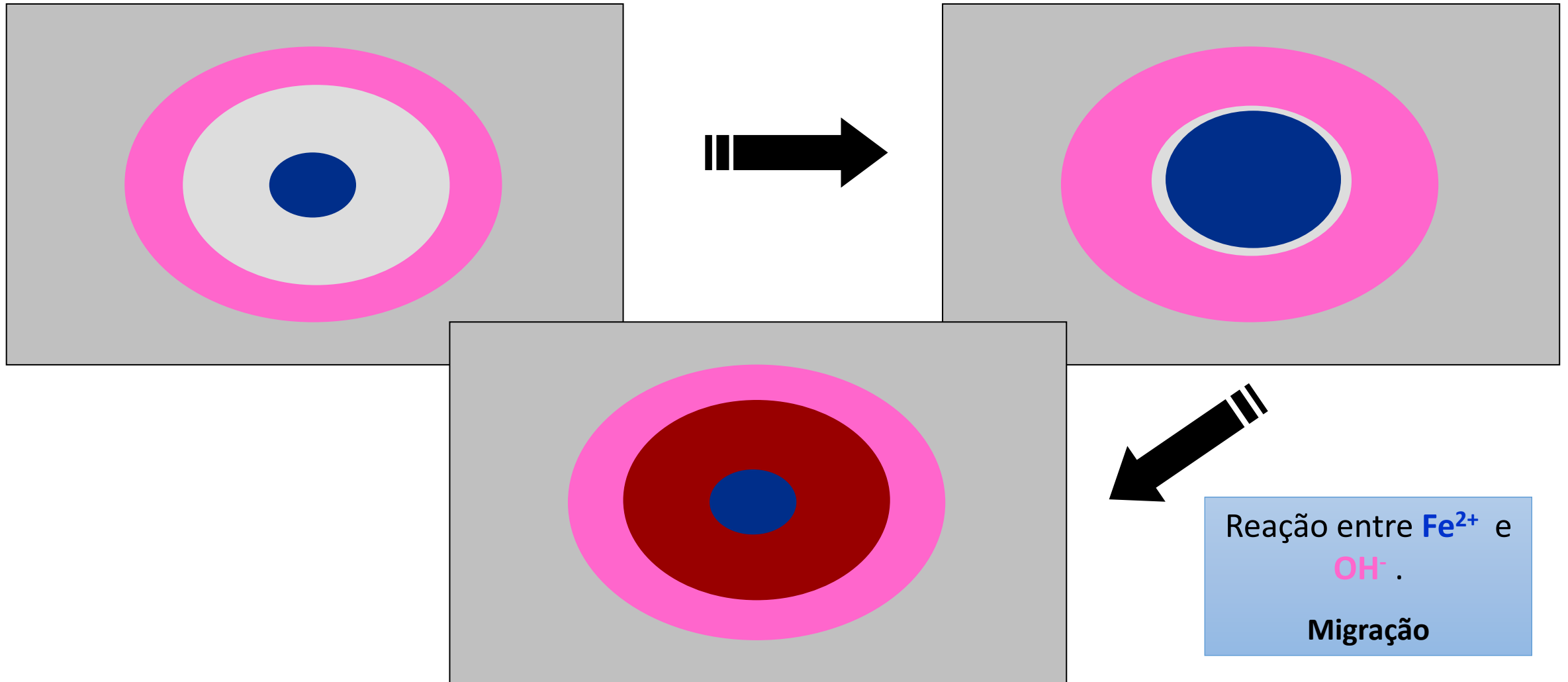
O O_2 que continua disponível para reação é apenas aquele que **penetra na gota por difusão a partir da atmosfera** e que, portanto, está **concentrado nas bordas**.

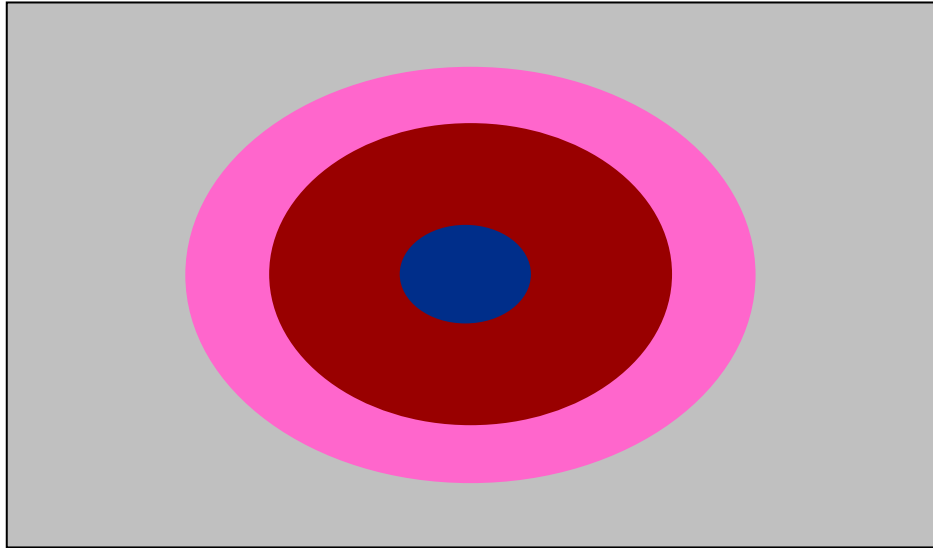
Isso só é possível pela condução dos elétrons produzidos na região central da gota (**anódica-menos nobre**) até as bordas (**catódica-mais nobre**).

