

PQI 5760 – Corrosão na Indústria Química: Mecanismos e
Prevenção

CORROSÃO SELETIVA E POR CORRENTES DE FUGA

Aula 9

Corrosão seletiva

É um tipo de corrosão que ocorre em ligas, principalmente quando existe grande diferença de potenciais entre os materiais constituintes da liga, em que um dos elementos de liga (o menos nobre) é preferencialmente atacado, restando uma estrutura “esponjosa” do metal mais nobre.

Os casos práticos de **corrosão seletiva** mais importantes são:

- ✓ **dezincificação** de **latões** (liga Cu-Zn) onde se tem a saída preferencial de Zn restando uma estrutura de cobre. Ocorre principalmente com aqueles latões com alto teor de Zn (> 37%).
- ✓ As **ligas Cu-Ni**, os chamados cupro-níqueis também podem apresentar a **corrosão seletiva** de Ni restando áreas ricas em cobre.
- ✓ **grafitização** – ocorre em **ferros fundidos cinzentos** onde ocorre a saída preferencial de ferro da fase ferrita, restando uma estrutura frágil de grafita.

CORROSÃO SELETIVA



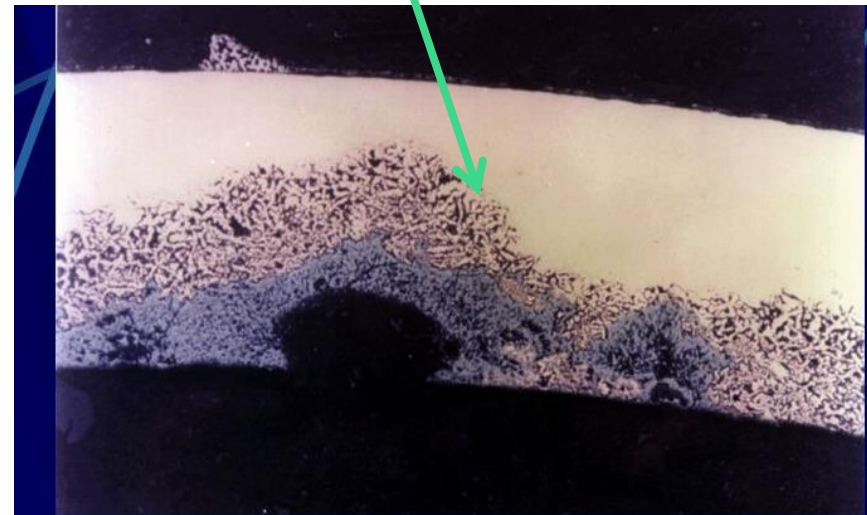
Grafitização



Dezincificação



Corrosão gráfica em componente de bomba centrífuga de ferro fundido: parte escura, área corroída, devida à grafite.



Dezincificação em tubo de latão retirado de trocador de calor

Dissolução de ligas

Considerações Termodinâmicas

Considerando uma liga hipotética AB em contato com uma solução contendo íons monovalentes de ambos os componentes com atividades a_A^+ e a_B^+ , os potenciais de equilíbrio E_A e E_B podem ser expressos por:

$$E_A = E_A^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_A^+}{f_A \cdot X_A} \quad (1)$$

$$E_B = E_B^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_B^+}{f_B \cdot X_B} \quad (2)$$

onde:

$E_A^0, E_B^0 \rightarrow$ potenciais padrão de eletrodo

$f_A, f_B \rightarrow$ coeficiente de atividade

$X_A, X_B \rightarrow$ fração atômica do componente na liga

O equilíbrio entre as fases sólida (liga) e a solução é estabelecido se $E_A = E_B$.

Assim, no equilíbrio, tem-se que:

$$E_A^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_A^+}{f_A \cdot (1 - X_B)} = E_B^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_B^+}{f_B \cdot X_B}$$

$$X_A + X_B = 1$$

$$E_A^0 - E_B^0 = -\frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_A^+}{f_A \cdot (1 - X_B)} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_B^+}{f_B \cdot X_B}$$

$$E_A^0 - E_B^0 = \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{a_B^+ \cdot f_A \cdot (1 - X_B)}{f_B \cdot X_B \cdot a_A^+} \right)$$

$$(E_A^0 - E_B^0) \cdot \frac{F}{RT} = \left(\ln \frac{a_B^+ \cdot f_A \cdot (1 - X_B)}{a_A^+ \cdot f_B \cdot X_B} \right)$$

