

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**DISCIPLINA: ELETROQUÍMICA APLICADA E
CORROSÃO TQ-417**

FUNDAMENTOS DA CORROSÃO

Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE

hponte@ufpr.br

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - MECANISMO QUÍMICO DA CORROSÃO.....	5
1.1.1 - RELAÇÃO DE PILLING-BEDWORTH	6
1.1.2 - ASPECTOS ELETROQUÍMICOS E MORFOLÓGICOS DA OXIDAÇÃO	8
1.2 - MECANISMO ELETROQUÍMICO DA CORROSÃO.....	12
1.2.1- POTENCIAL DE ELETRODO	14
1.2.2 - ELETRODOS DE REFERÊNCIA	18
1.2.2.1 - Eletrodo Padrão de Hidrogênio (SHE - Standard Hydrogen Electrode).....	19
1.2.2.2 - Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS).....	20
1.2.2.3 - Eletrodo de Prata- cloreto de Prata	21
1.2.2.4 - Eletrodo de Cobre - Sulfato de Cobre Saturado.....	22
1.2.3 - CONVENÇÕES DE SINAIS	23
2 - ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA CORROSÃO	24
2.1 -Termodinâmica das reações eletroquímica.....	24
3 - ASPECTOS CINÉTICOS DA CORROSÃO.....	38
3.1 - CAUSAS DA POLARIZAÇÃO DO ELETRODO.....	41
3.1.1 - POLARIZAÇÃO POR ATIVAÇÃO	42
3.1.2 - POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO	46
3.1.3 - POLARIZAÇÃO POR RESISTÊNCIA.....	47
3.2 – PREVISÃO DA TAXA DE CORROSÃO	48
3.3 - PASSIVAÇÃO	51
4 - FORMAS DE CORROSÃO	55
4.4 - Corrosão por pite (puntiforme).....	68
4.1 - Corrosão uniforme (GENERALIZADA)	58
4.2 - Corrosão Galvânica.....	59
4.2.1 - PAR GALVÂNICO: METAL ATIVO - METAL INERTE.....	61
4.2.1.1 - Efeito de Densidade de Corrente de Troca.....	62
4.2.1.2 - Efeito da Área de Superfície	63
4.2.2 - Par Galvânico: Metal Ativo - Metal Ativo	64
4.3 – Corrosão em frestas	65

4.4.1 - Mecanismo de Corrosão por Pite.....	73
4.5 - Corrosão intergranular.....	75
4.5.1 - Corrosão intergranular de aços inoxidáveis (austeníticos).....	76
4.5.2 - Decaimento por solda.....	77
4.5.3 - Controle de sensitização de aços inoxidáveis Austeníticos.....	78
4.5.4 - ATAQUE EM LINHA DE FACA.....	78
4.6 - Corrosão por ataque seletivo.....	79
4.6.1 - dezincificação.....	79
4.6.2 - Corrosão Grafítica.....	80
4.7 - Corrosão por erosão.....	80
4.8 - Corrosão sob tensão.....	83
4.8.1 - EFEITOS METALÚRGICOS.....	85
4.8.2 - EFEITO ELETROQUÍMICO.....	87
4.9 - Corrosão por hidrogênio.....	88
4.9.1 - Empolamento por hidrogênio.....	89
4.9.2 - Fragilização por hidrogênio.....	91
5 - FATORES QUE INFLUENCIAM A CORROSÃO.....	94
5.1 - CORROSÃO ATMOSFÉRICA.....	94
5.1.1 - FATORES QUE AFETAM A CORROSÃO ATMOSFÉRICA.....	95
5.1.1.1 - PRODUTO DE CORROSÃO.....	95
5.1.1.2 - COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA.....	95
5.1.1.3 - CONTAMINANTES NA ATMOSFERA.....	96
5.1.1.3.1 - Atmosfera industrial.....	97
5.1.1.3.2 - Atmosfera marinha.....	98
5.1.1.3.3 - Atmosfera rural.....	99
5.1.1.4 - OUTROS FATORES.....	99
5.1.2 - MECANISMO DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA.....	101
5.2 - CORROSÃO EM ÁGUA.....	101
5.2.1 - Água do mar.....	102
5.2.2 - Águas naturais.....	103
5.3 - CORROSÃO EM SOLOS.....	104
5.4 - CORROSÃO EM OUTROS MEIOS.....	105
5.4.1 - Corrosão biológica.....	105
5.4.2 - Corrosão por lubrificantes.....	109
5.4.3 - Corrosão por outros produtos químicos.....	109
Referências Bibliográficas.....	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - O ciclo dos metais	2
Figura 2 - Fatores que afetam a resistência da corrosão de um metal.....	5
Figura 3 - Processo eletroquímico ocorrendo durante oxidação gasosa	9
Figura 4 - Formação de camadas de óxido sobre o Fe exposto ao ar a altas temperaturas [FONTANA, 1987].....	11
Figura 5 - Camada de óxido não protetora formada sobre Nióbio [FONTANA, 1987]	12
Figura 6- Esquema de corrosão metálica em meio ácido	14
Figura 7 - Estágio inicial da reação anódica.....	15
Figura 8 - Condições de equilíbrio metal/eletrólito	16
Figura 9 – Representação esquemática de um eletrodo padrão de Hidrogênio.....	20
Figura 10- Ilustração esquemática de um eletrodo calomel saturado	21
Figura 11 - Ilustração esquemática de: a) um eletrodo de prata- cloreto de prata, b) um eletrodo de cobre-sulfato de cobre saturado	22
Figura 12 - Analogia mecânica de energia livre	24
Figura 13 - Efeito do caminho da reação na sua velocidade	25
Figura 14 - Representação esquemática da energia livre de uma reação química .	26
Figura 15 - Diagrama de Pourbaix para água.....	32
Figura 16 - Diagrama de equilíbrio para o sistema Fe/H_2O a 25 °C	33
Figura 17 - Diagrama de equilíbrio para o sistema Zn/H_2O a 25 °C	35
Figura 18 - Diagrama de equilíbrio para o sistema Pb/H_2O a 25 °C	36
Figura 19 - Formação de uma camada elétrica dupla na interface metal-solução .	39
Figura 20 - Ilustração da polarização anódica e catódica de um eletrodo.....	41
Figura 21 - Cella eletroquímica consistindo de um eletrodo de zinco e um eletrodo padrão de hidrogênio	42
Figura 22 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_{ac} é negativo.	45
Figura 23 - Polarização de concentração num eletrodo metálico, mostrando as densidades de corrente limite anódica (i^a_L) e catódica (i^c_L)	47
Figura 24 - Propriedade eletrocinética do zinco em uma solução ácida; ambas as reações de redução e de oxidação estão limitadas por polarização de ativação.....	50
Figura 25- Esquematização de propriedades cinéticas do eletrodo de metal M; reação de redução controlada por polarização combinada ativação-concentração	51
Figura 26 - Esquematização da curva de polarização para metal que apresenta transição ativa-passiva.....	53

Figura 27 - Demonstração de como um metal pode apresenta tanto propriedade de corrosão ativa quanto passivação	54
Figura 28 - Esquemática das formas de corrosão (NACE)	56
Figura 29 - Corrosão galvânica em tubulação enterrada no solo [D'ALKAINE, 1988]	60
Figura 30- Esquemática de polarização num par galvânico entre zinco e platina num solução ácida diluída.	62
Figura 31 - Efeito galvânico da platina e do ouro acoplado ao zinco numa solução ácida diluída.....	63
Figura 32 - Efeito do aumento da área catódica na interação galvânica entre o zinco e a platina num solução ácida diluída.	64
Figura 33 - Esquemática da polarização galvânica de um par entre metais que se corroem, M (ânodo) e N (cátodo)	65
Figura 34 – Mecanismo de corrosão em frestas [CALLISTER, 1993].....	66
Figura 35 - Variações nas forma de seções transversais de pites	68
Figura 36 - Padrões para classificação de pites.....	70
Figura 37 - Diagrama esquemático para a determinação do fator de pite	71
Figura 38 - Natureza auto-catalítica dos pites [FONTANA, 1987]	72
Figura 39 - Esquemática da determinação do potencial crítico de pite [E_{pit} .] ...	73
Figura 40 - Voltametria cíclica indicando a ocorrência de pites em E_{pit} e o potencial de proteção em E_{prot}	74
Figura 41 - Esquema de um aço inoxidável sensibilizado [JONES, 1996]	76
Figura 42 - Representação esquemática dos defeitos causados por corrosão-erosão na parede de um tubo	81
Figura 43 - Corrosão por erosão de um tubo de condensador de latão apresentando forma de lágrimas.	82
Figura 44 - Mecanismo de turbulência em quina para pites de corrosão por erosão [JONES, 1996].	82
Figura 45 - Efeito do meio corrosivo na curva de tensão-elongação.....	84
Figura 46- Superfícies fraturadas por MEV. (a) SCC transgranular de aço inox austenítico em solução de HCl quente. (b) SCC intergranular de aço carbono em solução de nitrato aquecida.....	86
Figura 47 - Esquema de curva de polarização anódica mostrando zonas de susceptibilidade de SCC.	87
Figura 48 - Representação esquemática do mecanismo de difusão e formação de bolhas por hidrogênio.	89
Figura 49 - Tubo de aço carbono com empolamento pelo hidrogênio, ocasionado por H_2S e água [GENTIL, 1996]	90

Figura 50 - Esquema apresentando a diferença entre SCC e fragilização por hidrogênio. 92
Figura 51 - Curvas relacionando umidade relativa UR e cloreto de sódio. (1) 58%, (2) 70%, (3) 80%, (4) 89%, (5) 94%, (6) 97%. 100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Mecanismos causadores de falha em plantas industriais [Ferrante, 1996] 4
Tabela 2 - Razões de volume de alguns metais [FONTANA, 1987] 7
Tabela 3 - Potenciais padrão de redução [DENARO, 1971] 18
Tabela 4 - Série Galvânica em água do mar [Gentil, 1996] 60
Tabela 5 - Efeito da adição de elementos de liga na resistência ao pite dos aços inoxidáveis [D'Alkaine, 1988] 72
Tabela 6 - Composição nominal da atmosfera 96
Tabela 7 - Concentrações típicas de impurezas na atmosfera 97
Tabela 8 - Velocidade de corrosão média de alguns metais e ligas em água do mar sem agitação [D'ALKAINE, 1988]. 102
Tabela 9 - Bactérias conhecidas causadoras de corrosão microbiológica 108
Tabela 10 - Interação entre diversos materiais metálicos e reagentes químicos... 111

1 - INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico ao longo das últimas décadas dispõe-se de uma vasta gama de materiais; metais e ligas, polímeros, madeira, cerâmica e compósitos destes materiais. A seleção de um material apropriado para uma determinada aplicação é de responsabilidade do projetista. Não existem regras gerais de escolha de um determinado material para uma finalidade específica. Uma decisão lógica envolve a consideração das propriedades relevantes, disponibilidade no mercado, custo relativo, etc., de uma variedade de materiais. Na decisão final freqüentemente pesam mais os aspectos econômicos do que os tecnológicos. A escolha do material ideal será o de menor custo que possua as propriedades adequadas para preencher a função específica.

Quando se trata de metais, devem ser consideradas as suas propriedades mecânicas, físicas e químicas, mas é preciso observar que enquanto numerosas propriedades podem ser expressas em termos de constantes, as características de corrosão dependem das condições ambientais que prevalecem na utilização do metal. A importância relativa das propriedades mecânicas, físicas, químicas e de corrosão de um metal dependerá em qualquer caso de sua aplicação.

Até há pouco tempo, o termo corrosão era usado para descrever um determinado tipo de deterioração dos metais, não se aplicando a materiais não metálicos, [UHLIG, 1962]. Entretanto, de acordo com a conceituação mais moderna, entende-se por corrosão a deterioração dos materiais pela ação do meio. Expresso desta forma, o conceito abrange materiais metálicos e não- metálicos, por exemplo alguns problemas que incidem no concreto, seguem mecanismos similares aos que ocorrem na corrosão [DUTRA,1991].

O termo “corrosão” pode ser definido como a reação do metal com os outros elementos do seu meio, no qual o metal é convertido a um estado não metálico. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e o produto de corrosão formado é extremamente pobre em termos destas propriedades.

Como resultado deste enfoque mais amplo, quando se trata de metais, o fenômeno é denominado de “corrosão metálica”. Não obstante, na prática, continua-se a falar simplesmente de corrosão. Neste caso ela é conceituada como a destruição dos materiais metálicos pela ação química ou eletroquímica do meio, a qual pode estar, ou não associada uma ação física. Dentre os fenômenos de corrosão mais importantes, resultantes desta associação, encontram-se a corrosão sob fadiga e a corrosão sob tensão fraturante.

Em geral, nos processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não-metálicos presentes no meio, particularmente o oxigênio e o enxofre, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Conclui-se, portanto, que nestes casos a corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos, como ilustrado na Figura 1.

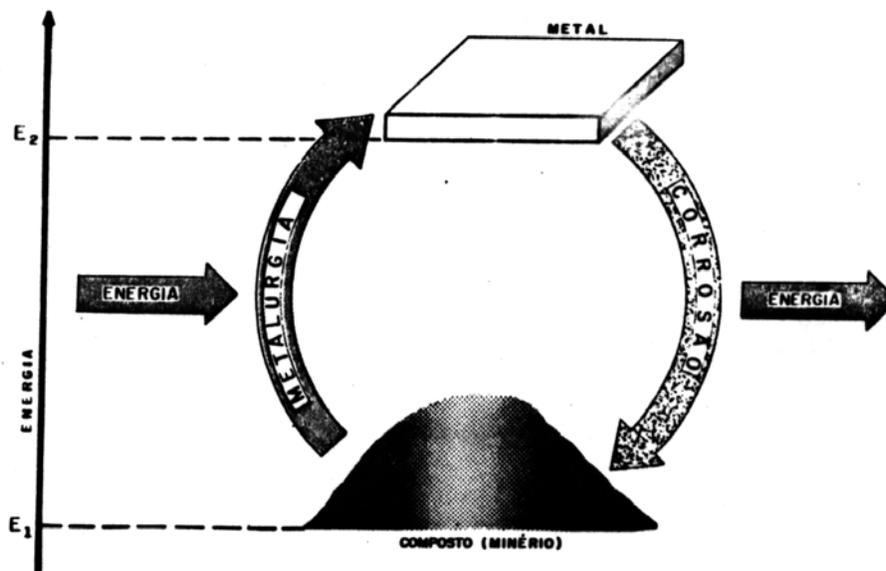


Figura 1 - O ciclo dos metais

Todos os metais na natureza, exceto o ouro, platina, prata, mercúrio e cobre, existem no estado combinado, ou seja, na forma de minerais (ou minério), que é termodinamicamente a forma mais estável. A transformação do minério para um metal é realizada por processos que envolvem a introdução de energia, usualmente na forma de calor.

Esta energia é armazenada no metal, e é perdida ou liberada quando é corroído. A quantidade de energia requerida para converter minérios em metais varia de metal para metal. Ela é relativamente alta para metais como magnésio e alumínio e baixa para metais como ouro e prata.

Como decorrência desse fenômeno, para que se tenha o metal em equilíbrio estável, é necessário que uma quantidade adicional de energia lhe seja cedida de forma contínua, o que é feito por intermédio dos métodos de proteção. Em face destas considerações, conclui-se que a corrosão é um fator que contribui fortemente para o aumento do desperdício de energia, entidade cada vez mais preciosa nos tempos modernos.

A importância dos problemas de corrosão é encarada segundo dois aspectos principais. O primeiro deles é o econômico, tendo em vista que o seu custo assume cifras astronômicas. Existem na literatura, países apresentando valores muito elevados, porém baseados em estimativas do respectivo PNB de cada país. O problema de corrosão, com relação ao aspecto econômico é relevante, e abrange dois aspectos de perda com relação aos danos. As perdas são classificadas como direta e indireta. As perdas diretas são aquelas em que os custos de substituição de peças que sofrem corrosão incluindo mão de obra e energia e custos de manutenção de processo (proteção catódica, recobrimento, pintura e etc). As perdas indiretas são devido a paralisação acidentais, perda de produto e perda de eficiência.

O segundo aspecto está relacionado com a preservação das reservas minerais, pois sendo a corrosão um processo espontâneo (em geral, o elemento na sua forma metálica tem um nível de energia interna maior do que o elemento oxidado- a tendência universal de um sistema diminuir sua energia interna constitui a força motriz para os processos de corrosão), ela está permanentemente consumindo os metais. Desse modo, há necessidade de uma produção adicional destes materiais para a reposição do que é deteriorado.

A Tabela 1 mostra a necessidade e a importância de se estudar o fenômeno da corrosão.

Tabela 1 - Mecanismos causadores de falha em plantas industriais [Ferrante, 1996]

Mecanismo	%
- Corrosão	29
- Fadiga	25
- Fratura frágil	16
- Sobrecarga	11
- Corrosão em alta temperatura	7
- Corrosão sob tensão/ fadiga combinada com corrosão/ Fragilização por hidrogênio	6
- Fluência	3
- Desgaste, abrasão e erosão	3

Segundo [FONTANA, 1987] a corrosão pode ser classificada como corrosão seca (mecanismo químico) ou aquosa (mecanismo eletroquímico). A corrosão seca ocorre na ausência da fase líquida ou acima do ponto de orvalho do ambiente. Vapores e gases são usualmente os agentes deste tipo de corrosão. Corrosão seca é mais frequentemente associada com alta temperatura como por exemplo aço atacado por gases de fornos. A corrosão aquosa ocorre na presença da fase líquida, que pode ser a água ou não, e é neste mecanismo que grande parte da corrosão ocorre. A presença de pequenas quantidades de umidade pode levar a ocorrer corrosão.

O fenômeno essencial de corrosão é o mesmo para todos os metais e ligas, diferindo apenas em grau, mas não em natureza. Antes de começar a discussão sobre os principais fatores envolvidos na corrosão, basta dizer que várias teorias têm sido propostas para explicar certos fatos observados. Atualmente, pode ser assumido que, em praticamente todos os casos de corrosão aquosa a reação é essencialmente de natureza eletroquímica.

A resistência à corrosão ou resistência química depende de alguns fatores. Uma abordagem completa requer um conhecimento de vários campos, como apresentado na Fig. 2 [FONTANA, 1986]. Os aspectos termodinâmicos e eletroquímicos são de maior importância para o entendimento e controle da corrosão. O estudo termodinâmico indica a direção

espontânea da reação. No caso, da corrosão, cálculos termodinâmicos podem determinar teoricamente se a corrosão podem ou não ocorrer [FONTANA, 1986].

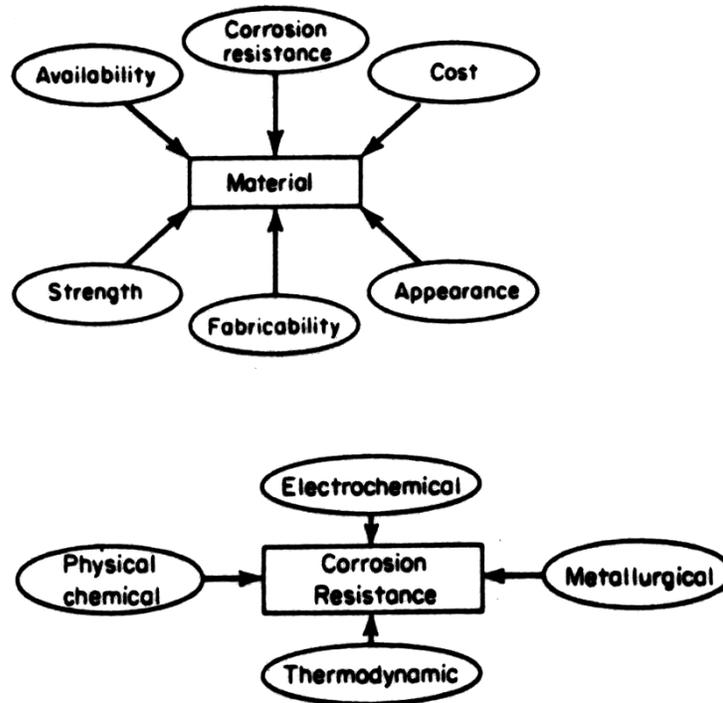


Figura 2 - Fatores que afetam a resistência da corrosão de um metal

Os mecanismos básicos da corrosão (química e eletroquímica) serão abordados a seguir.

1.1 - MECANISMO QUÍMICO DA CORROSÃO

O campo abrangido pela corrosão química é bem mais restrito que o da corrosão eletroquímica, e se compõe principalmente da oxidação, que geralmente refere-se a uma reação produzindo elétrons, este termo é também empregado para designar a reação entre o metal e o ar ou oxigênio na ausência de água ou fase aquosa. Os termos “corrosão seca” e “corrosão quente” também se refere a reações de oxidação entre metais e gases a temperaturas superiores a 100 °C. Porém, a corrosão química pode ocorrer também à temperatura ambiente,

em meio gasoso e ainda em alguns meios líquidos, isentos de água. Quando o metal ou suas ligas estiver exposto a situações de alta temperatura, a oxidação do metal também aumenta e é preocupante porque são muitos os sistemas em que o processo se dá a alta temperatura, como no caso dos escapamentos de gás, motores de foguetes, fornos e processos petroquímicos. A oxidação pode ocorrer sob uma variedade de condições e pode também variar em intensidade desde “leve”, como no caso de reações com ar à temperatura ambiente, até “severa” como nos casos em que o funcionamento do sistema se dá com altas temperaturas.

O mecanismo da corrosão química é caracterizado por uma reação química do metal com o agente corrosivo, sem que haja deslocamento dos elétrons envolvidos em direção a outras áreas. O produto da corrosão forma-se na superfície do metal exposta ao meio, podendo constituir uma película que, dependendo do metal, do meio e das condições em que se processa a reação, pode apresentar diferentes propriedades. Em certos casos, esta película pode ter propriedades protetoras e chegar a bloquear por completo as reações subseqüentes no meio considerado.

1.1.1 - RELAÇÃO DE PILLING-BEDWORTH

Em um dos estudos científicos mais recentes sobre oxidação, Pilling e Bedworth propuseram que a resistência de oxidação deveria estar relacionada à relação de volume de óxido e metal por átomo grama de metal. De acordo com Pilling e Bedworth, uma relação de volume de menos que 1,0 produz uma película insuficiente para cobrir o metal sendo não protetora. Semelhantemente, foi discutido que uma relação muito maior que 1,0 tende a introduzir grande tensão de compressão na película causando baixa resistência à oxidação devido a trincas. A relação ideal, de acordo com estes investigadores, estaria perto de 1,0.

As relações de volume para alguns metais são listadas na Tabela 2. Como mostrado, esta relação não prediz resistência de oxidação com precisão, embora haja alguma previsão qualitativa. Em geral, metais com relações de volume menor que 1,0 formam óxidos não protetores, como faz esses com relações de volume muito altas (2 a 3). Para estar protegida da reação de oxigênio uma película de óxido tem que possuir boa aderência, um ponto alto de fusão, uma baixa pressão de vapor, boa plasticidade a alta temperatura para resistir a fratura, e baixa condutividade elétrica ou baixos coeficientes de difusão para íons de

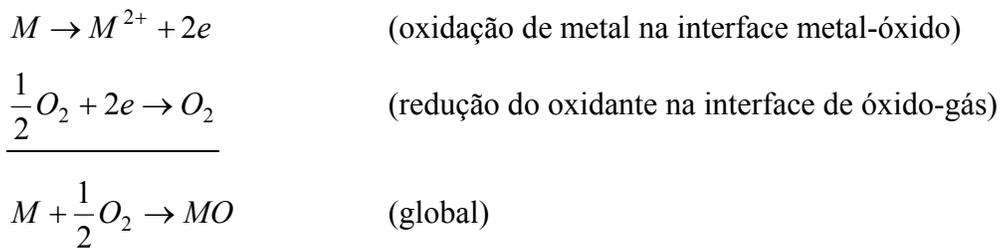
metal e oxigênio. Para temperaturas cíclicas o metal e óxido deveriam possuir coeficientes semelhantes de expansão. Deste modo, a resistência de oxidação de um metal ou liga depende de vários fatores complexos.

Tabela 2 - Razões de volume de alguns metais [FONTANA, 1987]

Metal	Razão de volume $\frac{V_{ox}}{V_M}$
Óxidos protetores de	
Al	1,28
Co	1,99
Cr	1,99
Cu	1,68
Fe	1,77
Ni	1,52
Pb	1,40
Si	2,27
Óxidos não protetores de	
Ag	1,59
Cd	1,21
Mo	3,4
Na	0,57
Nb	2,61
Ta	2,33
Ti	1,95
U	3,05

1.1.2 - ASPECTOS ELETROQUÍMICOS E MORFOLÓGICOS DA OXIDAÇÃO

A oxidação por oxigênio gasoso, como a corrosão aquosa, é um processo eletroquímico. Não é simplesmente a combinação química de metal e oxigênio numa escala molecular, $M + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MO$, mas consiste em dois processos parciais separados



com produção de novos sítios MO na rede tanto na interface metal-óxido quanto na interface óxido-gás. Para examinar a natureza eletroquímica da oxidação gasosa, é útil comparar este processo com a corrosão galvânica aquosa onde o metal M é submerso numa solução aquosa saturada de oxigênio e conectado eletricamente a um eletrodo inerte no qual a redução de oxigênio acontece (alta densidade de corrente de troca). Nestas condições, M dissolve-se para formar íons de metal e o oxigênio é reduzido para formar íons hidróxido no eletrodo inerte. Este efeito galvânico só acontece se houver um condutor elétrico entre os dois eletrodos. No eletrólito aquoso, a corrente é levada por íons positivos e íons negativos.

A oxidação gasosa pode ser considerada como análoga à corrosão de galvânica aquosa. Neste caso, são formados íons de metal na interface metal-óxido e o oxigênio é reduzido a íons de oxigênio na interface óxido-gás. Uma vez que todos os óxidos de metal conduzem íons e elétrons até certo ponto, esta reação eletroquímica acontece sem a necessidade de um condutor elétrico externo entre o ânodo e o cátodo local. Na Figura 3 está apresentado que os óxidos servem simultaneamente de (1) condutor iônico (eletrólito), (2) condutor elétrico, (3) um eletrodo no qual oxigênio está reduzido, e (4) uma barreira de

difusão pela qual elétrons passam e íons têm que migrar por entre sítios (de defeito de rede V_M e V_O).

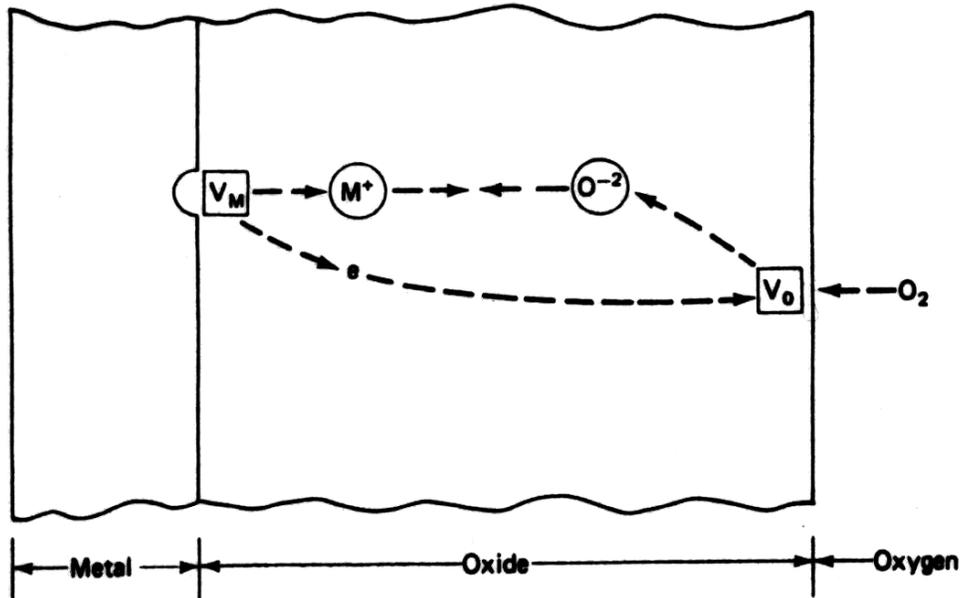


Figura 3 - Processo eletroquímico ocorrendo durante oxidação gasosa

A corrosão de galvânica aquosa pode ser retardada pelo aumento da resistência do eletrólito ou evitando contato metálico entre metais dissimilares. Destes métodos, o último normalmente é o mais prático para corrosão aquosa porque a composição da solução é freqüentemente invariável devido a considerações de processo. Entretanto, é impossível eliminar o contato elétrico entre o metal e a interface óxido-gás uma vez que esta é uma propriedade inerente de sistemas metal-óxido. A condutividade elétrica dos óxidos é normalmente várias ordens de magnitude maior que a condutividade iônica, assim sendo a difusão de cátions ou íons de oxigênio normalmente controlam a taxa de reação.

Quase sem exceção, cátions e íons de oxigênio não difundem com mesma facilidade em um determinado óxido. Isto ocorre porque geralmente há predomínio de defeitos para a difusão preferencial de uma espécie. Deste modo o controle por difusão simples deveria resultar no crescimento do óxido tanto na interface metal-óxido quanto na interface óxido-gás. Para oxidação controlada por difusão na rede, a taxa de oxidação é efetivamente retardada, na prática, pela redução do fluxo de íons que difundem pelo óxido. Isto é equivalente à redução

da condutividade de eletrólito no caso de corrosão galvânica. Embora às vezes seja possível reduzir a difusividade iônica pela "dopagem" de uma determinada rede de óxido, normalmente, a composição do metal base é mudada, pela formação de liga, ou então a liga é coberta de forma que um diferente composto binário ou ternário mais protetor seja formado como óxido.

