

Aula 6

Corrosão Galvânica e

Aula 7

Corrosão por "Pites"

1. Corrosão Galvânica

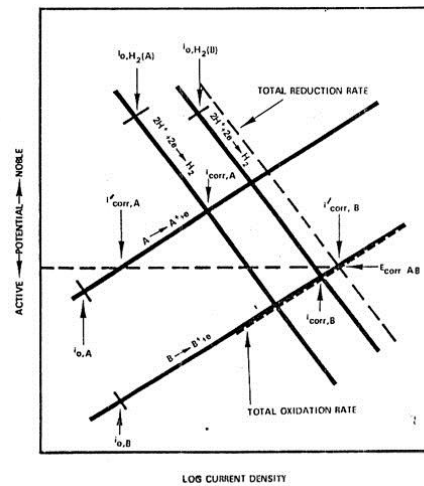
Ocorre quando dois metais diferentes são postos em contato elétrico num mesmo eletrólito (meio corrosivo). Ambos os metais serão polarizados de modo que cada um corroerá com uma nova velocidade. O metal mais nobre terá sua velocidade diminuída e o menos nobre corroerá mais intensamente. Assim, na prática deve-se evitar a formação de pares galvânicos de modo a proteger uma estrutura metálica de interesse de funcionar como ânodo no acoplamento, pois esta poderá sofrer danos irreparáveis.

1.1 Considerações teóricas

Uma das mais importantes aplicações da teoria do potencial misto (Wagner e Traud, 1938) a sistemas em corrosão é o tratamento de metais galvanicamente acoplados. Na figura 5.1 são mostrados o potencial de corrosão e os parâmetros de polarização para os metais A e B, não acoplados. O metal A é mais nobre que o metal B, ou seja, seu potencial de equilíbrio é menos negativo.

Aplicando-se a teoria do potencial misto as reações individuais (A/A^+ , H_2/H^+ , B/B^+ , H_2/H^+) as velocidades de corrosão para os metais não acoplados são $i_{corr, A}$ para o metal A e $i_{corr, B}$ para o metal B.

Figura 5.1



Comportamento de potencial misto ou equipotencial para metais acoplados galvanicamente

Fazendo-se o acoplamento de áreas iguais do metal A e do metal B, o potencial misto resultante do sistema $E_{corr, AB}$, é determinado na intersecção onde a velocidade total de oxidação se iguala à velocidade total de redução. A velocidade de oxidação dos metais individuais acoplados é tal que o metal A corrói a uma velocidade menor, $i_{corr, A}$ e o metal B corrói a uma velocidade maior, $i_{corr, B}$.

1.2 Técnicas eletroquímicas para prever corrosão galvânica.

1.2.1 Medidas de Potencial

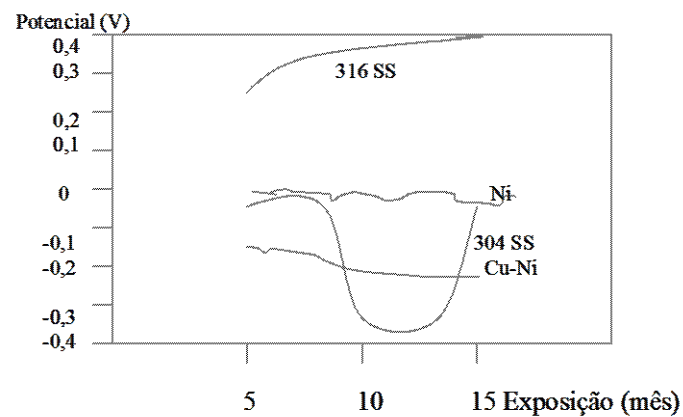
Mede-se o potencial de corrosão do par $E_{corr, AB}$ usando o meio corrosivo real ou um bem semelhante a ele; deve-se conservar a geometria e a relação de áreas entre os metais, para que o resultado encontrado represente o potencial real que o par assumirá quando imerso no meio, nas condições de trabalho. Este dado será usado juntamente com as curvas de polarização de cada metal.

Com os valores de $E_{corr, individual}$, pode-se estabelecer as chamadas séries galvânicas para um determinado meio corrosivo, ou seja, uma escala de “nobreza” ou resistência para o dado meio. Quanto mais distantes os valores de E_{corr} para dois metais, mais acentuado será o par galvânico formado, levando a uma corrosão maior do menos nobre.

É interessante que se registre também o valor de E_{corr} para cada metal ao longo do tempo de imersão pois poderá haver alteração profunda nesse valor, mudando, para certos metais, a condição de formação de par galvânico.

