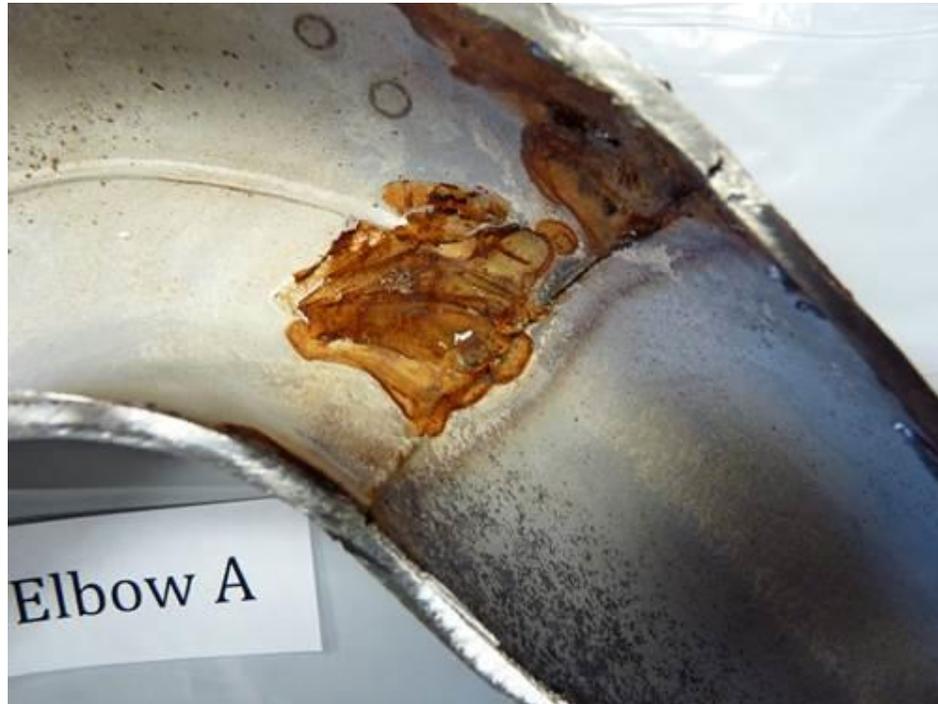


# **CORROSÃO EM FRESTAS**

# 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, metais em contato com não metais absorventes - **aberturas estreitas e/ou áreas confinadas**;
- ✓ Seu estabelecimento **depende de um tempo de indução**.



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

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

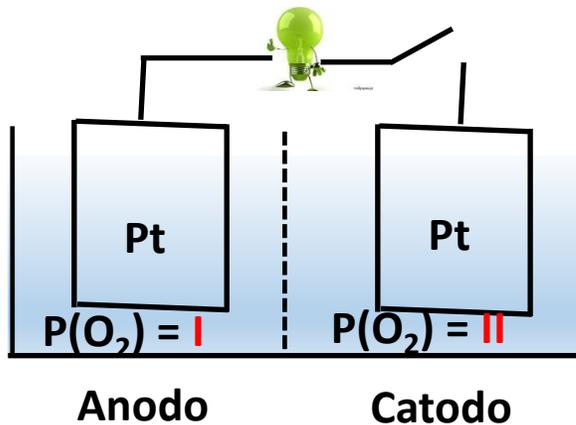


Corrosão por frestas sob a cabeça de um parafuso de aço 316 utilizado para fixar uma estrutura também em aço 316

# MECANISMO DA CORROSÃO EM FRESTAS EM SISTEMAS AERADOS

- ✓ Ocorre em **materiais passivos ou não**;
- ✓ No **início** da exposição tanto a **fresta** quanto a **região externa** a esta **corroem com mesma intensidade**: as curvas anódica e catódica das duas regiões são coincidentes;
- ✓ 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 polegada).

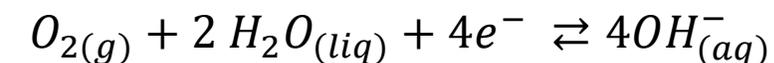
## PILHA DE AERAÇÃO DIFERENCIAL



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

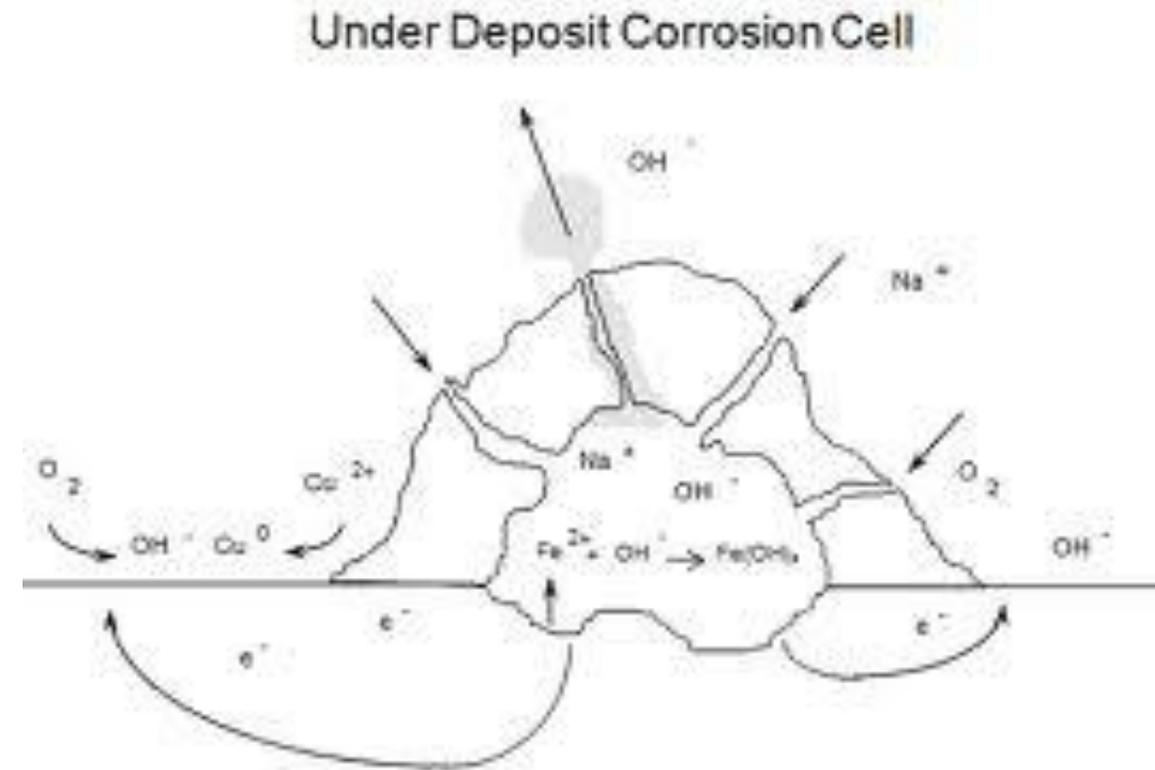
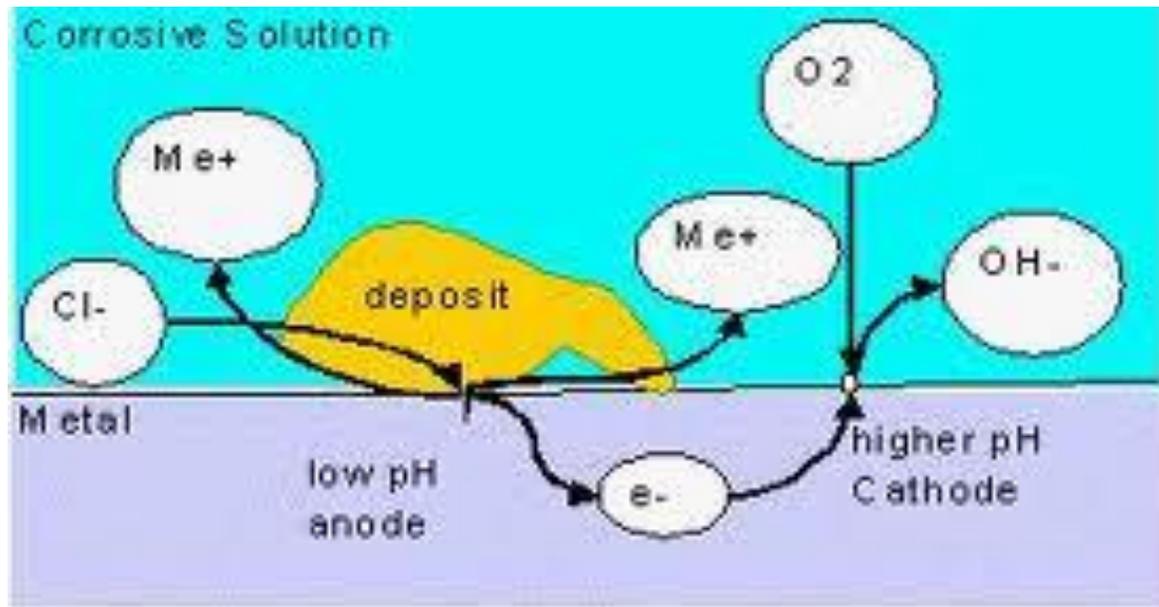
$$fem = 0,401 + \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(II)} \cdot a_{H_2O(II)}^2}{a_{OH^-(II)}^4} - \left( 0,401 + \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(I)} \cdot a_{H_2O(I)}^2}{a_{OH^-(I)}^4} \right)$$