Muitos diagramas de fase metal-oxigênio indicam vários óxidos binários estáveis. Por exemplo, ferro pode formar nas combinações FeO , Fe_3O_4 , e Fe_2O_3 ; cobre pode formar Cu_2O , CuO e etc. Na formação de óxido em metais puros, geralmente todas as fases de óxido são obtidas. A combinação mais rica em oxigênio está na interface óxido-gás e a combinação mais rica em metal está na interface metal-óxido; assim para Fe acima de aproximadamente 560 °C a seqüência de fase é $Fe/FeO/Fe_3O_4/Fe_2O_3/O_2$, como mostrado na Figura 4. A espessura relativa de cada fase é determinada pela taxa de difusão iônica por aquela fase. Complicações morfológicas ou de nucleação às vezes surgem na oxidação de alguns metais de forma que fases estáveis podem estar ausentes no óxido ou podem ser formadas fases metaestáveis.

Óxidos de sulfeto formados nos metais básicos comuns (Fe, Ni, Cu, Cr, Co, e outros) crescem principalmente na interface de óxido-gás pela difusão de cátion a partir do metal base. Porém, por causa da condensação de vacâncias na interface de metal-óxido, um volume significativo de vazios aparece freqüentemente na parte interna do óxido, como mostrado na Figura 4. Foi proposto que algum do óxido no meio da camada de óxido "dissocia-se" enviando cátions para o exterior e moléculas de oxigênio deslocam-se para dentro por entre os vazios. Considera-se que tais óxidos crescem em ambos os lados por causa da reação de cátions e oxigênio na interface de óxido-gás e a reação química de moléculas de oxigênio com o metal perto da interface de metal-óxido por este mecanismo de dissociação.

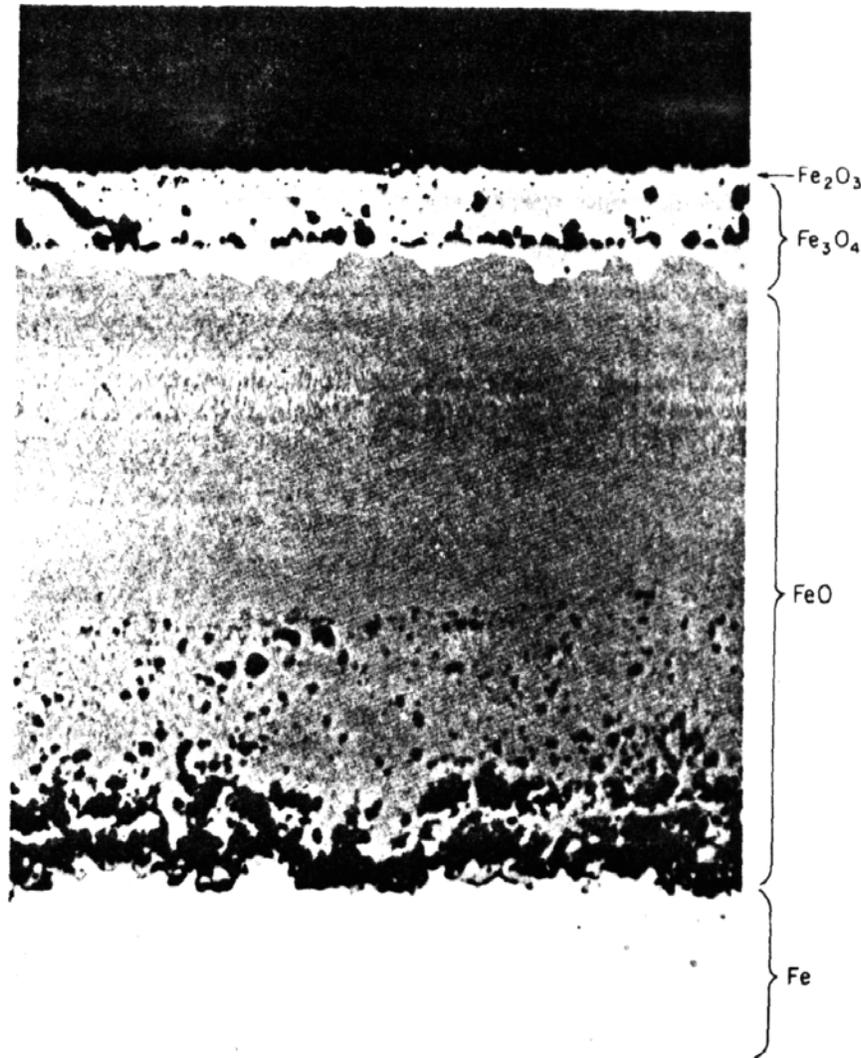


Figura 4 - Formação de camadas de óxido sobre o Fe exposto ao ar a altas temperaturas
[FONTANA, 1987]

Ao contrário dos metais básicos mais tradicionais, metais como *Ta*, *Cb(Nb)*, *Hf*, *Ti* e *Zr* formam óxidos nos quais a difusão de íon oxigênio predomina sobre a difusão de cátion e, conseqüentemente, o controle de difusão resulta em formação de óxido na interface de metal-óxido. Porém, o óxido formado na interface de metal-óxido (com um aumento grande em volume) induz tal força de tração que são geradas fratura e a interface metal óxido fica porosa, em nível microscópico, e trincada, em nível macroscópico, Figura 5. Assim, após um período inicial a oxidação destes metais não esta controlada por difusão iônica no óxido. É dito que estes óxidos são não protetores, e moléculas de oxigênio podem difundir na fase de

gás que enche os vazios para uma localização muito perto da interface de metal-óxido onde a reação de redução pode acontecer. Então para estes metais, o modelo eletroquímico ideal de oxidação com redução de oxigênio na interface de óxido-gás é substituído por um mecanismo que oferece muito menos resistência e cinéticas muito mais rápidas.

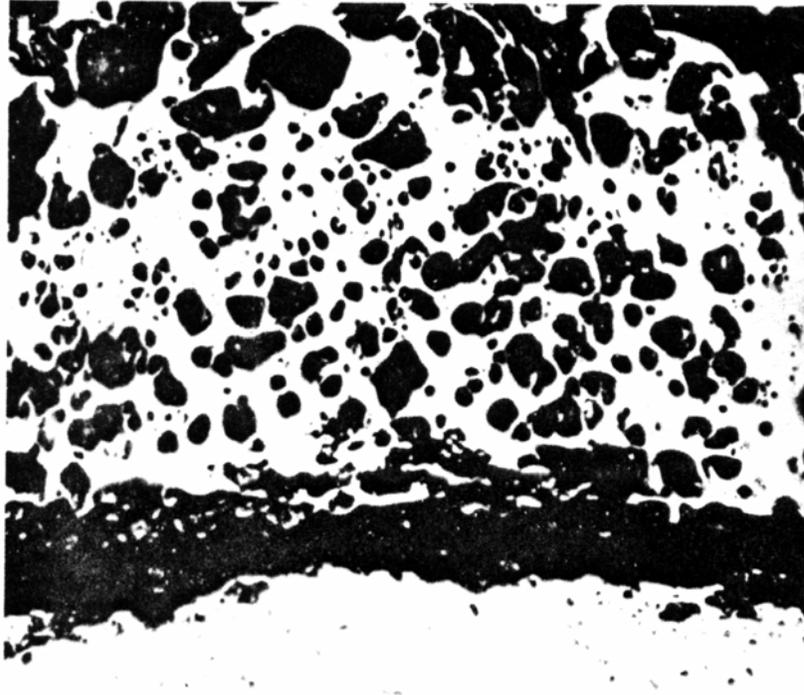
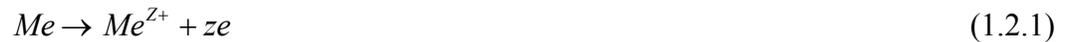


Figura 5 - Camada de óxido não protetora formada sobre Nióbio [FONTANA, 1987]

1.2 - MECANISMO ELETROQUÍMICO DA CORROSÃO

A natureza eletroquímica dos processos de corrosão em meio aquoso foi notada ainda nos primórdios do século passado, quando em 1825 WACKER observou a pilha de temperatura diferencial, DAVI distinguiu a pilha de tensão diferencial em 1826. BECQUEREL observou a pilha de concentração diferencial em 1827 e MARIANINI, em 1830, identificou a pilha de aeração diferencial [DUTRA, 1987].

A característica fundamental do mecanismo eletroquímico é que ele só se verifica em presença de eletrólito. Para que a reação de corrosão ocorra, é necessário que ocorram simultaneamente a reação anódica, reação de oxidação, que libera elétrons,



os quais se deslocam para outros pontos do metal onde ocorre a reação catódica, reação de redução, que consome elétrons.



A reação anódica tem como consequência a dissolução do metal ou transformação em outro composto como óxido, sulfeto, etc, produzindo-se então a corrosão. Por outro lado a reação catódica conduz à redução de espécies presentes no meio, sem a participação do metal sobre o qual ela tem lugar, consumindo os elétrons liberados até que as reações 1.2.1 e 1.2.2 atinjam o equilíbrio e a corrosão cesse. Exemplos de reações:

a)



b)



O mecanismo se traduz no funcionamento de uma pilha de corrosão que requer quatro elementos imprescindíveis, a saber:

- uma área onde se passa a reação anódica, por isso mesmo denominada de área anódica: **ânodo**

- uma área distinta daquela, onde se passa a reação catódica, por isso mesmo denominada de área catódica: **cátodo**
- uma ligação metálica que une ambas as áreas e por onde fluem os elétrons resultantes da reação anódica: **condutor**
- um eletrólito em contato simultâneo com as mesmas áreas por onde fluem os íons resultantes de ambas as reações: **eletrólito**

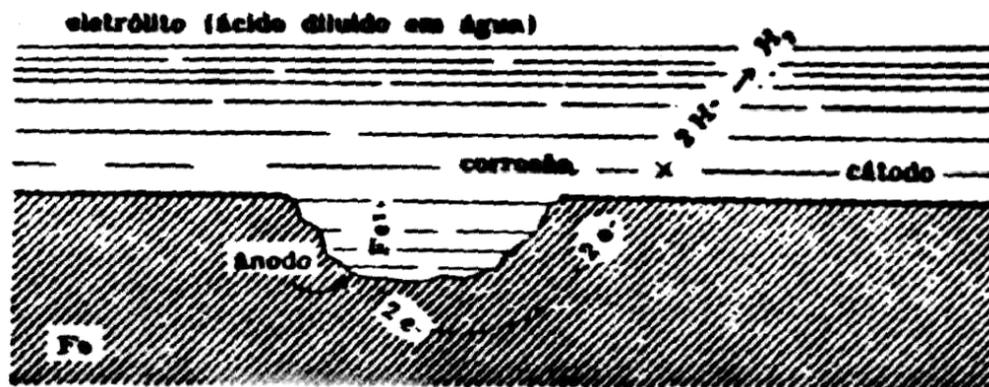


Figura 6- Esquema de corrosão metálica em meio ácido

1.2.1- POTENCIAL DE ELETRODO

O funcionamento das pilhas eletroquímicas, ou pilhas de corrosão, envolve uma importante grandeza que se denomina “potencial de eletrodo” ou simplesmente “potencial” como se costuma dizer na prática. O seu aparecimento se baseia num princípio geral segundo o qual, sempre que se tem um metal em contato com um eletrólito, desenvolve-se entre o metal e o eletrólito uma diferença de potencial elétrico que pode ser positiva, negativa ou nula, dependendo do metal das espécies presentes no eletrólito, além de outras variáveis.

Considere um metal no vácuo. Para se trazer uma carga unitária do infinito até este metal será necessário exercer um trabalho pois haverá uma interação entre a carga unitária e as cargas da estrutura eletrônica do metal.

Cada metal (ou material) possui uma distribuição de suas cargas que é característica do material. Desta forma, o trabalho para se trazer uma carga unitária do infinito

para o interior do cobre é diferente para o caso do níquel e para todos os outros materiais. Este trabalho se traduz numa energia absoluta ϕ_{ABS} sendo portanto característica de cada material.

Entretanto, um material não se encontra no vácuo. Ele está num meio (um eletrólito). Haverá, da mesma forma, um potencial conseqüente do trabalho de se trazer uma carga unitária do infinito para o interior da solução. Este trabalho, se traduz num $\phi_{SOL-ABS}$, dependerá, entretanto, da concentração de íons metálicos na solução.

Como conseqüência, tem-se um sistema composto por um eletrólito e um metal em que se tem uma diferença de potencial absoluto $\Delta\phi_{ABS} = \phi_M - \phi_{SOL}$.

Este $\Delta\phi$ funciona como uma força motriz para as reações de corrosão.

Este fenômeno é observado fisicamente pela tendência natural da maioria dos metais passarem para a solução num eletrólito. Para que isto ocorra é necessário que ele passe para a forma iônica, o que ocorre segundo a reação anódica da Eq.1.2.1, conforme ilustrado na Figura 7.

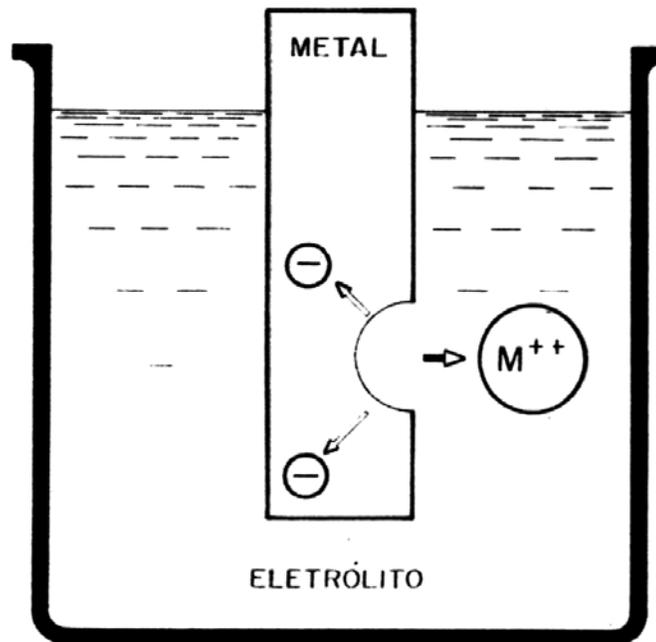


Figura 7 - Estágio inicial da reação anódica

A reação prossegue no sentido indicado até ocorrer a saturação do eletrólito, com íons de metal, nas imediações da interface metal/ meio, quando então a entrada de um íon a

mais na solução, provoca a redução de outro íon que se deposita no próprio metal, mantendo o equilíbrio das cargas tendo-se:



Assim, a diferença de potencial mencionada é explicada pela presença de cargas elétricas de um sinal, no eletrólito, e cargas de sinal oposto, no metal, conforme ilustrado na Figura 8. Na prática o valor desta diferença, ou seja, do potencial, depende de muitos fatores, um deles ligados ao metal e outros, relacionados com o eletrólito, tais como tipo do eletrólito, concentração, temperatura, grau de aeração e grau de agitação.

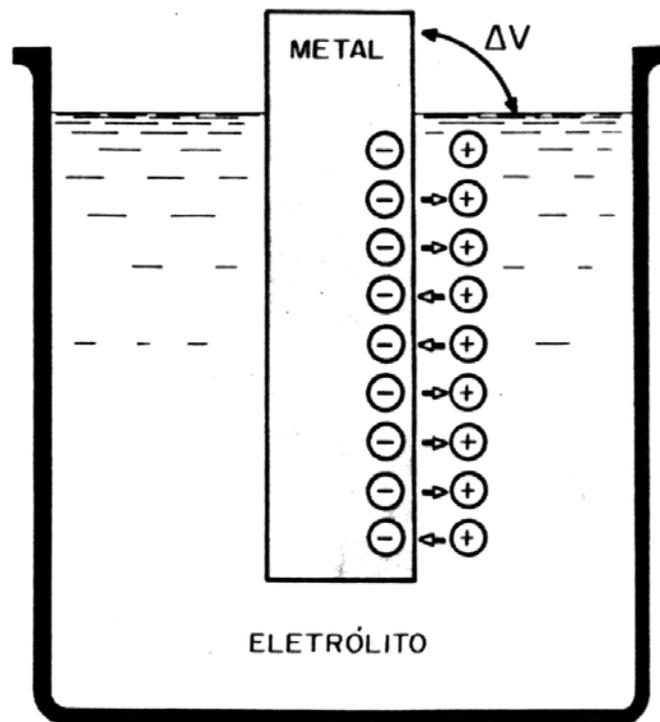


Figura 8 - Condições de equilíbrio metal/eletrólito

Ao conjunto constituído por um metal em contato com um eletrólito denomina-se meia pilha, meia célula, semicélula ou simplesmente eletrodo.

Como já foi observado, quando os metais reagem têm tendência a perder elétrons, sofrendo oxidação e, conseqüentemente corrosão. Verifica-se experimentalmente que os metais apresentam distintas tendências à oxidação. É, portanto, interessante para a previsão de alguns problemas de corrosão ter em mãos uma tabela que indique a ordem preferencial de oxidação dos metais. Esta tabela é conhecida como tabela dos potenciais de eletrodo ou série eletroquímica. A Tabela 3 apresenta os potenciais padrões de redução para um grande número de metais, ordenados com relação ao eletrodo de referência (padrão de hidrogênio), já que a medida direta deste potencial é impossível.

Tabela 3 - Potenciais padrão de redução [DENARO, 1971]

REAÇÃO DO ELETRODO	POTENCIAIS DE ELETRODO PADRÃO A 25°C (volts)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	- 3,045
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	- 2,925
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	- 2,87
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	- 2,714
$\text{La}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{La}$	- 2,52
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	- 2,37
$\text{Pu}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Pu}$	- 2,07
$\text{Th}^{4+} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{Th}$	- 1,09
$\text{Be}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	- 1,85
$\text{U}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{U}$	- 1,8
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	- 1,66
$\text{Tl}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}$	- 1,63
$\text{Zr}^{4+} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{Zr}$	- 1,53
$\text{Mn}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	- 1,18
$\text{Nb}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Nb}$	- 1,1
$\text{Zr}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zr}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	- 0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	- 0,403
$\text{In}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{In}$	- 0,342
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	- 0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	- 0,250
$\text{Mo}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$	- 0,2
$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	- 0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	- 0,126
$2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,337
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,799
$\text{Pd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	0,987
$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1,5

1.2.2 - ELETRODOS DE REFERÊNCIA

Um metal em uma solução aquosa estabelece um certo potencial com relação à solução que é comumente conhecido como potencial de eletrodo. O potencial de equilíbrio do eletrodo é o potencial do eletrodo devido a um único processo, nas condições de equilíbrio entre os íons do metal no retículo cristalino e os íons do metal em solução. Se, por exemplo, prata metálica é imersa em uma solução de sal de prata, haverá uma troca entre os íons de prata no retículo cristalino do metal e os íons de prata hidratados, em solução





quando os dois processos atingem o equilíbrio, tem-se o potencial de equilíbrio do eletrodo.

Ambos, potencial de eletrodo e potencial de equilíbrio do eletrodo, não podem ser medidos em termos absolutos. A diferença de potencial entre o metal (M) na solução e um outro eletrodo (R) na solução, entretanto, pode ser medida. Além disso, se houver quaisquer variações na diferença de potencial, estas podem ser atribuídas a variações no sistema metal (M)/solução, uma vez que o sistema eletrodo (R)/solução se mantém constante. O eletrodo (R) é considerado um eletrodo de referência. Assim, o potencial de uma interface metal/solução pode ser determinado usando-se outra interface metal/ solução. Esta diferença de potencial é também referida como a força eletro- motriz (f.e.m.) da célula formada por eletrodos (M) e (R), e o meio aquoso. É necessário definir o potencial do eletrodo de referência de forma que ele possa ser usado como padrão para todas as medidas de potencial. Há diversos eletrodos de referência e alguns deles serão apresentados a seguir.

1.2.2.1 - ELETRODO PADRÃO DE HIDROGÊNIO (SHE - STANDARD HYDROGEN ELECTRODE)

O equilíbrio entre íons de hidrogênio e hidrogênio gasoso pode ser dado como:



O eletrodo de hidrogênio consiste de um eletrodo de platina imerso em uma solução de íons hidrogênio na qual hidrogênio gasoso H_2 a 1 atm é borbulhado Figura 9

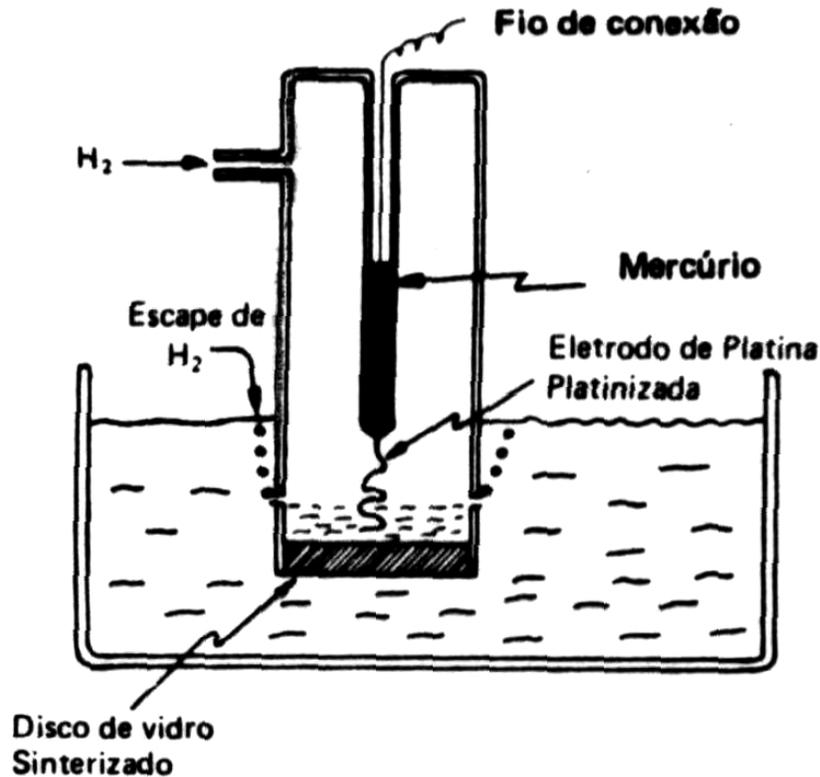
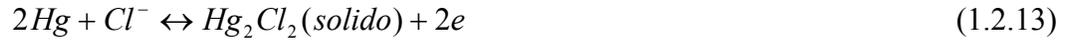


Figura 9 – Representação esquemática de um eletrodo padrão de Hidrogênio

Desde que o eletrodo de hidrogênio é difícil de ser construído e usado, outros eletrodos de referência são frequentemente preferidos na prática. Os potenciais de equilíbrio medidos com a ajuda desses eletrodos de referência podem ser facilmente convertidos para a escala de hidrogênio (caso seja requerido). Os sistemas de eletrodos de referência mais comumente usados serão apresentados a seguir:

1.2.2.2 - ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO (ECS)

Este eletrodo consiste de mercúrio em equilíbrio com Hg^{2+} , cuja atividade é determinada pela solubilidade de Hg_2Cl_2 (também conhecido como calomel). A reação de meia célula é:



A Figura 10, mostra uma das várias configurações deste eletrodo. Nela o mercúrio puro esta em contato com um eletrodo de platina. O mercúrio é coberto por Hg_2Cl_2 sólido, que é ligeiramente solúvel em KCl , o último preenchendo a célula e promovendo o contato eletrolítico. O potencial de redução deste eletrodo com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é +0,2415 V.

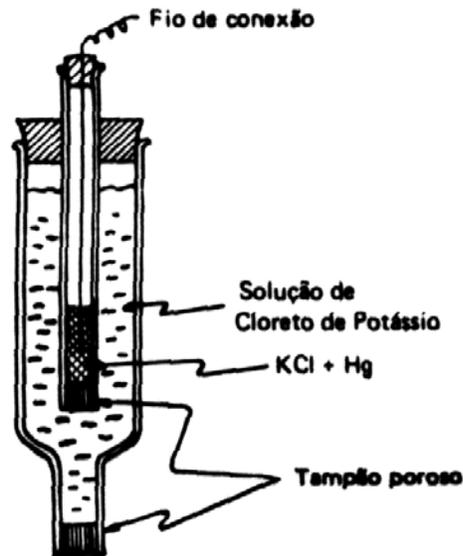
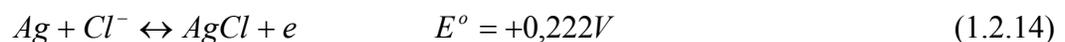


Figura 10- Ilustração esquemática de um eletrodo calomel saturado

1.2.2.3 - ELETRODO DE PRATA- CLORETO DE PRATA

Este eletrodo é preparado revestindo-se um fio de platina com prata, que é mantido imerso em HCl diluído para formar cloreto de prata sobre sua superfície. Um eletrodo de prata-cloreto de prata é mostrado esquematicamente na Figura 11. Quando o eletrodo é imerso em uma solução de cloreto, o equilíbrio que se estabelece é:



Em KCl 0,1 N, o seu valor é 0,288 V.

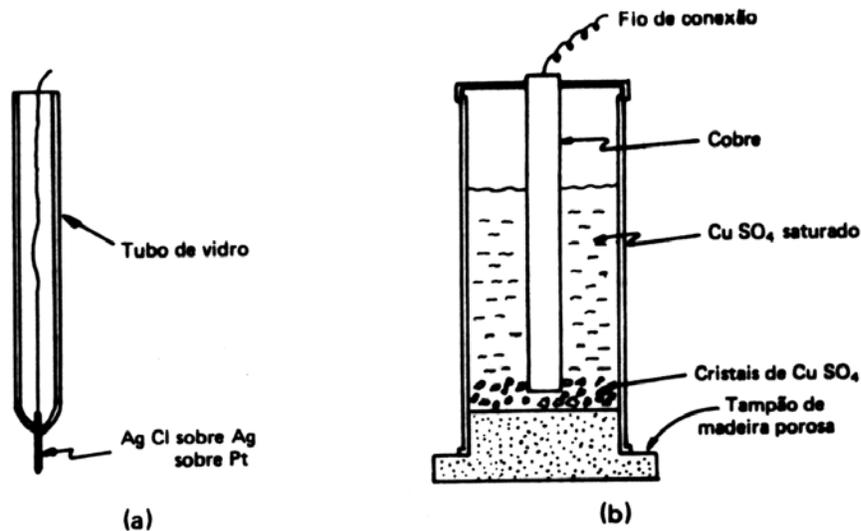
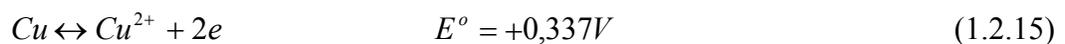


Figura 11 - Ilustração esquemática de: a) um eletrodo de prata- cloreto de prata, b) um eletrodo de cobre-sulfato de cobre saturado

1.2.2.4 - ELETRODO DE COBRE - SULFATO DE COBRE SATURADO

Este eletrodo consiste de cobre metálico imerso em $CuSO_4$ saturado, como mostra a Figura 11. A reação da meia célula é :



Em $CuSO_4$ saturado, o potencial é 0,316 V. A precisão deste eletrodo, embora adequada para a maioria das pesquisas de corrosão, é inferior à precisão do calomel ou do eletrodo de prata- cloreto de prata. Este eletrodo é usado principalmente em medidas de campo uma vez que estas são mais grosseiras.

Há um número de outros eletrodos de referência embora não de utilização comum, mas que são construídos e usados para aplicações específicas. Detalhes sobre suas construções e potenciais podem ser encontrados na literatura [RAMANATHAN, 1995].

1.2.3 - CONVENÇÕES DE SINAIS

Pode-se notar que o sinal do potencial do eletrodo E para a reação



que é 0,762 V é arbitrário, e depende se a reação de equilíbrio é escrita com os elétrons no lado esquerdo ou direito. Hoje é aceito internacionalmente que qualquer equilíbrio deve ser escrito com os elétrons do lado esquerdo da reação, por exemplo:



2 - ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA CORROSÃO

2.1 - TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES ELETROQUÍMICA

A termodinâmica é a ciência que estuda transformações de energia. “O estudo termodinâmico de uma reação avalia se a reação é espontânea ou não”. Isto pode ser feito através da verificação da variação da energia livre de Gibbs (ΔG). Se na transição de um sistema de um estado de energia para outro, a variação da energia livre, (ΔG), for negativa, significa que ocorreu uma perda de energia e assim a transição é espontânea. Isto é, na ausência de fatores externos, o sistema tende sempre para o menor estado de energia. Por outro lado, se nesta transição, a variação da energia livre for positiva, significa que a transição requer um aumento de energia, sendo então não espontânea.

Este princípio pode ser ilustrado com analogia mecânica conforme a Figura 12 abaixo

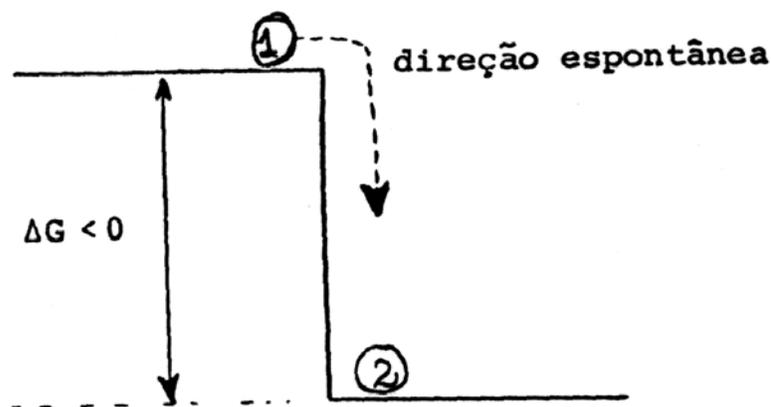


Figura 12 - Analogia mecânica de energia livre

Se a bola se move da posição 1 para a posição 2, isto representa uma diminuição da energia livre, sendo uma transição espontânea. A transição inversa não é espontânea e requer o fornecimento de energia para ocorrer.

A variação de energia livre é uma função de estado e é independente do caminho da transição. Isto é ilustrado na Figura 13. Para ambos os caminhos, a variação da energia livre é a mesma. É obvio, no entanto, que, na transição de 1 para 2A o tempo dispendido é menor do que na transição de 1 para 2B. Nas reações eletroquímicas a situação é exatamente a mesma, ou seja, o estudo termodinâmico prevê exatamente se uma dada reação pode ou não ocorrer espontaneamente, não sendo possível, no entanto, prever o tempo necessário (a velocidade) para a sua ocorrência.