Figura 5.2

Potencial (V) vs ECS



Variação do Potencial de Corrosão com o tempo para níquel 90, Cupro-níquel 10, aços inoxidáveis 304 e 316, em água do mar

1.2.2 Medidas de Corrente Galvânica

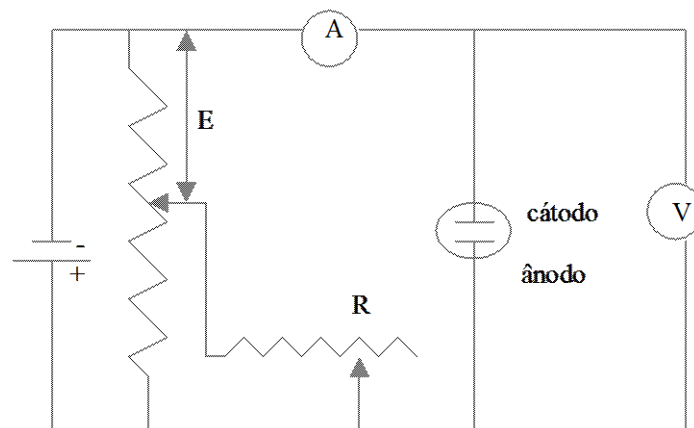
A corrente galvânica é a corrente líquida que atravessa cada eletrodo ou metal do par i_1 e i_2 , de forma que: $(i_1 \cdot A_1) = (-i_2 \cdot A_2)$ para satisfazer a eletroneutralidade de carga no acoplamento galvânico.

Quando se estabelece a corrente galvânica a diferença de potencial entre os dois metais é nula:

$\phi_1 = \phi_2 = \phi_g$ onde ϕ_g – potencial galvânico do par $E_{\text{corr, par}}$

A medida de corrente galvânica entre metais acoplados tem por base as técnicas de amperímetro de resistência nula. O esquema básico de medida é dado na figura abaixo:

Figura 5.3

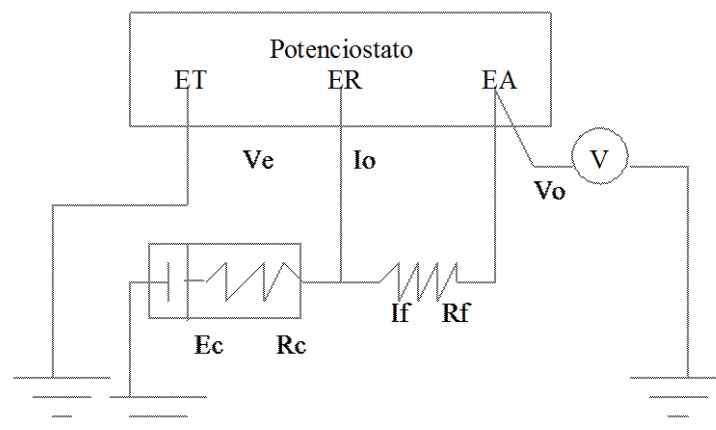


A corrente galvânica é medida por um amperímetro, A, ajustando-se a diferença de potencial entre os dois elementos do par seja zero, indicada pelo eletrômetro, V. Esta é a corrente de curto circuitamento. O problema nesta forma de medida está em balancear a diferença de potencial em zero. A partir de 1969 (Devay e Myzaros) passou-se a usar o potenciostato para fazer esse balanceamento e assim pode-se registrar continuamente a corrente galvânica, com o tempo.

Na figura 5.4, aparece o circuito esquemático para se realizar essa medida. Ajusta-se o controle de potencial no potenciostato para o valor zero.

Um membro do par galvânico é conectado ao terminal do Eletrodo de Trabalho, enquanto o outro é conectado ao terminal do eletrodo de referência. O terminal do eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo) é conectado diretamente a terminal de eletrodo referência e assim a corrente galvânica é indicada no medidor de corrente do potenciostato, ou é conectado através de um resistor externo (R_f conhecida) e a corrente galvânica medida por um voltímetro entre os terminais dos eletrodos auxiliar e de referência.

Figura 5.4



Circuito esquemático quando se usa o potenciostato para o balanceamento de potencial nulo entre os elementos do par (ZRA)

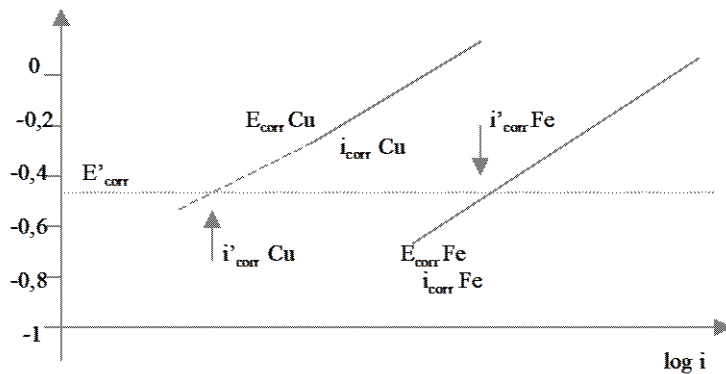
A medida da corrente galvânica não é sempre a medida da verdadeira corrente de corrosão (ânodo) porque ela é a soma algébrica das correntes devido aos processos anódicos e catódicos no eletrodo. Voltaremos a esta questão, posteriormente.

1.2.3 Levantamento de Curvas de Polarização

Deve-se ter o valor de E_{corr} do par galvânico medido nas condições próximas daquela a que os metais acoplados experimentarão quando em serviço. As velocidades de corrosão de cada metal para esse valor de potencial são determinadas a partir das curvas de polarização anódicas individuais. Na figura 5.5 são mostradas as curvas de polarização anódica para cobre e aço carbono 1006 em solução $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 5%. Os poten-

ciais de corrosão dos metais isolados, medidos nas condições reais, são usados para determinar as velocidades de corrosão $i_{\text{corr, Cu}}$ e $i_{\text{corr, Fe}}$, a partir das curvas de polarização.