$$fem = \frac{8,314 \times T}{4 \times 96500} \ln \frac{P_{O_2(II)}}{P_{O_2(I)}} \quad fem > 0 \Rightarrow P(O_{2(II)}) > P(O_{2(I)})$$



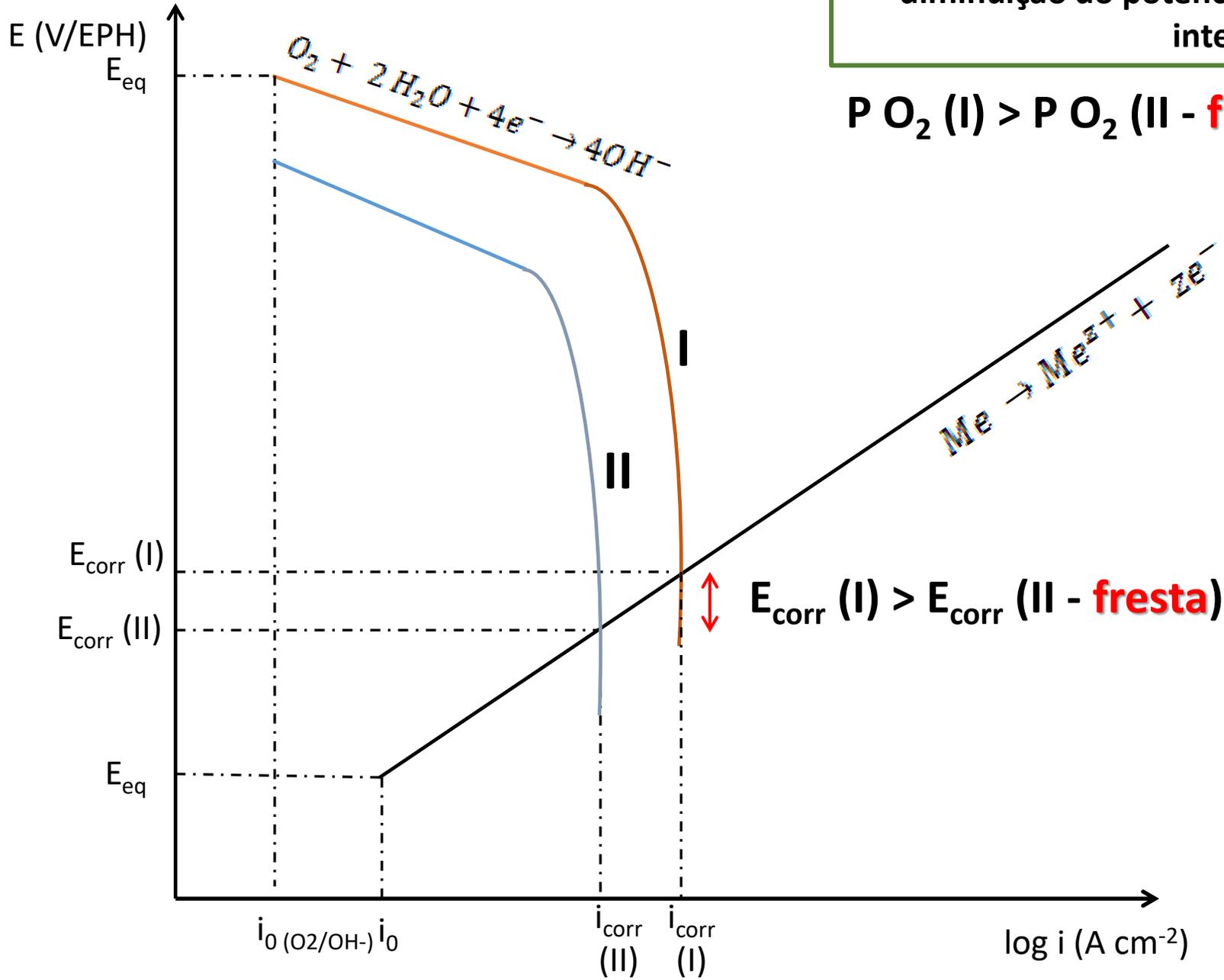
**CATODO** – eletrodo imerso na solução com **maior pressão de O<sub>2</sub>**.

# 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).

Consumo de oxigênio no interior da fresta leva à diminuição do potencial de corrosão em seu interior.