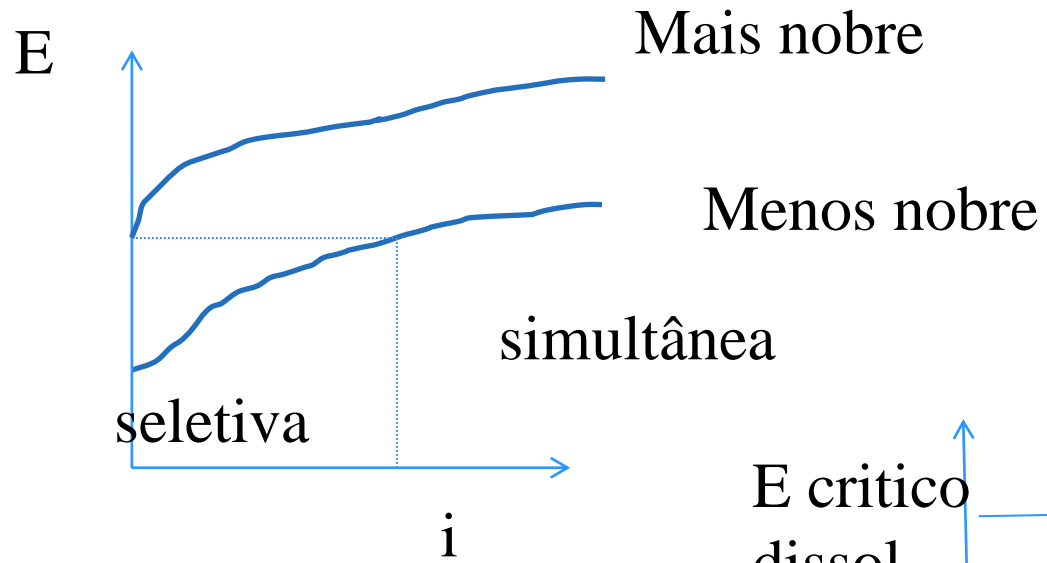
$$\exp\left[(E_A^0 - E_B^0) \cdot \frac{F}{RT}\right] = \frac{a_B^+ \cdot f_A \cdot (1 - X_B)}{a_A^+ \cdot f_B \cdot X_B} \quad (3)$$

Pela equação (3), para uma dada fração atômica da liga ($X_A=0,5$), o equilíbrio exige uma relação entre a_B^+/a_A^+ diferente de 1. Para outros valores de X_A , tanto a concentração de eletrólito como a composição da liga devem variar de modo a se ter dissolução preferencial do menos nobre e deposição do componente mais nobre da liga.

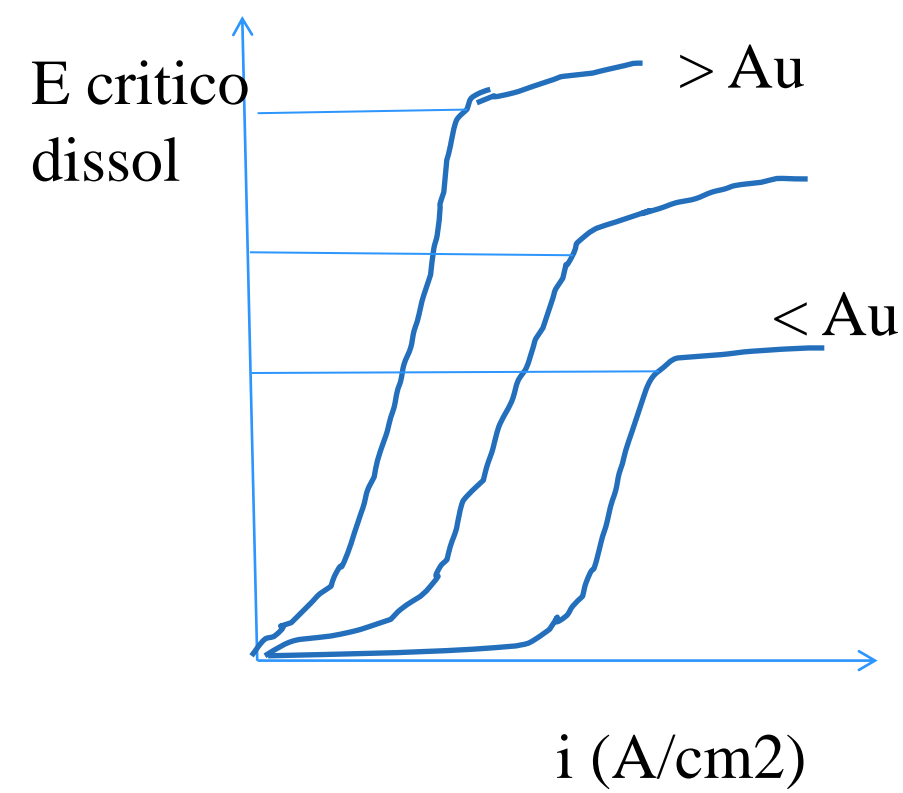
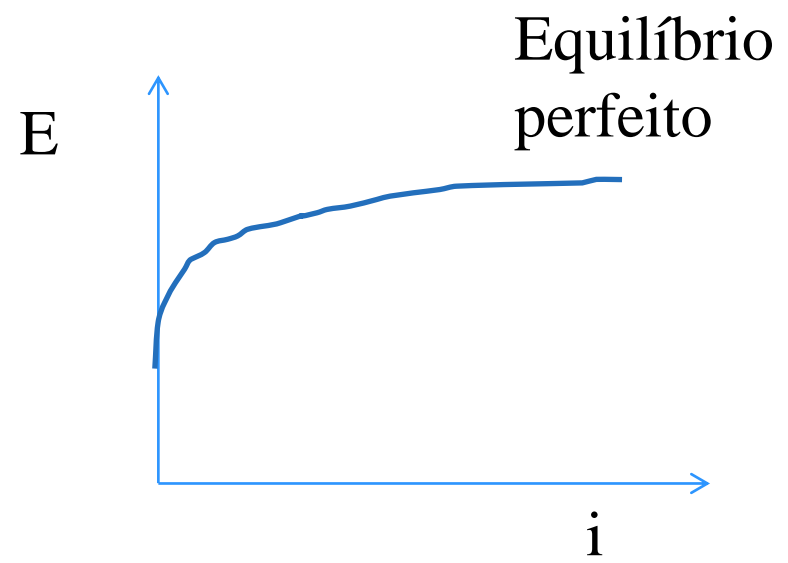
Uma vez que a mudança na composição da liga exige **difusão em volume** nessa fase, é óbvio, que à temperatura ambiente, o equilíbrio será difícil para eletrodos de ligas sólidas.