Figura 5.5



Comportamento de corrosão galvânica de cobre e ferro em sol. NaCl 5% (30°C) usando medidas de polarização

Verifica-se que no acoplamento, no potencial misto $E_{\text{corr, par}}$ a velocidade de corrosão do cobre diminuiu para $i_{\text{corr, Cu}}$ e a velocidade de corrosão do ferro aumentou para $i_{\text{corr, Fe}}$. Aumentando a relação de área cobre/ferro, o valor de E_{corr} assume valores mais positivos e a corrosão galvânica do ferro é maior.

Assumindo uma reação anódica controlada por ativação (transferência de carga), Mansfield delineou 3 casos visando a simplificação na predição da corrosão galvânica:

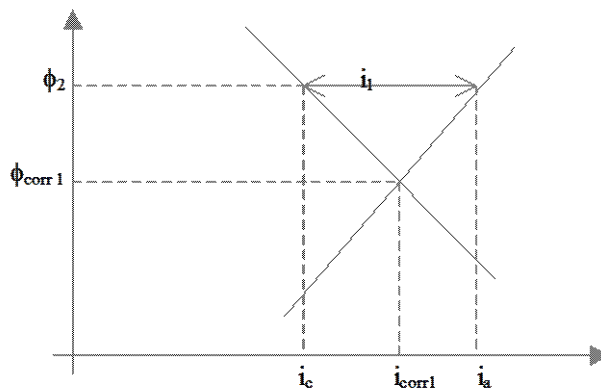
1) o potencial do par galvânico está longe dos potenciais de corrosão do ânodo e do cátodo e somente uma reação ocorre nos eletrodos (redução no cátodo e oxidação no ânodo).

2) o potencial galvânico está longe do potencial de corrosão do cátodo mas próximo do potencial de corrosão do ânodo; assim processos anódicos e catódicos ocorrem no ânodo em velocidades consideráveis; a velocidade de dissolução do ânodo estará afetada de uso devido à reação de redução no ânodo.

3) a velocidade de corrosão do ânodo está controlada pela difusão de O_2 , e o cátodo age como eletrodo de O_2 , assim a velocidade de corrosão do ânodo é igual à corrente limite para a difusão de O_2 .

Para reação de eletrodos controlados por ativação, a densidade de corrente líquida no eletrodo é dada por:

Figura 5.6



Para eletrodo 1 , temos:

$$i_1 = i_a - i_c$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_{corr}}$$

$$\eta_a \times 2,3 / b_a = \ln \frac{i_a}{i_{corr}}$$

$$\exp\left(\frac{\phi_1 - \phi_{corr}}{b_a}\right) \times 2,3 = \frac{i_a}{i_{corr}}$$

$$i_a = i_{corr} \exp\left(\frac{\phi_1 - \phi_{corr}}{b_a}\right) \times 2,3$$

$$\eta_c = b_c \log \frac{i_a}{i_{corr}}$$

Analogamente:

$$i_c = i_{corr} \exp\left(\frac{\phi_{corr} - \phi_1}{b_c}\right) \times 2,3$$

Com isso, temos:

$$i_1 = i_{corr,1} \left\{ \exp\left[\frac{2,3(\phi_1 - \phi_{corr})}{b_{a,1}}\right] - \exp\left[\frac{2,3(\phi_{corr,1} - \phi_1)}{b_{c,1}}\right] \right\}$$

Para eletrodo 2, temos:

$$i_2 = i_{corr,2} \left\{ \exp\left[\frac{2,3(\phi_2 - \phi_{corr,2})}{b_{a,2}}\right] - \exp\left[\frac{2,3(\phi_2 - \phi_2)}{b_{c,2}}\right] \right\}$$

No acoplamento galvânico de 1 e 2, tem-se:

$$(i_1 A_1) = (-i_2 A_2) \text{ e } \phi_1 = \phi_2 = \phi_{galvanico}$$

onde A_1 e A_2 são as superfícies dos dois eletrodos, expostos ao meio corrosivo.

Supondo que o eletrodo 1 é o ânodo no par e que se possa fazer a simplificação de Mansfeld, a corrosão total no ânodo é dada por :

$$i_{1,total} = i_{galvânica} = i_{corr,1} \exp \left[\frac{2,3(\phi_g - \phi_{corr,1})}{b_{a,1}} \right]$$

1.3 Técnicas gravimétricas para se medir a corrosão galvânica

- medida da variação de massa dos corpos de prova acoplados

As técnicas eletroquímicas devem ser usadas com cuidado para evitar interpretações errôneas dos resultados. É conveniente não se depender de apenas uma técnica.

1.4 Considerações de ordem prática

A corrosão galvânica é um tipo de corrosão localizada, ocorre próximo ao contato com profundas perfurações do metal que funciona como ânodo.

Casos práticos em que ocorre:

- 1) acoplamento direto de metais diferentes
- 2) presença de íons metálicos oxidantes num meio onde se insere o metal.