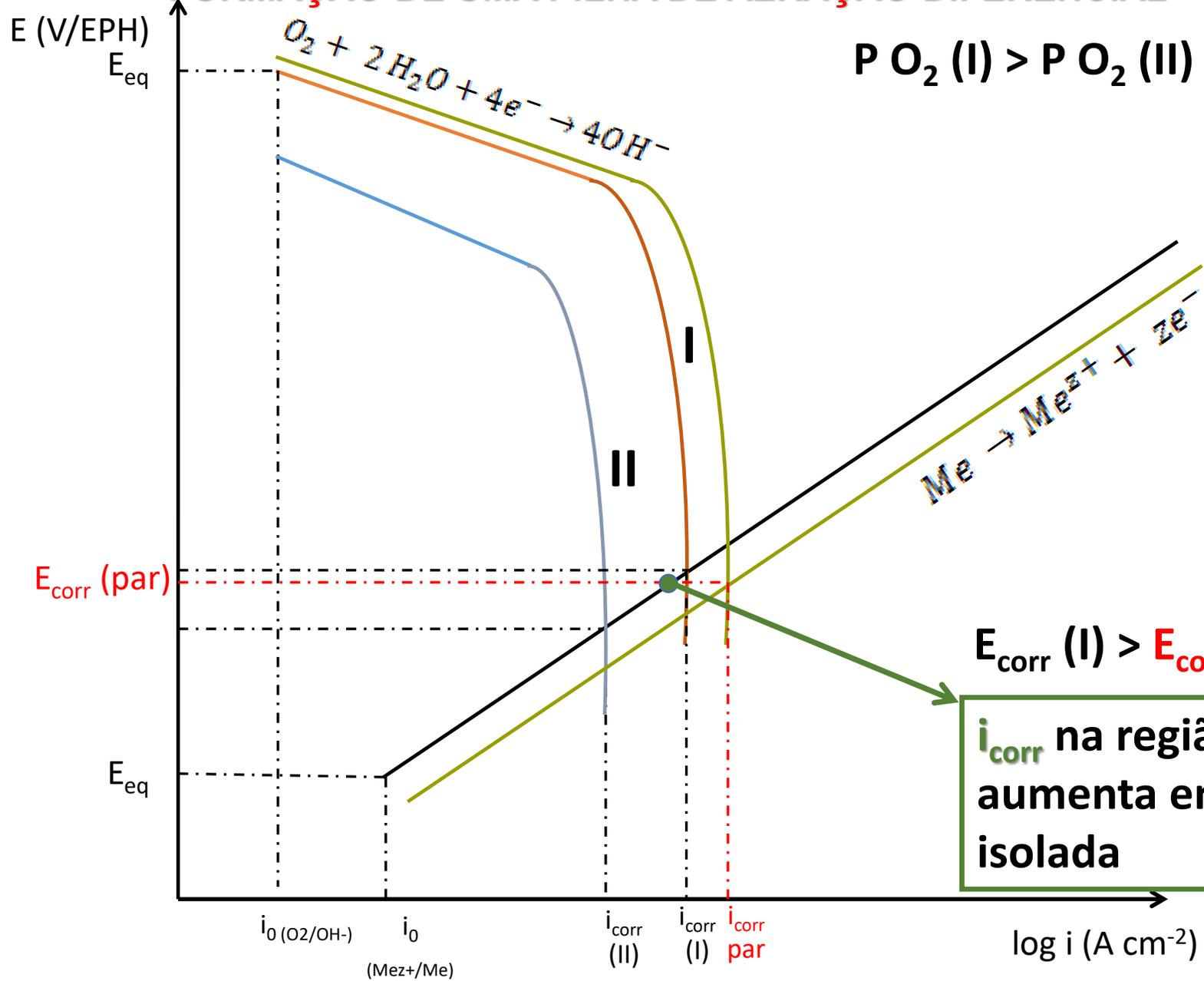


$P O_2 (I) > P O_2 (II - \text{fresta})$

$E_{corr}(I) > E_{corr}(II - \text{fresta})$

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

## FORMAÇÃO DE UMA PILHA DE AERAÇÃO DIFERENCIAL

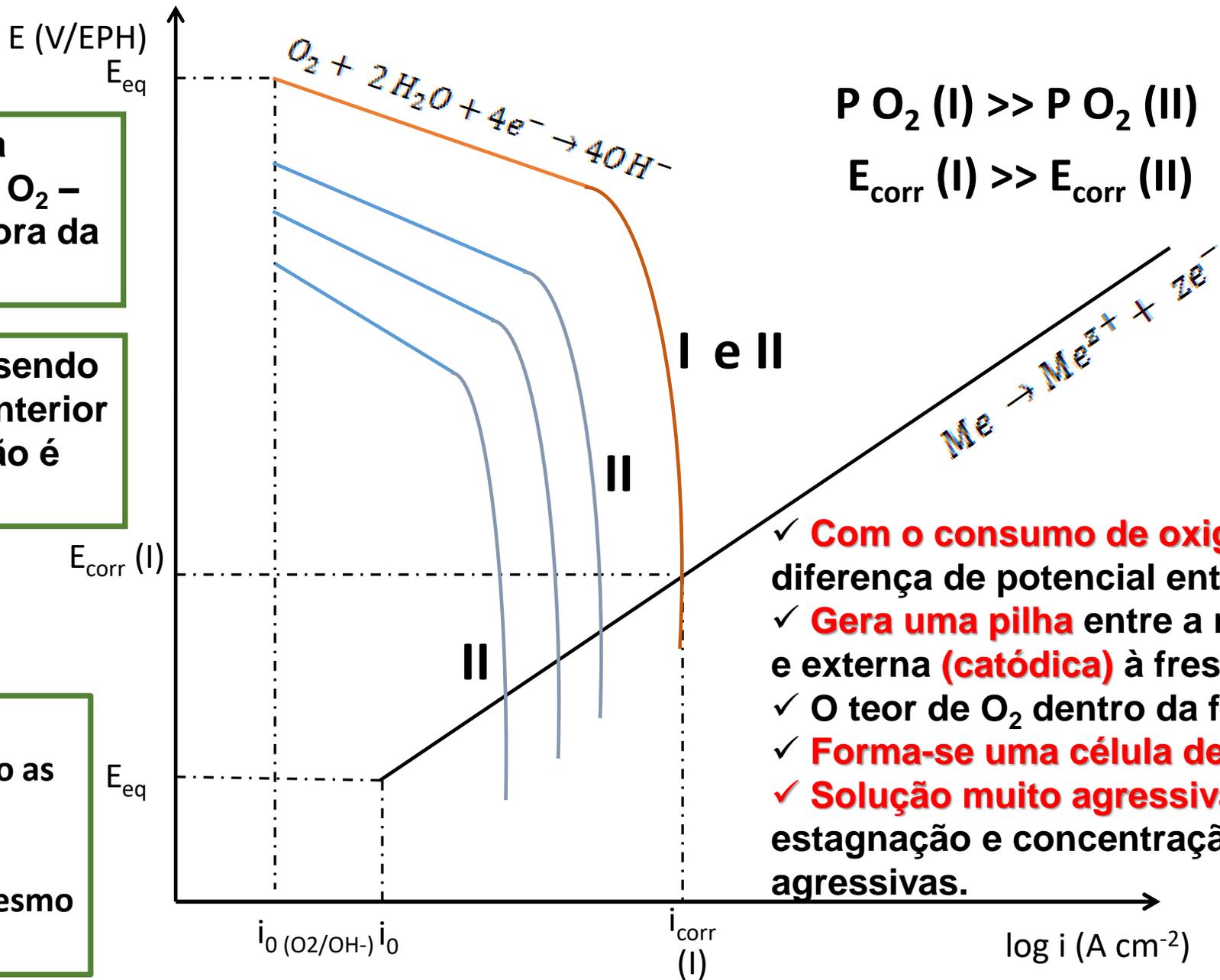


$i_{corr}$  na região menos aerada aumenta em relação à situação isolada

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

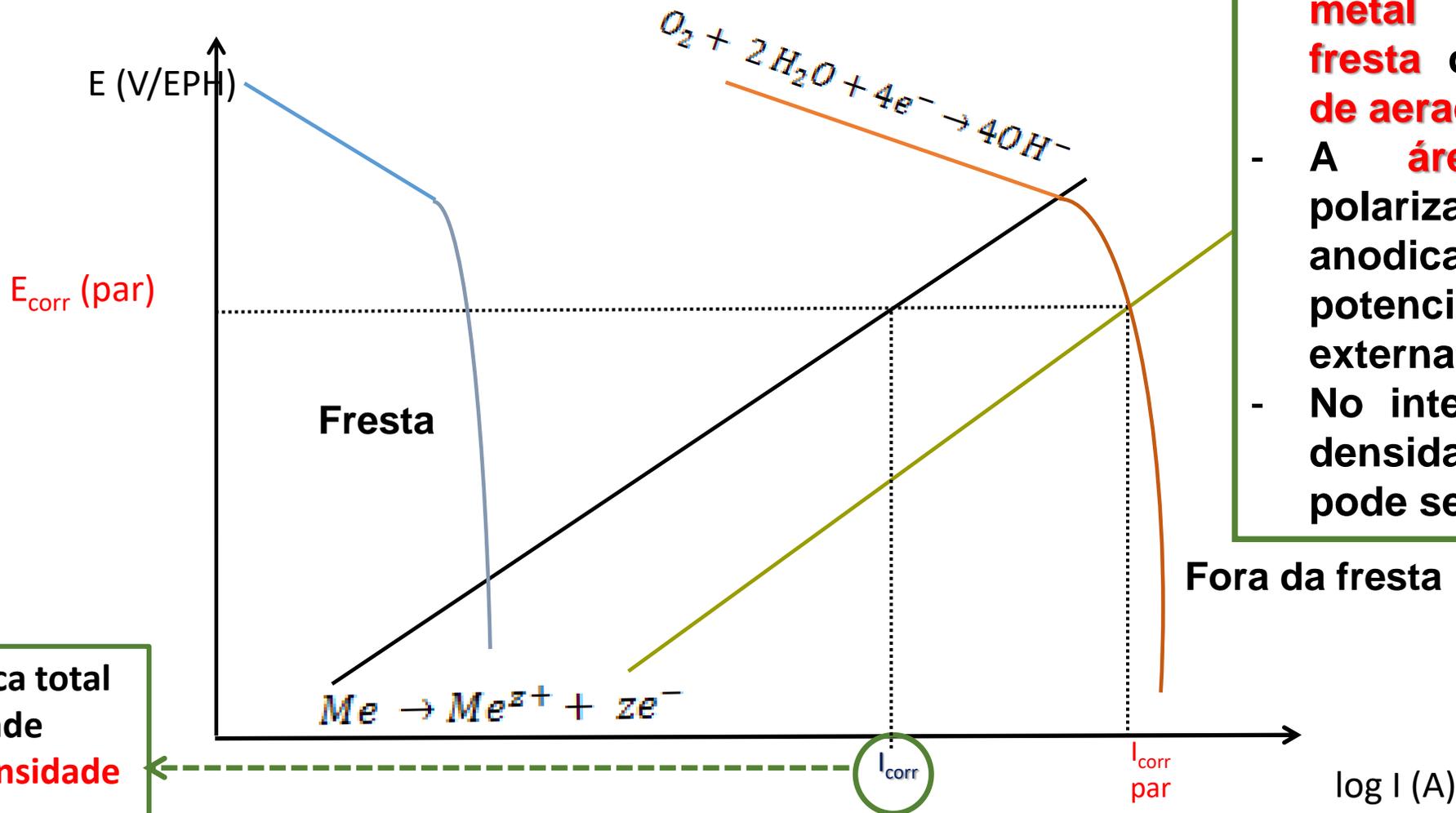


- ✓ Com o consumo de oxigênio aumenta a diferença de potencial entre as duas regiões;
- ✓ Gera uma pilha entre a região interna (anódica) e externa (catódica) à fresta;