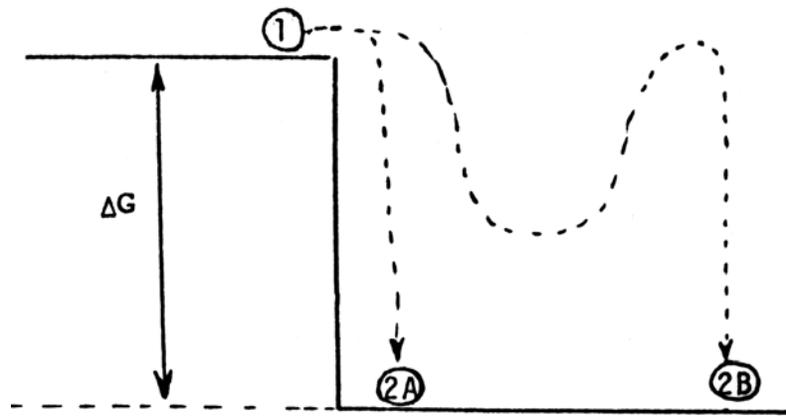


Figura 13 - Efeito do caminho da reação na sua velocidade

Vamos introduzir agora o conceito de energia livre para uma “reação química” e em seguida para uma reação eletroquímica.

Consideremos a seguinte reação química reversível:



A variação da energia livre química desta reação será dada por:

$$\Delta G = \sum G_{\text{produtos}} - \sum G_{\text{reagentes}} \quad (2.1.2)$$

$$\Delta G = G_C + G_D - G_A - G_B \quad (2.1.3)$$

Neste caso também teremos o seguinte se:

$\Delta G < 0$ - a reação é espontânea;

$\Delta G > 0$ - a reação não é espontânea é preciso fornecer energia para a sua ocorrência

e

$\Delta G = 0$ - a reação está em equilíbrio.

Consideramos, para melhor visualização, a Figura 14.

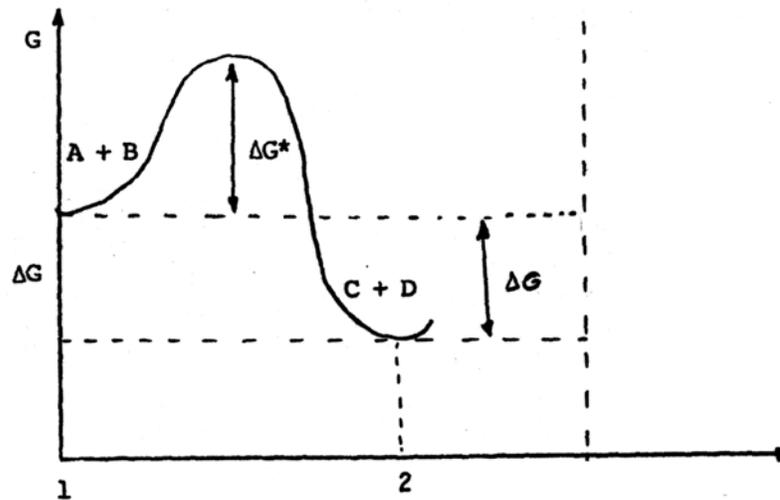


Figura 14 - Representação esquemática da energia livre de uma reação química

Considerando que a situação (1) corresponde aos reagentes e a situação (2) aos produtos, podemos verificar que o estado mais baixo de energia corresponde à situação (2), sendo portanto a transição do estado (1) para (2) espontânea, com liberação de uma energia igual a (ΔG).

No entanto, convém notar que é necessário fornecer uma certa energia mínima para permitir a transição de (1) para (2). A esta energia dá-se o nome de energia de ativação (ΔG^*), sendo este um parâmetro cinético.

Consideremos agora uma reação eletroquímica:



Neste caso, falar-se-á de energia livre eletroquímica (\hat{G}) e não energia química. A relação entre estas duas energias livre é a seguinte:

$$\hat{G} = G + q\phi \quad (2.1.5)$$

onde:

\hat{G} = energia livre eletroquímica;

G = energia livre química;

q = cargas elétricas e

ϕ = potencial elétrico

Para o estudo das reações eletroquímicas deve-se levar em consideração as variações de energia livre eletroquímica, ou seja:

$\Delta\hat{G} < 0$ - a reação é espontânea

$\Delta\hat{G} > 0$ - a reação não é espontânea

$\Delta\hat{G} = 0$ - a reação está em equilíbrio.

Suponha um metal mergulhado no eletrólito constitui um eletrodo e a célula assim formada é chamada de semi-célula. Se existe o equilíbrio entre o metal e o eletrólito, tem-se uma situação em que a energia livre eletroquímica do metal é igual a do íon metálico no eletrólito, ou seja:

$$\hat{G}_{Me^0} \cong \hat{G}_{Me^{z+}} \quad (2.1.6)$$

No entanto a energia livre química de ambos não é igual:

$$G_{Me^0} + nF\phi_{Me^0} = G_{Me^{z+}} + nF\phi_{Me^{z+}} \quad (2.1.7)$$

$$G_{Me^0} - G_{Me^{z+}} = -nF(\phi_{Me^0} - \phi_{Me^{z+}}) \quad (2.1.8)$$

$$\Delta G = -nFE \quad (2.1.9)$$

onde:

ΔG = é a variação da energia livre química da reação apresentada na Eq. (2.1.4)

E = potencial do eletrodo

n = números de elétrons envolvidos na reação

F = constante de Faraday (96.485 C/mol)

Conforme apresentado anteriormente, os potenciais de eletrodo dos diversos elementos foram medidos experimentalmente com auxílio do eletrodo padrão de hidrogênio.

Porém na prática, não é sempre possível, nem de interesse, ter-se as concentrações iônicas das espécies presentes iguais a 1 M ou atividade unitária. Assim sendo, têm-se valores dos potenciais diferentes dos padrões. Entretanto, estes potenciais podem ser calculados teoricamente, a partir da variação da energia de Gibbs, nas transformações reversíveis, que foi dado pela equação (2.1.9).

Considerando agora uma solução que já contenha íons metálicos, e medindo-se o potencial do eletrodo, nota-se que este varia com a variação da concentração dos íons metálicos. Além da dependência do potencial do eletrodo, tem também a dependência da temperatura da solução.

Segundo os conceitos de termodinâmica, a energia livre de uma reação é dada pela seguinte expressão.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[Pr odutos]}{[Re agentes]} \quad (2.1.10)$$

onde:

ΔG° = energia livre padrão

T = temperatura em Kelvin

R = constante dos gases

Produtos- atividade dos produtos

Reagentes- atividade dos reagentes

Da eq. (2.1.9),

$$-nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln \frac{[\text{Pr odutos}]}{[\text{Re agentes}]} \quad (2.1.11)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Re agentes}]}{[\text{Pr odutos}]} \quad (2.1.12)$$

ou

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red.}}{a_{oxid.}} \quad (2.1.13)$$

onde:

E = potencial observado e

E° = potencial de equilíbrio padrão, e corresponde ao potencial de eletrodo quando a atividade dos íons na solução é igual a 1 M. os valores de E° formam a chamada série eletroquímica. A Tabela 3 apresenta os valores de E° de alguns metais

R = constante termodinâmica dos gases (8,314 J/mol.K)

T = temperatura absoluta (K)

n = números de elétrons envolvidos na reação

F = constante de Faraday (96.485 C/mol)

a_{red} = atividade das espécies reduzidas

a_{oxid} = atividade das espécies oxidadas.

Substituindo-se os valores constantes da eq. (2.1.13), é comum encontrá-la escrita para E dado em Volt e a 25 °C, como:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{red}}{a_{oxid}} \quad (2.1.14)$$

Uma forma mais prática de se utilizar esta equação é converter atividade em concentração. Uma vez que $a = \gamma C$. Para soluções diluídas, $a \cong C$ e a Eq. (2.1.14) se torna

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log [Ox] \quad (2.1.14.a)$$

onde a constante E° é o potencial formal e é utilizado quando se usa concentração. O E° corresponde ao E° mais o termo $\frac{0,059}{n} \log \gamma$.

Esta equação foi deduzida por Nernst e por esta razão é conhecida como Equação de Nernst.

Convém notar que o conhecimento do potencial de equilíbrio de uma dada semi-célula é importante pois para potenciais inferiores ao potencial de equilíbrio a tendência é a deposição e para potenciais maiores a tendência é a dissolução.

Considerando os dados da termodinâmica, Marcel Pourbaix, descobriu a existência de relações entre o potencial de eletrodo e o pH das soluções, para os sistemas em equilíbrio, a partir dos dados termodinâmicos. Estas relações foram deduzidas graficamente dando origem aos diagramas de [Pourbaix, 1966], construídos para uma grande variedade de metais em água.

Os constituintes da água, H^+ e OH^- podem ser reduzidos (evoluindo H_2) ou oxidados (evoluindo O_2). Isto conduz às seguintes condições de equilíbrio:



cujo potencial, de acordo com a Eq. de Nernst, é

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} 2,3 \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \quad (2.1.16)$$

onde:

E = potencial numa dada condição em volt;

E° = potencial padrão do H_2 que é zero, por definição, em Volt,

$$E = 0 + 0,0591 \log [H^+] \quad (2.1.17)$$

mas, $\log [H^+] = -pH$, então

$$E = 0 - 0,0591 pH \quad (2.1.18)$$

que representa uma reta, a qual é denominada de reta “a”, no diagrama apresentado na Figura 15 :



$$E = +0,401 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{(P_{O_2})^{1/2}}{(OH^-)^2} \quad (2.1.20)$$

tendo-se a pressão do oxigênio igual a 1, resulta:

$$E = 0,401 - 0,0591 \log(OH^-) \quad (2.1.21)$$

considerando que $-\log[OH^-] = 14 - pH$, obtém-se:

$$E = 1,229 - 0,0591 pH \quad (2.1.22)$$

que é outra reta, de mesma inclinação, portanto paralela à reta “a” e que é denominada de reta “b”.

Estas duas retas definem campos muito importantes no diagrama, conforme mostrado na Figura 15.

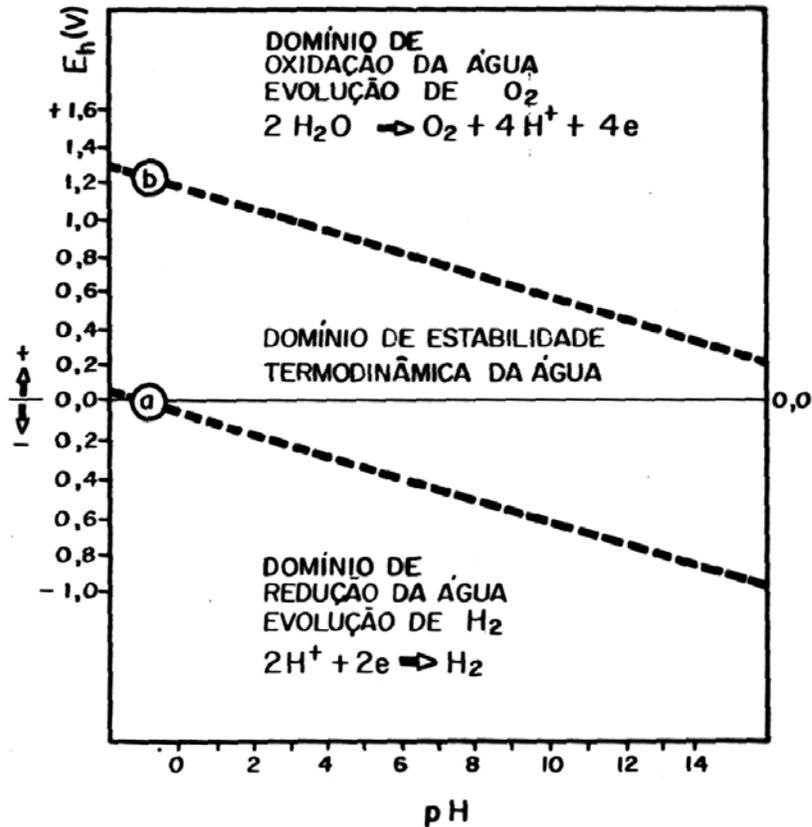


Figura 15 - Diagrama de Pourbaix para água.

A região compreendida entre as linhas “a” e “b” representa o domínio de estabilidade termodinâmica da água, à temperatura de 25 °C, sob a pressão de 1 atm. Abaixo da linha “a”, que corresponde a uma pressão de hidrogênio igual a 1 atm, a água tende a decompor-se por redução, de acordo com a reação:



e acima da linha “b” que corresponde a uma pressão de oxigênio a 1 atm, a água tende a decompor-se por oxidação de acordo com a reação:



Estas reações são de caráter geral, envolvendo o potencial (presença de elétrons) e pH (presença de íon H^+ ou de OH^-). Entretanto, há outras condições de equilíbrio que não dependem do potencial, sendo representadas por retas verticais, e outras que não dependem do pH e que são representadas por retas horizontais.

Seguindo este raciocínio, [POURBAIX, 1966] traçou as curvas representativas das condições de equilíbrio entre um elemento e os seus compostos, definindo os domínios de estabilidade termodinâmica de cada um. A Figura 16 representa o diagrama de equilíbrio potencial x pH, de forma simplificada, para o sistema Fe/H_2O , a $25^\circ C$, todo o problema termodinâmico consiste em calcular (a partir de considerações de energia livre) qual é a forma em que o ferro puro ou formando compostos é mais estável para as distintas condições do par E-pH.

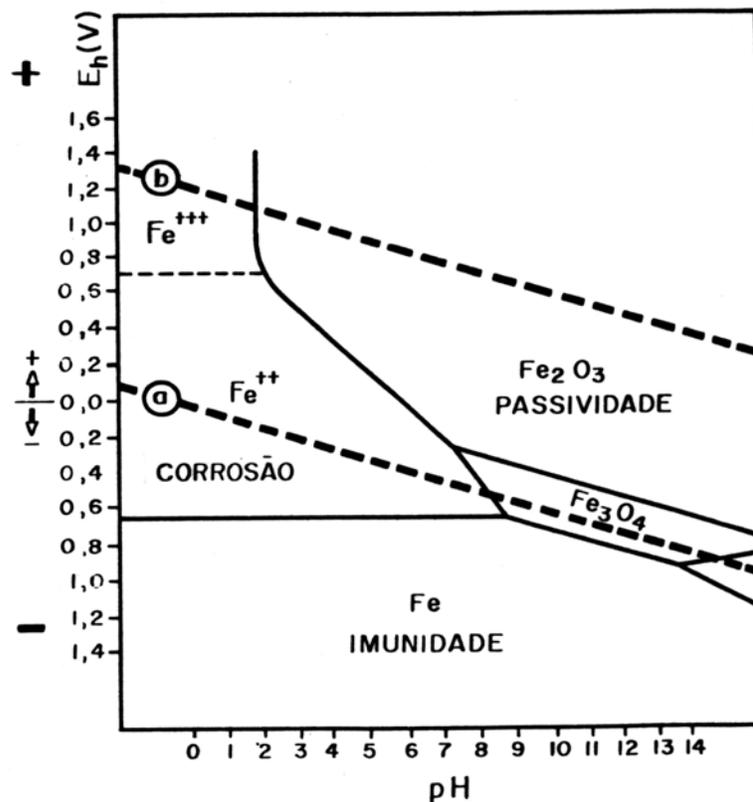


Figura 16 - Diagrama de equilíbrio para o sistema Fe/H_2O a $25^\circ C$

Observa-se na Figura 16 que se tem uma primeira região onde o ferro metálico é a forma estável. Esta região é conhecida como zona de imunidade e localiza-se em potenciais mais catódicos (E mais negativos), pois a (Eq. 1.2.2), se encontrará deslocada para a direita.

Outra região é observada no diagrama, onde para baixos potenciais a forma estável é Fe^{2+} e para altos potenciais Fe^{3+} , zonas onde se produzirá corrosão. Existe também outra zona de corrosão para meios muito alcalinos, onde o Fe se dissolve como $HFeO_2^-$ (formação de complexos).

Entre estas duas últimas zonas de corrosão, para um amplo intervalo de pH e altos E, localiza-se o que se conhece como zona de passividade que é caracterizada pela formação, sobre a superfície do metal, de óxidos estáveis nesta faixa de pH. No caso de Fe , para menores potenciais temos o Fe_3O_4 e para potenciais maiores, o Fe_2O_3 . A formação, sobre o metal de filmes de óxidos tem como consequência, se o filme for bem formado (cobrir toda a superfície), uma grande diminuição de taxa de corrosão.

Por isso se diz que o fenômeno de passivação (formação de filmes superficiais compactos e aderentes) impede a posterior corrosão. Este é o caso, à temperatura ambiente, do filme de Fe_2O_3 . Por isso, na região (E, pH) onde ele é o mais estável, tem-se uma baixa taxa de corrosão e uma alta passividade.

No que se refere ao filme de Fe_3O_4 este não é (à temperatura ambiente) muito passivante e a corrosão, principalmente em certas soluções, continua a produzir-se.

Para completar a idéia de passivação é importante acrescentar:

(I) - em determinadas regiões de pH o óxido deixa de existir, pois se dissolve transformando-se em espécies solúveis (Fe^{2+} , Fe^{3+} , $HFeO_2^-$) e, portanto, a passivação deixa de existir;

(II) - nem sempre o filme passivante é formado por óxidos. O Pb em H_2SO_4 se passiva por formação de um filme de $PbSO_4$ e

(III) - o fenômeno de passivação pode ser observado através do levantamento de uma curva de polarização onde, por meio de um potenciostato, se polariza o eletrodo a $E)E_{Corr.}$.

A Figura 17 apresenta o diagrama de equilíbrio potencial (E) x pH, para o sistema zinco/ água, a 25 °C. Este diagrama mostra dois campos em que o zinco se apresenta sob a

forma iônica, portanto são campos de corrosão. Esta é uma característica dos metais anfóteros, tais como o chumbo, estanho, alumínio e antimônio.

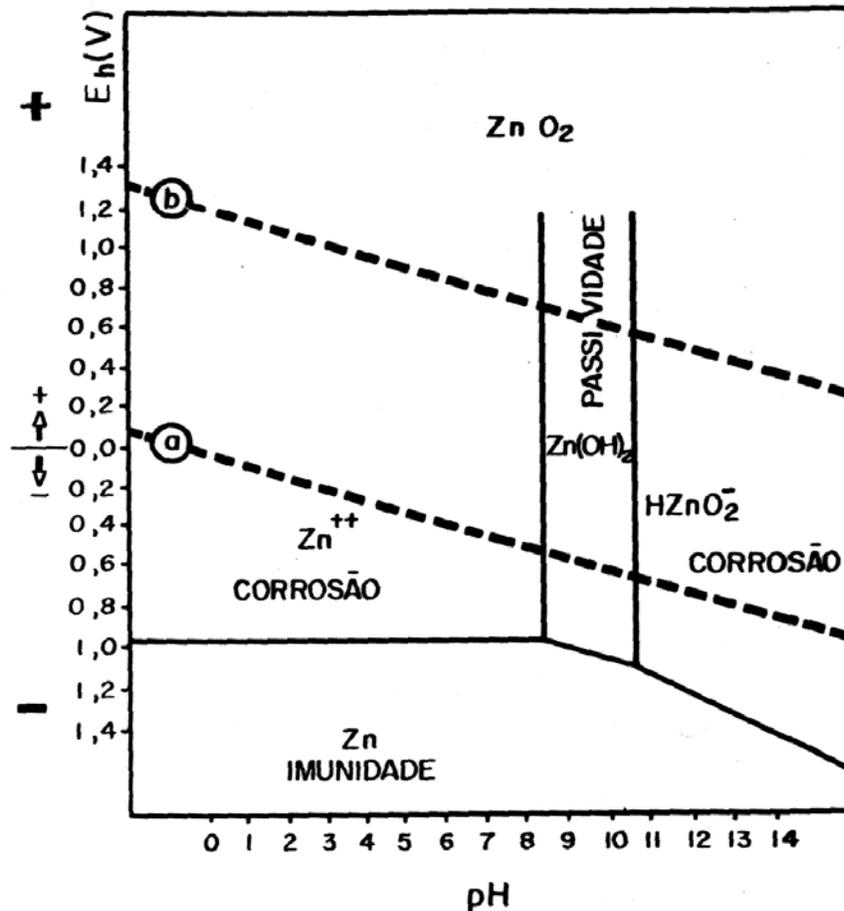


Figura 17 - Diagrama de equilíbrio para o sistema Zn/H_2O a 25 °C

Os campos de corrosão do zinco situam-se na faixa de pH de 0 a aproximadamente 8,5 e do pH 10,5 a 14. Entre estas duas faixas, situa-se um campo de passividade. Na parte inferior, encontra-se o campo da imunidade do zinco à corrosão. Isto é, nestas condições a forma estável dele é a metálica.

A Figura 18, apresenta o diagrama de equilíbrio potencial (E) x pH, para o sistema chumbo/água, é um diagrama importante porque a corrosão do chumbo assume importância muito grande pelo fato dele ser largamente empregado como revestimento impermeável para cabos de energia elétrica e cabos de telecomunicações. Estes cabos são instalados tanto em

galerias como enterrados no solo, ocorrendo com freqüência o seu contato com águas, provenientes de infiltrações.

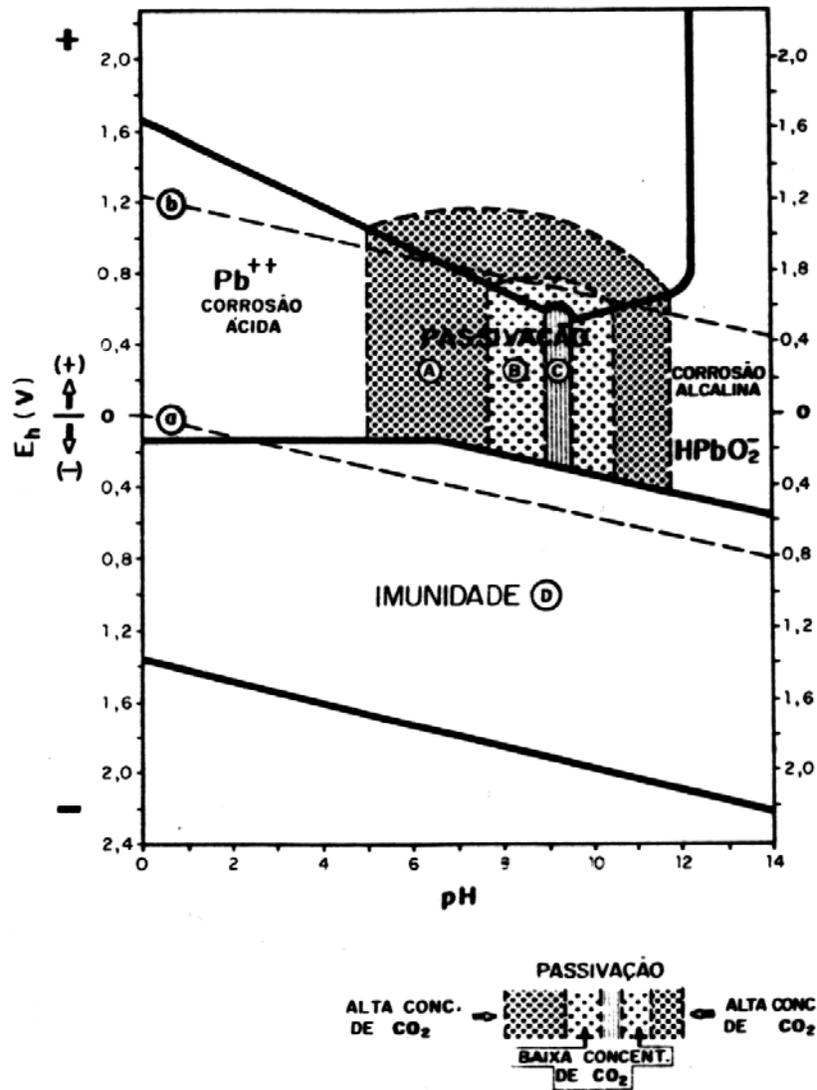


Figura 18 - Diagrama de equilíbrio para o sistema Pb/H_2O a $25^\circ C$

Dependendo das condições do sistema metal/ meio, o chumbo pode comportar-se de cinco modos diferentes [DUTRA, 1991]: pode sofrer corrosão ácida, corrosão alcalina, oxidação, pode ficar passivado ou permanecer imune ao ataque, o que é ilustrado na Figura 18, onde a área sombreada refere-se à região de passividade.

O domínio da passividade é influenciado pela presença do dióxido de carbono no meio. Quanto maior o teor de CO_2 , maior a área de passividade. A área designada por (A) representa, no diagrama citado, uma condição resultante de alta concentração do dióxido de carbono na água contida no solo. A área designada por (B) indica a condição do chumbo em equilíbrio com água em contato com a atmosfera, cujo teor de CO_2 é normal e a área (C) representa o equilíbrio com uma área pobre em CO_2 . Na ausência de CO_2 , a passivação não ocorre.

O diagrama de [POURBAIX, 1966] é muito útil, porém também apresenta limitações, devido ao fato que o diagrama é termodinâmico. Isto é, reflete as condições de equilíbrio dos metais e seus compostos, em meio aquoso a 25 °C e sob pressão de 1 atm. O seu emprego para elucidar problemas práticos, em que os sistemas não se acham em equilíbrio e em diferentes temperaturas, pode conduzir a erros graves.

3 - ASPECTOS CINÉTICOS DA CORROSÃO

Quando se tratou do mecanismo eletroquímico da corrosão, fez-se referência ao potencial de eletrodo que se desenvolve quando o sistema entra em equilíbrio, como apresentada na Figura 8, forma-se na interface metal/eletrólito, uma dupla camada elétrica através da qual a reação



procede tanto no sentido de oxidação (dissolução anódica) como no de redução (deposição catódica) até agora, as condições de equilíbrio discutidas forneceram uma base de informação sobre a tendência à corrosão. Na prática, entretanto, a velocidade de corrosão é que desperta maior interesse. Metais como alumínio apresentam uma grande tendência para corrosão, mas sofrem corrosão a uma velocidade baixa. Quando um eletrodo está em equilíbrio, o balanço resultante da corrente para a superfície ou a partir dela é nulo.

O potencial medido de cada eletrodo é alterado para uma medida que depende da grandeza da corrente e de sua direção. A direção da variação do potencial é sempre oposta ao deslocamento do equilíbrio, e portanto oposta ao fluxo de corrente. Como se tem cargas elétricas, as velocidades das reações podem ser medidas em termos de densidades de corrente elétrica, definida como:

$$\vec{i} = v = \frac{dq}{dt} \quad (3.2)$$

onde:

\vec{i} = densidade de corrente

v = velocidade da reação

Quando um metal é imerso em uma solução de seus próprios íons (ex. zinco imerso em uma solução de sulfato de zinco), haverá uma tendência para o zinco no retículo do

metal ir para a solução e uma tendência para os íons de zinco na solução se depositarem sobre a superfície metálica:



Inicialmente os dois processos podem apresentar velocidades diferentes, entretanto se a velocidade de dissolução do metal for maior que a de redução do íon de metal, o metal ficará carregado negativamente (devido ao excesso de elétrons deixados no metal), resultando, portanto, na formação de uma dupla camada elétrica na superfície, como mostra a Figura 19.

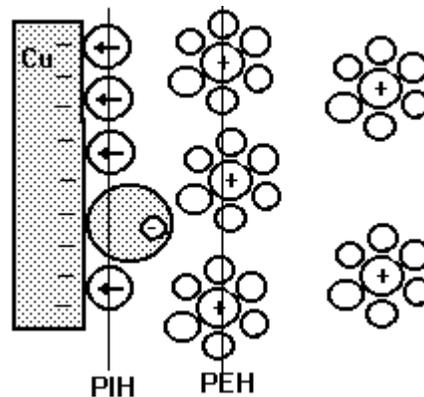


Figura 19 - Formação de uma camada elétrica dupla na interface metal-solução

Um campo elétrico normal à interface será produzido reduzindo rapidamente a corrente resultante entre as regiões em dissolução e as regiões onde a deposição está ocorrendo, isto é, a velocidade de dissolução torna-se igual à velocidade de redução. Esta distribuição de cargas na interface solução-metal dá origem a uma diferença no potencial elétrico (com relação ao eletrodo de referência). Este valor de potencial é também chamado de potencial de equilíbrio. As velocidades de dissolução e de redução são normalmente expressas como corrente i , e dadas em Amperes ou miliamperes.

Adotando-se uma convenção em que \vec{i} indica a velocidade do processo de descarregamento e \vec{i} indica a velocidade de dissolução, então no equilíbrio

$$\vec{i} = \vec{i} = i_o \quad (3.3)$$

sendo i_o chamado de densidade de corrente de troca.

Pode-se demonstrar que Eq. 3.3 a densidade de correntes anódica e catódica são dadas pelas seguintes expressões:

$$i_o = K_1 \exp(-\Delta G^* / RT) = K_2 a_{Me}^{z+} \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (3.4)$$

onde K é a constante de equilíbrio da reação e ΔG^* é a energia livre da ativação na situação de equilíbrio.

Sabe-se, também que nas condições de equilíbrio se estabelece através da dupla camada, um potencial de equilíbrio ou reversível que caracteriza a reação de um dado eletrodo. Se agora, por um processo qualquer (por exemplo, através da imposição de um potencial externo) este potencial for alterado, diz-se então que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de sobretensão ou sobrepotencial, e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E e o potencial de equilíbrio for E_e , então:

$$\eta = E - E_e \quad (3.5)$$

se η for positivo tem-se uma polarização anódica e se η for negativo uma polarização catódica, sendo os correspondes sobrepotenciais designados por sobrepotencial anódico (η_a) e sobrepotencial catódico (η_c), respectivamente. Os dois tipos de polarização estão indicados na Figura 20, que é uma apresentação do eixo dos potenciais de eletrodo E .