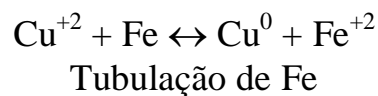
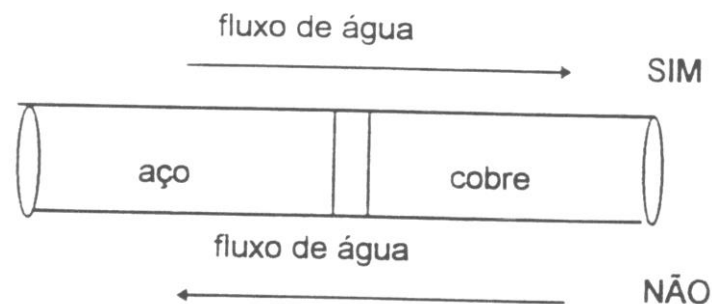


Figura 5.7



Exemplos:

- caldeiras, cuidado com Cu^{+2}
- bombas com rotores de bronze!
- tubulação de cobre em trocadores de calor!

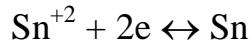
Deve-se manter a relação área anódica/área catódica $\gg 1$ para evitar altas densidades de corrente no ânodo!

1.5 Inversão de polaridade

Ocorre quando:

1) presença de complexantes: cianeto, EDTA, ácidos orgânicos.

Sn é catódico em relação ao Fe



Na presença de complexantes, o equilíbrio vai para a esquerda, tornando-o mais ativo que o Fe.

Cu é catódico em relação ao zinco



Na presença de CN^- forma $\text{K}_3 [\text{Cu}(\text{CN})_4]$ e desloca o eq. para a esquerda. O cobre fica mais ativo que o zinco.

2) formação de películas protetoras → apassivação



Al é mais ativo que Fe na série eletroquímica ou em condições de imersão e quem o Al na oestá passivado, na exposição atmosférica, é mais nobre.

3) Temperatura

Zinco é anódico em relação ao Fe → temperatura ambiente

Zinco é catódico em relação ao Fe → temperatura > 60°C assim, aço galvanizado não serve para transportar água quente.

→ formação de carbonatos – dão proteção ao zinco, ficando catódico, qualquer falha na galvanização expõe o aço (anódico) → perfuração do aço nas folhas de zinco.

1.6 Proteção contra a Corrosão Galvânica

- uso de materiais com E_{corr} próximos; consultar as séries galvânicas

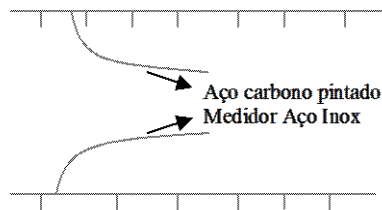
Ex: chapa AL → parafuso de aço cadmiado

- relação área anódica/área catódica $\gg 1$

- isolamento elétrico entre as partes metálicas diferentes: gaxetas, niples e aruelas de materiais como neoprene, teflon e hypalon

- usar niples de desgastes na região próxima ao acoplamento, quando este é inevitável

- aplicação de revestimentos protetores e pinturas:



para cátodo e ânodo

Caso do medidor de aço inox em tubo de aço carbono: solução é pintar o medidor evita problemas de pequenos defeitos na área anódica.

É preciso pintar o aço inox! Por mais incrível que pareça!

- proteção catódica (ânodos de sacrifício ou corrente impressa)

2. Corrosão por “Pite”

2.1 Definição

A corrosão por pite é uma forma de corrosão extremamente localizada, caracterizada por ataques profundos de pequeno diâmetro e grande profundidade (em geral, a profundidade é de 2 vezes o diâmetro). É um tipo de corrosão eletroquímica, pois o mecanismo de corrosão que se estabelece é eletroquímico.

É um processo corrosivo onde não se verifica perda de massa considerável, mas de características prejudiciais aos equipamentos, pois as perfurações podem ocorrer em pequeno período de utilização devido a perda rápida de espessura do material metálico, diminuindo a resistência mecânica.

