

- Uma placa metálica foi removida de um navio submerso. Estimou-se que a área original da placa era de 800 cm^2 e que cerca de $7,6 \text{ kg}$ do material da placa foram corroídos durante a submersão.
 - Assumindo que a taxa de corrosão do metal em água do mar é de 4 mm/ano , estime o tempo, em anos, que o navio permaneceu submerso. A densidade do metal é de $4,5 \text{ g/cm}^3$.
 - Determine, utilizando a lei de Faraday, a taxa de corrosão em A/cm^2 . Segundo esta lei uma carga equivalente à *constante de Faraday* é necessária para corroer 1 equivalente-grama (massa atômica dividida pela valência) de um metal. Adotar para a constante de Faraday o valor de 96484 C/mol . A massa atômica do metal é 45 e a valência é 2 .
- Digestores de polpa na indústria de celulose e papel que utilizam o processo Kraft são construídos com chapas de aço carbono de 5 cm de espessura. Neste processo cavacos de madeira são atacados, a quente, com uma lixívia composta essencialmente de NaOH e Na_2S . Os digestores sofrem corrosão generalizada e quando a espessura das chapas atinge 50% do seu valor eles são desativados e substituídos por novos. A vida média desses digestores é de 10 anos. Estime a velocidade média de corrosão do aço pela lixívia em mdd ($\text{mg/dm}^2\cdot\text{dia}$) e em A/cm^2 , sabendo-se que a massa atômica do Fe é $55,85$ e a sua densidade é $7,87 \text{ g/cm}^3$. Adotar para a constante de Faraday o valor de 96484 C/mol .
- Para cada um dos metais listados abaixo determine o seu índice de Pilling-Bedworth. Com base no valor obtido avalie se o óxido formado sobre cada um dos metais tem boas chances de ser protetor ou não, justificando sua resposta. Os valores das massas molares dos metais e das densidades, tanto do metal, como do seu óxido, são apresentados na tabela abaixo.

$$\Phi = \frac{A_0 \rho_M}{a A_M \rho_0}$$

Metal	Massa Molar do metal (g/mol)	Densidade do Metal (g/cm^3)	Óxido metálico	Densidade do óxido (g/cm^3)
Al	26,981	2,70	Al_2O_3	4,00
W	183,85	19,25	WO_3	7,30
Sn	118,69	7,30	SnO_2	6,95
Bi	208,98	9,80	Bi_2O_3	8,90
Fe	55,85	7,87	Fe_2O_3	5,25

4. Abaixo estão tabulados os valores de ganho de peso y em função do tempo t , obtidos num ensaio de oxidação do cobre a uma temperatura elevada.

y (mg/cm ²)	t (min)
0,277	10
0,315	15
0,417	30
0,521	50
0,569	60
0,621	70
0,656	80
0,688	90
0,724	100
0,759	110

a) Determine que tipo de cinética de oxidação (se parabólica, linear ou logarítmica) obedecem estes dados.

Dados: $y^2 = k_p t$; $y = k_l t$ e $y = k \log(t + 1)$

b) Qual será o valor de y para um tempo de oxidação total de 450 min?

Lista de Exercícios 13 / 2018	Corrosão e Degradação dos Materiais
Resolução	

1

1a O volume V do metal corroído é dado por m/ρ , onde m é a massa e ρ é a densidade do metal. Assim:

$$V = 7600/4,5 = 1688,9 \text{ cm}^3$$

Sendo a área da placa de 800 cm^2 e assumindo uma corrosão uniforme, a profundidade e da penetração por corrosão será igual a:

$$e = 1688,9/800 = 2,11 \text{ cm} = 21,1 \text{ mm}$$

Assim, se a taxa de corrosão é de 4 mm/ano , o tempo t de submersão do navio foi de:

$$t = 21,1/4 = 5,275 \text{ anos}$$

isto é, aproximadamente 5 anos e 3 meses.

1b O volume do metal consumido num ano por cm^2 da superfície será igual a

$$0,4 \times 1 = 0,4 \text{ cm}^3$$

Portanto, a massa consumida será de

$$0,4 \times 4,5 = 1,8 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{ano})$$

Num segundo a massa consumida será de $1,8/(365 \times 24 \times 60 \times 60) = 5,71 \times 10^{-8} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$. Assim:

$$\begin{cases} 45/2 = 22,5 \text{ g} & \longrightarrow 96484 \text{ C} \\ 5,71 \times 10^{-8} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}) & \longrightarrow v \text{ C}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2) = v \text{ A}/\text{cm}^2 \end{cases}$$

$$v = 2,45 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2 = 0,245 \text{ mA}/\text{cm}^2$$

2

O volume médio V de aço das chapas consumido em 10 anos, numa área de 1 cm^2 , será igual a $0,5 \times 5 \times 1 = 2,5 \text{ cm}^3$. Portanto, a massa m consumida por cm^2 em 10 anos será igual a:

$$m = d \cdot V = 7,87 \times 2,5 = 19,675 \text{ g}/\text{cm}^2,$$

onde d é a densidade do aço.