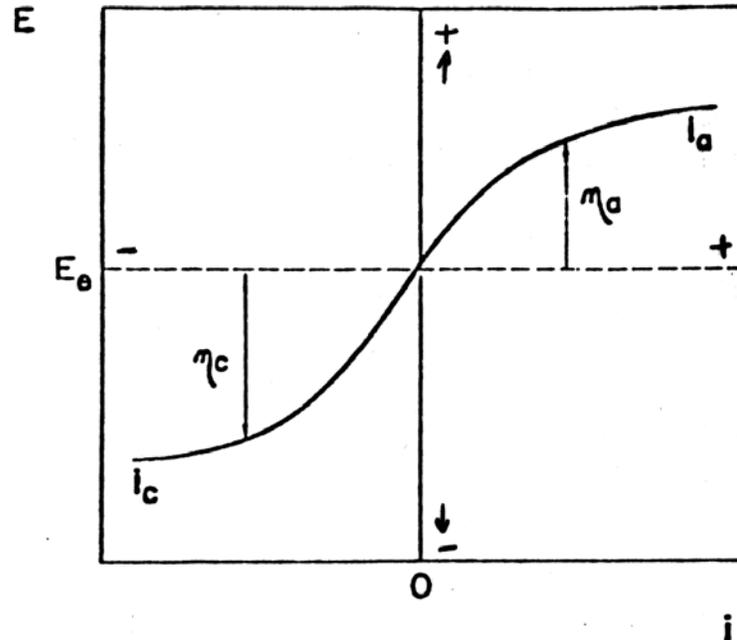


Figura 20 - Ilustração da polarização anódica e catódica de um eletrodo

3.1 - CAUSAS DA POLARIZAÇÃO DO ELETRODO

Considere uma cela eletroquímica Zn/H₂, apresentada na Figura 21, curto circuitada de forma que ocorrerá reação de oxidação do zinco e redução do hidrogênio em suas respectivas superfícies. O potencial dos eletrodos não será mais o indicado na Tabela 3 uma vez que o sistema não estará em equilíbrio. O deslocamento de cada potencial de eletrodo de seus valores de equilíbrio é denominado **polarização**, e a magnitude do deslocamento é a **sobrevoltagem** (ou sobrepotencial) normalmente representada pelo símbolo η . O sobrepotencial é expresso em termos de Volts (positivos ou negativos) relativos ao potencial de equilíbrio. Por exemplo, suponha que o eletrodo de zinco na Figura 21 tenha um potencial de $-0,621$ V após ter sido conectado ao eletrodo de platina. O potencial de equilíbrio é de $-0,763$ V e, portanto,

$$\eta = -0,621 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = +0,142 \text{ V}$$

Existem dois tipos de polarização: ativação e concentração. Os mecanismos envolvidos nestes tipos de polarização, que controlam a taxa da reação eletroquímica, serão tratados a seguir.

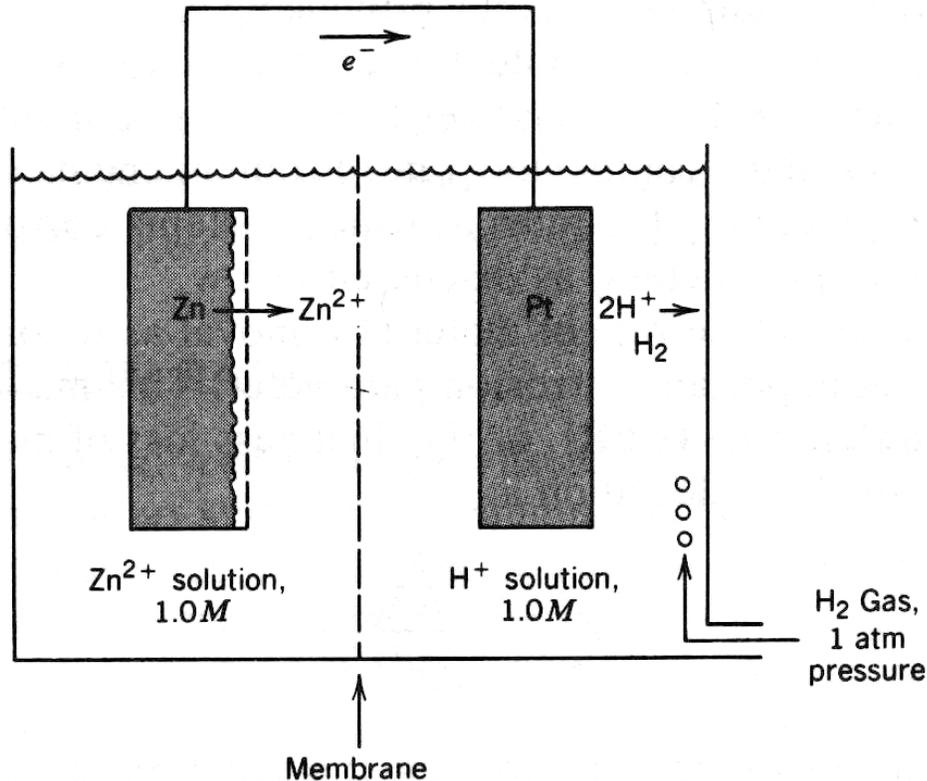


Figura 21 - Cella eletroquímica consistindo de um eletrodo de zinco e um eletrodo padrão de hidrogênio

3.1.1 - POLARIZAÇÃO POR ATIVAÇÃO

Quando um eletrodo metálico é polarizado, as condições de equilíbrio não são mais mantidas. A polarização por ativação é causada pela energia de ativação requerida para o reagente (átomos de metal no retículo, no caso das reações de dissolução, e íons de metal na solução, no caso das reações de deposição ou descarregamento) vencer a barreira de energia que existe entre os estados de energia do reagente e do produto.

Se a polarização for anódica, isto é, o potencial do metal for tornado mais nobre, então se criam condições para remoção dos elétrons produzidos na Eq. 3.1 e, com isto, esta

reação procederá no sentido da dissolução anódica, com uma densidade de corrente $i_a = \bar{i} - |\bar{i}|$ positiva. Caso contrário, se a polarização for catódica, isto é, o potencial do metal for tornado menos nobre, tem-se um suprimento de elétrons e a Eq. 3.1 procederá no sentido oposto de deposição catódica, com uma densidade de corrente $i_c = \bar{i} - |\bar{i}|$ negativa.

A polarização por ativação é também característica da deposição de íons metálicos ou dissolução podendo ser pequena para metais como prata, cobre ou zinco, e maior para metais de transição como ferro, cromo, níquel e etc. Há evolução de hidrogênio sobre uma superfície metálica, se a velocidade da reação de redução é menor do que a velocidade com que os elétrons que chegam à superfície, causando portanto um acúmulo de cargas negativas no eletrodo. Isto acarreta a mudança do potencial, causando uma polarização denominada de polarização de hidrogênio, que é importante no mecanismo de proteção catódica.

A equação geral que correlaciona a densidade de corrente resultante i (i_a ou i_c) com o sobrepotencial aplicado η (η_a ou η_c) é dada por:

$$i = i_o \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{z F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (3.6)$$

onde α é o coeficiente de transferência de carga.

Esta equação, é conhecida como equação geral da cinética do eletrodo, é bastante complexa. No entanto, ela pode ser simplificada para valores de sobretensão, em valor absoluto, superiores a 0,03 Volts. Nesta situação um dos termos da equação se torna desprezível com relação ao outro. De fato, quando $\eta_a > 0,03$ Volts, o segundo termo da Eq. 3.6 se torna desprezível com relação ao primeiro e esta equação reduz-se à:

$$i_a = i_o \exp\left(\frac{\alpha z F \eta_a}{RT}\right) \quad (3.7)$$

ou

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad (3.8)$$

com

$$b_a = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (3.9)$$

Do mesmo modo, quando $\eta_c \ll 0,03$ Volts, por primeiro termo da equação torna-se desprezível com relação ao segundo e a Eq. 3.6 reduz-se à:

$$i_c = i_o \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{zF\eta_c}{RT}\right) \quad (3.10)$$

ou

$$\eta_c = b_c \log \frac{|i_c|}{i_o} \quad (3.11)$$

com

$$b_c = - \frac{2,303RT}{(1 - \alpha)zF} \quad (3.12)$$

A Figura 22 ilustra as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, isto é, i_a assume valores positivos e i_c valores negativos. Observe-se que no potencial de equilíbrio E_e , a densidade de corrente i assume valor nulo.

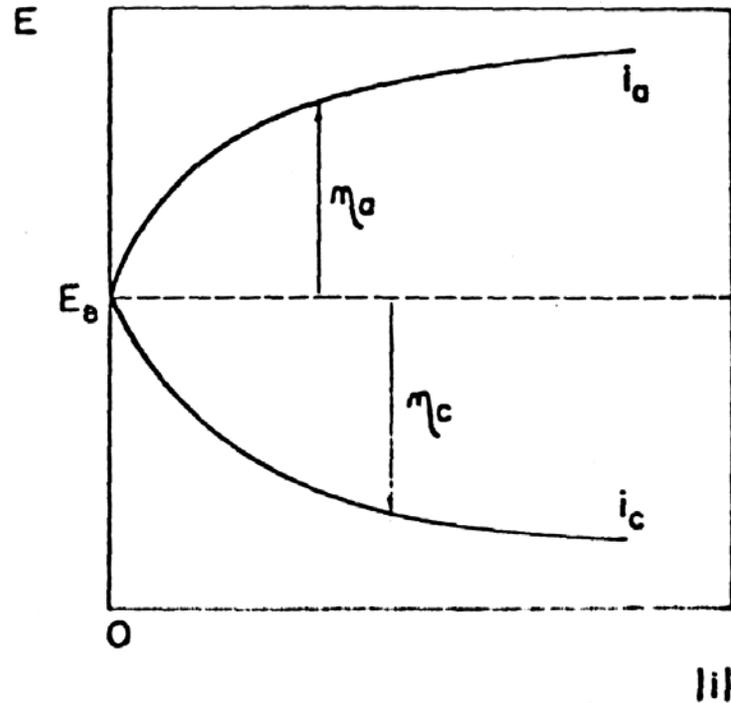


Figura 22 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_{ac} é negativo.

As Equações 3.8 e 3.11 são formalmente semelhantes e podem ser representadas de maneira única por meio da equação:

$$\eta = b \log \frac{i}{i_o} \quad (3.13)$$

que é a equação de Tafel. Os coeficientes b_a e b_c são chamados de declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente.

Uma outra maneira de se escrever a equação de Tafel é a seguinte:

$$\eta = a + b \log i \quad (3.14)$$

com

$$a = -b \log i_o \quad (3.15)$$

A Eq. 3.6 e, em consequência, a própria equação de Tafel segue da suposição de que a velocidade do processo no eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica, razão por que a sobretensão que aparece nessas equações é chamada de sobrepotencial de ativação, e a correspondente polarização, de polarização de ativação. Em outras palavras, a polarização de ativação é a barreira energética imposta pela DCE, que precisa ser vencida para ocorrer a reação.

3.1.2 - POLARIZAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO

Na polarização por concentração, as reações de eletrodo são retardadas por razões ligadas à concentração das espécies reagente. No caso da reação de dissolução de um metal puro, foi assumido que o íon do metal deixa o retículo cristalino e move-se para longe do eletrodo. Este deslocamento do íon do eletrodo para o eletrólito ocorre por processos de difusão. Pode ser observado que se aumentando a densidade de corrente de dissolução, a remoção dos íons metálicos da superfície do eletrodo não aumenta proporcionalmente. Desta forma, a um aumento da concentração dos íons metálicos no eletrólito próximo ao ânodo. Como consequência, a manutenção da velocidade de dissolução do metal torna-se mais difícil e requer um aumento na sobretensão anódica. Eventualmente a velocidade de difusão dos cátions atinge um limite máximo. Isto indica que qualquer aumento posterior na sobretensão anódica não acarretará aumento na densidade de corrente. O aumento na variação do potencial devido a polarização por concentração η_c pode ser expressa como:

$$\eta_c = 2,3 \frac{RT}{zF} \log \frac{i_L - i_A}{i_L} \quad (3.16)$$

onde:

i_L = densidade de corrente limite e

i_A = densidade de corrente aplicada.

O valor de i_L depende da velocidade do eletrólito, temperatura, natureza do cátion (desde que as velocidades de difusão dos diferentes cátions variem) e do posicionamento

geométrico do ânodo. Na prática, a polarização por concentração torna-se importante somente quando i_A aproxima-se de i_L . O efeito desta situação sobre as curvas de polarização está apresentada na Figura 23.

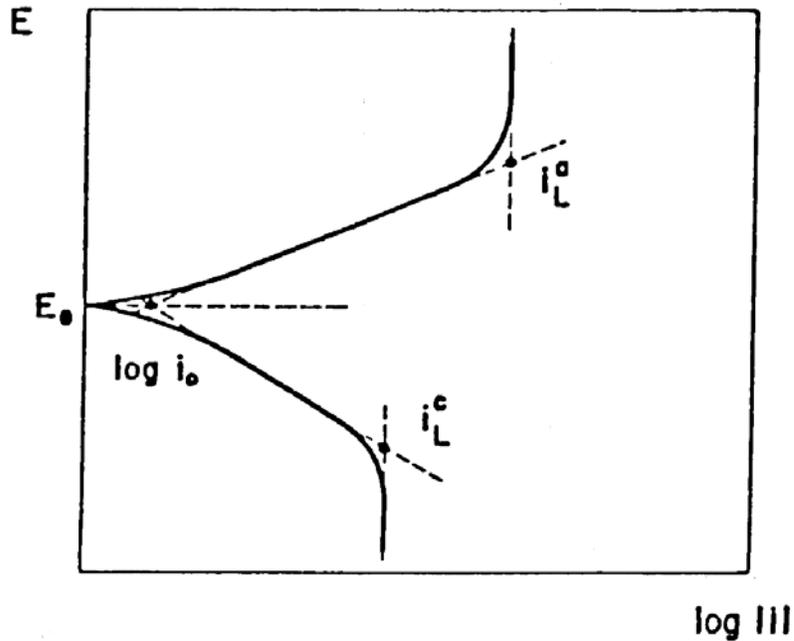


Figura 23 - Polarização de concentração num eletrodo metálico, mostrando as densidades de corrente limite anódica (i_L^a) e catódica (i_L^c)

3.1.3 - POLARIZAÇÃO POR RESISTÊNCIA

A polarização ôhmica é conseqüência da resistência elétrica oferecida pela presença de uma película de produtos sobre a superfície do eletrodo, a qual diminui o fluxo de elétrons para a interface onde se dão as reações com o meio, e a resistência do próprio meio (eletrólito). Neste caso, a polarização por resistência η_R é dada por:

$$\eta_R = ixR \quad (3.17)$$

em que i é a densidade de corrente e R é a resistência do eletrólito no caminho percorrido pela corrente (iônico). Em eletrólitos altamente condutores, η_R é geralmente pequeno.

3.2 – PREVISÃO DA TAXA DE CORROSÃO

A taxa de corrosão, ou a taxa de remoção de material como consequência de ação química, é um importante parâmetro de corrosão. Esta pode ser expressa como a taxa de penetração de corrosão (Corrosion Penetration Rate - CPR), ou perda de espessura do material por unidade de tempo. A fórmula para este cálculo é

$$CPR = \frac{KW}{\rho At} \quad (3.18)$$

onde W é a perda de peso após um tempo de exposição t ; ρ e A representam a densidade e a área de exposição da espécie, respectivamente, e K é uma constante cuja magnitude depende do sistema de unidades utilizado.

O CPR é convenientemente expresso em termos tanto de milésimo de polegada por ano (mpy) como de milímetros por ano (mm/yr). No primeiro caso, $K = 534$ para dar CPR em mpy e W , ρ , A e t especificados em unidades de miligramas, gramas por cm^3 , polegadas quadradas e horas. No segundo caso, $K = 87,6$ para mm/yr, e as mesmas unidades dos outros parâmetros exceto A que é dada em cm^2 . Para a maioria das aplicações uma taxa de penetração de corrosão menor que cerca de 20 mpy (0,50 mm/yr) é aceitável.

Entretanto, como há uma corrente elétrica associada com a reação de corrosão eletroquímica, pode-se expressar a taxa de corrosão em termos de corrente, ou, mais especificamente, densidade de corrente, isto é, a corrente por unidade de área de superfície do material corroído, que é designada por i . A taxa r , em unidade de $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$, é determinada usando a expressão

$$r = \frac{i}{nF} \quad (3.19)$$

onde n é o número de elétrons associados com a ionização de cada átomo metálico e $F=96.500$ C/mol.

Por outro lado, considerando-se a polarização, a previsão da taxa de corrosão dependerá da forma como o sistema está controlado; se por ativação ou por concentração. A seguir serão discutidos dois casos. O primeiro em que ambas as reações de oxidação e de redução estão controladas por polarização de ativação. No segundo caso, a polarização por concentração controla a reação de redução, enquanto apenas a polarização por ativação é importante para a oxidação. O primeiro caso está ilustrados pelo caso do zinco imerso numa solução ácida (Figura 24). A redução dos íons H^+ para formar bolhas de gás H_2 ocorre na superfície do zinco de acordo com a reação



e o zinco se oxida como



Nenhuma carga será acumulada como consequência destas duas reações, isto é, todos os elétrons gerados por uma reação serão consumidos pela outra de forma que a taxa de oxidação e de redução serão iguais.

A polarização por ativação para ambas as reações é expressa graficamente na Figura 24 com os potenciais das celas referentes ao eletrodo padrão de hidrogênio contra o logaritmo da densidade de corrente. Os potenciais das semi-células de hidrogênio e de zinco, $V(H^+/H_2)$ e $V(Zn/Zn^{2+})$, respectivamente, estão indicados, juntamente com suas densidades de corrente de troca $i_0(H^+/H_2)$ e $i_0(Zn/Zn^{2+})$. Segmentos de linha reta são utilizados para representar as reações de redução do hidrogênio e de oxidação do zinco. Também as taxas de oxidação e de redução deverão ser iguais, o que só será possível num ponto de interseção das duas linhas. Esta interseção ocorre num potencial de corrosão designado por V_c , e numa densidade de corrente de corrosão i_c . A taxa de corrosão do zinco pode, portanto, ser obtida pela inserção desta i_c na Eq. 3.19

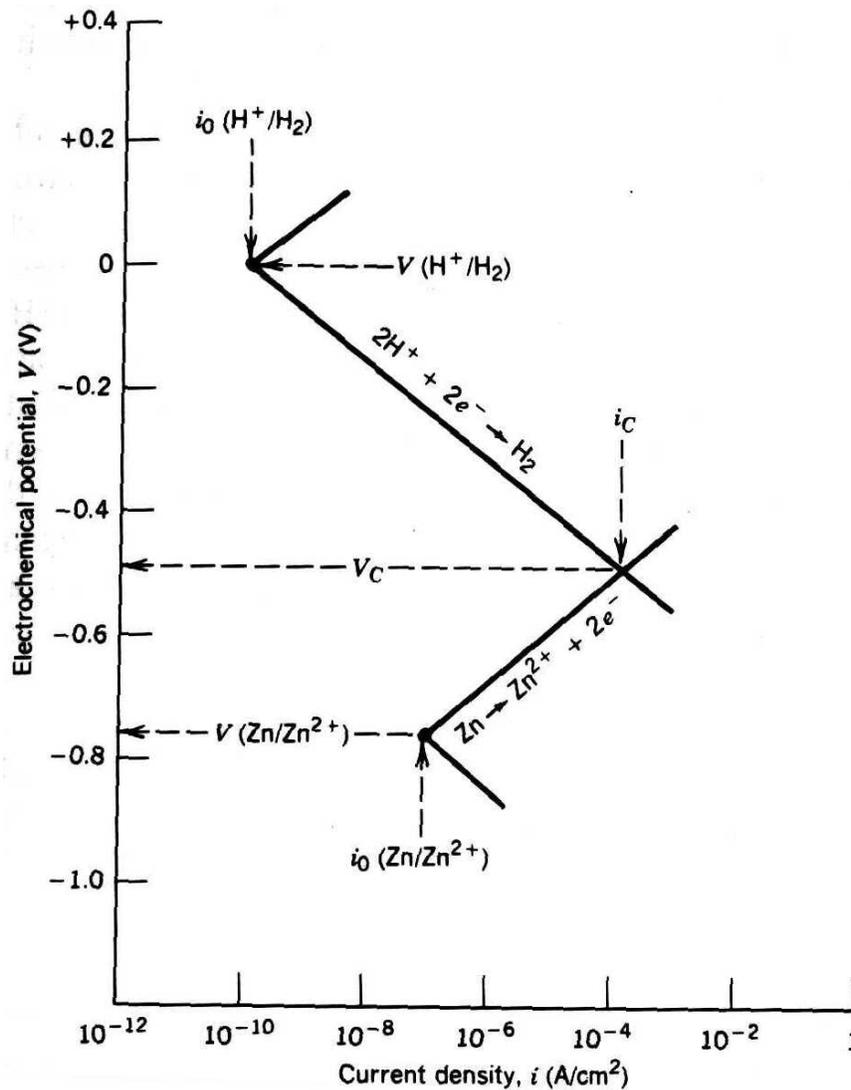


Figura 24 - Propriedade eletrocinética do zinco em uma solução ácida; ambas as reações de redução e de oxidação estão limitadas por polarização de ativação

O segundo caso de corrosão (combinação de polarização por ativação e concentração para a redução do hidrogênio e polarização por ativação para a oxidação do metal M) é tratado de forma similar. A Figura 25 apresenta ambas as curvas de polarização com o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão, correspondente ao ponto de interseção das linhas de redução e de oxidação.

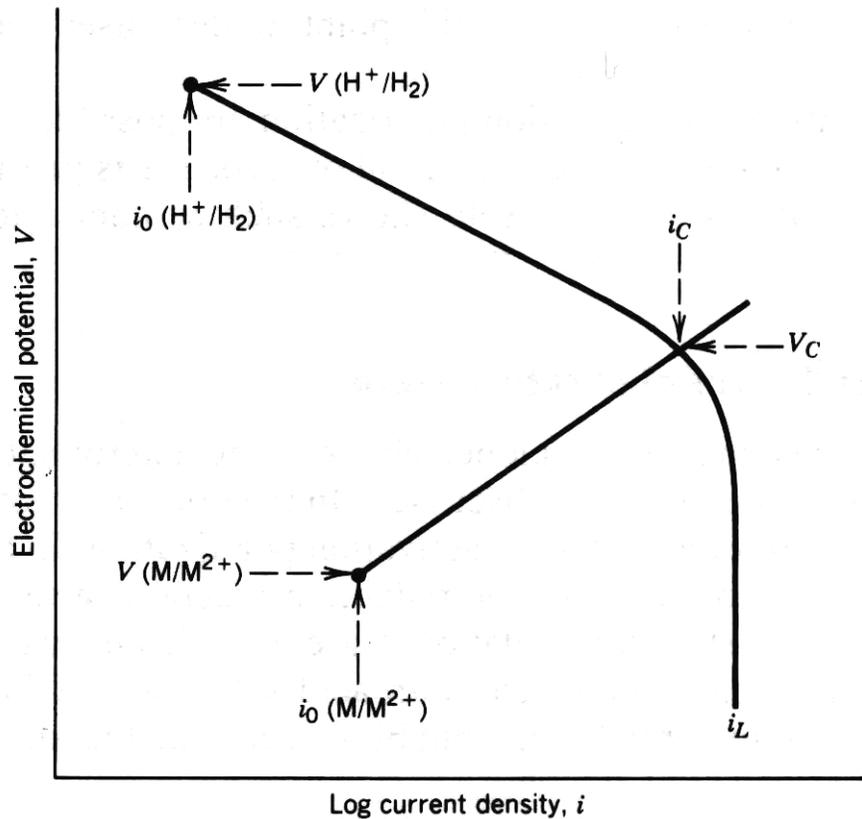


Figura 25- Esquematização de propriedades cinéticas do eletrodo de metal M; reação de redução controlada por polarização combinada ativação-concentração

3.3 - PASSIVAÇÃO

Alguns metais e ligas normalmente ativos, sob condições ambientais particulares, perdem sua reatividade química e tornam-se extremamente inertes. Este fenômeno, conhecido como **passivação**, ocorre no cromo, ferro, níquel, titânio e muitas de suas ligas. Observa-se que esta propriedade de passivação resulta da formação de uma película de óxido altamente aderente e fina sobre a superfície do metal, que age como uma barreira protetora contra a continuação da corrosão. Aços inoxidáveis são altamente resistentes a corrosão em uma grande variação de atmosferas como resultado da passivação. Estes aços, contendo pelo menos 11% de cromo como elemento de liga em solução sólida no ferro, minimizam a formação da ferrugem pois, ao invés, uma película protetora é formada sobre a superfície numa atmosfera oxidante. Alumínio é altamente resistente a corrosão em muitos ambientes porque também

sofre passivação. Se danificada, a película protetora, de uma maneira em geral, é reformada rapidamente. Entretanto, variações no caráter do ambiente (alteração na concentração das espécies corrosivas ativas) podem reverter o caráter passivante do material da película o tornando ativo. Um dano subsequente da película protetora poderá resultar num aumento acentuado da taxa de corrosão, de até cerca de 100.000 vezes.

Este fenômeno da passivação pode ser explicado em termos da curva de potencial de polarização contra log da densidade de corrente, como discutido anteriormente. A curva de polarização para um metal que passiva terá uma forma geral apresentada na Figura 26. Para valores de potenciais relativamente baixos, numa região **ativa** o comportamento da curva é linear, como para metais normais. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui subitamente para um valor muito baixo que permanece independentemente da variação do potencial. Esta região é denominada de região **passiva**. Finalmente, para altos valores de potencial, a densidade de corrente novamente aumenta de forma súbita caracterizando uma região denominada de **transpassiva**.

A Figura 27 ilustra como um metal pode estar sofrendo reação tanto de ativação quanto de passivação dependendo da corrosividade do meio. Nesta figura está incluída a curva de polarização de oxidação em forma de S para um metal ativo-passivo e, em adição, curvas de polarização de redução para duas soluções distintas, denominadas de 1 e 2. A curva 1 intercepta a curva de polarização de oxidação numa região ativa no ponto A, resultando num densidade de corrosão $i_c(A)$.

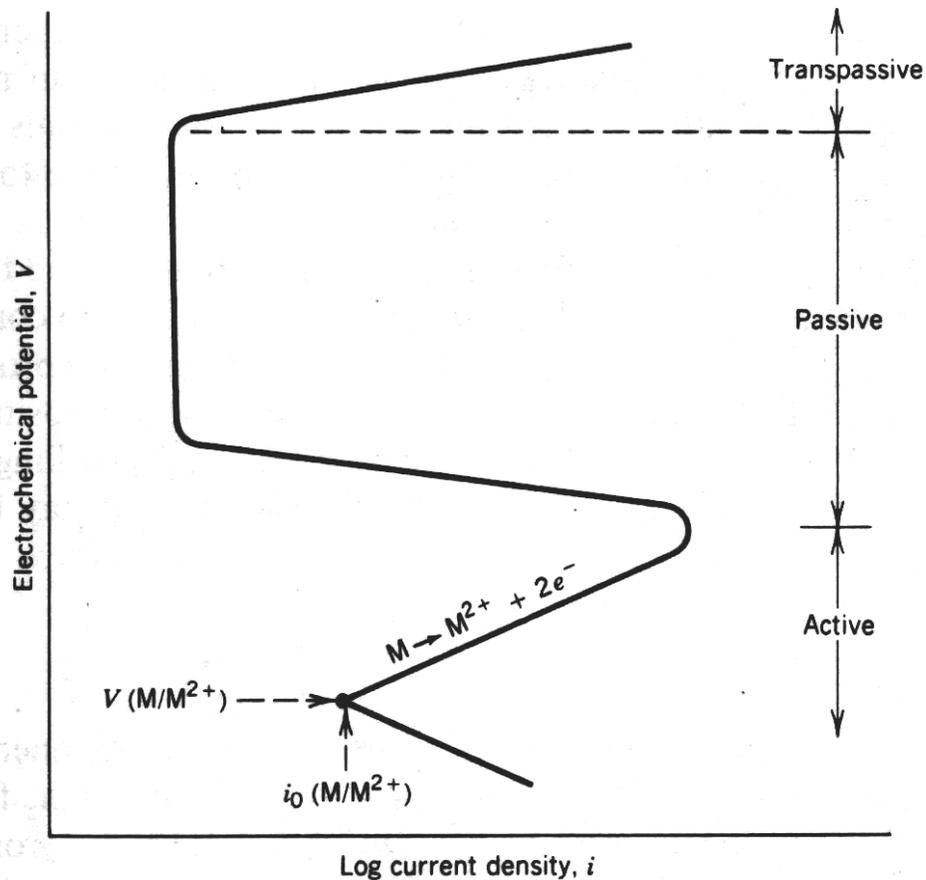


Figura 26 - Esquemática da curva de polarização para metal que apresenta transição ativa-passiva.

A interseção da curva 2 no ponto B ocorre numa região de passivação com uma densidade de corrente $i_c(B)$. A taxa de corrosão do metal M na solução 1 é maior que na solução 2 uma vez que $i_c(A)$ e maior que $i_c(B)$ e a taxa é proporcional à densidade de corrente de acordo com a Equação 19. Esta diferença na taxa de corrosão entre as duas soluções pode ser razoável (várias ordens de magnitude) quando se observa que a escala de densidade de corrente, na Figura 27, é logarítmica.