Assim, as **ligas não estariam em perfeito equilíbrio** e é preciso **considerar o comportamento parcial de cada componente**, quando a liga é polarizada. No equilíbrio perfeito, ambas as fases se dissolveriam. Caso não estejam, haverá uma dissolução preferencial do menos nobre, pois não se atinge o potencial reversível do metal mais nobre.

Equilíbrio perfeito e imperfeito



Ligas Au-Cu



Técnicas para estudar este tipo de corrosão

1. **Eletrodo Anel-Disco Rotativo** – há o transporte convectivo de íons de um disco que se dissolve (liga) até um anel inerte em volta. Escolhendo-se o potencial do anel, somente a espécie mais nobre se depositará. Pode-se chegar a I_A (a corrente de dissolução do elemento A da liga) e I_B (corrente de dissolução do elemento B da liga).

$$I_A = I_A^{disco} = \frac{I^{anel} - I_0^{anel}}{\eta_N}$$

onde η_N é a eficiência coleta

$$I_B = I_{total}^{disco} - I_A^{disco}$$

2. **Determinação da variação da concentração de Cu** por métodos analíticos, usando a lei de Faraday.

$$I_N = z \cdot F \cdot V \cdot \frac{dC_N}{dt}$$

V= volume da solução
C=concentração

Técnicas: - espectrofotometria de absorção ou emissão atômica
- fluorescência de raios-X

Dezincificação

A dezincificação é um processo corrosivo que ocorre principalmente em latões (ligas de Cu-Zn), principalmente em soluções salinas e com maior intensidade em meio ácido.

Mecanismos de dezincificação surgidos, em ordem cronológica

1. Dissolução de um metal da liga deixando a massa residual do outro metal.
2. Dissolução simultânea dos dois elementos principais da liga, seguido por redeposição de um dos elementos em sítios favoráveis.
3. Remoção seletiva de um constituinte serve para iniciar o mecanismo criando sítios favoráveis para a dissolução da liga e redeposição de um dos componentes.

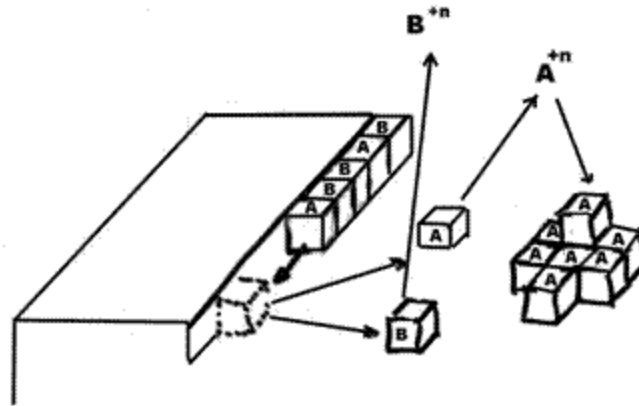
O **terceiro mecanismo é o atualmente aceito** porque a redeposição de cobre pode ser provada por difração eletrônica de área selecionada, onde os parâmetros de cela unitária da rede cristalina de cobre puro foram encontrados e não os da cela da liga original.

Corrosão seletiva – mecanismo para latões

Detalhamento do mecanismo atualmente aceito

Mecanismo de ionização – redeposição –

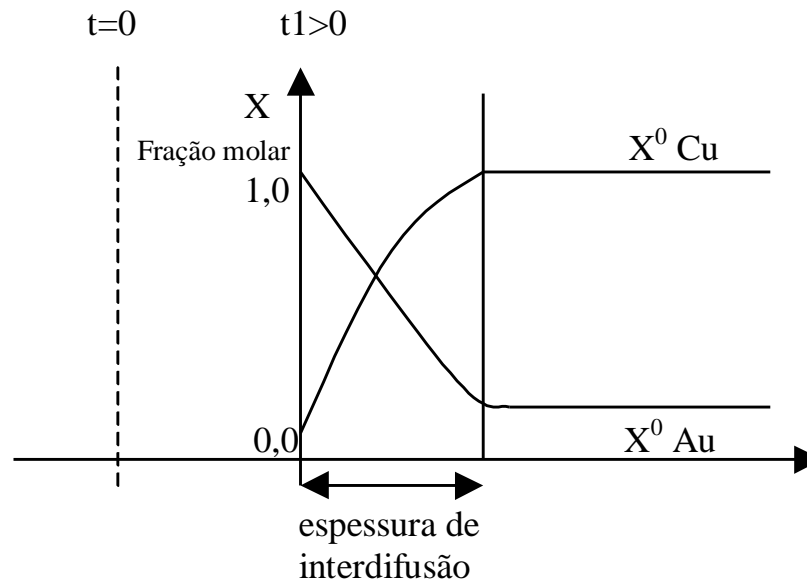
liga do tipo AB – dois componentes, no início A e B se ionizam e o mais nobre se deposita, criando regiões ricas nesse metal mais nobre.