- ✓ O teor de  $O_2$  dentro da fresta pode atingir zero;
- ✓ Forma-se uma célula de aeração diferencial!
- ✓ Solução muito agressiva no interior da fresta – estagnação e concentração de espécies agressivas.

# 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:

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



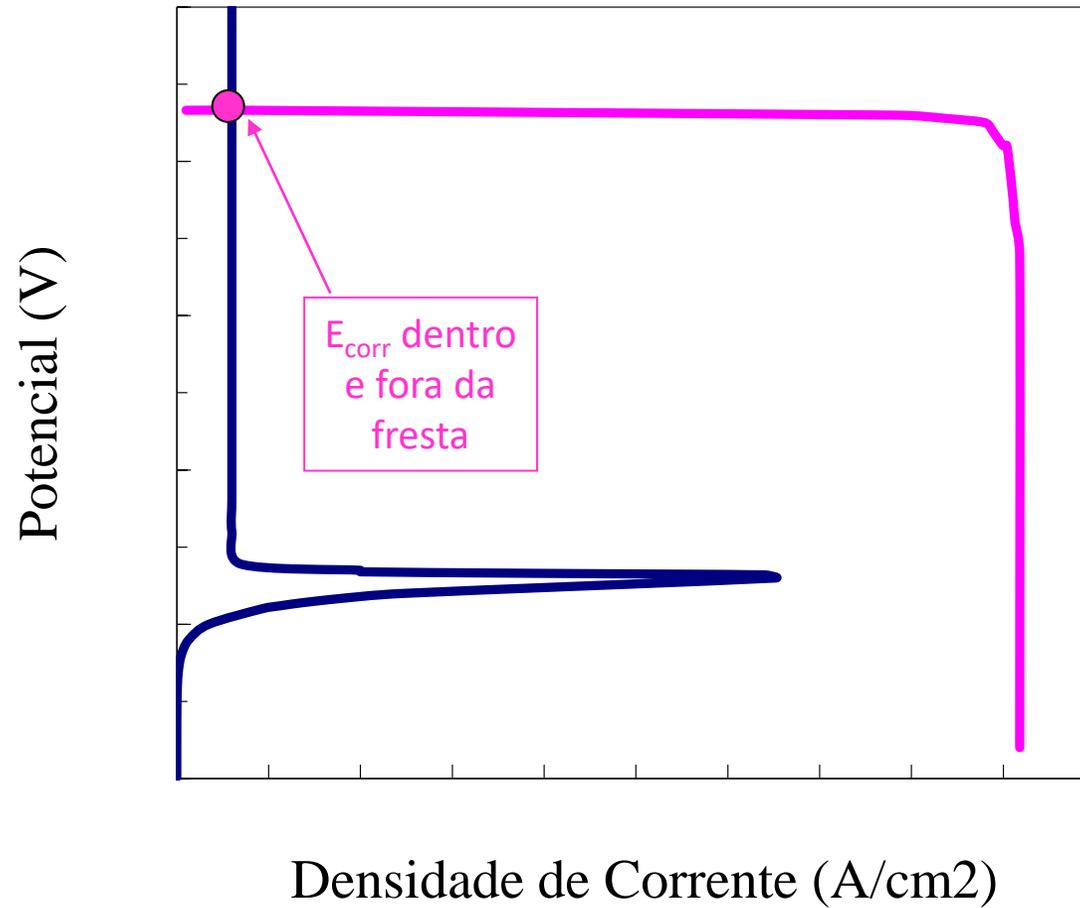
- Verifica-se um **grande aumento na corrosão do metal no interior da fresta** devido ao **efeito de aeração diferencial**;
- A **área interna** é polarizada anodicamente ao potencial da área externa;
- No interior da fresta a densidade de corrente pode ser bem elevada.