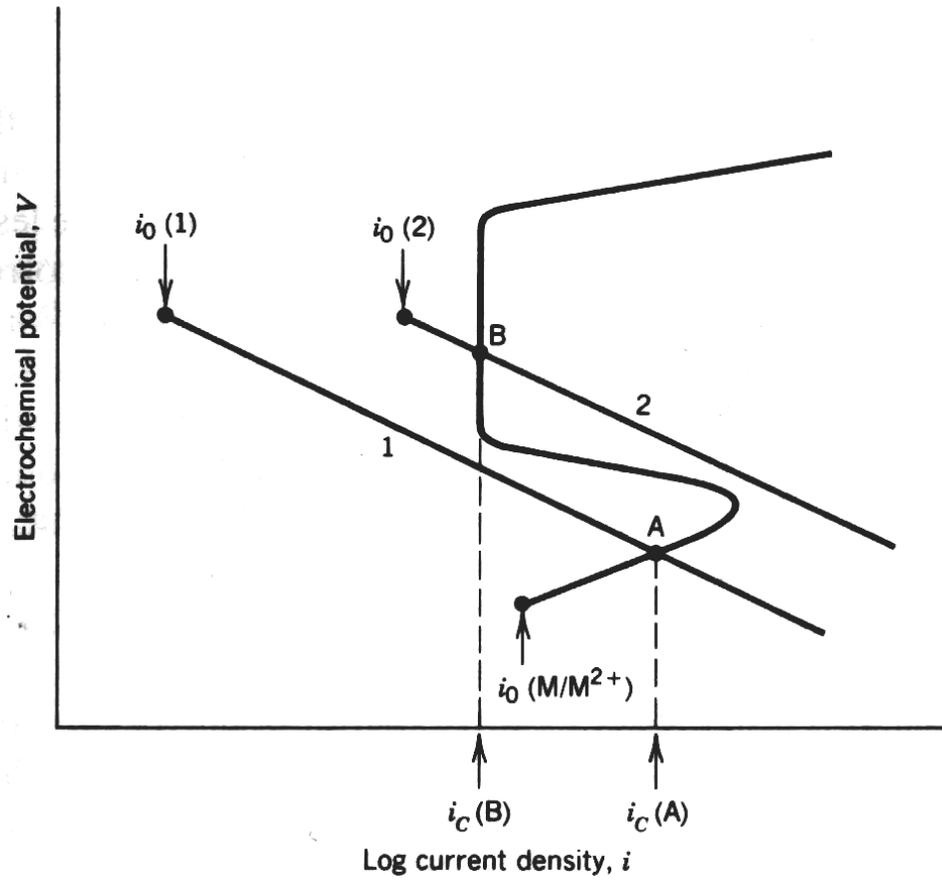
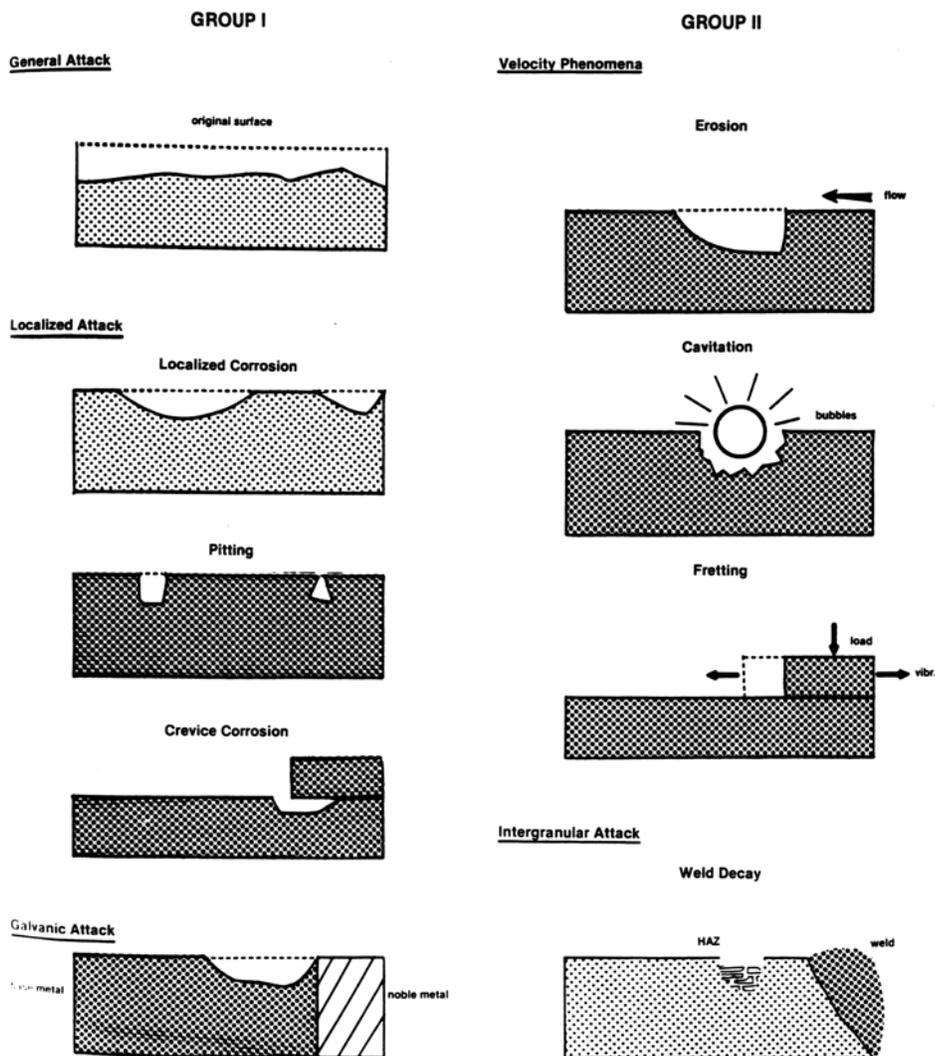


Figura 27 - Demonstração de como um metal pode apresentar tanto propriedade de corrosão ativa quanto passivação

4 - FORMAS DE CORROSÃO

A corrosão pode se manifestar sob diversas formas e sua perfeita identificação auxilia no conhecimento dos mecanismos envolvidos e também na escolha da melhor forma de proteção. Essas formas de corrosão estão relacionadas de acordo com o aspecto do metal corroído. Cada forma pode muitas vezes ser identificada por simples observação a olho nu, sendo algumas vezes necessário o auxílio de instrumentos de aumento, por exemplo, de uma lupa ou até mesmo de um microscópio. Na Figura 28, apresentada a seguir, estão os esquemas de representação destas formas de corrosão.



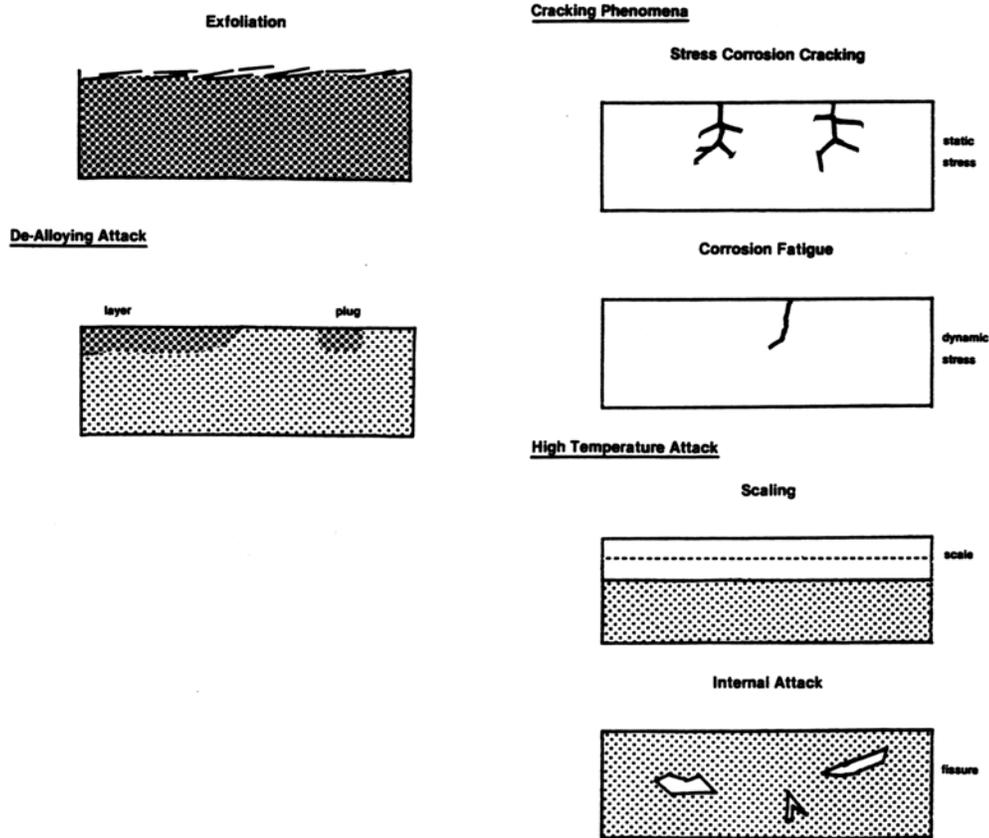


Figura 28 - Esquemática das formas de corrosão (NACE)

A observação da amostra corroída permite obter informações importantes para a solução do problema de corrosão. Geralmente, as formas de corrosão citadas na literatura são oito, com algumas inter-relacionadas e outras apresentando características totalmente particulares. Neste curso serão apresentadas e discutidas as seguintes formas de corrosão: uniforme; galvânica; frestas; puntiforme (pite); intergranular; seletiva; erosão e sob tensão.



Formas de corrosão

4.1 - CORROSÃO UNIFORME (GENERALIZADA)

É uma forma de corrosão bastante comum e consiste normalmente de uma reação química ou eletroquímica que ocorre uniformemente sobre toda a superfície exposta. Em vista disso, o metal torna-se mais fino, podendo eventualmente sofrer uma ruptura. Exemplos de corrosão uniforme:

- uma peça de aço ou zinco imersa em ácido sulfúrico diluída, geralmente dissolve a uma taxa uniforme sobre toda a superfície.

- uma chapa de aço aquecida a altas temperaturas.

O ataque uniforme representa a maior destruição do metal com base no peso. No entanto, essa forma de ataque não é muito problemática do ponto de vista técnico, porque a vida do equipamento ou estrutura pode ser prevista com base em testes comparativos, relativamente simples [D'ALKAINE, 1988].

Quando o ataque é uniforme, a corrosão pode ser medida através das unidades *added* ou *added*. A primeira representa a perda ou ganho de massa em miligramas por decímetro quadrado por dia, enquanto que a segunda é a unidade de penetração em polegadas por ano. Podem aparecer ainda:

mm/ano= milímetros de penetração por ano;

mpy= milésimo de polegada por ano.

Do ponto de vista da corrosão uniforme pode-se classificar os materiais em 3 grupos:

(I) taxa de corrosão menor que 0,1 mm/ano ou menor que 5 mpy. Nesse caso, os materiais são resistentes à corrosão e podem ser utilizados sem restrição.

(II) taxa de corrosão entre 0,1 e 1,1 mm/ano: os materiais podem ser utilizados onde uma certa corrosão é tolerável.

(III) taxa de corrosão maior que 1,1 mm/ano. Geralmente não são utilizados.

4.2 - CORROSÃO GALVÂNICA

Existe uma diferença de potencial entre dois metais diferentes quando imersos em um meio corrosivo. Se eles estiverem em contato, essa diferença de potencial produz um fluxo de elétrons entre eles. Dessa forma, o metal menos resistente (E_R mais negativo) torna-se anódico e é corroído, enquanto que o metal mais resistente torna-se catódico e não sofre corrosão significativa.

Nos casos práticos de corrosão, os metais raramente encontram-se mergulhados em solução de seus íons como previsto pela série eletroquímica. São situações muito mais complicadas. Ao mesmo tempo, os metais usados em engenharia, geralmente são ligas metálicas que não estão incluídas naquela série. As tabelas práticas de potenciais aproximam-se mais das condições geralmente encontradas. A mais comum é a Série Galvânica de Metais em Água do Mar e é apresentada na Tabela 4.

Num par galvânico, o metal que sofre corrosão é aquele que está do lado mais anódico (ou ativo). As ligas indicadas entre chaves apresentam uma composição semelhante, de forma que em muitas aplicações práticas, a corrosão galvânica pode não ser significativa entre estes metais.

A natureza e agressividade do meio determinam o grau de corrosão galvânica. Algumas vezes pode ocorrer uma inversão na posição relativa de dois metais na série galvânica se as condições do meio forem alteradas.

A corrosão galvânica pode ocorrer também na atmosfera, não ocorrendo entretanto, se os metais estiverem completamente secos, já que não haveria eletrólito para conduzir a corrente entre as duas áreas, anódica e catódica

Geralmente, os efeitos produzidos pela corrosão são localizados muito próximo à junção dos dois metais, sendo que o ataque vai diminuindo com o aumento da distância daquele ponto. Isto está ilustrado na Figura 29.

Tabela 4 - Série Galvânica em água do mar [Gentil, 1996]

Extremidade anódica (corrosão)	
1. Magnésio	24. Latão Almirantado
2. Ligas de Magnésio	25. Latão Alumínio
3. Zinco	26. Latão Vermelho
4. Alclad 38	27. Cobre
5. Alumínio 3S	28. Bronze
6. Alumínio 61S	29. Cupro-Níquel 90/10
7. Alumínio 63S	30. Cupro-Níquel 70/30 (baixo teor de ferro)
8. Alumínio 52	31. Cupro-Níquel 70/30 (alto teor de ferro)
9. Cádmi	32. Níquel (passivo)
10. Aço doce	33. Inconel (passivo)
11. Aço baixo teor liga	34. Monel
12. Aço liga	35. Hastelloy C
13. Ferro fundido	36. Aço AISI 410 (passivo)
14. Aço AISI 410 (ativo)	37. Aço AISI 430 (passivo)
15. Aço AISI 430 (ativo)	38. Aço AISI 304 (passivo)
16. Aço AISI 304 (ativo)	39. Aço AISI 316 (passivo)
17. Aço AISI 316 (ativo)	40. Titânio
18. Chumbo	41. Prata
19. Estanho	42. Grafite
20. Níquel (ativo)	43. Ouro
21. Inconel (ativo)	44. Platina
22. Metal Muntz	Extremidade catódica (proteção)
23. Latão Amarelo	

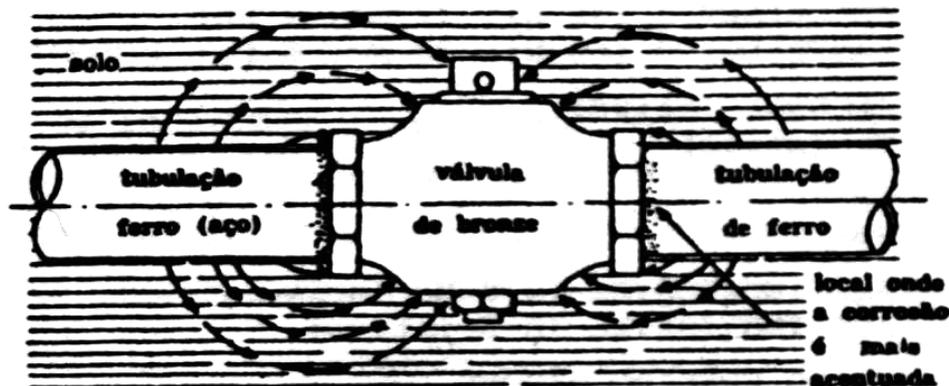


Figura 29 - Corrosão galvânica em tubulação enterrada no solo [D'ALKAINE, 1988]

A relação entre as áreas anódicas e catódicas exercem também um significativo efeito. A razão favorável é:

$$\frac{Area \cdot anodica}{Area \cdot catodica} \gggg 1,0 \quad (4.1)$$

Quando dois metais estão em contato e um deles deve ser recoberto, é desejável que seja o metal mais resistente à corrosão.

Pode-se citar alguns procedimentos que podem diminuir o efeito da corrosão galvânica:

- a)- Selecionar materiais localizados o mais próximo possível na série galvânica.
- b)- Manter uma relação de área favorável.
- c)- Isolar completamente metais diferentes.
- d)- Aplicações de recobrimentos protetores sobre o cátodo.
- e)- Adição de inibidores, quando possível, para diminuir a agressividade do meio.
- f)- Prever no projeto facilidade para substituição das partes anódicas. Usar maior espessura para aumentar a vida útil.
- g)- Instalar um terceiro metal que seja anódico em relação aos dois metais do contato galvânico (ânodo de sacrifício).

4.2.1 - PAR GALVÂNICO: METAL ATIVO - METAL INERTE

Muitos experimentos simulam o efeito de uma corrosão galvânica. Um exemplo é o caso do par entre o zinco, um metal que sofre corrosão, e a platina, um metal inerte, em uma solução ácida diluída.

- a) O potencial de corrosão do zinco é deslocado para valores mais nobres;
- b) A taxa de corrosão do zinco aumenta;
- c) A taxa de evolução do hidrogênio sobre o zinco diminui.

Estes efeitos podem ser explicados pela polarização do ânodo e cátodo com o par galvânico (potencial misto) conforme apresentado na Figura 30.

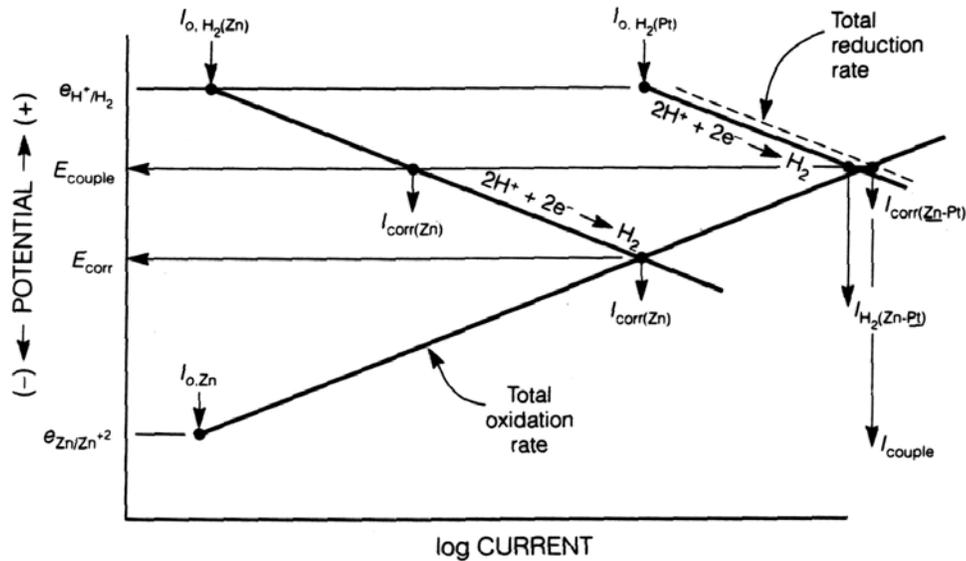


Figura 30- Esquemática de polarização num par galvânico entre zinco e platina num solução ácida diluída.

Sem a formação de par galvânico o zinco se mantém num potencial misto, E_{corr} , e a platina num potencial de reação do hidrogênio. Quando os dois metais são conectados eletricamente, os elétrons fluem do zinco para a platina. A corrente do par galvânico polariza até que seja atingido um potencial de equilíbrio, E_{par} (E_{couple}) onde a corrente total de oxidação é igual à corrente total de redução. A corrente galvânica, I_{par} , que flui no estado estacionário, é exatamente análoga a I_{corr} entre as reações de meia cela no potencial misto na superfície de um metal simples que sofre corrosão.

4.2.1.1 - EFEITO DE DENSIDADE DE CORRENTE DE TROCA

A série de forças eletromotriz (tabela de potenciais padrão) indica que o ouro tem um potencial padrão mais nobre que a platina. Entretanto, esta ordem é invertida numa série galvânica, como apresentada na Tabela 4.

A Figura 31 explica esta reversão através do diagrama de polarização dos pares zinco/ouro e zinco/platina numa solução ácida diluída. Observa-se na Figura 31 que o potencial de meia cela para a reação de dissolução do ouro e da platina não determinam os

correspondentes potenciais E_{par} . O E_{par} para o Zn - Au é ativo em relação ao E_{par} Zn - Pt devido a maior diferença na densidade de corrente de troca para a reação de redução catódica do hidrogênio na platina que no ouro, embora o potencial, da reação de redução de hidrogênio, seja o mesmo.

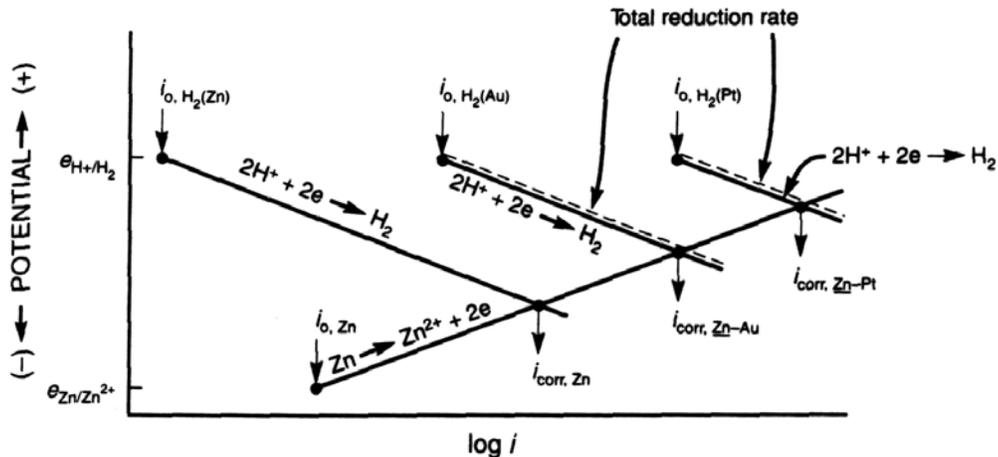


Figura 31 - Efeito galvânico da platina e do ouro acoplado ao zinco numa solução ácida diluída.

A curva de polarização catódica para o ouro intercepta a curva de dissolução anódica do zinco num valor mais ativo porque a densidade de corrente de troca para a redução do hidrogênio é consideravelmente menor no ouro que na platina.

4.2.1.2 - EFEITO DA ÁREA DE SUPERFÍCIE

A relação entre a área de superfície do ânodo e cátodo influencia a taxa de corrosão. Maior área catódica favorece uma maior reação de redução, e a reação de dissolução anódica deverá aumentar para compensar. Na Figura 32 observa-se o efeito do aumento da área superficial da platina num par Zn - Pt.

Para manter a corrente de oxidação igual a de redução, o potencial do par se torna mais nobre e a corrente do par deve aumentar.

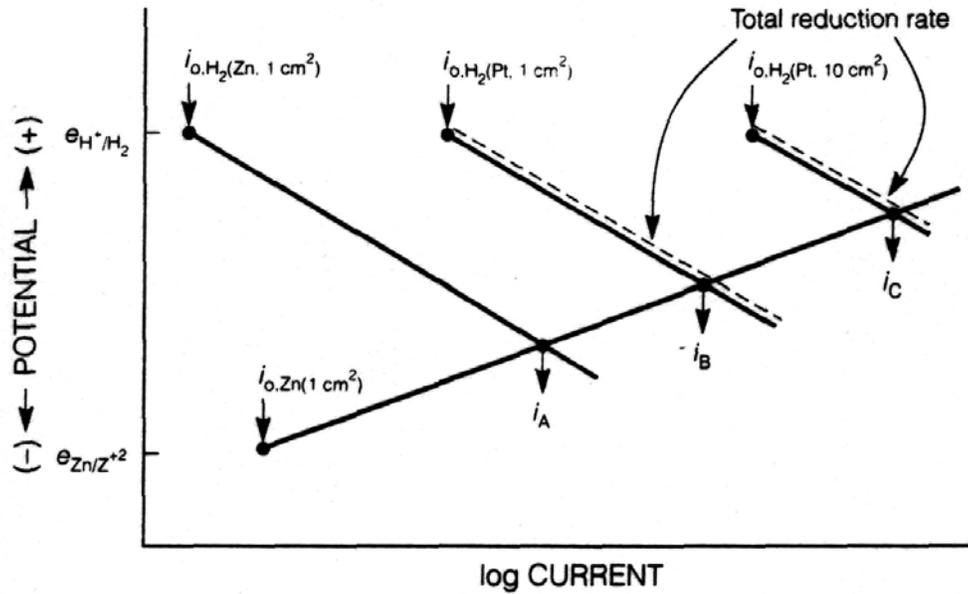


Figura 32 - Efeito do aumento da área catódica na interação galvânica entre o zinco e a platina num solução ácida diluída.

4.2.2 - PAR GALVÂNICO: METAL ATIVO - METAL ATIVO

Um ânodo metálico M e um cátodo N são utilizados para ilustrar a Figura 33. Nesta figura, o diagrama de polarização mostra os dois metais com um potencial de corrosão, $E_{\text{corr}(M)}$ e $E_{\text{corr}(N)}$. O potencial do par formado, E_{par} , é novamente determinado no ponto em que a oxidação total se iguala a redução total, de acordo com a teoria do potencial misto. Com o par de metais que se corroem, a taxa total de oxidação deve ser considerada, como também a taxa, ou corrente, de redução. No E_{par} a taxa de dissolução anódica para M teve um aumento de $i_{\text{corr}(M)}$ para $i_{\text{corr}(M-N)}$, para N diminuiu de $i_{\text{corr}(N)}$ para $i_{\text{corr}(N-M)}$.

Num par galvânico, envolvendo metais que se corroem, o potencial assumido sempre estará situado entre os potenciais dos metais não acoplados. A taxa de corrosão do metal com potencial de corrosão mais ativo, o ânodo, sempre aumentará enquanto que a do cátodo será diminuída. Esta diminuição da taxa de corrosão no cátodo as custas do aumento da dissolução do ânodo é a base da proteção catódica por ânodos de sacrifício.

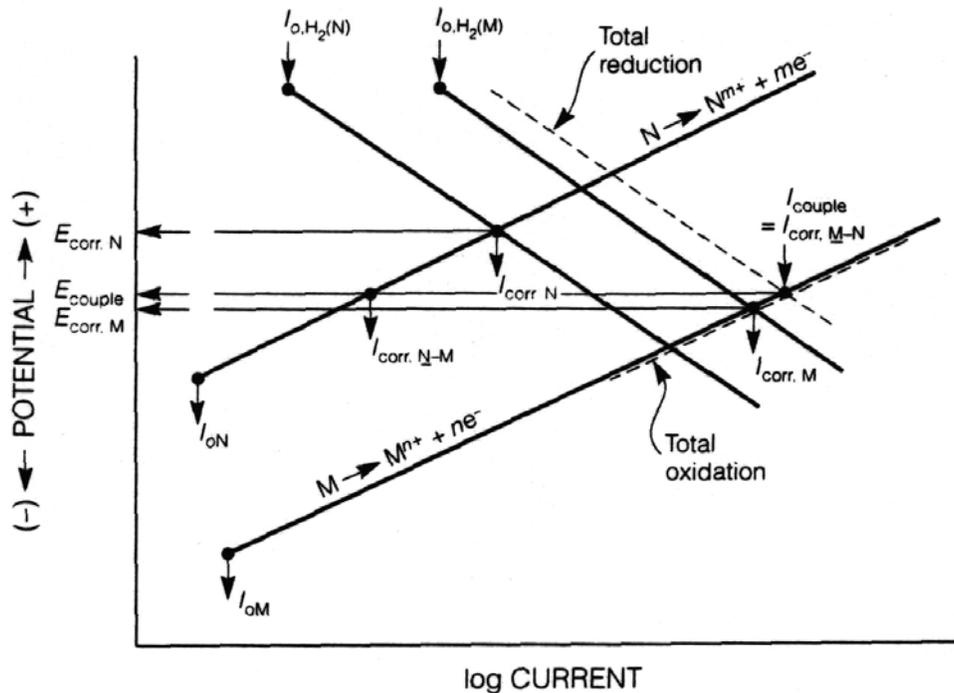


Figura 33 - Esquemática da polarização galvânica de um par entre metais que se corroem, M (ânodo) e N (cátodo)

4.3 – CORROSÃO EM FRESTAS

É muito freqüente encontrar um fenômeno de intensa corrosão localizada onde existem pequenas frestas provocadas por soldas mal acabadas, chapas rebitadas, contato de metal com um não metálico (por exemplo, madeira, borracha, etc.).

Este fenômeno geralmente está associado a pequenos volumes de soluções estagnadas e recebe o nome de corrosão em frestas. Este tipo de corrosão apresenta-se de forma localizada.

Depósitos de materiais não metálicos como areia, produtos de corrosão ou outro tipo de depósito também provocam este tipo de corrosão, do mesmo modo que pequenos orifícios ou frestas sob porcas ou rebites.

Os aços inoxidáveis são particularmente sensíveis a este tipo de ataque. Entretanto, para que uma fresta funcione como um sítio de corrosão deve ser suficientemente

grande para permitir a entrada do líquido, porém suficientemente estreita para manter o líquido estagnado.

O mecanismo básico da corrosão em frestas consiste nas seguintes etapas:

- a) início de corrosão generalizada;
- b) diminuição da concentração de O_2 no interior da fresta induzindo a formação de pilha de aeração diferencial;
- c) com a continuidade do processo de corrosão, há um aumento da concentração de cátions metálicos na fresta;
- d) com o aumento da concentração de cátions metálicos na fresta, inicia-se um processo de difusão de ânions para a fresta. Dentre estes ânions um dos que apresenta maior coeficiente de difusão é o íon cloreto;
- e) o íon cloreto se combina com os íons metálicos formando cloretos metálicos que reagem com a água formando hidróxidos e ácido clorídrico, a conforme reação:
$$M + Cl^- + H_2O \Leftrightarrow MOH + HCl.$$

Resultando numa condição auto - catalítica para o processo de corrosão. Na Figura 34 está esquematizado o mecanismo básico de corrosão em frestas.