A = elemento cobre
B = elemento zinco

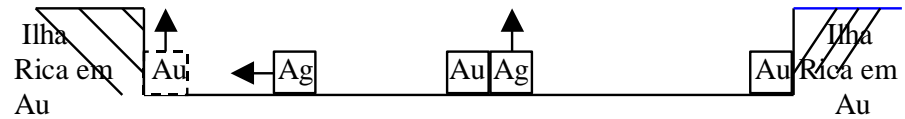
Corrosão seletiva – mecanismo para Liga Cu-Au

Mecanismo de difusão em volume - na superfície são criadas vacâncias do elemento menos nobre e o mais nobre difunde em “frentes de reação” de modo que **o mais nobre enriquecerá a superfície mais externa.**

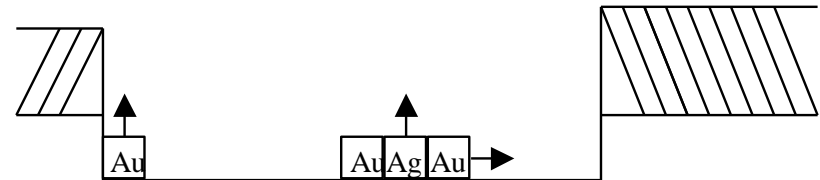


Corrosão seletiva – mecanismo para a liga Ag-Au

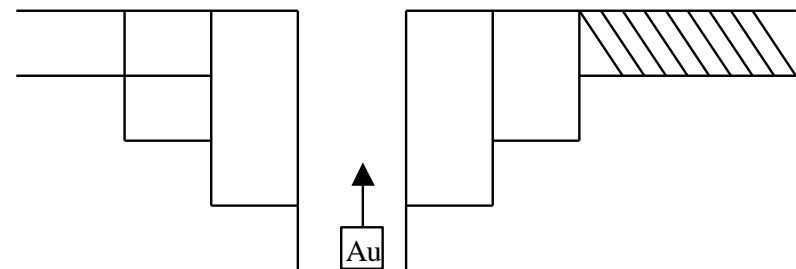
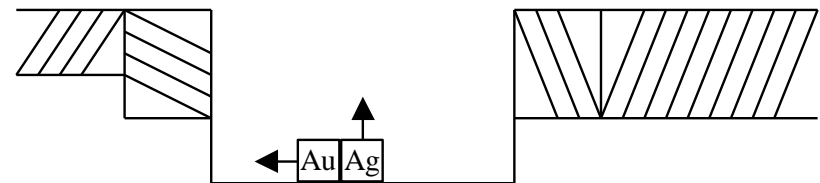
Mecanismo de difusão superficial



Liga Ag-Au com formação de ilhas ricas em Au e pites



Dissolução preferencial de Ag



Manifesta-se em forma de ataque localizado, com as paredes do pite ricas no mais nobre, Au.

Corrosão seletiva – mecanismo para latões

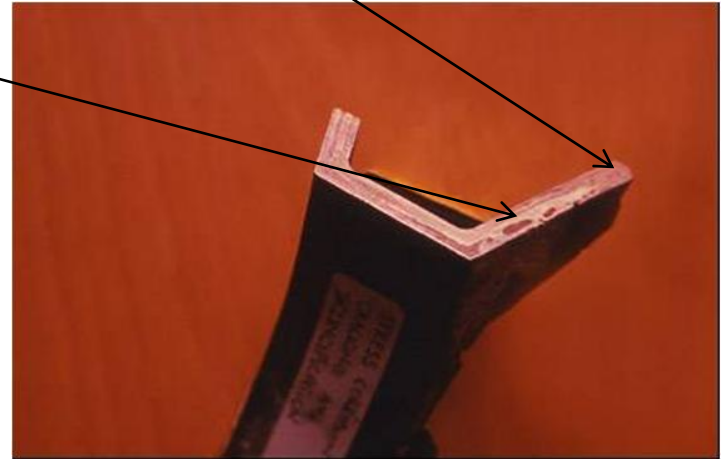
Os ataques podem ser do tipo generalizado (layer) e localizado (plug).

Condições que facilitam a dezincificação

- ❖ presença de Cl^- e Cu^+ ;
- ❖ contato com soluções ácidas ou básicas;
- ❖ temperaturas elevadas;
- ❖ estagnação de fluido;
- ❖ teores crescentes de Zn na liga