ESTA EXPERIÊNCIA MOSTRA O CARÁTER ELETROQUÍMICO DAS REAÇÕES ENTRE O Fe E O_2 , BEM COMO, A FORMAÇÃO DE PRODUTOS A PARTIR DE REAGENTES DISTANCIADOS.

NO GLOBAL A GOTA CONTINUA ELETRICAMENTE NEUTRA ($\sum q = 0$).

- ✓ aumento da concentração de Fe^{2+} no centro da gota e
- ✓ aumento da concentração de OH^- nas bordas.





Após Δt mais longo:

- ✓ A reação química entre Fe^{2+} e OH^- gera um produto de cor **marrom**, entre as regiões rosa e azul: **óxido-hidróxido de ferro – ferrugem**.

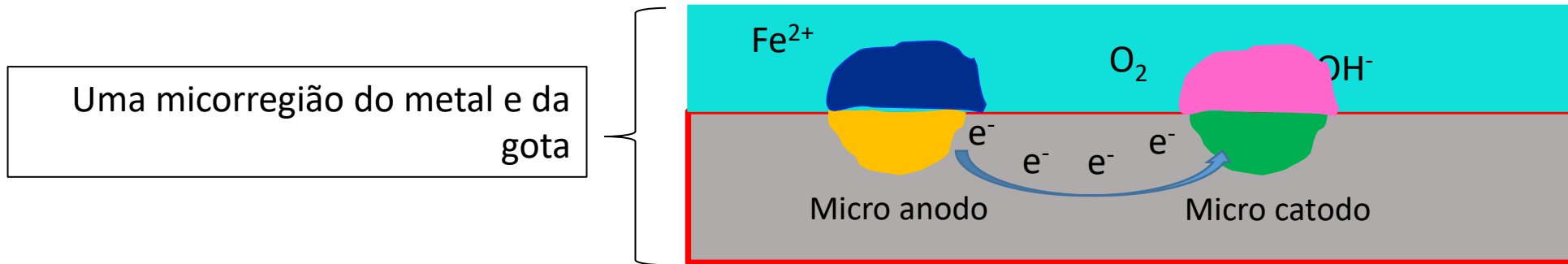


É uma Reação Química – não envolve elétrons! E essa reação só é possível quando há o contato entre os reagentes: a distância entre os reagentes deve ser nula, para que a reação ocorra.

Sugestão de consulta:

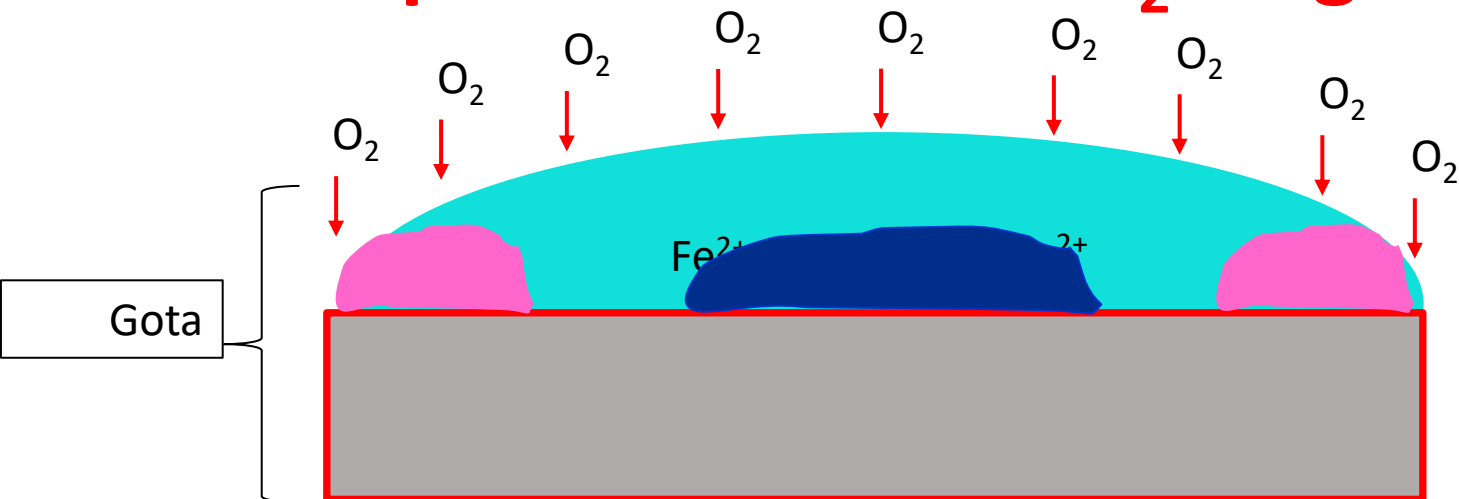
<http://www.corrosion-doctors.org/Training/HighSchool-rusting.htm>