Corrente anódica total aumenta – grande aumento da **densidade de corrente**.

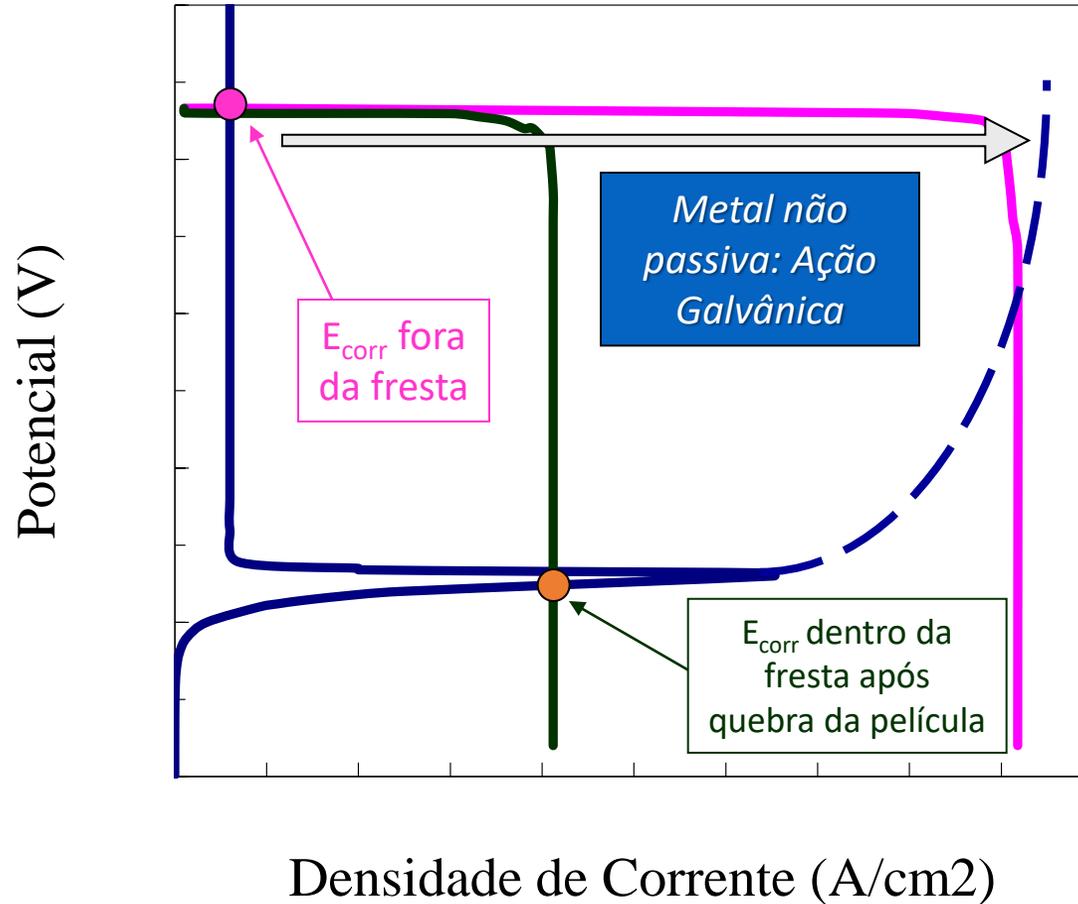
# MECANISMO DA CORROSÃO EM FRESTAS PARA METAIS PASSIVOS

- ✓ 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);
- ✓ **Hidrólise** dos cloretos metálicos pela água e diminuição de pH;
- ✓ **Quebra da película passiva devido à presença de cloretos (assistida pelo baixo pH)** - 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;
- ✓ **Mecanismo autocatalítico** semelhante à corrosão por pites – também caracterizado por grande diferença entre a área anódica (pequena) e a catódica (grande).

### Fresta em Material Passivo – Condição Inicial



### Fresta em Material Passivo



- Consumo de O<sub>2</sub> 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;
- Por ação galvânica o potencial no interior da fresta aumenta, porém o metal é incapaz de repassar;
- O efeito galvânico e a hidrólise dos cloretos metálicos pela água, com diminuição de pH, aceleram o processo corrosivo no interior da fresta.