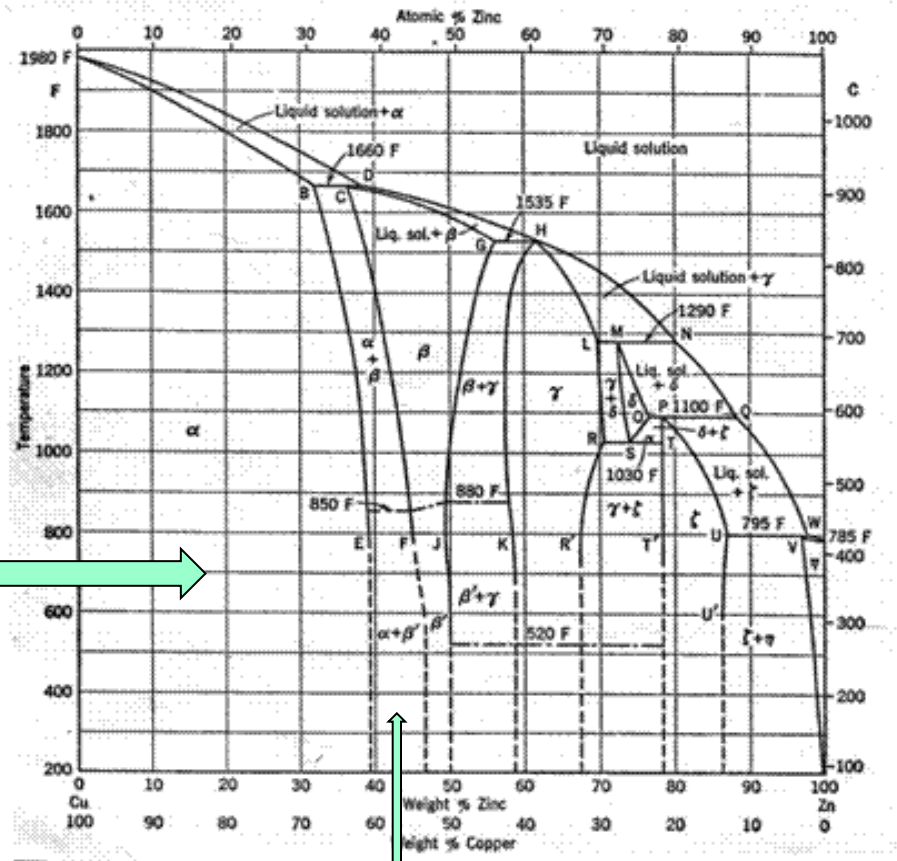
Processo de dezincificação

Os latões (>37% em Zn) apresentam uma fase α (homogênea) e uma fase β (rica em Zn) entre os grãos da fase α . Isto depende do tratamento térmico, como por exemplo, no recozimento, há a homogeneização de uma só fase.



Corrosão seletiva – mecanismo para latões

Diagrama de fases para a liga Cu-Zn



Latões α

Teor de Zn
<37%

Latões α - β

Têm %Zn > 37%

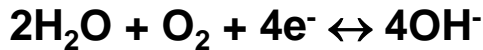
Corrosão seletiva – mecanismo para latões

Mecanismo presente: no início do processo

Área anódica (fase β - rica em Zn):



Área catódica (fase mais rica em Cu):



Após a dezincificação inicial, estabelece-se uma pilha galvânica entre latão e região rica em cobre e aí teremos:

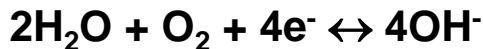
Área anódica (latão):



dissolução da liga



Área catódica (rica em Cu): reações catódicas possíveis



Potenciais de corrosão sob condições de dezincificação:

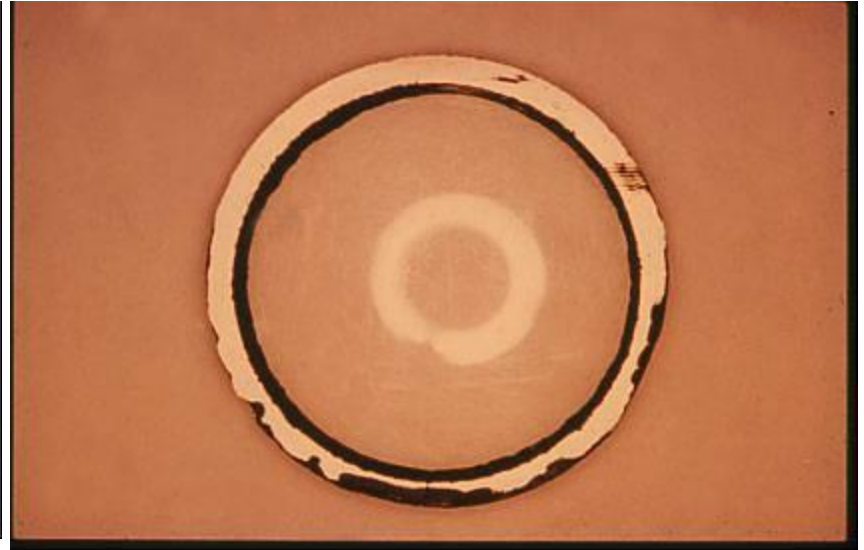
Latão α = -0,38V (redução de Cu^{2+} pode ocorrer a -0,16V sendo este íon o reagente catódico que sustentará a corrosão da liga α)

Latão α - β = -0,56V (redução de Cu^+ pode ocorrer a -0,41V sendo esse íon o reagente catódico que sustentará a corrosão da liga α - β)

Corrosão seletiva - casos



Latão que era amarelo ficou avermelhado, em água quente salina, por dois anos, mostrando a saída de Zn, restando cobre (vermelho)