Início do Processo

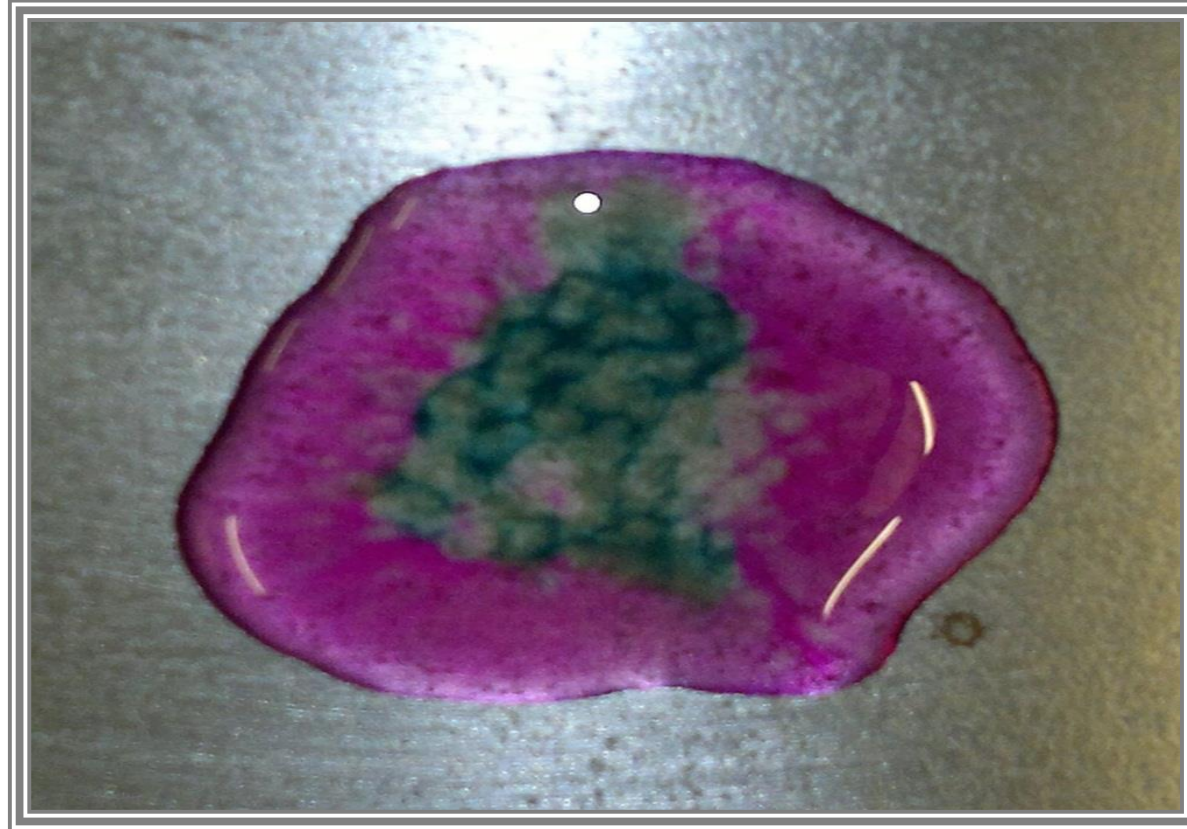


- Força motriz do processo eletroquímico são as heterogeneidades na microestrutura;
- Consumo do oxigênio disponível em toda a gota.

Após consumo do O_2 na gota



- Força motriz para o processo eletroquímico é a diferença de concentração de O_2 – **MEIO**
- Região da superfície onde o O_2 tem acesso se torna mais nobre, alimentando a reação de redução na periferia da gota.



Referência:

PMT2507 – 2012: Alan Lamotte; André Henrique Baraldi Dourado; Giuliano Pereira Russo; Guilherme Huaskar Wittée Cardoso; Marcelle Herescu.