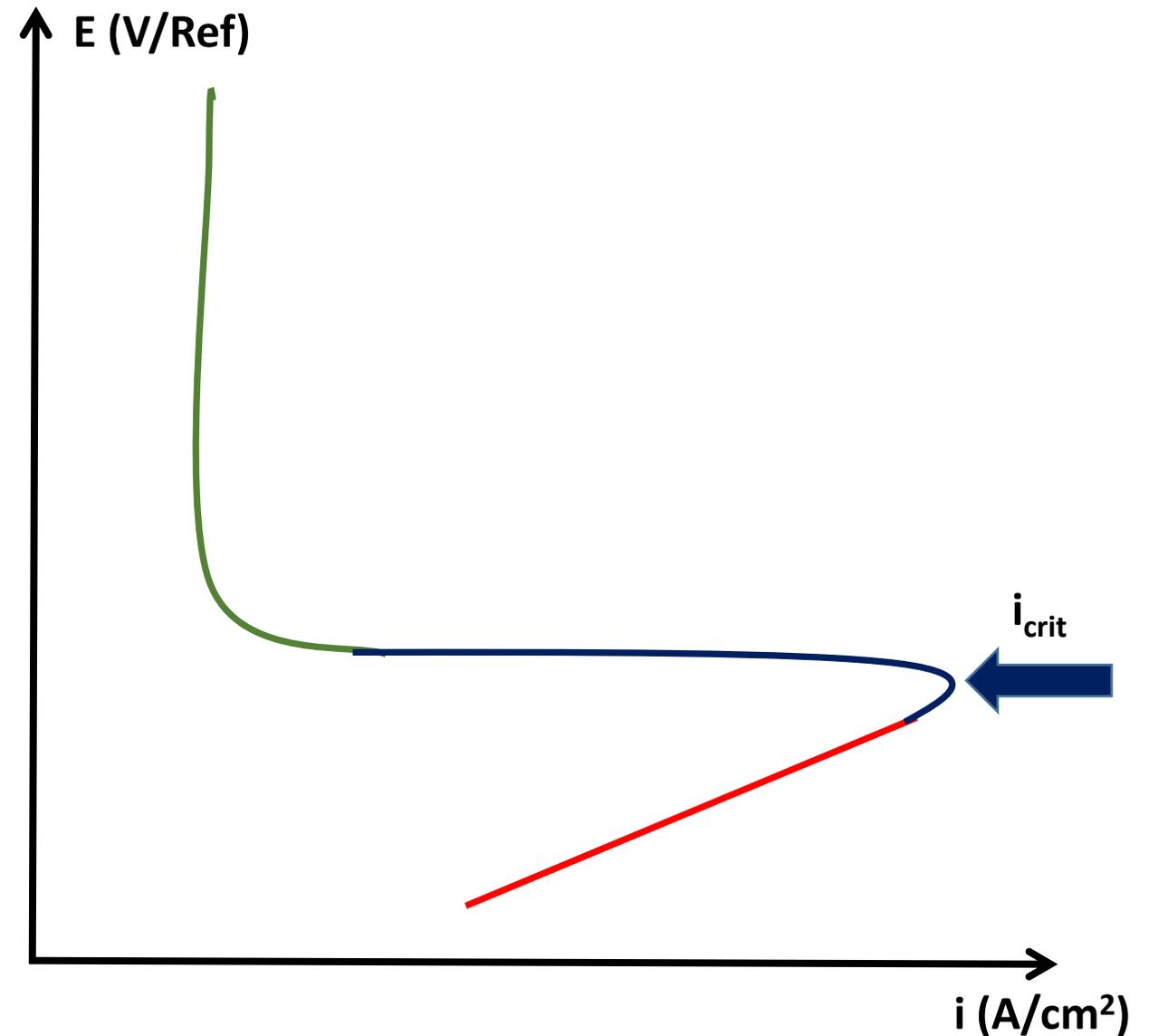
Dentro da fresta o oxigênio é consumido

Quebra da película passiva no interior da fresta – migração de cloretos e baixo pH.

O processo requer um tempo de indução.  
A ausência de O<sub>2</sub> no interior da fresta impede a repassivação.

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

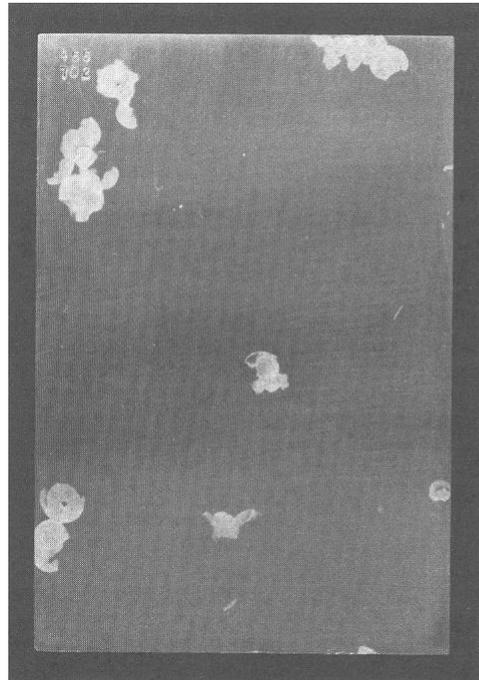
- ✓ Uma faixa de transição ativo-passiva estreita;
- ✓ Densidade de corrente crítica baixa;
- ✓ Região passiva mais extensa.



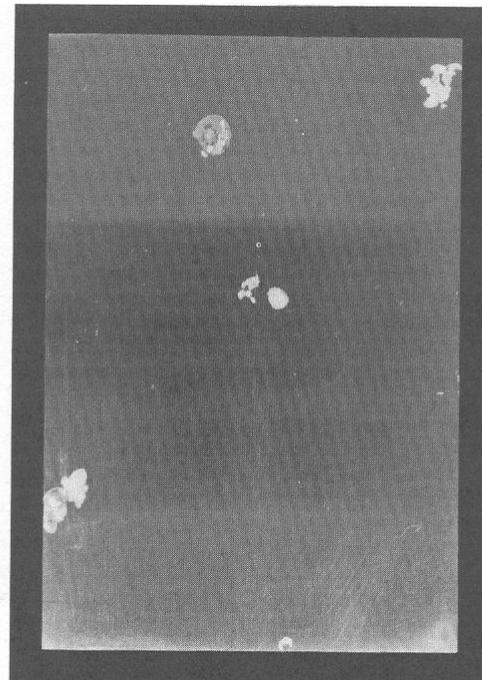
**Corrosão em fresta na presença de cracas para três ligas de Ni;  
1 ano - zona de maré.**