Grafitização de ferro fundido cinza após vários anos transportando água potável

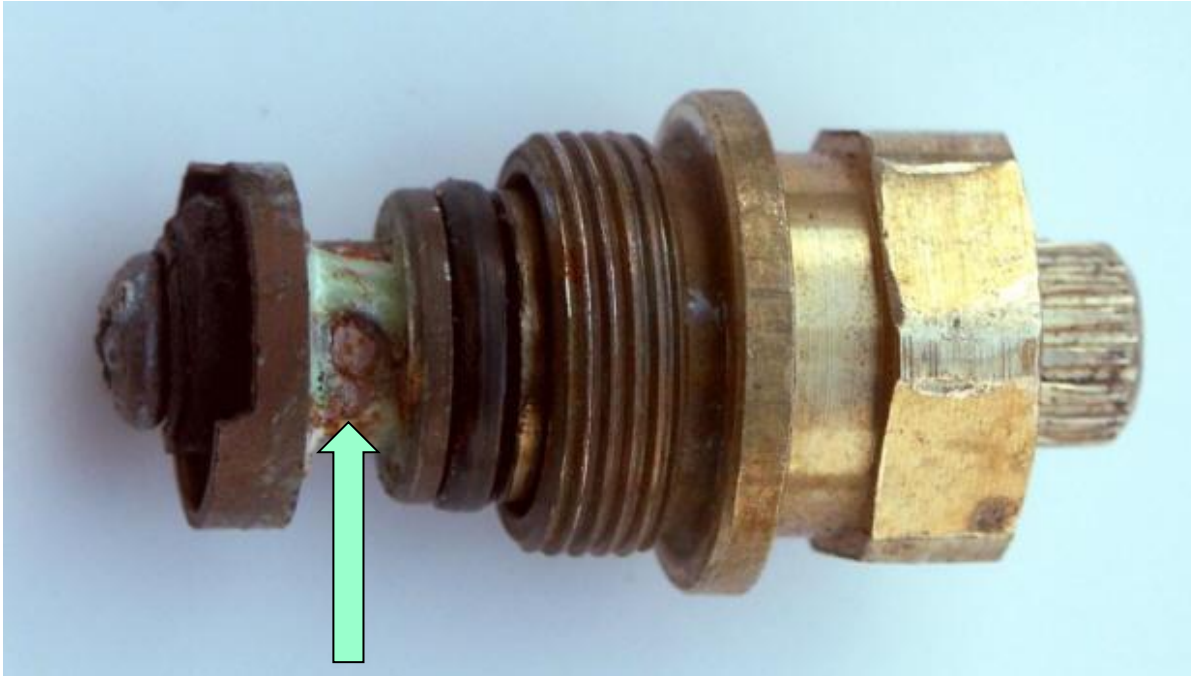
Corrosão seletiva – casos



Dezincificação

Corrosão seletiva de Zn numa peça de latão. Nota-se que a parte interna da parede está amarela(latão original) , mas na borda está totalmente avermelhada com a saída de Zn, restando cobre esponjoso.

Corrosão seletiva – casos



Corrosão seletiva de Zn na haste de uma válvula de latão. Nota-se que a parte externa da válvula está amarela (latão original), mas na parte em contato com o fluido, há pontos (plugs) totalmente avermelhados com a saída de Zn, restando cobre esponjoso.

CORROSÃO POR CORRENTES DE FUGA

CORROSÃO ELETROLÍTICA

A corrosão eletrolítica ocorre quando há correntes parasitas num meio (solo ou água) e estas correntes provocarem a **eletrólise** onde o metal da estrutura de interesse faz o papel de anodo, sendo atacado de forma e extensão imprevisíveis.

Essas correntes parasitas são também chamadas de **correntes de fuga**.

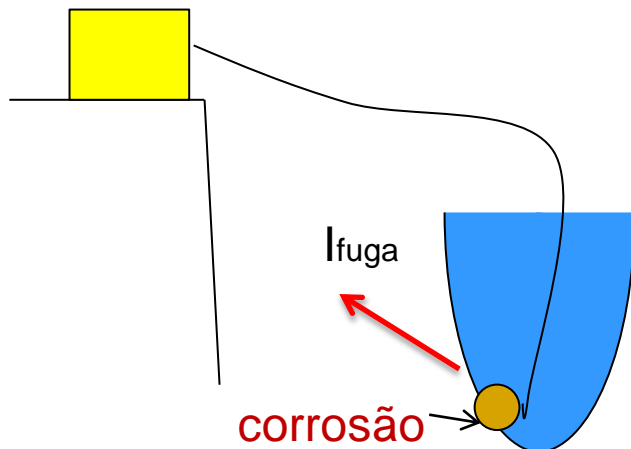
Trata-se de **processo de corrosão não espontâneo**.

O **ataque** costuma ser **severo** e de forma **localizada**.

EXEMPLOS DE CORROSÃO ELETROLÍTICA

Deficiência no isolamento e aterramento de dispositivos como bombas elétricas e máquinas de solda levaram ao ataque de cascos de navios durante o reparo. Foi assim que esse tipo de corrosão foi caracterizado, no início.