Figura 5.8

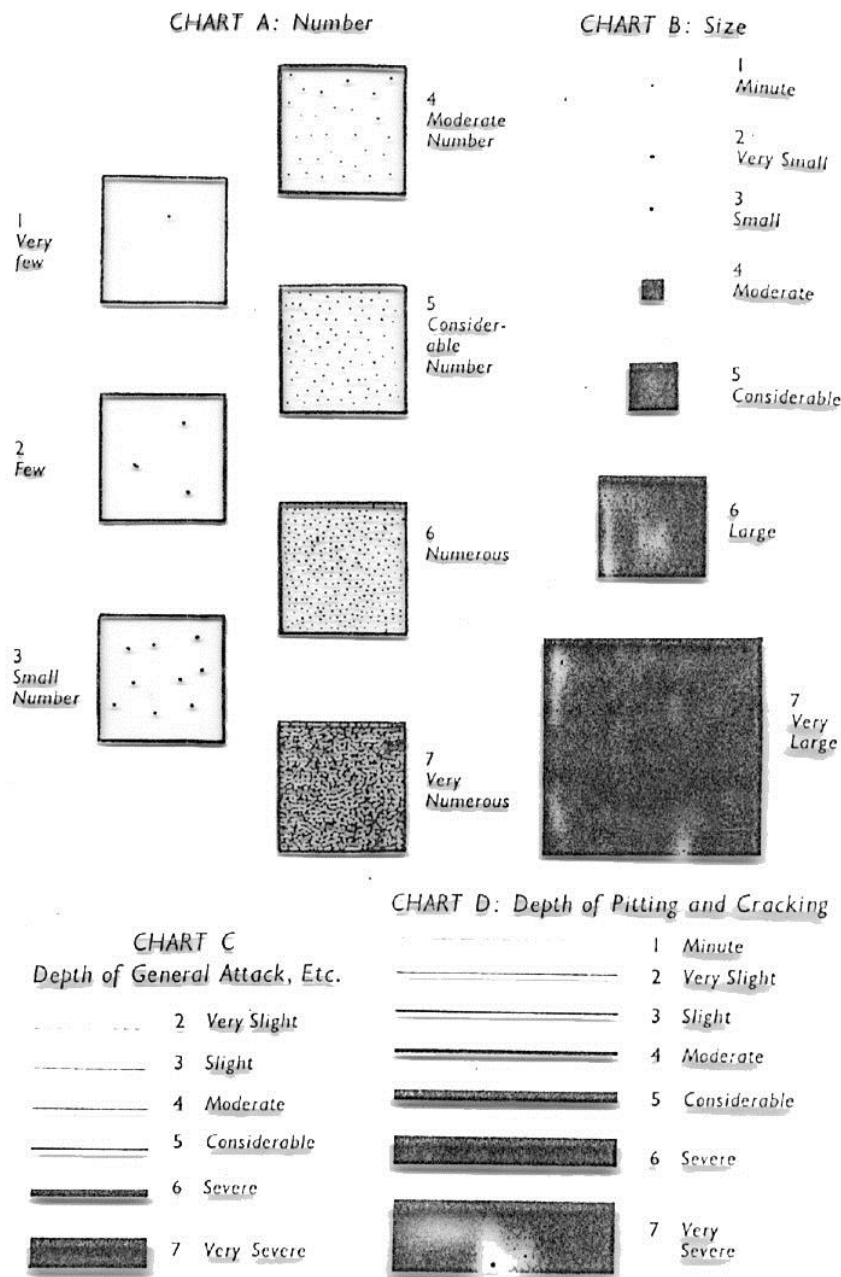


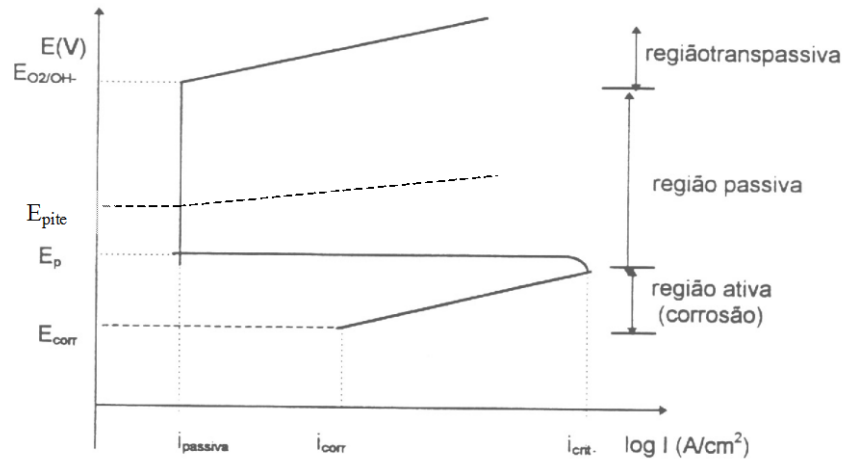
FIG. 41.— Standard charts for microscopic and macroscopic examination (Champion). (Facing p. 201)

Características de exames microscópicos e macroscópicos de corrosão por pites

Esse tipo de corrosão manifesta-se, principalmente, em metais ou ligas do tipo passivável tais como: alumínio, aços inoxidáveis, cobre, níquel e outros. Os metais ou ligas passiváveis, quando no estado passivo, se caracterizam por terem sua superfície coberta por uma película protetora. Ex.: Al ao ar está recoberto por uma camada fina de Al_2O_3 ; o cromo e os aços inoxidáveis estão recobertos por uma camada de Cr_2O_3 ; aço galvanizado em argamassa com $pH < 11$ forma-se $Zn(OH)_2$ e em $pH > 11$ o hidróxido se dissolve gerando ZnO_2^{-2} .

A passivação de um metal ou liga pode ser melhor visualizada pela curva de polarização anódica num determinado meio.

Figura 5.9



Na região passiva, o material não se corrói, ou o faz numa velocidade muito baixa, a menos que algum fator intervenha e favoreça a quebra da película ou que o metal atinja o potencial de pite, E_{pite} .