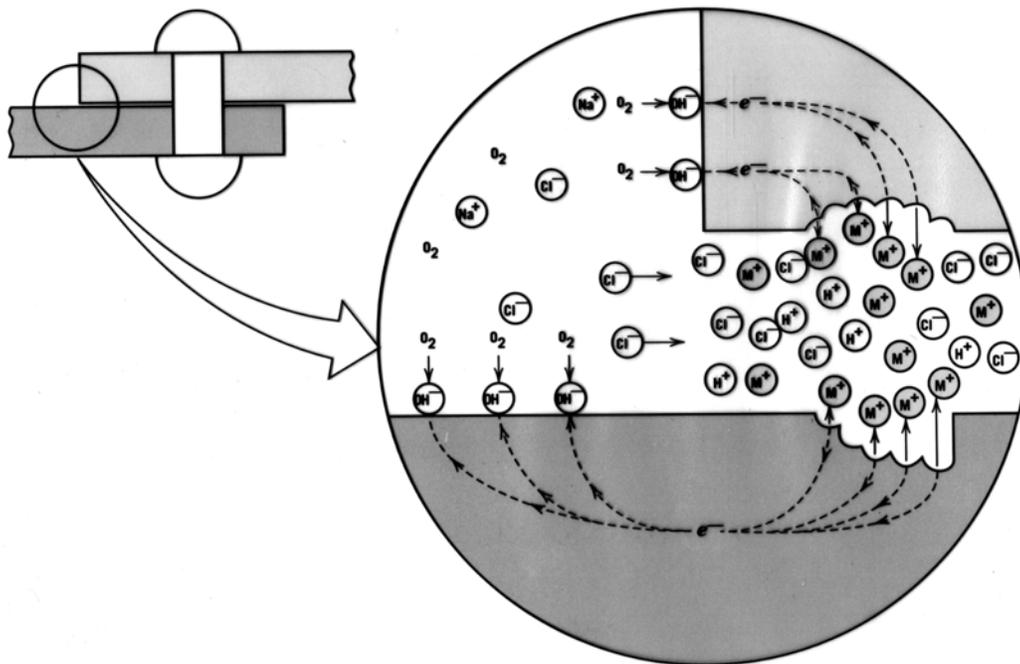


Figura 34 – Mecanismo de corrosão em frestas [CALLISTER, 1993]



Corrosão por aeração diferencial, em componente de flange, ocasionada por junta que possibilitou a formação de fresta.

A seguir são citados alguns procedimentos para diminuir a corrosão em frestas:

- a) usar soldas bem acabadas no lugar de rebites ou parafusos;
- b) proteger equipamentos que permitam completa drenagem, evitando cantos vivos ou áreas estagnadas;
- c) inspeção do equipamento e remoção de depósitos freqüentemente;
- d) remoção de sólidos em suspensão;
- e) remoção de materiais que retenham umidade.

4.4 - CORROSÃO POR PITE (PUNTIFORME)

É uma forma de corrosão muito localizada, apresentando um ataque muito intenso em áreas de ordem de mm^2 , permanecendo o metal ao seu redor, sem sofrer corrosão. Alguns pesquisadores [D'ALKAINE, 1988] estimam que o ataque nos pite pode ser da ordem de 30.000 a um milhão de vezes mais rápido do que no restante da superfície. A forma como um pite se apresenta varia e pode ser visualizada na Figura 35

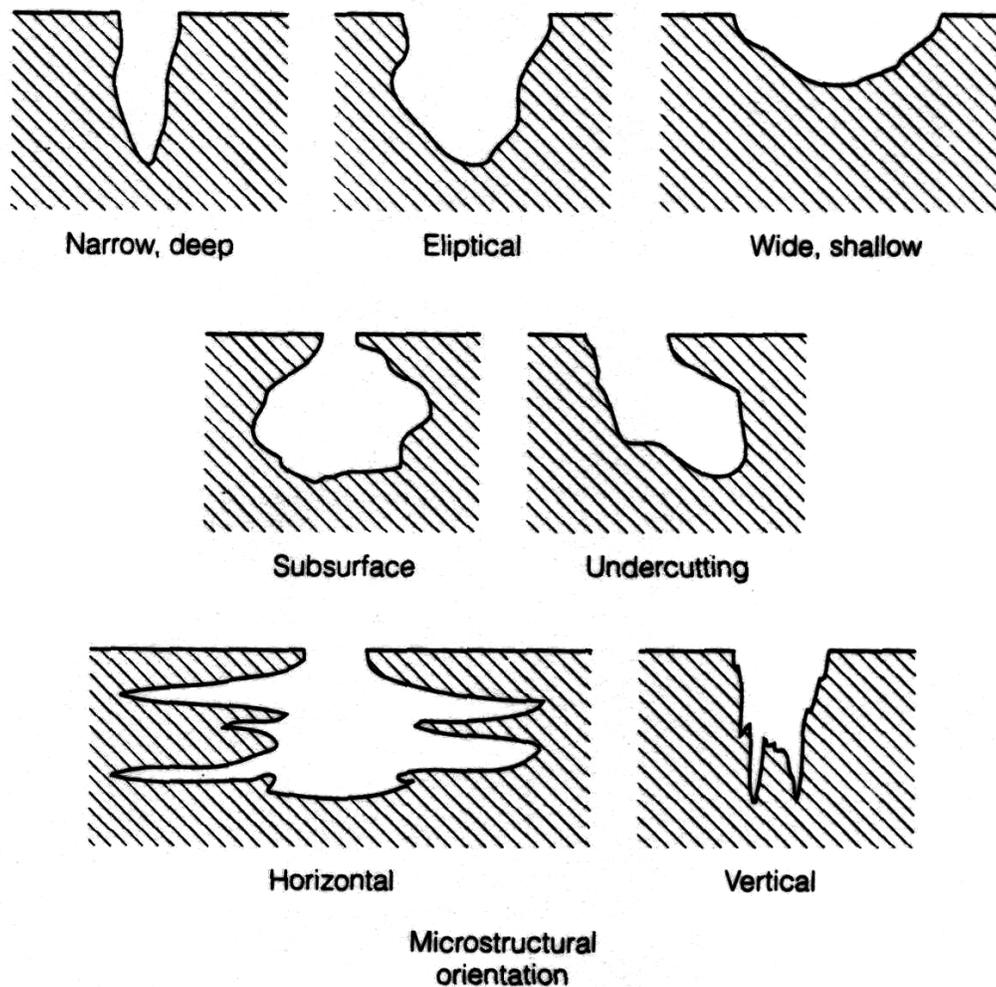


Figura 35 - Variações nas forma de seções transversais de pites

A densidade de pites, seu tamanho superficial e profundidade podem ser comparados utilizando desenhos padrão, como o apresentado na Figura 36. Entretanto, uma

alternativa para a avaliação dos pites é a seleção do de maior profundidade. Para se quantificar a extensão de um pite em relação à corrosão generalizada, determina-se o fator de pite (p/d), onde p é a penetração máxima do pite, medida com um microscópio, e d é a penetração média obtida pela perda de massa. Entretanto, o fator de pite tende a infinito quando a penetração média é muito pequena ou nula. Uma representação da medida do fator de pite pode ser observada na Figura 37.



Corrosão por pite em aço inoxidável.

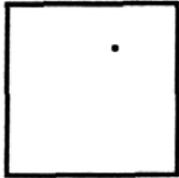
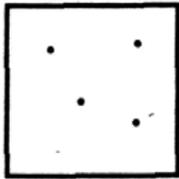
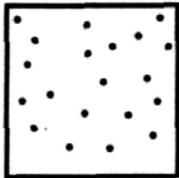
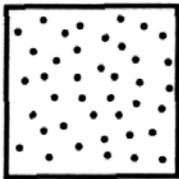
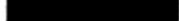
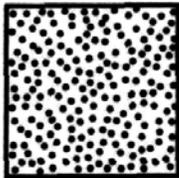
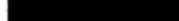
	A Density	B Size	C Depth
1	 $2.5 \times 10^3/m^2$	 0.5 mm^2	 0.4 mm
2	 $1 \times 10^4/m^2$	 2.0 mm^2	 0.8 mm
3	 $5 \times 10^4/m^2$	 8.0 mm^2	 1.6 mm
4	 $1 \times 10^5/m^2$	 12.5 mm^2	 3.2 mm
5	 $5 \times 10^5/m^2$	 24.5 mm^2	 6.4 mm

Figura 36 - Padrões para classificação de pites

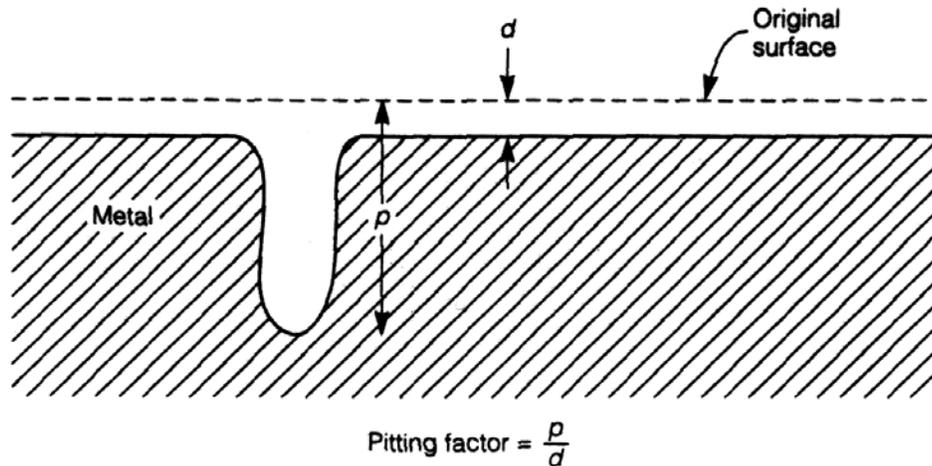


Figura 37 - Diagrama esquemático para a determinação do fator de pite

Inúmeros metais apresentam suscetibilidade a pites, entre eles pode-se citar *Sn*, *Zn*, *Ti* e inúmeras ligas tais como os aços inoxidáveis. De uma maneira em geral, os metais que são particularmente sensíveis a esse tipo de corrosão são aqueles que dependem de filmes de óxido para a resistência à corrosão. Esses filmes são destruídos por alta concentração de determinados íons (Cl^- , Br^- ou H^+).

A presença de certos ânions em meios considerados como agressivos é necessária para o aparecimento dos pites. O mais freqüente é o Cl^- . Para que haja pites, no entanto, é necessário que a concentração do ânion agressivo seja superior a uma dada concentração limite. Para o ferro em meio ácido surgem pites para concentração de cloretos da ordem de $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Geralmente os pites requerem um longo período de latência antes de se tornarem visíveis, período este que pode variar de alguns meses até anos, dependendo da combinação específica metal/meio corrosivo. Os pites apresentam uma reação anódica típica, caracterizada como um processo auto-catalítico, isto é, o processo de corrosão dentro de um pite produz condições que são tanto estimulantes como necessárias para a continuação da atividade do pite. A Figura 38 esquematiza a natureza auto-catalítica do pite. O aumento da turbulência do meio corrosivo geralmente diminui o ataque por pites. Os aços inoxidáveis são muito sensíveis à corrosão por pites. A adição de elementos de liga tem diferentes efeitos na resistência a pites dos aços inox, de acordo com a Tabela 5.

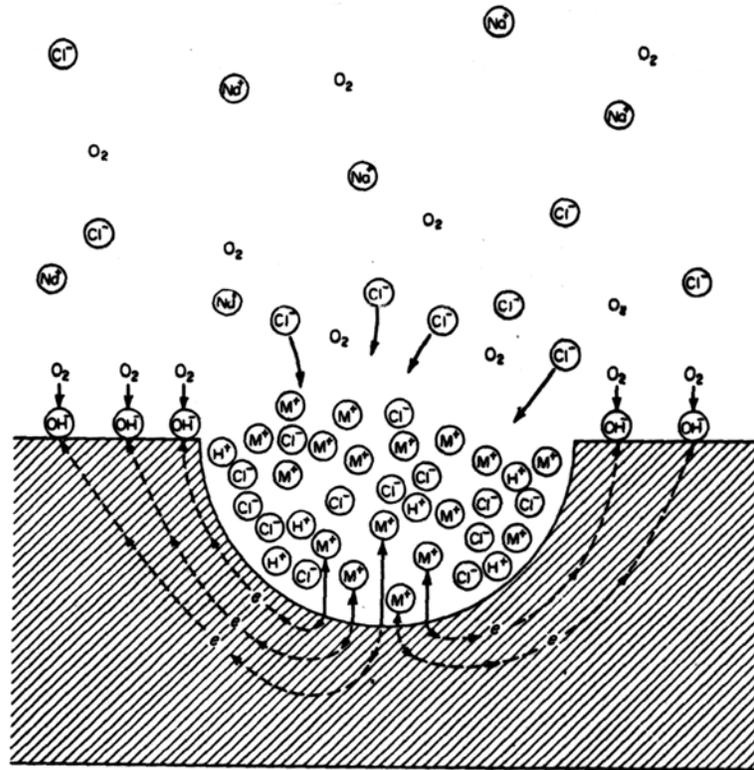


Figura 38 - Natureza auto-catalítica dos pites [FONTANA, 1987]

Tabela 5 - Efeito da adição de elementos de liga na resistência ao pite dos aços inoxidáveis [D^oAlkaine, 1988]

<u>ELEMENTO</u>	<u>EFEITO NA RESISTÊNCIA DO PITE</u>
<i>Cr</i>	Aumenta
<i>Ni</i>	Aumenta
<i>Mo</i>	Aumenta
<i>Si</i>	Diminui (aumenta quando junto com <i>Mo</i>)
<i>Ti</i> e <i>Nb</i>	Diminui em $FeCl_3$. Não afeta outros meios
<i>S</i>	Diminui
<i>C</i>	Diminui (principalmente quando sensibilizados)
<i>N</i>	Aumenta

O trabalho a frio e o acabamento superficial tem um forte efeito na resistência ao pite. O trabalho a frio aumenta o ataque, da mesma forma que em superfícies muito rugosas.

Testes convencionais de perda de massa não são usados para avaliar a resistência ao pite, já que a perda de massa é muito pequena ou inexistente. Medidas de profundidade dos pites são trabalhosas, já que existe uma distribuição estatística.

Recomenda-se não utilizar dados obtidos dessa medida de profundidade de pite para prever a vida de equipamentos, uma vez que a profundidade do pite é também dependente das dimensões da amostra.

4.4.1 - MECANISMO DE CORROSÃO POR PITE

O mecanismo básico de formação de pite é semelhante ao de formação de corrosão em frestas. Entretanto, a iniciação de um pite ocorre a um potencial crítico, E_{pit} , que é utilizado para a medida da resistência a corrosão por pite. A presença de cloreto em uma solução ácida geralmente aumenta o potencial ou as corrente anódicas, mas o fato mais importante é o grande aumento na corrente no E_{pit} , como apresentado na Figura 39. Quanto mais nobre o E_{pit} , mais resistente é o material ao pite.

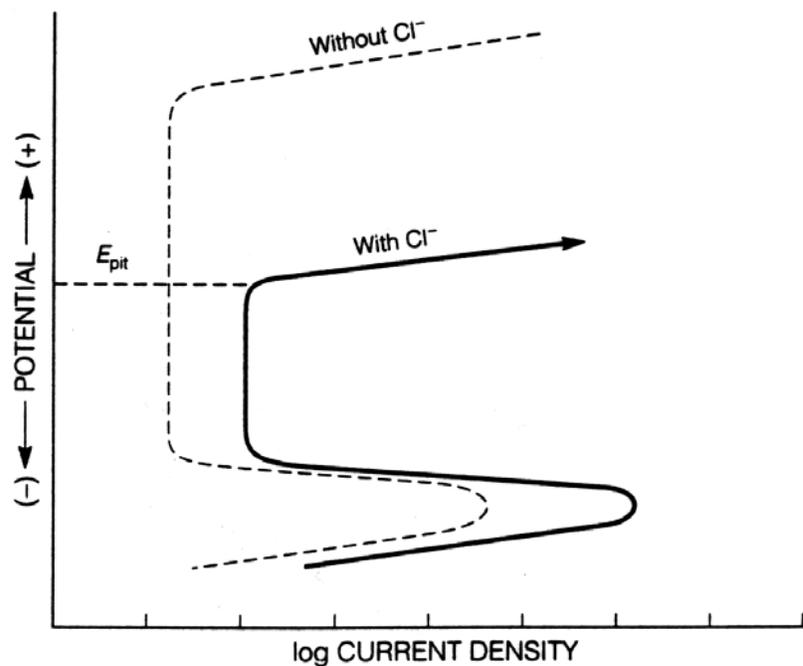


Figura 39 - Esquematização da determinação do potencial crítico de pite [E_{pit} .]

Um potencial de proteção para o processo de formação de pite, E_{prot} , foi definido por voltametria cíclica, como apresentado na Figura 40. Após alguma polarização anódica acima do E_{pit} , a direção da varredura é invertida observando-se certa histerese na qual a curva de polarização segue a curva de dissolução ativa. O potencial no cruzamento com a curva de passivação é definido como potencial de proteção, E_{prot} . Abaixo deste potencial não há crescimento dos pites formados. Em contrapartida, novos pites só serão nucleados a potenciais acima de E_{pit} . Ligas que não apresentam histerese são resistentes à formação de pites.

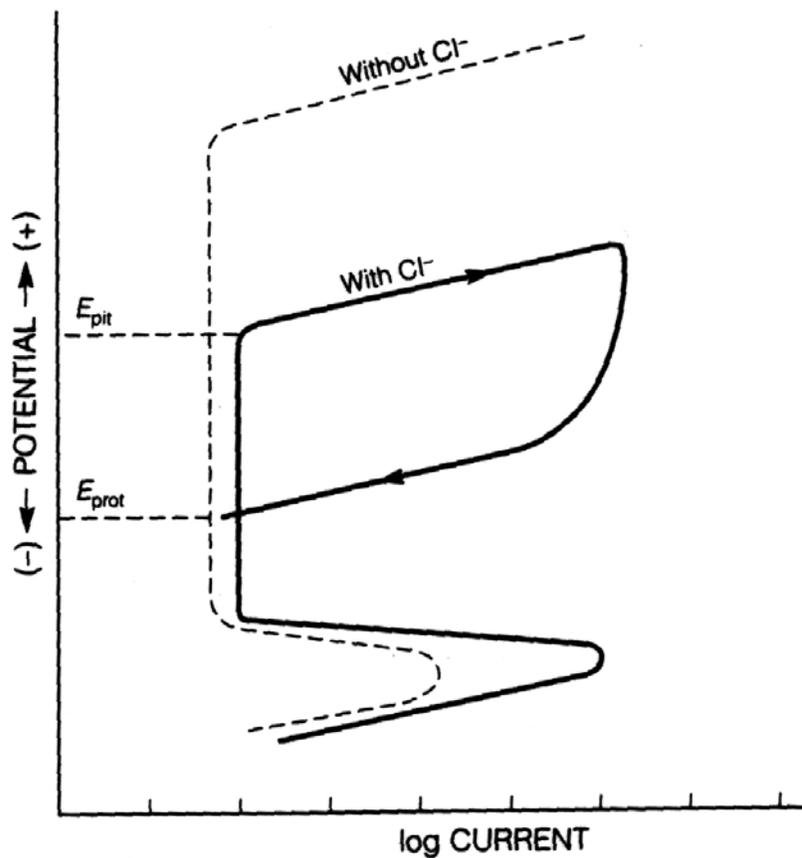


Figura 40 - Voltametria cíclica indicando a ocorrência de pites em E_{pit} e o potencial de proteção em E_{prot} .

4.5 - CORROSÃO INTERGRANULAR

A corrosão intergranular é uma forma de ataque localizado na superfície metálica, na qual um caminho estreito é corroído preferencialmente ao longo dos contornos de grãos. Ela se inicia sobre a superfície e ocorre devido a células de ação local, na vizinhança imediata de um contorno de grão. A força motriz é a diferença no potencial de corrosão que se desenvolve entre uma zona fina do contorno de grão e o volume dos grãos adjacentes.

Esta diferença de potencial pode ser devida a diferenças na composição entre as duas zonas. A diferença na composição pode desenvolver-se como um resultado da migração de impurezas ou elementos de liga, para os contornos de grãos. A corrosão intergranular pode causar uma diminuição na elongação, e em casos severos isto leva à perda marcante nas propriedades de tração, embora somente um pequeno volume do metal tenha sido corroído.

Em algumas circunstâncias, a região de um contorno de grão torna-se muito reativa, resultando numa corrosão inter-granular, provocando a desintegração da liga ou perda de resistência mecânica. Este fenômeno pode ser causado pela presença de impurezas no contorno de grão, diminuição do teor de um elemento nas áreas do contorno ou ainda um enriquecimento do contorno por um elemento de liga.

Uma vez que a maioria da corrosão intergranular é o resultado de pequenas diferenças na composição nos contornos de grãos, a história metalúrgica de uma liga torna-se importante. Tratamentos térmicos e trabalho a frio de ligas não somente afetam o tamanho e forma de grãos mas também a composição, localização, quantidade e tamanho dos constituintes intermetálicos.

A corrosão intergranular ocorre mais comumente em aços inoxidáveis austeníticos, ligas de cobre e de alumínio.

4.5.1 - CORROSÃO INTERGRANULAR DE AÇOS INOXIDÁVEIS (AUSTENÍTICOS)

Quando esses aços são aquecidos na faixa de temperatura compreendida entre 425°C – 815 °C, tornam-se sensibilizados ou suscetíveis à corrosão intergranular. A teoria mais aceita para este fenômeno baseia-se no empobrecimento de cromo nas áreas adjacentes ao contorno de grão, devido à precipitação de $Cr_{23}C_6$, de acordo com o esquematizado na Figura 41.

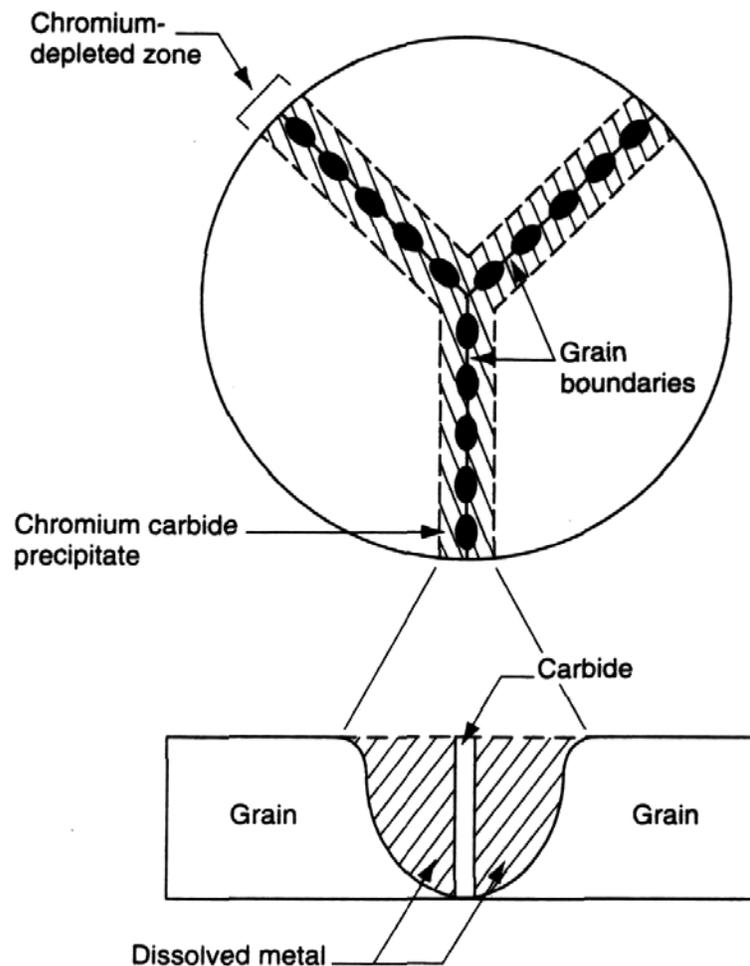


Figura 41 - Esquema de um aço inoxidável sensibilizado [JONES, 1996]

A fase da liga com menor concentração de cromo, no contorno de grão, torna-se muito menos resistente à corrosão. Abaixo de uma concentração de 12% de Cr, o filme de óxido de cromo formado na superfície de liga, torna-se pouco passivante. Forma-se, portanto, uma pilha entre o contorno do grão (zona anódica) e a região central do grão (zona catódica). Com o agravante da relação desfavorável entre as áreas anódicas e catódicas ($A_{anódica} \ll A_{catódica}$) inicia-se o processo de corrosão localizada que progride por entre os grãos (intergranular).



Corrosão em torno de cordão de solda em aço inoxidável.

4.5.2 - DECAIMENTO POR SOLDA

Muitas falhas ocorrem em aços inoxidáveis soldados devido a um mecanismo de corrosão intergranular, conhecido como decaimento por solda.

A zona de decaimento por solda no metal base se localiza a certa distância do cordão de solda. Esta forma de corrosão intergranular é altamente localizada e ocorre devido ao processo de sensitização, conforme discutido no item acima.

4.5.3 - CONTROLE DE SENSITIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Para se minimizar a ocorrência de corrosão intergranular nesses aços, tem-se as seguintes alternativas:

- a) tratamento térmico: tratamento de solubilização dos carbeto ($Cr_{23}C_6$) a temperatura superior a 815 °C, seguido de resfriamento rápido;
- b) adição de elementos de liga (Ti, Nb) que formam carbeto, preferencialmente ao cromo. São os chamados aços estabilizados (aços 321 e 347, respectivamente);
- c) diminuição do teor de carbono abaixo de 0,03%.

4.5.4 - ATAQUE EM LINHA DE FACA

Os aços estabilizados podem ser atacados intergranularmente, sob certas condições, devido à precipitação de carbeto de cromo.

Este ataque é semelhante ao decaimento por solda, pois ambos resultam de uma corrosão intergranular provocada pela solda.

São duas as principais diferenças:

- pode aparecer numa linha estreita adjacente à solda, enquanto o decaimento por solda ocorre a distâncias maiores;
- pode ocorrer em aços estabilizados.

Este fenômeno tem a ver com a solubilidade do nióbio ou titânio em aços inoxidável estabilizados. No caso do nióbio, o carbeto de nióbio dissolve no metal a altas temperaturas ($T > 1230$ °C), próximo ao cordão de solda, permanecendo em solução quando resfriado rapidamente. Entretanto, na região vizinha, este permanece solubilizado. Desta

forma, numa estreita faixa (com apenas alguns grãos de espessura) o carbono se mantém livre para reagir com o cromo e formar o carbeto $Cr_{23}C_6$ quando a temperatura atingir os 425 °C, durante um processo posterior de alívio de tensões ou de nova soldagem. Para evitar o ataque em linha de faca sugere-se um aquecimento na região de temperaturas onde ocorre a precipitação dos carbetos de nióbio e dissolução dos carbetos de cromo, após a soldagem de toda a estrutura.

Deve-se salientar que outras ligas são suscetíveis ao ataque intergranular, como por exemplo, as ligas tipo (Al-Cu) endurecidos por precipitação.

4.6 - CORROSÃO POR ATAQUE SELETIVO

O processo de corrosão seletiva ocorre quando um ou mais componentes da liga são mais susceptíveis a corrosão que os outros. Os elementos susceptíveis de dissolução seletiva são geralmente mais ativos eletroquimicamente e são dissolvidos anodicamente por contato galvânico com componentes mais nobres. O exemplo mais importante de corrosão seletiva é a remoção de zinco de latão (dezincificação). Um outro exemplo é a corrosão gráfica do aço fundido.

4.6.1 - DEZINCIFICAÇÃO

É o nome dado ao ataque seletivo que ocorre nos latões com teor de zinco maior que 15%, normalmente devido a prolongadas exposições a água aerada com altas concentrações de CO_2 e/ou Cl^- . Ligas de cobre zinco contendo duas fases ($\alpha + \beta$) são mais susceptíveis a dezincificação, especialmente se a liga rica em zinco - fase β for contínua. A remoção do zinco origina uma superfície porosa com uma fina camada de cobre e óxido de cobre.

O processo de dezincificação pode ocorrer de uma forma uniforme ou de forma localizada. Embora não ocorram variações dimensionais significativas, o material pode sofrer falhas inesperadas devido à diminuição na resistência do material dezincificado. O ataque uniforme aparece, preferencialmente, em latões de alto teor de zinco em ambientes ácidos,

enquanto que o localizado aparece em latões de baixo teor de zinco em soluções neutras ou alcalinas. Estes são aspectos gerais e muitas exceções têm ocorrido.

A dezincificação pode ser eliminada ou reduzida, diminuindo-se a agressividade do meio (por exemplo, retirando o O_2) ou por proteção catódica. Tais métodos são anti-econômicos, de forma que é comum o uso de ligas menos suscetíveis a esse fenômeno. O latão vermelho (< 15% Zn) é quase imune à dezincificação, e a adição de pequenas quantidades de P, As ou Sb à liga de Cu, 28% Zn, 1% Sn (admiralty brass) provou ser muito eficaz.

O mecanismo que mais explica o processo de dezincificação considera duas etapas. Numa primeira há a dissolução simultânea da liga seguida pela redeposição do cobre. Como consequência haverá a formação de uma camada de cobre porosa. Numa Segunda etapa há a dissolução seletiva do zinco. Esta última etapa não é a etapa determinante do processo devido à baixa taxa de difusão do zinco em estado sólido.

4.6.2 - CORROSÃO GRAFÍTICA

É um ataque seletivo que ocorre nos ferros fundidos cinzentos. Recebe esse nome devido ao fato que o ferro fundido parece tornar-se grafítizado. Neste caso, o ataque seletivo ocorre na matriz do ferro, deixando uma rede de grafite, que é catódica em relação ao ferro. Situações perigosas podem ocorrer, já que o ferro fundido perde sua resistência mecânica. A corrosão grafítica é um processo lento e não ocorre em ferros fundidos dúcteis, maleáveis ou brancos, porque a rede de grafite não é contínua.

4.7 - CORROSÃO POR EROSÃO

É o aumento da taxa de deterioração do filme protetor da superfície de um metal provocado pelo movimento relativo do fluido e superfície metálica, como apresenta a Figura 42.

A velocidade do meio corrosivo exerce um papel importante, pois quanto maior a velocidade do fluido, maior a velocidade de corrosão. A presença de partículas sólidas no fluido aumenta a taxa de corrosão por erosão.