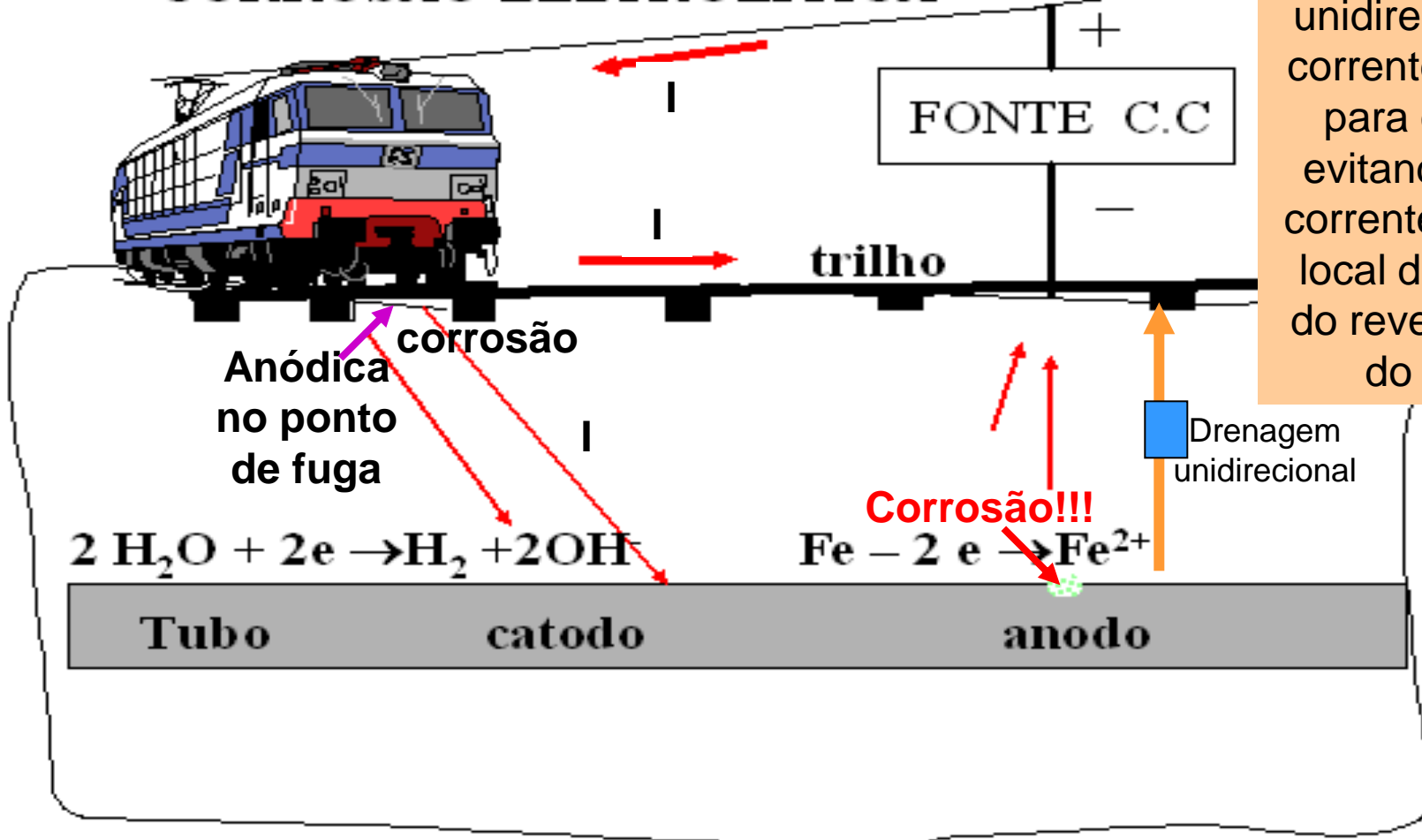
Normalmente, acontecem **furos isolados** nas instalações, **onde a corrente escapa para o meio**



Quando se faziam reparos com a máquina de soldar no pier, mais pontos de corrosão apareciam!!!!

Corrosão por correntes de fuga

CORROSÃO ELETROLÍTICA

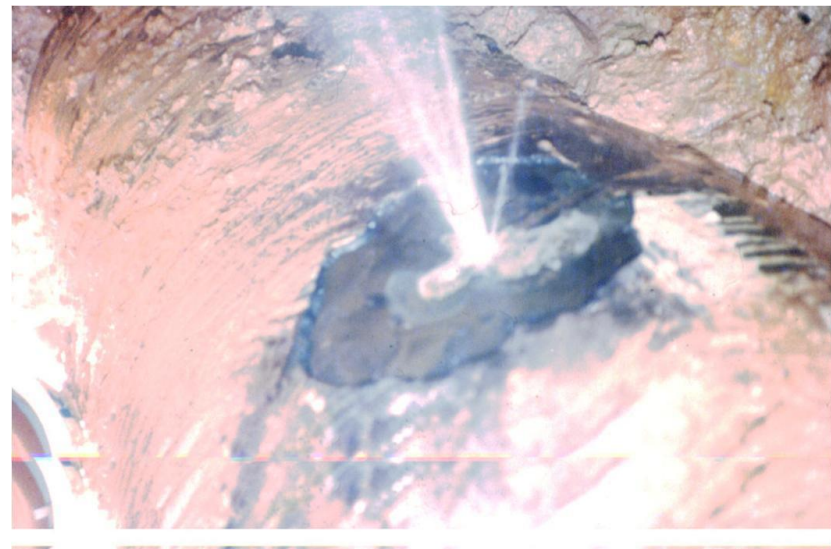
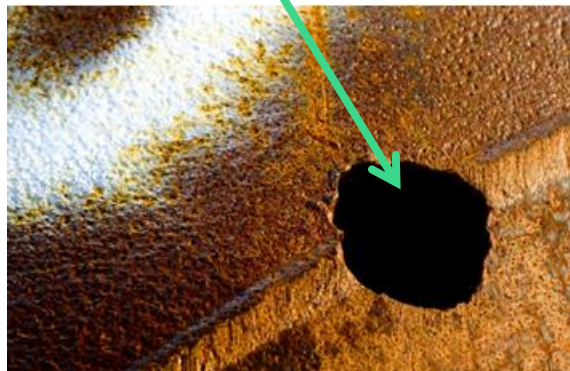


A solução é fazer uma drenagem unidirecional de corrente do tubo para o trilho, evitando que a corrente saia em local de defeito do revestimento do tubo.