2.2 Mecanismos propostos para a iniciação de pites

A iniciação de pites exige a presença, no meio, de ânions agressivos como: cloreto, hipoclorito, brometo e tiosulfato que por diferentes mecanismos conseguem quebrar a película passiva de forma localizada. As teorias são três e admitem:

1a. teoria: adsorção competitiva

Ocorre adsorção competitiva entre o ânion agressivo (Cl^-) e a espécie responsável pela passivação. É um fenômeno probabilístico. A comprovação se tem no fato de que ânions sulfato e nitrato inibem a corrosão por pites na presença de cloretos, pois competem com ele na adsorção sobre o metal, inibindo o início de pites. Teoria boa para explicar a quebra de filmes finos

2a. teoria: aumento da condutividade iônica

Um aumento da condutividade iônica da película passiva, em função do ânion agressivo adsorvido penetrar na camada, difundindo através dos defeitos da sua rede cristalina, aumentando o campo elétrico para a saída de cátions do metal, o que caracteriza ataque local e início de pites. Teoria boa para explicar quebra em películas de alta espessura

3a. teoria: diminuição da força de coesão da película

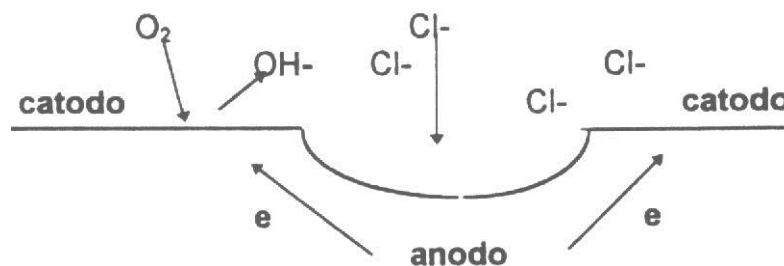
A diminuição da força de coesão da película pela adsorção do ânion agressivo gera diminuição da tensão superficial em decorrência da adsorção, enfraquecendo a película localmente e o pite tem seu início. Esta teoria explica a quebra de películas de média espessura.

Os pites tem um **tempo de indução** para sua nucleação e este depende de: concentração do ânion agressivo (maior concentração, menor tempo de indução); concentração de possíveis espécies inibidoras; potencial metal/meio (maior esse potencial, menor o tempo de indução) e temperatura (maior a temperatura do meio, menor o tempo de indução).

2.3 Mecanismo autocatalítico envolvido na propagação de pites

O mecanismo autocatalítico pode ser melhor entendido analisando a figura abaixo, onde se tem um metal M corroendo numa solução aerada de NaCl. Dentro do pite (anodo) há uma dissolução rápida do metal, enquanto a redução de O_2 ocorre nas superfícies adjacentes (óxido protetor) que funcionam como catodo. Esse processo é autoestimulado, pois a dissolução rápida do metal dentro do pite produz um excesso de cargas positivas nessa área, resultando na migração dos íons cloreto para lá, a fim de manter a neutralidade de cargas. Assim, dentro do pite, passa a existir uma elevada concentração de cloreto do metal e como resultado de sua hidrólise, $MCl + H_2O \Rightarrow MOH + H^+ + Cl^-$, tem-se elevada concentração de íons H^+ (pH baixo) o que torna o mecanismo autocatalítico pois ocorre ataque mais intenso ao metal sob maior acidez, dentro do pite pela reação: $M + H^+ \Rightarrow M^+ + H_2$.

Figura 5.10



2.4 Fatores do meio que intervêm na quebra da película

- 1) Presença de ânions agressivos como Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , $S_2O_3^{2-}$

Tabela 5.1 – Concentração mínima de Cl^- necessária para iniciar Pite

Liga	$Cl^-(N)$
Fe	0.0003
5.6 Cr-Fe	0.017

11.6 Cr-Fe	0.069
20 Cr-Fe	0.1
24.5Cr-Fe	1.0
29.4Cr-Fe	1.0
18.6Cr-9.9Ni-Fe	0.1

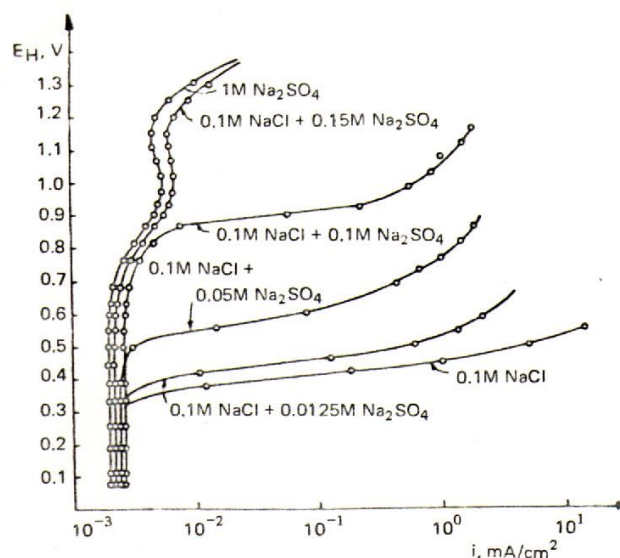
2) Presença de espécies oxidantes: O_2 , Fe^{+3} , Hg^{+2} , Cu^{+2} que elevam o potencial do metal (E_{CORR}) acima do potencial de pite E_P .