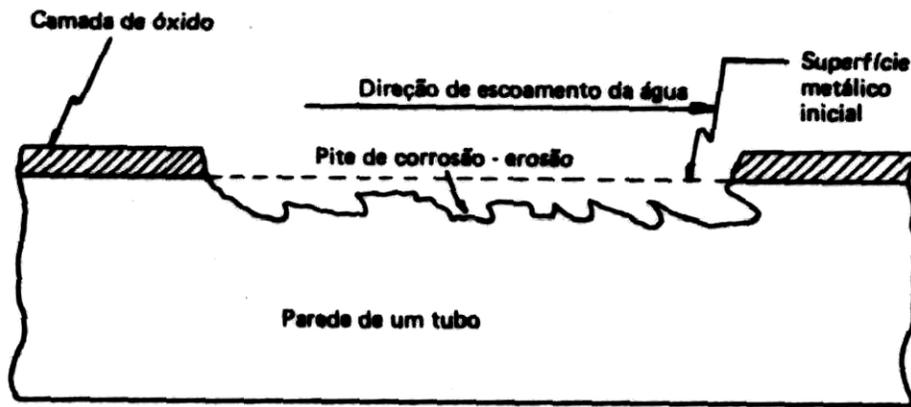


Figura 42 - Representação esquemática dos defeitos causados por corrosão-erosão na parede de um tubo

A corrosão por erosão pode ocorrer em metais ou ligas que são completamente resistentes a um meio particular e baixas velocidades. O contato galvânico pode aumentar significativamente o efeito deste tipo de corrosão.

Para se combater a corrosão por erosão, pode-se realizar, em ordem de importância, os seguintes procedimentos:

- i)- usar materiais de maior resistência mecânica;
- ii)- projetos adequados, no sentido da forma ou da geometria do equipamento. Um exemplo típico é o aumento do diâmetro de um tubo diminuindo assim a velocidade do fluido e assegurando um fluxo laminar;
- iii)- alteração do meio ambiente, desaeração ou adição de inibidores (pouco econômico);
- iv)- recobrimentos (aplicações de recobrimentos de diferentes espécies);
- v)- proteção catódica (ajuda a reduzir o ataque, não sendo porém muito eficiente).

Um caso particular da corrosão por erosão é conhecido como danos por cavitação, que é causada pela formação e colapso de bolhas de vapor em um líquido, próximo à superfície metálica.

Entretanto, materiais com resistência mecânica semelhante, como o aço inox e o aço carbono, apresentam diferentes resistências a corrosão por erosão. Da mesma forma, ligas de níquel e de titânio são resistentes à corrosão por erosão. O fator que explica esta resistência e a maior dureza das camadas passivantes formadas sobre estas ligas.

A corrosão por erosão se manifesta na forma de ondas, lágrimas ou de depressões na forma de patas de cavalo na superfície da liga. Na Figura 43 Está apresentado uma caso de corrosão por erosão na forma de lágrima. O mecanismo que melhor descreve a forma deste tipo de corrosão está apresentado na Figura 44.



Figura 43 - Corrosão por erosão de um tubo de condensador de latão apresentando forma de lágrimas.

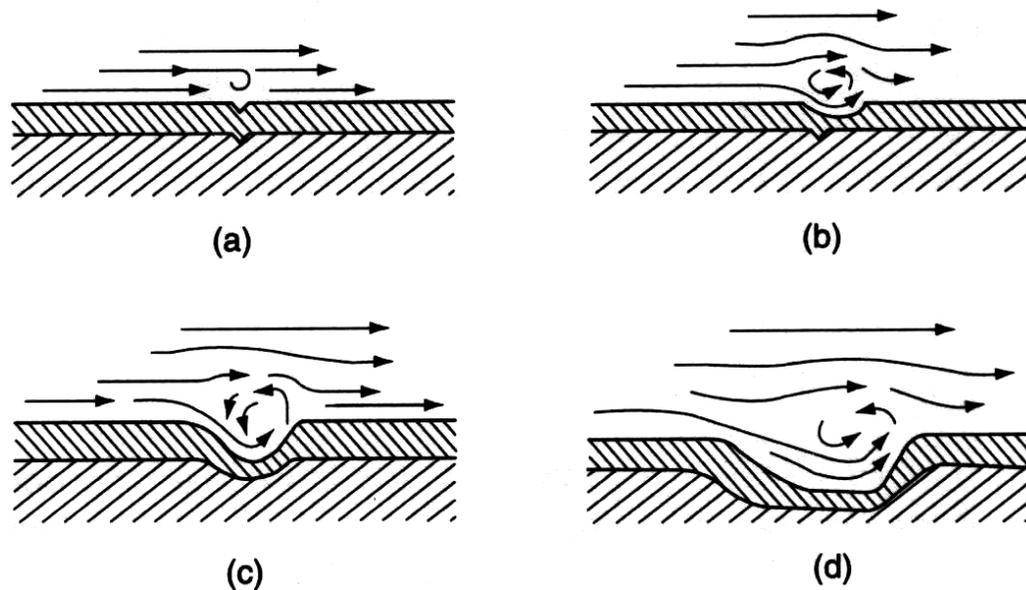


Figura 44 - Mecanismo de turbulência em quina para pites de corrosão por erosão [JONES, 1996].

A prevenção deste tipo de corrosão pode ser feita através de modificações no desenho das peças de forma a diminuir zonas de alta turbulência e velocidade de fluido.

4.8 - CORROSÃO SOB TENSÃO

Os projetos de equipamentos, estruturas ou qualquer dispositivo metálico são realizados geralmente com base no limite de escoamento do material, que pode ser determinado conhecendo-se sua curva tensão-elongação.

Ocorre, no entanto, que os materiais metálicos em determinados ambientes corrosivos podem sofrer uma ruptura inesperada, mesmo quando submetidos a tensões muito menores do que aquelas para os quais foram projetados para resistir. Isto pode ocorrer mesmo que o metal seja corroído muito lentamente nesse meio corrosivo e na ausência de tensões mecânicas.

O que se observa é que a associação de esforços mecânicos e corrosão provoca um comportamento distinto daquele que o metal teria quando sujeito a apenas uma dessas variáveis, podendo apresentar falhas prematuras em níveis de tensão muito abaixo da tensão de escoamento, como mostrado esquematicamente na Figura 45. Este fenômeno é conhecido como corrosão sob tensão fraturante **SCC** (stress corrosion craking). Basicamente, considera-se que são necessárias três condições para que ocorra corrosão sob tensão : Ambiente corrosivo; material susceptível; tensão de tração.

Esta forma de corrosão se manifesta através do aparecimento de trincas que se desenvolvem, produzindo a ruptura dos metais, sem que o metal ou liga seja virtualmente atacado em sua superfície.

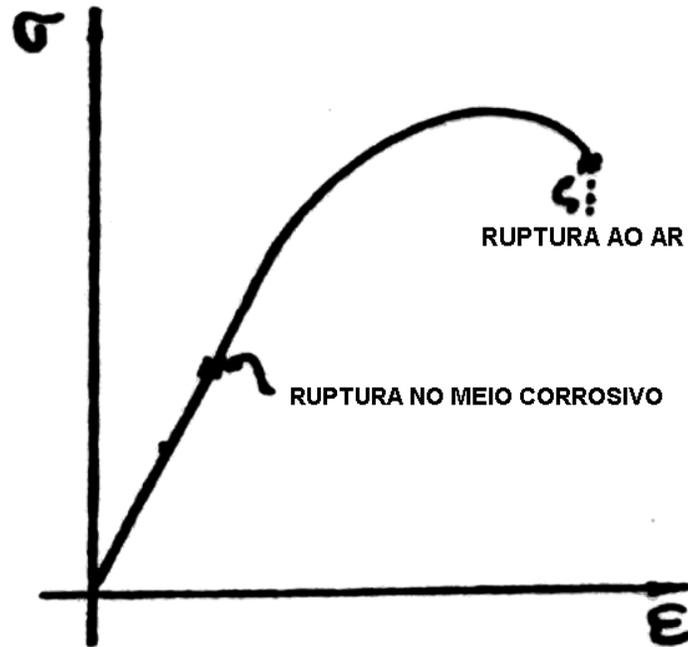


Figura 45 - Efeito do meio corrosivo na curva de tensão-elongação

De acordo com o caminho que essas trincas percorrem diferenciam-se dois tipos de propagação;

- a) Intergranular: a fratura se propaga pelo contorno do grão;
- b) Transgranular: a fratura se propaga dentro do grão.

É importante salientar que a corrosão sob tensão não precisa, necessariamente, de uma tensão mecânica aplicada para se manifestar. Tensões residuais provocadas por tratamentos térmicos, trabalho a frio, etc. também induzem esse tipo de ataque.

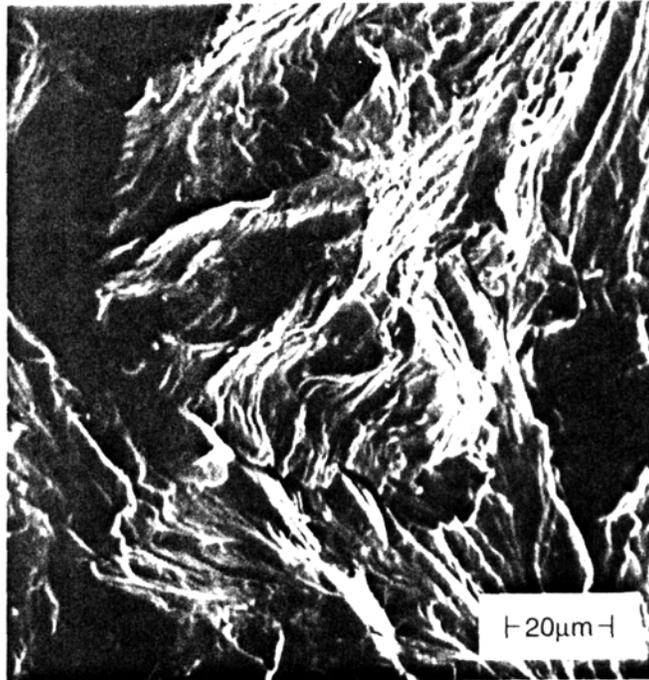
Historicamente, o aparecimento da corrosão sob tensão tem sido detectado nos seguintes casos [D'ALKAINE, 1988]:

- i) Fragilidade cáustica de aços de baixo carbono (1865).
- ii) "Season cracking" de latões (1906).
- iii) Trincas em aços inoxidáveis austeníticos (1937).
- iv) Corrosão sob tensão de ligas de alumínio (1938).
- v) Corrosão sob tensão de ligas de titânio (1966).

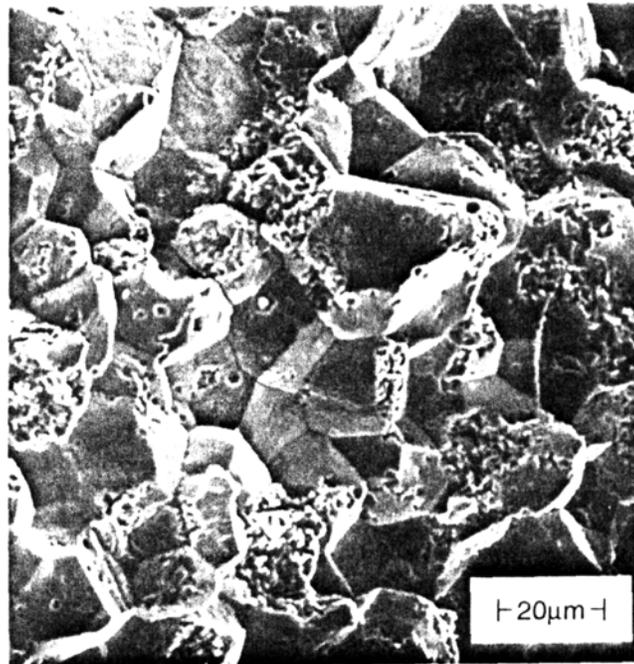
4.8.1 - EFEITOS METALÚRGICOS

Metais puros são mais resistentes a SCC que ligas do mesmo metal base mas não são imunes. Basicamente, todas as ligas são susceptíveis a SCC em algum grau, num meio apropriado, e esta susceptibilidade aumenta com o aumento das tensões em qualquer tipo de liga.

A SCC pode ser tanto transgranular quanto intergranular, mas as trincas seguem uma direção sempre normal à componente da tensão de tração. No caso de falhas transgranulares, as trincas se propagam através de grãos em planos específicos, de menor índice como $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{210\}$. Este tipo de falha é, no entanto, menos freqüente que a intergranular. Exemplos de seções metalográficas da morfologias dos dois tipos de falhas estão apresentados na Figura 46.



(a)



(b)

Figura 46- Superfícies fraturadas por MEV. (a) SCC transgranular de aço inox austenítico em solução de HCl quente. (b) SCC intergranular de aço carbono em solução de nitrato aquecida.

4.8.2 - EFEITO ELETROQUÍMICO

O potencial eletroquímico tem um efeito crítico na SCC. Na Figura 47 está apresentado esquematicamente uma curva de polarização anódica para uma liga que sofre transição ativa/passiva sendo resistente à corrosão. Neste esquema estão indicadas duas regiões, representadas pelas áreas tracejadas, onde ocorrem SCC. A passivação parece ser um prerequisite para a SCC, entretanto, esta ocorre na interface entre as regiões ativa/passiva e passiva/transpassiva.

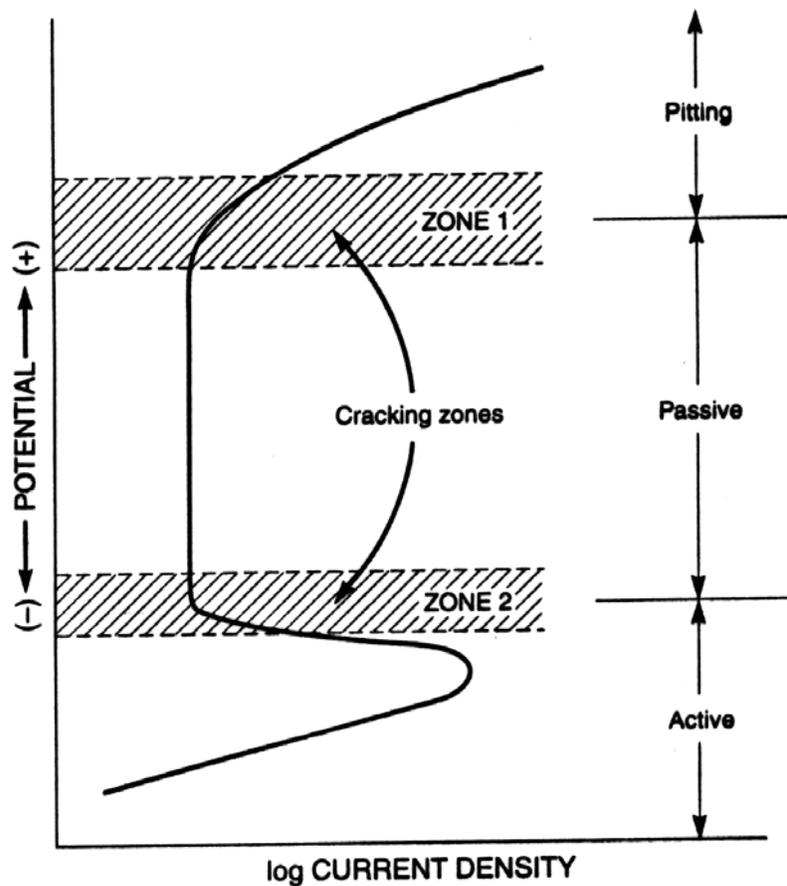


Figura 47 - Esquema de curva de polarização anódica mostrando zonas de suscetibilidade de SCC.

A taxa de crescimento das trincas é proporcional à corrente de dissolução anódica. Entretanto, em alguns sistemas, particularmente com rápida propagação de trincas transgranulares, a taxa de crescimento das trincas é superior à prevista pela dissolução eletroquímica. Uma explicação para este fenômeno pode ser obtida através da observação de que a solução no interior das trincas se torna ácida, provavelmente por reação de hidrólise. Uma reação espontânea de dissolução necessita de uma correspondente de redução. No caso da reação catódica ser de redução do íon hidrogênio, haverá a formação do gás hidrogênio nas trincas gerando tensões e favorecendo a SCC.

4.9 - CORROSÃO POR HIDROGÊNIO

O hidrogênio pode estar acessível na superfície do metal de várias fontes, incluindo a redução catódica do hidrogênio da água:



Estas reações catódicas podem ocorrer durante corrosão, proteção catódica, decapagem ácida, ou outro processo de limpeza. O hidrogênio penetra na rede como hidrogênio nascente, ou atômico, que é uma forma intermediária na formação da molécula de H_2 na superfície pelas equações 4.2 ou 4.3. Processos que envolvem polarização catódica aceleram a formação de hidrogênio. Deve-se, portanto, selecionar ligas e condições de operação para prevenir o dano causado pelo hidrogênio.

Alguns elementos, quando dissolvidos na liga, retardam a formação do H_2 aumentando o tempo de residência do hidrogênio nascente na superfície. Desta forma há o favorecimento da difusão do hidrogênio para o interior da liga causando danos por hidrogênio. Os elementos mais comuns que retardam a saída do hidrogênio são: P, Sb, As, S, Se, Te e CN. O mais comum é o enxofre, por estar presente em fluidos como o petróleo, gás natural, águas de poços e vapores geotérmicos.

4.9.1 - EMPOLAMENTO POR HIDROGÊNIO

Quando uma quantidade razoável de hidrogênio nascente é gerada, numa inhomogeneidade cristalina ou metalúrgica, haverá sua recombinação para formar moléculas de H_2 . O acúmulo destas moléculas formará uma fase gasosa que desenvolverá grande pressão suficiente para provocar a ruptura das ligações atômicas, formando vazios microscópicos e macrobolhas. Este mecanismo está representado na Figura 48.

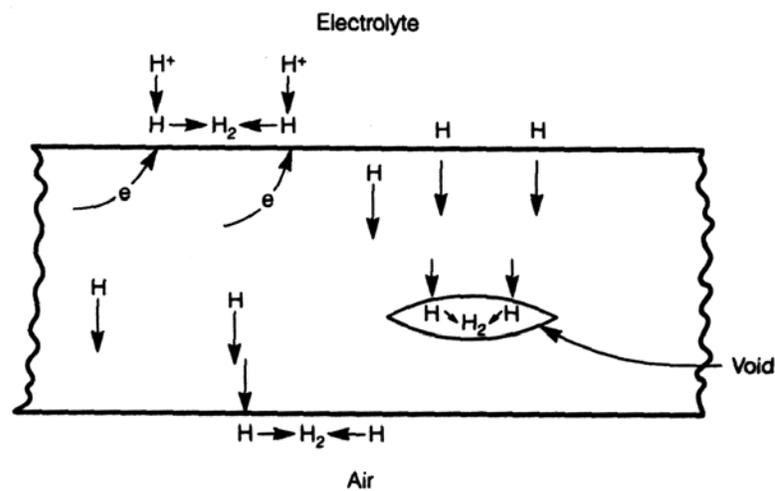


Figura 48 - Representação esquemática do mecanismo de difusão e formação de bolhas por hidrogênio.

Uma macrobolha está representada na Figura 49. O aumento da concentração de H_2 e conseqüente aumento da pressão no interior do vazio é suficiente para a ruptura do material.



Figura 49 - Tubo de aço carbono com empolamento pelo hidrogênio, ocasionado por H₂S e água [GENTIL, 1996]

A prevenção do empolamento por hidrogênio pode ser feita através das seguintes medidas:

Utilização de revestimentos. Revestimentos metálicos, inorgânicos ou orgânicos são sempre utilizados como forma de prevenção de empolamento. Estes revestimentos, entretanto, não deverão ser permeável ao hidrogênio para que sejam eficientes. Aços cladeados com aço inox austenítico ou níquel são sempre utilizados com este propósito.

Utilização de inibidores: Inibidores podem ser utilizados uma vez que estes reduzem a taxa de corrosão e de redução do hidrogênio.

Remoção de elementos nocivos: Empolamento geralmente ocorre em metais contendo elementos geradores de hidrogênio como sulfetos, compostos com arsênico, cianetos e íons contendo fósforo.

Substituição de ligas : Aços contendo níquel e ligas a base de níquel apresentam uma baixa taxa de difusão para o hidrogênio e são utilizadas para prevenir empolamento por hidrogênio.

4.9.2 - FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

O exato mecanismo para a fragilização por hidrogênio não é bem conhecido, como para o caso do empoamento por hidrogênio. A causa inicial é a mesma : penetração de hidrogênio nascente na estrutura do metal. Para o caso de titânio e outros metais formadores de hidretos, o hidrogênio dissolvido reage para formar compostos hidreto frágeis. Em outros materiais, como o aço e o ferro, a interação entre o hidrogênio dissolvido e o metal não é completamente conhecida.

A maioria dos mecanismos propostos para a fragilização por hidrogênio se baseia na interferência no escorregamento de planos pelo hidrogênio. Esta interferência pode ser devida ao acúmulo de hidrogênio próximo ao sitio de deslocação ou microvazios.

A fragilização por hidrogênio é distinta da corrosão sob tensão fraturante – SCC. Casos em que uma corrente aplicada torna o metal mais anódico e acelera o processo de fratura são considerados como SCC, com o processo de dissolução anódica contribuindo para o progresso das trincas. Por outro lado, casos em que a fratura é acentuada por corrente de direção oposta (catódica), que aceleram o processo de redução do hidrogênio, são considerados de fragilização por hidrogênio. Estes dois fenômenos são apresentados esquematicamente na Figura 50 para cada modo de aplicação de corrente.

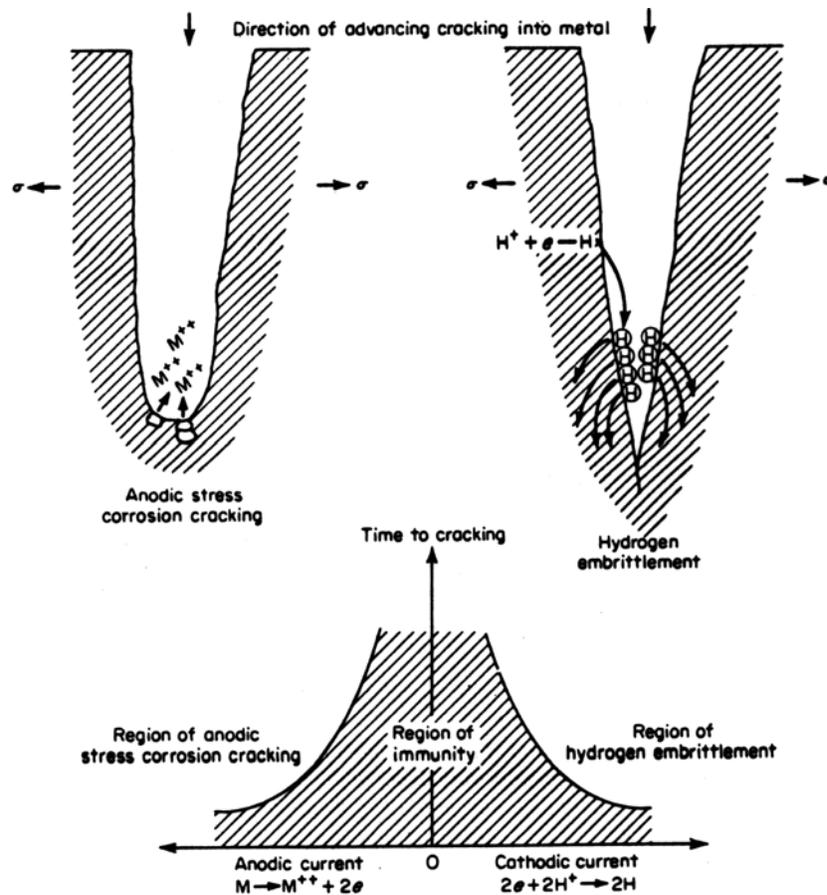


Figura 50 - Esquema apresentando a diferença entre SCC e fragilização por hidrogênio.

A prevenção da fragilização por hidrogênio pode ser obtida através das seguintes medidas:

Redução da taxa de corrosão: A fragilização por hidrogênio ocorre frequentemente devido a processos de decapagem ácida. Pela utilização de inibidores pode haver uma considerável redução no ataque ao metal base.

Alteração das condições de eletrodeposição: Um controle mais apropriado das condições de eletrodeposição ou de limpeza eletroquímica pode ser utilizado para diminuir a evolução de hidrogênio na superfície do metal.

Aquecimento do metal: A fragilização por hidrogênio é um processo reversível, especialmente em aços. Se o hidrogênio for removido as propriedades do material se assemelham bastante ao do material isento de hidrogênio.

Substituição da liga: Os materiais mais susceptíveis à fragilização por hidrogênio são os aços de alta resistência a deformação. Ligas com níquel ou molibdênio reduzem a susceptibilidade a fragilização por hidrogênio.

5 - FATORES QUE INFLUENCIAM A CORROSÃO

Neste item, são apresentados os meios corrosivos mais frequentemente encontrados: atmosfera, águas naturais, solos e produtos químicos. A fim de se destacar a importância que representa a natureza do meio corrosivo que se encontra na imediata proximidade da superfície metálica.

5.1 - CORROSÃO ATMOSFÉRICA

Embora as atmosferas possam ser classificadas em quatro tipos básicos: urbana, Industrial, Marítima ou Rural. Muitas, estas apresentam características mistas, além de não haver uma demarcação definida para cada tipo. Ainda pode haver locais com micro- climas de características diferentes da região em que se encontram.

Com relação à forma de corrosão atmosférica, esta pode ser classificada em três tipos : Seca, Úmida ou Aquosa.

Todos os materiais que possuem uma energia livre negativa de formação de óxido apresentam **corrosão atmosférica seca**, na ausência de água. Neste caso, tem-se uma lenta oxidação com formação de produtos de corrosão, podendo o mecanismo ser considerado puramente químico : caso do *tarnishing*, escurecimento de prata ou de cobre por formação de Ag_2S e CuS , respectivamente, devido à presença de gás sulfídrico, H_2S , na atmosfera ou meio ambiente.

Quando a atmosfera apresenta umidade relativa menor que 100%, forma-se um fino filme de eletrólito sobre a superfície metálica causando um processo de **corrosão atmosférica úmida**. A velocidade do processo corrosivo dependerá da umidade relativa, dos poluentes atmosféricos e higroscopicidade dos produtos de corrosão.

Quando os materiais estão em contato com uma atmosfera com cerca de 100% de umidade relativa, ocorre condensação na superfície metálica e tem-se um processo de **corrosão atmosférica molhada**.

5.1.1 - FATORES QUE AFETAM A CORROSÃO ATMOSFÉRICA

5.1.1.1 - PRODUTO DE CORROSÃO

Os produtos de corrosão podem ser solúveis ou insolúveis. Os produtos de corrosão solúveis podem aumentar as taxas de corrosão, quer seja aumentando a condutividade do eletrólito sobre a superfície metálica, ou por agir higroscopicamente, formando soluções quando a umidade ambiental é alta. Por outro lado, os produtos de corrosão insolúveis geralmente reduzem a taxa de corrosão, por atuarem como uma barreira entre a atmosfera e a superfície metálica. Por exemplo, Pb e Al corroem inicialmente mas os produtos de corrosão posteriormente protegem o substrato. Às vezes os produtos de corrosão insolúveis aumentam a taxa de corrosão, por conservarem a umidade em contato com a superfície metálica.

5.1.1.2 - COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA

A composição nominal aproximada da atmosfera, excluindo impurezas, é dada na Tabela 6.

A maioria dos constituintes é relativamente constante, exceto os de vapor de água, que seguem as variações climáticas, estação do ano e localização. Entre os outros constituintes, O_2 e CO_2 são importantes do ponto de vista de corrosão. O oxigênio dissolvido no eletrólito é o reagente catódico nos processos de corrosão. Além disso, desde que filmes eletrólitos são finos, a difusão de oxigênio através do filme, de uma interface para outra, é rápida. A influência do CO_2 é importante apenas no caso de uns poucos metais: por exemplo, na corrosão do Zn e, em uma extensão menor, na corrosão dos aços.

Tabela 6 - Composição nominal da atmosfera

CONSTITUINTE	DENSIDADE (g/m ³)	PORCENTAGEM EM PESO (%)
Ar	1172	100
Nitrogênio	879	75
Oxigênio	269	23
Argônio	15	1,26
Vapor de água	8	0,7
Dióxido de carbono	0,5	0,04
Neônio	0,014	12 x 10 ⁻⁴
Kriptônio	0,004	3 x 10 ⁻⁴
Hélio	0,0008	7 x 10 ⁻⁵
Xenônio	0,0005	4 x 10 ⁻⁵
Hidrogênio	0,00005	4 x 10 ⁻⁶

5.1.1.3 - CONTAMINANTES NA ATMOSFERA

As concentrações dos principais contaminantes na atmosfera estão apresentadas na Tabela 7. Entre estes contaminantes os óxidos de enxofre e, principalmente, o dióxido de enxofre, exercem uma influência importante sobre a corrosão atmosférica dos aços e do zinco. As duas principais fontes de dióxido de enxofre na atmosfera são a oxidação atmosférica do ácido sulfídrico (H₂S), produzido pela decomposição de compostos orgânicos contendo enxofre, e a queima de combustíveis contendo enxofre. A última destas fontes predomina em países industrializados.

Tabela 7 - Concentrações típicas de impurezas na atmosfera

IMPUREZA	CONCENTRAÇÕES ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	REGIÃO INDUSTRIAL	REGIÃO RURAL
Dióxido de enxofre	100 - 350	40 - 100
Trióxido de enxofre	1 - 3,5	0,4 - 1
Ácido sulfídrico	1,5 - 90	0,15 - 0,45
Amônia	4,8	2,1
Cloreto	2,7 - 8,2	5,4
Partículas de fumaça	100 - 250	15 - 60

5.1.1.3.1 - ATMOSFERA INDUSTRIAL

A atmosfera industrial é caracterizada pela contaminação, principalmente, de compostos de enxofre. Embora outros contaminantes agressivos estejam presentes, o dióxido de enxofre (SO_2) é mais importantes. O dióxido de enxofre é captado pela umidade das partículas de pó oxidando-se por processos catalíticos e formando ácido sulfúrico que se deposita em gotículas microscópicas nas superfícies expostas, juntamente com uma parte de dióxido de enxofre e de ácido sulfuroso. O resultado é que os contaminantes de uma atmosfera industrial juntamente com a umidade atmosférica, produzem uma película de ácido altamente corrosivo nas superfícies expostas. As atmosferas urbanas (queima de combustível) constituem casos especiais de atmosferas industriais, mais amenas.