Notar o efeito de Cr e Mo

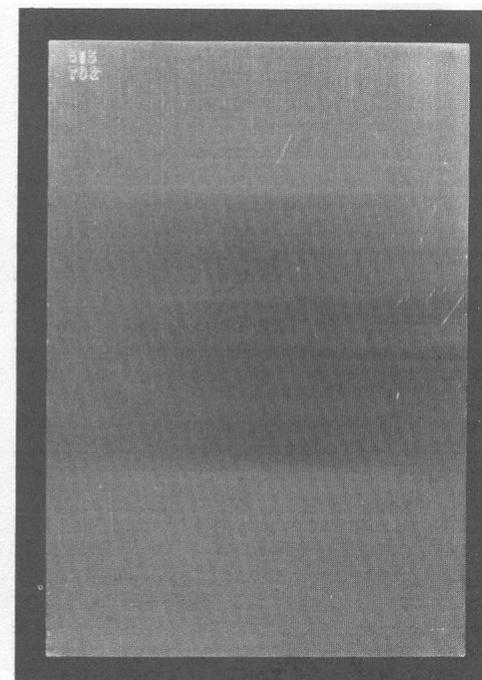
liga 600: 15Cr-8Fe



liga 690: 29Cr-8Fe



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



# Na presença de $O_2$ 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  $Cl^-$  :  $Me^{z+}Cl_z^-$

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

Região anódica – ausência de oxigênio

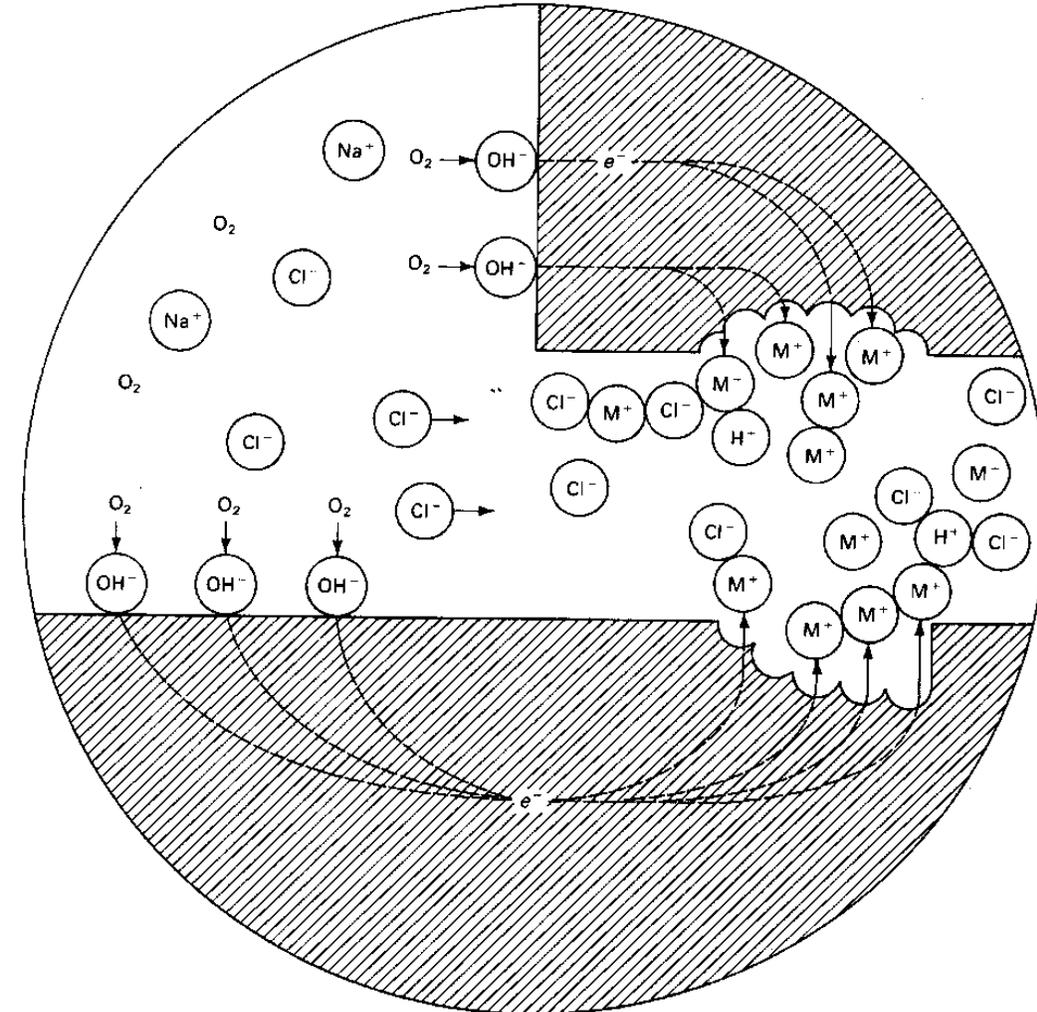
Quebra da película passiva

## Superfície externa

eletrólito não muda

Torna-se catódica e é protegida!

agentes oxidantes:  $O_2$  ,  $Fe^{+3}$



# Diferentes Mecanismos de Corrosão em Frestas

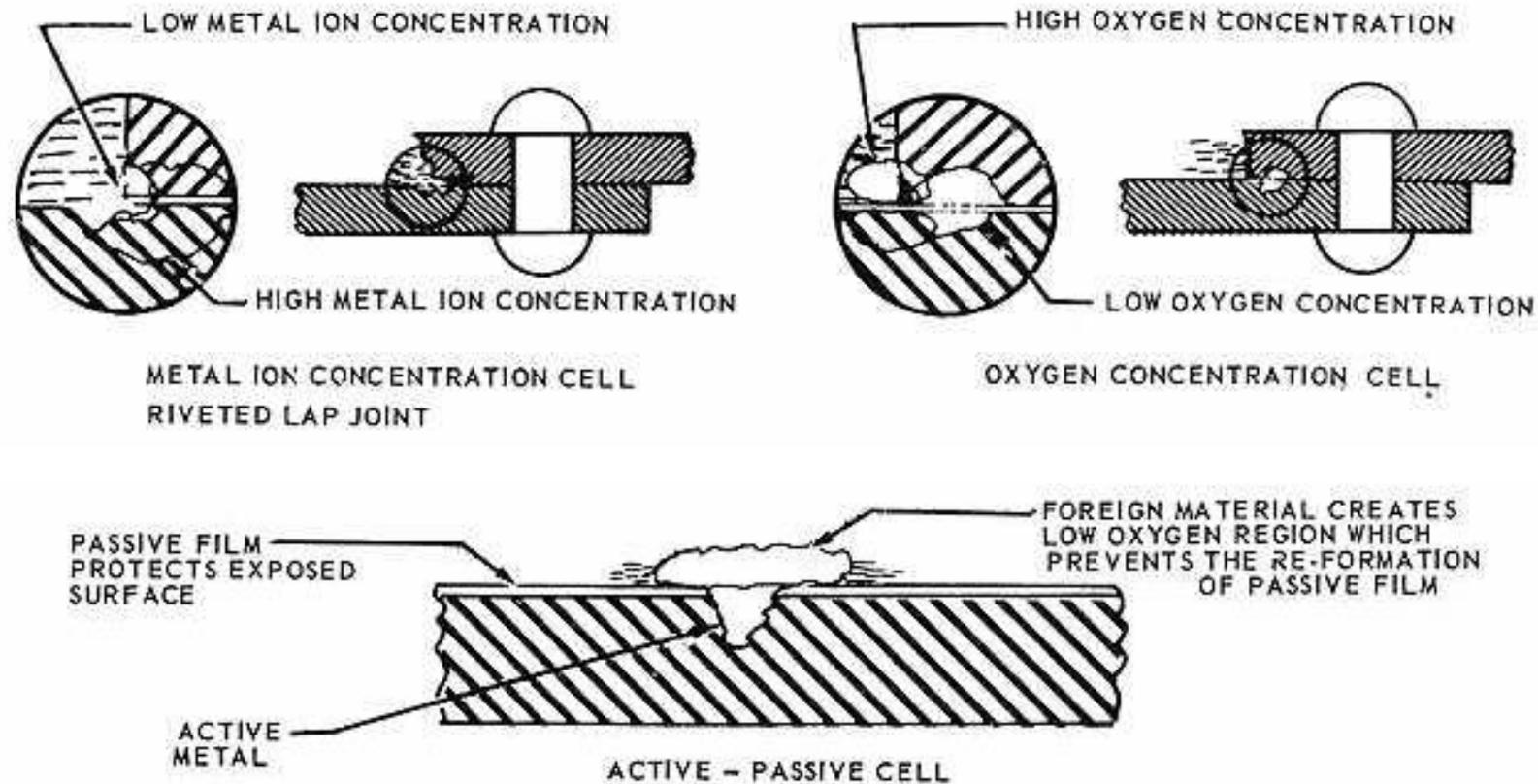


FIGURE 2-6. CONCENTRATION CELL CORROSION

- ✓ Metais passivos são particularmente suscetíveis á corrosão em frestas – a ausência de  $O_2$  impede a repassivação.
- ✓ No interior da fresta - pode ocorrer corrosão localizada (por pites) ou generalizada.

- O que ocorreria com a velocidade de corrosão no interior da fresta se tivéssemos solução corrosiva porém desaerada e com ausência completa de cloretos.

Considere três situações:

- a) Não ocorre reação de hidrólise no interior da fresta;
- b) Ocorre reação de hidrólise com precipitação de um hidróxido não protetor;
- c) Ocorre reação de hidrólise com formação de produto de corrosão protetor.