Convertendo a massa m em mg/dm^2 , resulta:

$$\begin{cases} 1 \text{ cm}^2 & \longrightarrow 19,675 \times 10^3 \text{ mg} \\ 1 \text{ dm}^2 = 100 \text{ cm}^2 & \longrightarrow m \end{cases}$$

$$m = 1,9675 \times 10^6 \text{ mg}/\text{dm}^2$$

A carga elétrica q consumida na corrosão de $19,675 \text{ g}/\text{cm}^2$ pode ser obtida através da lei da Faraday, isto é:

$$\begin{cases} 55,5/2 \text{ g} & \longrightarrow 96484 \text{ C} \\ 19,675 \text{ g}/\text{cm}^2 & \longrightarrow q \end{cases}$$

de onde vem:

$$q = 67\,979,33 \text{ C}/\text{cm}^2$$

carga consumida em 10 anos

Assim, a massa consumida em 1 dia será a velocidade média de corrosão, v_{corr} , em mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{dia}$). Portanto:

A carga consumida em 1 s será a v_{corr} em A/cm^2 , ou seja:

$\left\{ \begin{array}{l} 10 \times 365 \text{ dias} \longrightarrow 1,9675 \times 10^6 \text{ mg/dm}^2 \\ \\ 1 \text{ dia} \longrightarrow v_{\text{corr}} \end{array} \right.$ <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> $v_{\text{corr}} = 539 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{dia}$ </div>	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60 \text{ s} \longrightarrow 67\,979,33 \text{ C/cm}^2 \\ \\ 1 \text{ s} \longrightarrow v_{\text{corr}} \end{array} \right.$ <p>portanto:</p> $v_{\text{corr}} = 2,16 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$
---	--

3

<p>Para um metal Me formando um óxido Me_aO_b, o índice de Pilling-Bedworth Φ é dado pela relação:</p> $\Phi = \frac{A_o \rho_M}{a A_M \rho_o}$ <p>onde A_o é a massa molecular do óxido, a é o coeficiente com que o metal aparece na fórmula do óxido, A_M é a massa atômica do metal Me, e ρ_o e ρ_M são as densidades do óxido e do metal, respectivamente.</p> <p>Utilizando os valores dados no enunciado e a equação de Pilling_Bedworth, tem-se:</p>	<p>Os índices de Pilling-Bedworth dos metais que estão compreendidos entre 1 e 1,5 – Al, Sn e Bi – sugerem que os óxidos que se formam na sua superfície têm boa probabilidade de serem protetores, visto que a variação de volume de metal para óxido é maior do que 1, o que garante uma cobertura completa da sua superfície e, por outro lado, esta variação é menor que 1,5, o que garante um óxido com tensões de compressão pouco elevadas, insuficientes para provocar o seu trincamento ou destacamento.</p> <p>Já para os casos do ferro e do tungstênio isso não acontece. A variação é maior do que 2, indicando um óxido com tensões de compressão já suficientemente elevadas, suficientes para provocar o seu trincamento ou destacamento. As camadas de óxido para esses dois metais não devem ser protetoras.</p>																																										
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Metal</th> <th>A_M</th> <th>a</th> <th>A_o</th> <th>ρ_M</th> <th>ρ_o</th> <th>Φ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Al</td> <td>26,981</td> <td>2</td> <td>101,96</td> <td>2,70</td> <td>4,00</td> <td>1,28</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>183,85</td> <td>1</td> <td>231,85</td> <td>19,25</td> <td>7,30</td> <td>3,33</td> </tr> <tr> <td>Sn</td> <td>118,69</td> <td>1</td> <td>150,69</td> <td>7,30</td> <td>6,95</td> <td>1,33</td> </tr> <tr> <td>Bi</td> <td>208,98</td> <td>2</td> <td>232,98</td> <td>9,80</td> <td>8,90</td> <td>1,23</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>55,85</td> <td>2</td> <td>159,7</td> <td>7,87</td> <td>5,24</td> <td>2,14</td> </tr> </tbody> </table>	Metal	A_M	a	A_o	ρ_M	ρ_o	Φ	Al	26,981	2	101,96	2,70	4,00	1,28	W	183,85	1	231,85	19,25	7,30	3,33	Sn	118,69	1	150,69	7,30	6,95	1,33	Bi	208,98	2	232,98	9,80	8,90	1,23	Fe	55,85	2	159,7	7,87	5,24	2,14	
Metal	A_M	a	A_o	ρ_M	ρ_o	Φ																																					
Al	26,981	2	101,96	2,70	4,00	1,28																																					
W	183,85	1	231,85	19,25	7,30	3,33																																					
Sn	118,69	1	150,69	7,30	6,95	1,33																																					
Bi	208,98	2	232,98	9,80	8,90	1,23																																					
Fe	55,85	2	159,7	7,87	5,24	2,14																																					

4

a) As equações que governam as cinéticas de oxidação parabólica, linear e logarítmica são, respectivamente,

$$y^2 = k_p t$$

$$y = k_l t$$

$$y = k \log(t + 1)$$

onde t é o tempo.

y	t	y ²	log (t+1)
0,277	10	0,077	1,041
0,315	15	0,099	1,204
0,417	30	0,174	1,491
0,521	50	0,271	1,708
0,569	60	0,324	1,785
0,621	70	0,386	1,851
0,656	80	0,430	1,908
0,688	90	0,473	1,959
0,724	100	0,524	2,004
0,759	110	0,576	2,045

A partir das regressões lineares (veja os gráficos ao lado), o melhor coeficiente de correlação é observado para a oxidação parabólica:

$$Y^2 = 0,005 t + 0,0249$$

com $R^2 = 0,9994$.

b) Substituindo $t = 450$ min na equação acima obtém-se

$$Y = 1,508 \text{ mg/cm}^2$$