Aspecto de peças atacadas por corrosão por correntes de fuga



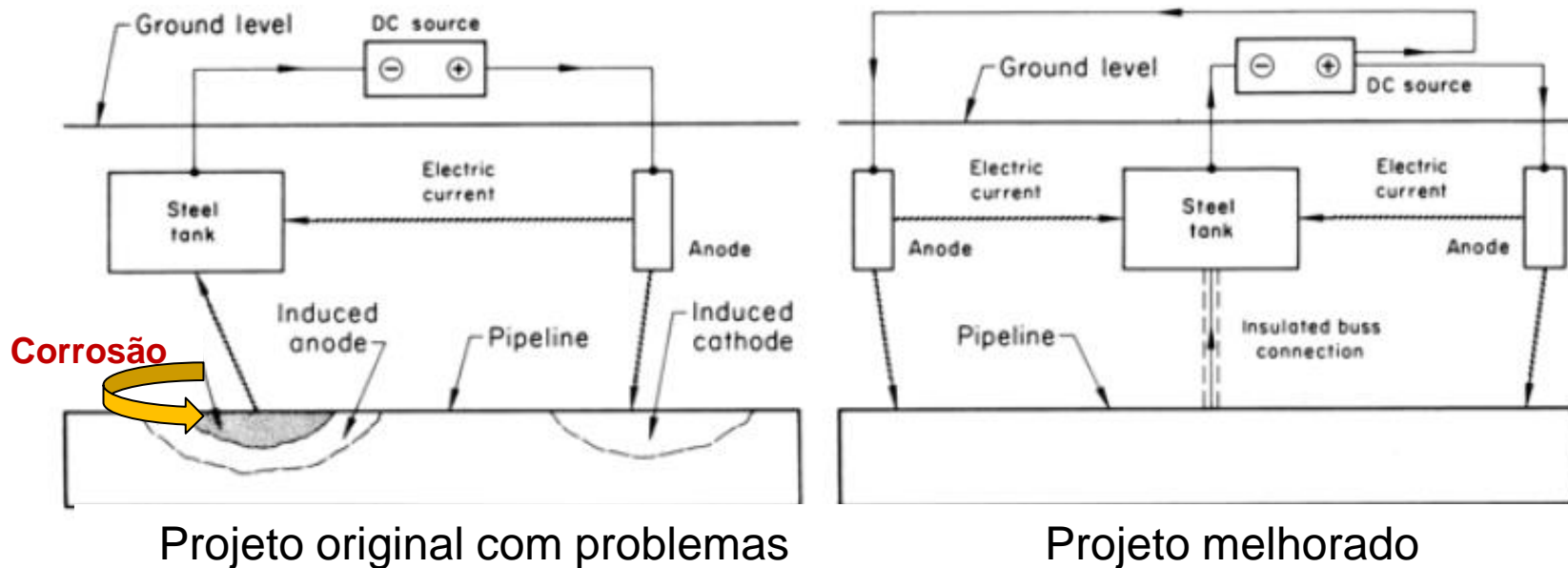
Oleoduto perfurado por correntes de fuga



Adutora de água de abastecimento corroída por corrente de fuga

EXEMPLOS DE CORROSÃO ELETROLÍTICA

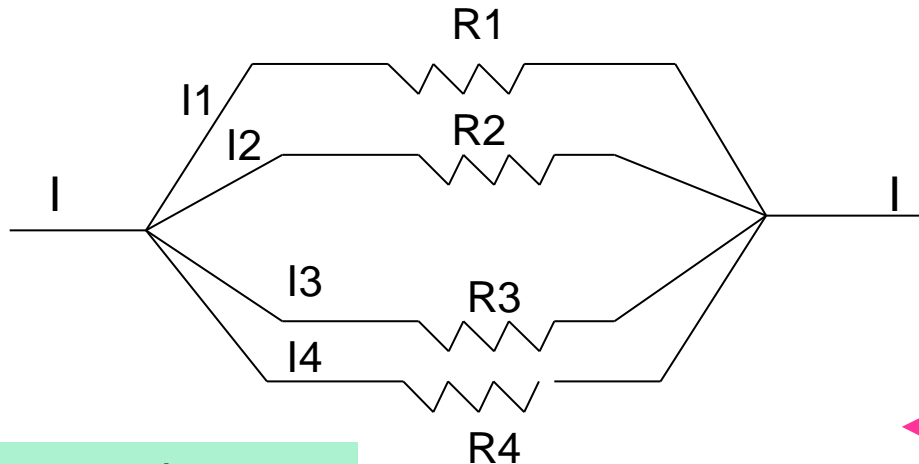
Sistemas de proteção catódica cujos anodos drenam corrente para o meio eletrolítico (solo) também podem afetar as estruturas metálicas próximas



Agregar a tubulação interferida ao projeto de proteção do tanque protegido (interferente), é a solução!

CORROSÃO ELETROLÍTICA

Malha de Kirschoff



R1 = trilho

R2 = parafuso fixação

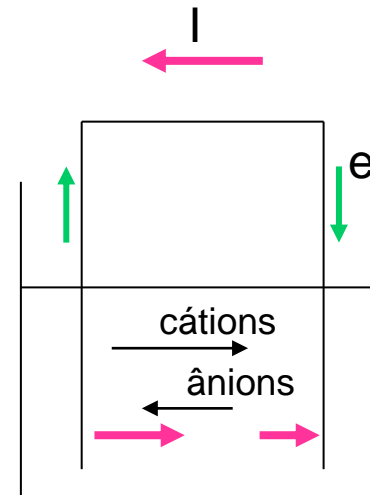
R3 = brita e pedregulho

R4 = terra

Por maior que seja a resistência de um caminho do circuito, sempre haverá uma corrente passando por ele.

Anodo

A corrente **sai** do eletrodo



Catodo

A corrente **entra** no eletrodo