O potencial de pite depende de:

- tipo de ânion agressivo ($>$ agressividade, $<$ E_{Pite})
- concentração do ânion agressivo ($>$ concentração, $<$ E_{Pite})
- tipo de metal ou liga (+Cr,+Ni, +Mo \leftrightarrow $>$ E_{Pite})

4) Composição de eletrólito – ânions não agressivos como o NO_3^- , CrO_4^{-2} , SO_4^{-2} , OH^- , ClO_3^- e CO_3^{-2} inibem o início do pite. O E_{Pite} fica mais positivo na presença destes inibidores.

Figura 5.11



Curvas de polarização anódica para a liga de aço 18Cr-8Ni em solução 0,1M de NaCl com adições diferentes de Na_2SO_4 (ref.1)

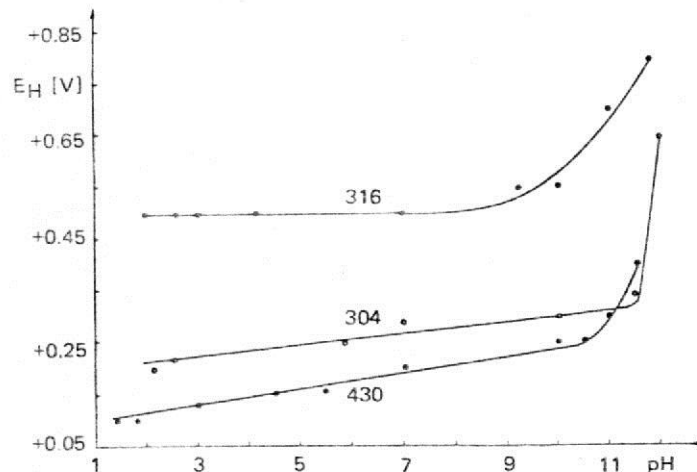
Uhlig determinou a mínima concentração necessária de ânions agressivos para que houvesse formação de pites na presença deste inibidores, através das seguintes equações:

- $\log [Cl^-] = 1,62 \log [OH^-] + 1,84$
- $\log [Cl^-] = 1,88 \log [NO_3^-] + 1,18$
- $\log [Cl^-] = 0,85 \log [SO_4^{-2}] - 0,05$
- $\log [Cl^-] = 0,83 \log [ClO_4^-] - 0,44$

- $\log [\text{Cl}^-] = 1,13 \log [\text{acetate}] + 0,06$

4) efeito do pH – via de regra, a região de pH entre 4-8, leva a ataque localizado, formando pites. Em pH's acima de 11 não ocorrem pites e abaixo de 4 ocorre uma corrosão generalizada;

Figura 5.12



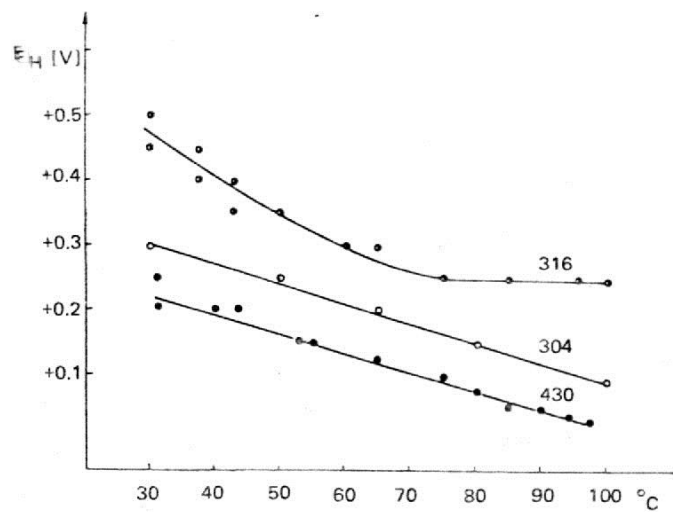
Dependência do potencial com o pH para os aços 304, 316 e 430 em solução 3% de NaCl (ref.1)

5) ausência de O_2 o que pode não permitir uma possível repassivação da liga dentro do pite.

6) baixas velocidades relativas entre meio e metal e que favoreçam a presença de depósitos e permanência de solução em frestas (aeração diferencial). Velocidades maiores permitem que haja renovação do eletrólito dentro do pite, diminuindo a acidez criada no mecanismo autocatalítico.

7) efeito da temperatura - o aumento da temperatura leva à diminuição do potencial de pite (valores mais negativos) e maior número de pites. Para o Al não há muita variação de E_{pite} com a temperatura.

Figura 5.13



Potencial de pite dos aços 304, 316 e 430 variando a temperatura de 30 a 90°C em solução 3% de NaCl (ref.1)

8) tempo de indução de formação de pites – depende da concentração de Cl^- , o que pode ser visto pela equação de Engell e Stolica:

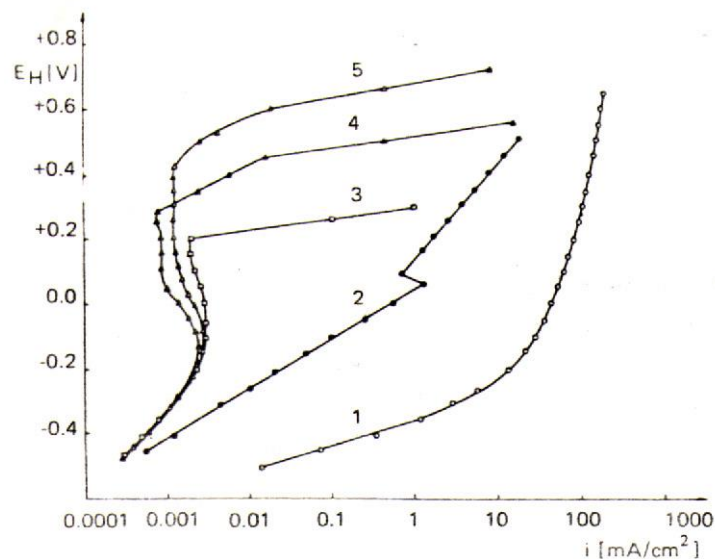
$$\frac{1}{\tau} = k[Cl^-]$$

O tempo de indução depende também do potencial de corrosão, sendo menor o tempo de indução para potenciais crescentes. Um aumento da concentração de cloreto, diminui o tempo de indução, o que é facilmente observado pela equação acima.

9) condições relativas ao metal:

- influência da natureza do metal

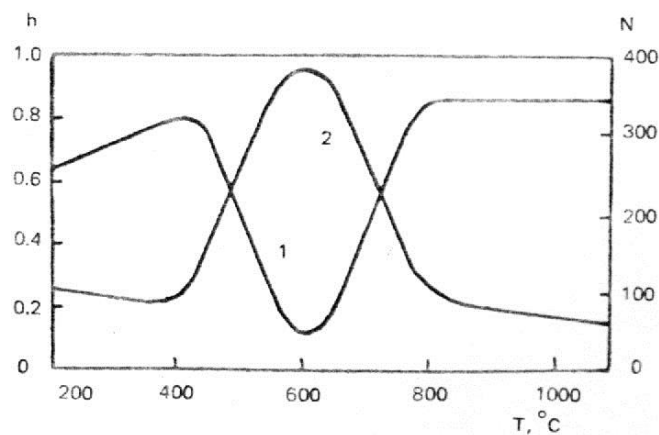
Figura 5.14



Curvas de polarização anódica quasi-estacionárias (50 mV/3 min) em solução 3% NaCl a 30°C para diferentes metais e ligas
1. aço 2. níquel 3. aço inox 430 4. aço inox 304 e 5. aço inox 316 (ref.1)

- microestrutura – homogeneidade da superfície, tamanho do grão, distribuição de impurezas etc.
- tratamento térmico – têmpera é mais resistente a pites.

Figura 5.15



Efeito do tratamento térmico na susceptibilidade da corrosão por pite do aço 18Cr-9Ni-Ti em $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 2% + NH_4Cl 3% onde h é profundidade dos pites em mm e N o número de pites em 1 dcm^2 (ref.1)

- tamanho da peça
- condição da superfície – mais polida, mais homogênea → maior resistência

2.5 Fatores relativos ao metal que intervêm na quebra da película

- condição superficial do metal: numa superfície polida ocorre menos ataque por pites do que numa superfície rugosa;

- presença de fases secundárias como ferrita delta e sigma (em aços inoxidáveis) ou precipitados como carbonetos de cromo em contorno de grão, promovem uma maior incidência de pites;
- elementos de liga como Cr, Ni, Mo, Cu e N aumentam a resistência à corrosão por pites, ao passo que Mn e S diminuem, pois se forma inclusões de MnS que são preferencialmente atacadas.

2.6 Avaliação de corrosão por pite

Não se podem usar ensaios de perda de massa. É preciso medir a frequência de ocorrência de pites, bem como sua forma e profundidade. Há uma classificação de 1 a 7 de acordo com normas da ASTM para classificar o pite (vide figura 5.8). Quando o número de pites é muito grande, coloca-se a média da profundidade dos dez mais profundos.

As medidas podem ser feitas com o auxílio de um micrômetro de ponta de agulha associada a um paquímetro ou calibre. Pode-se usar microscópio óptico calibrado, focalizando-se a borda e depois o fundo, sabendo-se assim a profundidade. É possível se fazer um corte transversal na peça e com o aumento conhecido do microscópio, chega-se ao tamanho deles.

2.7 Ensaios de corrosão por pite

1) ASTM G46 → imersão de amostras em solução contendo íon agressivo (por exemplo Cl⁻). A inspeção é visual e a classificação é dada pela norma da ASTM.

2) Técnicas potenciométricas: polarização anódica das amostras nas soluções agressivas para determinação de seu E_c (E_{pite}) e de seu E_p (E crítico de proteção).

OBS: amostras grandes, maior probabilidade de se ter formação por pites.

2.8 Prevenção contra a corrosão por pite

É conseguida ao se evitar que os fatores relativos ao meio corrosivo ou ao material metálico, que aceleram essa corrosão, estejam presentes. Ao se fazer a escolha de um material adequado, ou seja, não suscetível a este tipo de corrosão no meio em que será exposto. Os seguintes metais estão colocados em ordem crescente de resistência à corrosão por pite em água do mar:

aço inoxidável AISI 304 < aço inoxidável AISI 316 < hastelloy F < hastelloy C < titânio