Tem-se observado que o dióxido de enxofre é adsorvido seletivamente sobre vários metais. Aços com ferrugem, por exemplo, adsorvem quantidades consideráveis de SO_2 . Sob condições de umidade, em presença de SO_2 , forma-se ácido sulfúrico. Metais como cobre, chumbo e níquel são atacados por H_2SO_4 , formando seus sulfetos. Alguns dos sulfatos, como o PbSO_4 , sendo insolúveis, propiciam proteção ao substrato, enquanto que outros sulfatos, como os de níquel e de cobre são solúveis sob ação da umidade e protegem os metais somente após certo período.

No caso do aço, diferentemente dos metais não ferrosos onde o SO_2 é consumido, o sulfato ferroso é hidrolisado para formar óxidos, e o H_2SO_4 é regenerado. O dióxido de enxofre, portanto, atua como catalisador para a corrosão de metais ferrosos. Um íon SO_4^{2-} catalisa a dissolução de mais de cem átomos de ferro, antes de ser lixiviado ou formar um sulfato básico.

Um outro contaminante atmosférico é o sulfato de amônia formada em regiões industrializadas. O sulfato de amônia é higroscópico e ácido estimulando o início de processos de corrosão.

Partículas não absorventes, silicosas, afetam a corrosão por facilitarem os processos de aeração diferencial em pontos de contato com a superfície metálica. Partículas absorventes presentes na atmosfera, tais como o carvão vegetal ou fuligem, embora inertes, absorvem SO_2 e vapor de água, para formar eletrólitos ácidos corrosivos.

As atmosferas industriais são, em geral, 50-100 vezes mais corrosivas do que as áreas desertas, devido à presença destes gases de enxofre.

5.1.1.3.2 - ATMOSFERA MARINHA

Um segundo tipo de contaminante atmosférico são as partículas salinas de cloreto de sódio. A atmosfera marinha está carregada com partículas de cloreto de sódio trazidas pelo vento e depositada nas superfícies expostas. A quantidade de contaminação em sal decresce rapidamente com a distância do mar e é grandemente afetada pelos ventos (intensidade e direção).

O cloreto de sódio, ou sal marinho, contém quantidades apreciáveis de íons de potássio, magnésio e cálcio que são higroscópicos. O íon Cl^- é agressivo aos aços inoxidáveis, provocando corrosão por pites.

5.1.1.3.3 - ATMOSFERA RURAL

A atmosfera rural não contém contaminantes químicos fortes, mas pode conter poeiras orgânicas e inorgânicas. Seus principais constituintes são a umidade e elementos gasosos como oxigênio e dióxido de carbono.

As atmosferas áridas ou tropicais são casos especiais de atmosfera rural. Em climas áridos há pouca ou nenhuma chuva mas pode haver às vezes umidade relativa elevada e condensação. Nas regiões tropicais, além da temperatura média elevada, o ciclo diário inclui uma umidade relativa elevada, insolação intensa e longos períodos noturnos de condensação. Em regiões confinadas, a umidade de condensação pode persistir bastante tempo após o nascer do sol. Tais condições podem provocar ambientes bastante corrosivos.

Uma outra fonte de contaminação atmosférica rural é o composto de nitrogênio. Estes compostos podem ser originados de fontes naturais: por exemplo, a formação de amônia durante tempestades elétricas e de fontes sintéticas, tais como aquelas formadas devido ao uso crescente de fertilizantes artificiais. A presença de amônia causa corrosão sob tensão de latão trabalhado a frio.

5.1.1.4 - OUTROS FATORES

Além dos contaminantes citados a corrosão atmosférica é influenciada por um conjunto de fatores, muitas vezes inter-relacionados: temperatura, umidade relativa como apresenta Figura 51 (orvalho, condensação e mesmo chuva, na ausência da umidade, a maioria dos contaminantes teria pouco ou nenhum efeito), direção dos ventos e velocidade dos ventos, radiação solar, pluviosidade, condensação e etc.

Os materiais mais empregados como resistentes aos diferentes tipos de atmosferas são: cobre, chumbo, alumínio e aço galvanizado. O aço carbono, com pequena quantidade de cobre, também é resistente à corrosão atmosférica uma vez que o cobre auxilia na formação de uma película protetora sobre o aço. Pequenas quantidades de níquel e cromo são úteis em atmosferas industriais, pois formam sulfatos insolúveis que protegem o metal.

Outro fenômeno importante também ocorre quando os materiais estão expostos à atmosfera. Com a diminuição da temperatura ambiente nos períodos noturnos, ocorre condensação de umidade em regiões da estrutura metálica onde a evaporação está dificultada e, portanto, o ataque do metal. Um bom exemplo deste fenômeno, denominado corrosão protegida, é a corrosão que ocorre nas partes internas das portas dos automóveis. Para se evitar este tipo de corrosão deve-se cobrir o metal com películas protetoras.

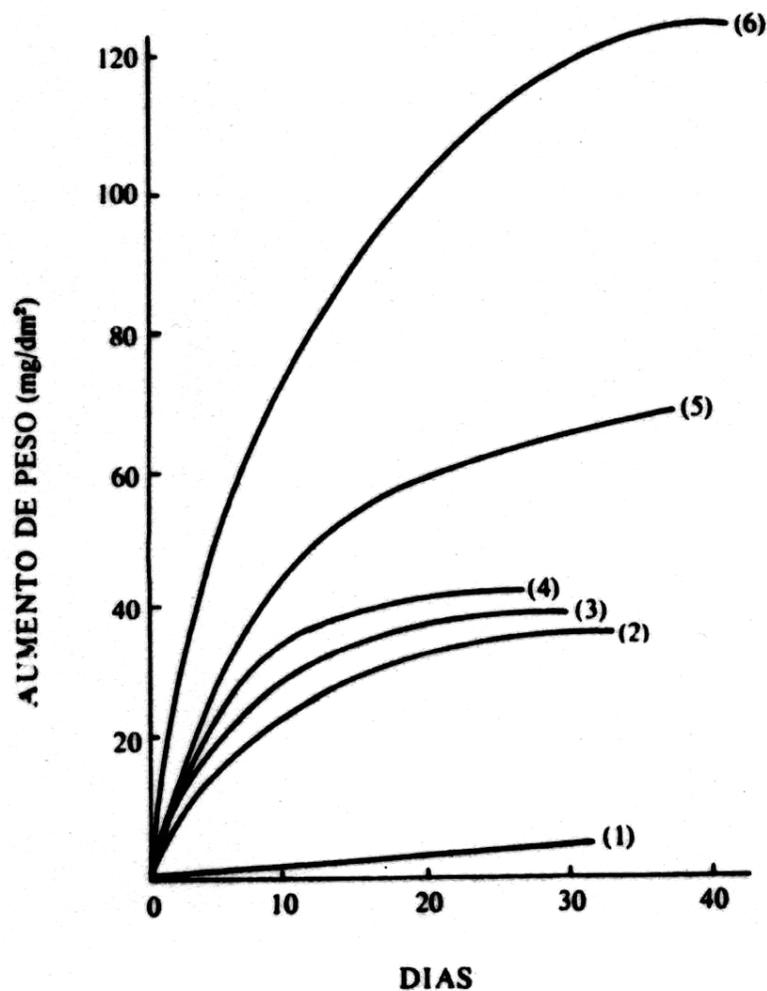
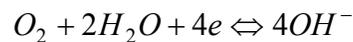


Figura 51 - Curvas relacionando umidade relativa UR e cloreto de sódio. (1) 58%, (2) 70%, (3) 80%, (4) 89%, (5) 94%, (6) 97%.

5.1.2 - MECANISMO DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA

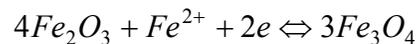
O processo de corrosão atmosférica, úmida ou aquosa, é de natureza eletroquímica. A eletroquímica da corrosão sob filmes úmidos finos foi estudada extensivamente. O processo catódico é quase sempre associado com a redução do oxigênio, de acordo com a reação:



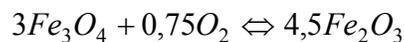
No caso da oxidação do ferro a reação anódica é:



sendo esta contra atacada pela redução catódica do óxido férrico para magnetita, quando o acesso do oxigênio é limitado, segundo a equação:



Sob secagem da ferrugem, esta é atravessada pelo oxigênio, e a magnetita é reoxidada para ferrugem:



5.2 - CORROSÃO EM ÁGUA

Os processos de corrosão em água são complexos, dependendo de muitos parâmetros do próprio metal, da água e das condições de funcionamento (por exemplo; caldeiras, tubulações, etc.). Os diferentes tipos de águas têm características diversas que podem a estudos individualizados, por exemplo:

5.2.1 - ÁGUA DO MAR

O ambiente marinho é o mais corrosivo de todos os meios naturais, e compreende desde a atmosfera contaminada com sal do mar até regiões mais profundas do oceano e o lodo sobre o fundo do mar. Os componentes e estruturas que estão normalmente expostos a meios marítimos são, por exemplo, as bombas e tubulações de água do mar, navios, submarinos, cais, estacas e plataformas de petróleo costeiras.

A água do mar contém cerca de 3,4 % de sais dissolvidos e é levemente alcalina (pH \approx 8,0). Devido a isto ela é um bom eletrólito e pode causar, portanto, corrosão galvânica e corrosão em frestas. A corrosão em água do mar é afetada pela velocidade e temperatura da água e pelo conteúdo de oxigênio e organismos biológicos presentes na mesma.

A Tabela 8 apresenta a velocidade de corrosão média de alguns metais e ligas em água do mar sem agitação. É importante ressaltar que a velocidade de corrosão em água do mar pode variar segundo as condições locais e isto deve ser levado em consideração ao se comparar resultados.

Tabela 8 - Velocidade de corrosão média de alguns metais e ligas em água do mar sem agitação [D'ALKAINE, 1988].

Metais e ligas	velocidade de corrosão média/mpy
Titânio	nada
Aço inoxidável tipo 316	nada, exceto pela formação de pites
Aço inoxidável tipo 304	nada, exceto pela formação de pites
Ligas níquel-cromo	nada, exceto pela formação de pites
Ligas níquel-cobre	<1 mpy, exceto pela formação de pites
Níquel	<1 mpy, exceto pela formação de pites
Cobre 70% - Níquel 30%	0,1 - 0,5
Cobre 90% - Níquel 10%	0,1 - 0,5
Cobre	0,5 - 2,5
Bronze	1,0 - 2,0
Aço carbono	4,0 - 7,0

5.2.2 - ÁGUAS NATURAIS

Os materiais metálicos em contato com a água tendem a sofrer corrosão, a qual vai depender de várias substâncias que podem estar contaminando a mesma. Entre os contaminantes mais freqüentes estão:

- Gases dissolvidos _ oxigênio, nitrogênio dióxido de carbono, cloro, amônia, dióxido de enxofre e gás sulfídrico;
- Sais dissolvidos, como, por exemplo, cloretos de sódio, de ferro e de magnésio, carbonato de sódio, bicarbonato de cálcio, de magnésio e de ferro;
- Matéria orgânica de origem animal ou vegetal;
- Bactérias, limos e algas;
- Sólidos suspensos.

Na apreciação do caráter corrosivo da água, também devem ser considerados o pH, a temperatura, velocidade e ação mecânica.

Dependendo do fim a que se destinam, diversos destes contaminantes devem ser considerados com maior detalhe. Assim, por exemplo, em água:

- potável, é de fundamental importância a qualidade sanitária, procurando-se evitar presença de sólidos suspensos, de sais como de mercúrio e de chumbo e de microorganismos;
 - para sistemas de resfriamento, procura-se evitar a presença de sólidos suspensos ou sais formadores de depósitos, e crescimento biológico, que poderiam, ao se depositarem, criar condições para corrosão por aeração diferencial;
 - para a geração de vapor, evita-se a presença de oxigênio e de sais incrustantes como bicarbonatos de cálcio e de magnésio. No caso de caldeiras, o oxigênio oxida a magnetita. Fe_3O_4 , protetora, formando Fe_2O não protetor, e os sais incrustantes depositariam, por exemplo, $CaCO_3$, carbonato de cálcio, dificultando a troca térmica;
-

- de processo de fabricação de produtos químicos ou farmacêuticos, evita-se a presença de impurezas, como sais, usando-se água desmineralizada ou deionizada, e, no caso do produto farmacêutico ou medicamentos, também esterilizada.

A corrosão provocada por águas naturais depende, portanto, de muitos fatores, dentre os quais pode-se destacar teores de cloreto, enxofre e oxigênio, além da dureza da água. O teor de cloreto pode variar desde poucas partes por milhão (ppm) até centenas de ppm, em um mesmo país. Os compostos de enxofre também variam de região para região, dependendo de sua principal atividade econômica. A dureza da água está relacionada com a quantidade de sais minerais dissolvidos. É importante assinalar que águas moles são mais corrosivas que as duras, pois os carbonatos presentes nestas últimas depositam sobre o metal, protegendo-o.

5.3 - CORROSÃO EM SOLOS

Os solos variam largamente nas características físicas e químicas que influenciam na sua agressividade. As características físicas de importância na corrosão são aquelas que determinam a permeabilidade do solo ao ar e à água. As substâncias químicas que influenciam na corrosão são aquelas solúveis na água. A presença de algumas aumenta e de outras diminui a agressividade do meio. A resistividade iônica do solo é determinada não só pela natureza e concentração de íons condutores como pelo teor de umidade, pela temperatura, etc. Além disso, ainda há possibilidade de corrosão por correntes parasitas e corrosão por bactérias.

A corrosão nos solos também é um fenômeno eletroquímico, mas tendo em vista os muitos fatores em jogo e ainda a inter-relação dos seus efeitos, o mecanismo ainda assim é mais complexo do que a corrosão em água, o que torna também mais complexo o seu estudo em laboratório e em condições naturais.

Os ensaios normalmente efetuados para avaliar a agressividade dos solos são: resistividade iônica, pH, capacidade de retenção de água, acidez total, alcalinidade, teor em cloretos, sulfatos, sulfetos e bactérias. É muito freqüente a determinação apenas da resistividade iônica, já que esta depende da maioria dos fatores mencionados acima, que apresenta a vantagem de poder ser feita no local, sem retirada de amostra, com determinações

a diversas profundidades. Os solos com alta condutividade iônica são, geralmente, muito mais corrosivos.

Ferro fundido e aço carbono com ou sem revestimentos orgânicos e proteção catódica são os materiais comumente utilizados em estruturas enterradas. Os demais materiais não são, na maioria dos casos, economicamente viáveis.

A corrosão do solo ocorre, usualmente na forma de pite, e é causada por diferenças locais no potencial, devido principalmente a diferenças nas concentrações de oxigênio e de sais.

5.4 - CORROSÃO EM OUTROS MEIOS

Nas seções anteriores, foram apresentados os meios específicos mais comuns. Além destes, há outros inumeráveis meios que são particulares para uma indústria específica ou linha de atividade. Embora seja praticamente impossível discutir todos os diferentes meios, a corrosão biológica, por lubrificantes e outros produtos químicos serão mencionados em seguida.

5.4.1 - CORROSÃO BIOLÓGICA

A atividade biológica de organismos vivos presentes em um dado meio (água, solo, etc.) pode afetar, direta ou indiretamente, o processo de corrosão de um metal. O processo de deterioração de um metal provocado pela atividade biológica de organismos vivos é denominado de corrosão biológica.

Observa-se que os organismos vivos vivem e se reproduzem em meios de pH entre 0 e 11, a temperaturas de 0 a 80 °C e sob pressões de até 1000 atm. Portanto, a atividade dos organismos vivos pode afetar a corrosão de um metal numa grande variedade de ambientes.

Os organismos vivos são mantidos por reações químicas, isto é, ingerem um reagente ou alimento e eliminam produtos que podem ser agressivos. Esses processos podem afetar a corrosão metálica através de uma das seguintes maneiras:

- influenciando diretamente as reações anódica e catódica;
-

- influenciando as películas protetoras formadas sobre o metal;
- criando condições corrosivas;
- produzindo depósitos.

Vale ressaltar que os efeitos citados podem ocorrer de forma única ou combinados dependendo do ambiente e do organismo envolvido.

Os organismos vivos podem existir nas formas micro, como as bactérias e nas formas macro, tais como as algas. O mecanismo pelo qual as diferentes formas de organismos afetam a velocidade de corrosão de um metal será descrito separadamente.

Microorganismos: os microorganismos são classificados de acordo com sua capacidade de crescer em presença ou ausência de oxigênio. Os microorganismos que necessitam de oxigênio no seu processo metabólico são chamados de aeróbicos; os que não necessitam de oxigênio são chamados anaeróbicos.

Uma das mais importantes bactérias anaeróbicas que afetam a velocidade de corrosão de estruturas de aço enterradas é a bactéria *Desulfovibrio desulfurican*. Esta bactéria reduz os íons sulfato a íons sulfeto, segundo a equação química:



O gás hidrogênio nesta reação pode ser produzido pela própria reação de corrosão ou obtido a partir de celulose, açúcares e outros produtos orgânicos presentes no solo.

A produção de íons sulfeto, segundo a reação acima, influencia significativamente as reações anódicas e catódicas que ocorrem sobre a superfície do ferro. Os íons sulfetos tendem a retardar a reação catódica (particularmente a reação de evolução de hidrogênio) e acelerar a reação anódica de dissolução do metal. Na maioria dos casos, o efeito predominante é o da dissolução do metal, aumentando, portanto, a velocidade de corrosão do mesmo.

A thiobacillus thiooxidans é uma bactéria aeróbica capaz de oxidar o elemento enxofre em ácido sulfúrico de acordo com a seguinte reação química:



Este tipo de bactéria se desenvolve preferencialmente em baixos pH e pode produzir ácido sulfúrico cuja concentração pode atingir 5% em áreas localizadas. Portanto, estas bactérias atuam no sentido de criar condições extremamente corrosivas.

Bactérias redutoras de íons sulfatos e oxidantes do elemento enxofre podem atuar de maneira cíclica de acordo com as mudanças de solo. Assim, quando o solo está molhado e a quantidade de oxigênio diminui, desenvolve-se a bactéria redutora de íons sulfato; quando o solo está seco e rico em oxigênio desenvolve-se a bactéria oxidante do elemento enxofre. Estes ciclos diminuem ainda mais a vida útil de uma estrutura metálica.

Existem ainda, vários outros microorganismos que podem afetar, direta ou indiretamente, a velocidade de corrosão dos metais. Existe, por exemplo, um grupo de microorganismo que assimilam os íons ferrosos presentes numa solução, precipitando-os como hidróxido ferroso ou férrico ao redor de suas paredes celulares. O crescimento destas bactérias em superfícies de aço tende a produzir corrosão por frestas. Certas bactérias são capazes de oxidar amônia em ácido nítrico, produzindo soluções diluídas de ácido nítrico que são bastante corrosivas para o ferro e outros metais. Outros tipos de bactéria também produzem dióxido de carbono que pode contribuir para a formação de ácido carbônico, aumentando também a corrosividade do meio.

Para prevenir a corrosão microbiológica é importante, inicialmente, certificar-se da presença dos microorganismos. Isto pode ser feito fazendo-se uma cultura da amostra. No caso da bactéria redutora de sulfato, a existência de sulfeto ferroso como produto de corrosão de estruturas de aço é uma forte indicação de atividade biológica. Deve-se lembrar, entretanto, que o sulfato ferroso nem sempre é gerado pela bactéria redutora de sulfato.

Uma das formas de proteger as estruturas metálicas enterradas de corrosão microbiológica é separando-as do solo com revestimentos de asfalto, verniz, plástico ou concreto. Este último é pouco eficaz na presença de bactérias oxidantes do elemento enxofre porque é rapidamente atacado pelo ácido sulfúrico. A proteção catódica também é utilizada para prevenir a corrosão biológica, mas sua efetividade ocorre quando empregada com revestimentos. Em alguns casos é possível reduzir a corrosão microbiológica alterando o meio corrosivo. Um exemplo disto é a freqüente eliminação de enxofre de águas de esgoto através de aeração.

Na Tabela 9 estão apresentados as principais bactérias causadoras de corrosão com suas respectivas condições de ação e efeitos causados.

Tabela 9 - Bactérias conhecidas causadoras de corrosão microbiológica

Genus or Species	pH Range	Temperature Range °C	Oxygen Requirement	Metals Affected	Action
Bacteria					
<i>Desulfovibrio</i>					
Best known: <i>D. desulfuricans</i>	4-8	10-40	Anaerobic	Iron and steel, stainless steels, aluminum, zinc, copper alloys	Utilize hydrogen in reducing SO_4^{2-} to S^{2-} and H_2S ; promote formation of sulfide films
<i>Desulfotomaculum</i>					
Best known: <i>D. nigrificans</i> (also known as <i>Clostridium</i>)	6-8	10-40 (some 45-75)	Anaerobic	Iron and steel, stainless steels	Reduce SO_4^{2-} to S^{2-} and H_2S (spore formers)
<i>Desulfomonas</i>	10-40	Anaerobic	Iron and steel	Reduce SO_4^{2-} to S^{2-} and H_2S
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	0.5-8	10-40	Aerobic	Iron and steel, copper alloys, concrete	Oxidizes sulfur and sulfides to form H_2SO_4 ; damages protective coatings
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	1-7	10-40	Aerobic	Iron and steel	Oxidizes ferrous (Fe^{2+}) to ferric (Fe^{3+})
Genus or Species	pH Range	Temperature Range °C	Oxygen Requirement	Metals Affected	Action
<i>Gallionella</i>	7-10	20-40	Aerobic	Iron and steel, stainless steels	Oxidizes ferrous (and manganous) to ferric (and manganic); promotes tubercule formation
<i>Sphaerotilus</i>	7-10	20-40	Aerobic	Iron and steel, stainless steels	Oxidizes ferrous (and manganous) to ferric (and manganic); promotes tubercule formation
<i>S. natans</i>	Aluminum alloys	
<i>Pseudomonas</i>	4-9	20-40	Aerobic	Iron and steel, stainless steels	Some strains can reduce Fe^{3+} to Fe^{2+}
<i>P. aeruginosa</i>	4-8	20-40	Aerobic	Aluminum alloys	
Fungi					
<i>Cladosporium resinae</i>	3-7	10-45 (best at 30-35)	...	Aluminum alloys	Produces organic acids in metabolizing certain fuel constituents

Macroorganismos: Dentre os milhares de tipos de macroorganismos podem-se destacar: fungos, mofos, crustáceos, moluscos e algas.

Fungos e mofos pertencem a um grupo de plantas que se caracterizam pela deficiência de clorofila. Estas espécies assimilam matéria orgânica e produzem quantidades

consideráveis de ácidos orgânicos, tais como ácidos oxálico, láctico, acético ou cítrico. Os fungos podem atacar borrachas e superfícies com ou sem revestimentos. O crescimento de fungos e mofo pode ser eliminado ou reduzido fazendo-se limpezas periódicas. A diminuição da umidade relativa e o emprego de agentes orgânicos tóxicos (violeta genciana, por exemplo) também são eficazes na redução de fungos de superfície metálicas.

Crustáceos, moluscos, algas e outros organismos vivos vivem em águas doces ou do mar. Esses animais e formas de planta incorporam-se às superfícies sólidas durante seus ciclos de vida. A acumulação desses organismos gera grandes depósitos nas superfícies metálicas e, conseqüentemente, corrosão por frestas. A deposição desses organismos pode ser inibida empregando-se tintas contendo substâncias tóxicas, tais como compostos de cobre. Quando o crescimento de organismos vivos é muito favorecido, a limpeza periódica também se faz necessária.

5.4.2 - CORROSÃO POR LUBRIFICANTES

Lubrificantes são utilizados para reduzir o desgaste pelo atrito entre superfícies em movimento, e também para remover calor. Há centenas de variedades de lubrificantes, sólidos, semi-sólidos e líquidos. Lubrificantes são geralmente considerados como não-corrosivos. Entretanto, os lubrificantes freqüentemente deterioram durante a utilização, seja por tornarem-se contaminados ou por sofrerem variações químicas e físicas devido à oxidação, tornando-se corrosivos. Por exemplo: combustível diesel que contém 3% de enxofre oxida-se, formando ácido sulfuroso em óleo lubrificante.

O comportamento anticorrosivo dos lubrificantes é freqüentemente melhorado com vários aditivos, incluindo inibidores de corrosão. Em geral, um método satisfatório de resolver problemas de corrosão devido a lubrificantes é a escolha apropriada dos mesmos [RAMANATHAN, 1990].

5.4.3 - CORROSÃO POR OUTROS PRODUTOS QUÍMICOS

Uma grande variedade de produtos químicos, orgânicos e inorgânicos é utilizada por diversos setores industriais como: de processos químicos, petroquímicos, nucleares ou outros. Alguns dos produtos químicos são agressivos para alguns metais, sendo inofensivos para outros. A agressividade total do meio é freqüentemente composta por outros fatores, como temperatura, velocidade de escoamento, pressão, configurações geométricas, tensões etc. Uma descrição e discussão do comportamento de corrosão dos metais em vários produtos químicos, com ou sem a influência dos fatores mencionados acima, é praticamente impossível, além de desta fora do nosso objetivo. A Tab 3 apresenta a interação de alguns materiais metálicos com diversos reagentes químicos. O objetivo é que esta tabela sirva como um guia inicial para a seleção de materiais que serão utilizados com estes produtos químicos [RAMANATHAN, 1990].

Tabela 10 - Interação entre diversos materiais metálicos e reagentes químicos

REAGENTES QUÍMICOS	Aço Comum	Aço Inoxidável	Alumínio	Bronze (Cu Sn)	Bronze Aluminoso (Cu-Al)	Chumbo	Cobre	Cobre-níquel	Estanho	Ferro-Fundido	Latão (Cu-Zn)	Níquel	Platina	Prata	Tântalo	Titânio	Zircônio
ÁCIDOS																	
Acéticos(anídrico)	X	∇		∇					X	X	X						
Acético (conc.)	X	∇							X	X	X						
Acético (dil.)	X		∇						X	X	X						
Benzóico	X								X	X	X						
Bórico	X		∇					∇		X	X						
Carbônico	X			X	X	X			X	X	X						
Cítrico	X							∇	X	X	X			X			
Clorídrico (conc.)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X			
Clorídrico (dil.)	X	X	X	X	X	X	X	∇	X	X	X	X					
Fluorídrico (60%)	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	∇			X	X	X
Fórmico	X	∇	∇						X	X	X					∇	∇
Fosfórico (conc.)	X	∇	∇	X	X	∇	X	∇	X	X	X	X					
Fosfórico (dil.)	X		X	X	X		X	∇	X	X	X	X					
Nítrico (conc.)	X	∇	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X			
Nítrico (dil.)	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X			
Nítrico (fumegante)	∇	∇	∇	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	∇		∇
Oxálico	X	∇	∇	X	X	X	X	∇	X	X	X	X				∇	
Perclórico	X	∇	∇	X	X	∇	X	∇	X	X	X	X		X		X	X
Sulfúrico (conc.)	∇	X	X	X	X				X	X	X	X		X			
Sulfúrico (dil.)	X	X	X	X				∇	X	X	X	X		X			
Sulfídrico (úmido)						∇		∇		∇							
OUTROS REAGENTES																	
Acetona	∇					∇						∇					
Água do mar	X	∇				∇				∇							
Água Régia	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X		∇	X
Amônia				X	X	∇	X	X	∇	∇	∇	X					
Cloreto de alumínio	X	∇		X	X	∇	X	∇	∇	∇	∇	X					
Cloreto de amônia	X	∇		X	X	∇	X	∇	∇	∇	∇	X					
Cloreto de cálcio	X	X	X	X	X	∇	X	X	∇	∇	∇	X				X	X
Cloreto férrico	X	X	X	X	X	∇	X	X	∇	∇	∇	X		∇			
Cloreto de sódio	X	∇										X					
Dióxido de enxofre (úmido)	X	∇		X	X	X	X	X	X	X	X	X					
Enxofre				X	X	X	X	X	∇	∇	∇	X		X			
Etanol						∇											X
Gás Cloro (úmido)	X	X	X	X	X	∇	X	∇	X	X	X	X					
Glicerol	∇					∇											
Hidróxido de sódio ou potássio	∇		X	X	X	X	X	X	X	∇	X	X					
Nitrato de prata	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X		X	
Peróxido de hidrogênio (conc.)	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
Sulfato de alumínio	X	∇							∇	∇	∇	∇					
Sulfato de cobre	X		X	X	X	∇	X	∇	X	X	X	X		X			X
Sulfato de ferro	X		X	X	X	∇	X	∇	X	X	X	X					
Sulfato de sódio	X					∇											
Tetracloroeto de carbono	∇					∇											
Trióxido de enxofre	X	X						X	X	X						X	X

Contato não recomendado

Contato satisfatório à temperatura ambiente, mas insatisfatória em temperaturas elevadas

Contato satisfatório até 100°C

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CALLISTER, W. D.**, *Materials Science and Engineering – na Introduction, Third Edition*, 1993.
- D’ALKAINE, C.V., FILHO, A. R., BOCCHI, N. & ROCHA, S. B.**, *Corrosão e Proteção Pinturas Industriais*, Editora UFSCar, 1988.
- DENARO, A. R.**, *Elementary Electrochemistry, Second Edition*, Butterworks, Londres, 1971.
- DUTRA, A. C. & NUNES, P. L.**, *Proteção Catódica. Técnica de combate à Corrosão*, Editora McKlausen, 1987.
- FERRANTE, M.**, *Seleção de Materiais*, Editora da UFSCar, São-Carlos, S.P., 1996.
- FONTANA, G. M.**, *Corrosion Engineering, McGraw-Hill, International Editions, Third Edition*, 1987.
- GENTIL, V.**, *Corrosão, 2^a Ed.*, LTC S.A., 1996.
- POURBAIX, M.**, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aquous Solutions*. Bruxelas, Ce-Belcor, 1966.
- RAMANATHAN, L. V.**, *Corrosão e seu Controle*, Editora Lemus, 1990.
- UHLIG, H. H.**, *Corrosion and Control*, John Wiley & Sons, New York, 1962.
-