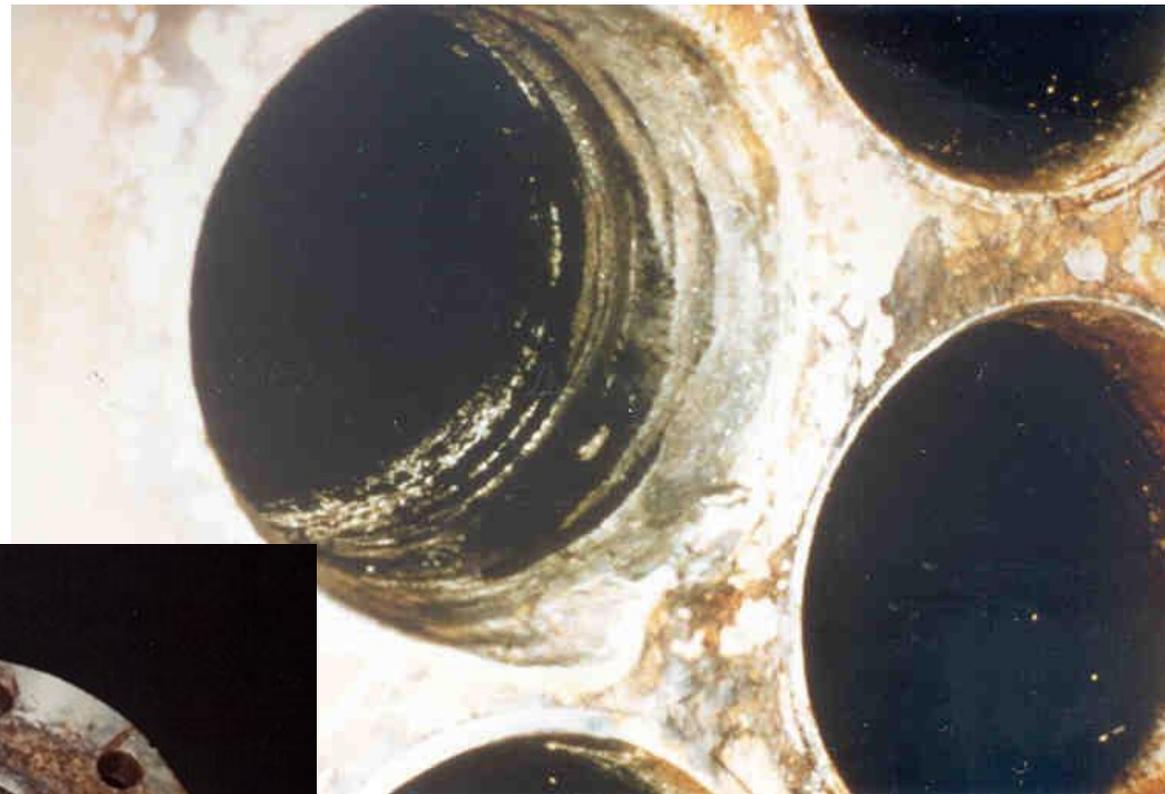
Para auxiliar o seu raciocínio trace curvas de polarização em papel milimetrado. Para o caso “b” discuta um possível efeito da modificação do pH no interior da fresta.

# Corrosão em frestas - Exemplos

Corrosão em frestas em tubulação mandrilada



Corrosão em frestas em espelho de trocador de calor.

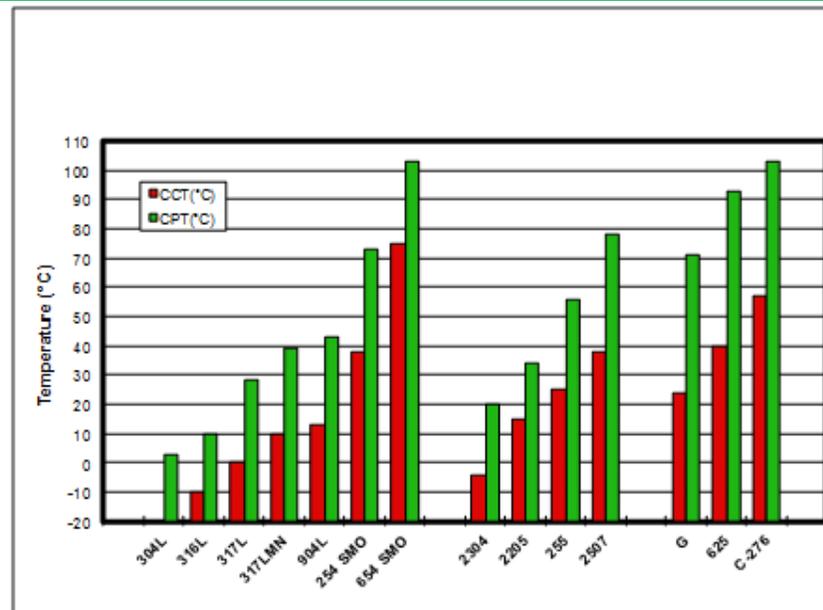


Corrosão em frestas (sob o selo) em flange de aço inox exposto a meio rico em cloreto.

# 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 O<sub>2</sub>**;
- **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**



# EVITANDO A CORROSÃO EM FRESTAS

- ✓ Usar **juntas de topo soldadas** ao invés de parafusadas;
- ✓ **Fechar as frestas** em juntas sobrepostas com soldagem contínua;
- ✓ Cuidar para que haja **penetração completa da solda** para evitar porosidades e frestas no interior;
- ✓ 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% FeCl<sub>3</sub>
    - frestas: elásticos e blocos de borracha
    - Temperatura Crítica de Fresta
    - Exame visual; profundidade da fresta;

- **Eletroquímica**

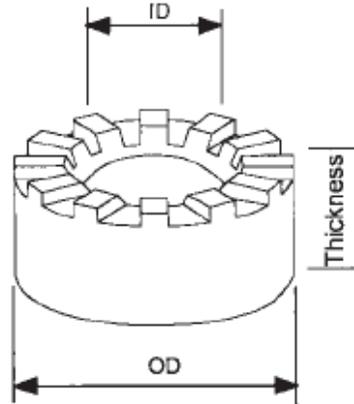
- **ASTM G61** (Ligas de Fe, Ni e Co)

- Polarização Cíclica: procedimento básico
    - **Não menciona: Construção da Fresta**
    - Problemas para reproduzir / controlar a fresta



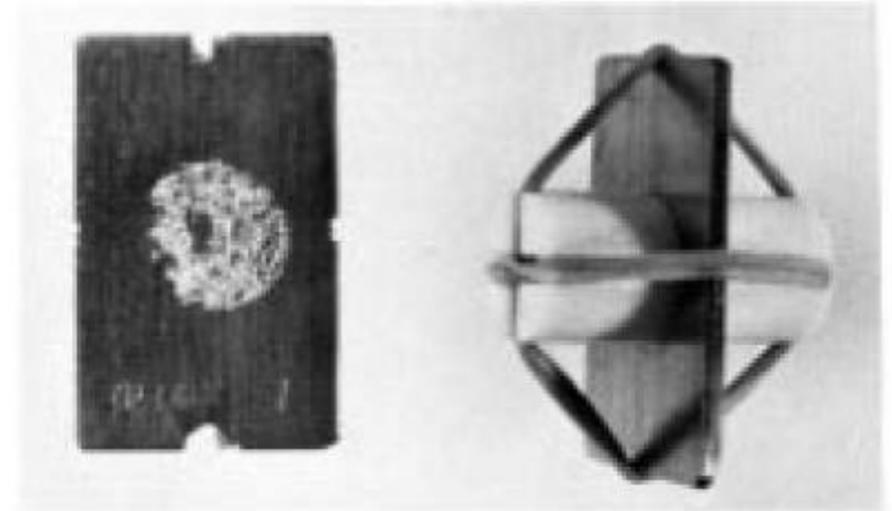
Designation: G 48 – 03

## Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution<sup>1</sup>



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'S, Corrosion. 4a. ed. London. Elsevier, 2010. p. 753 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.
4. PANOSSIAN, Z. *Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*, v.1., 1ª ed. – São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993;

## **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?**