

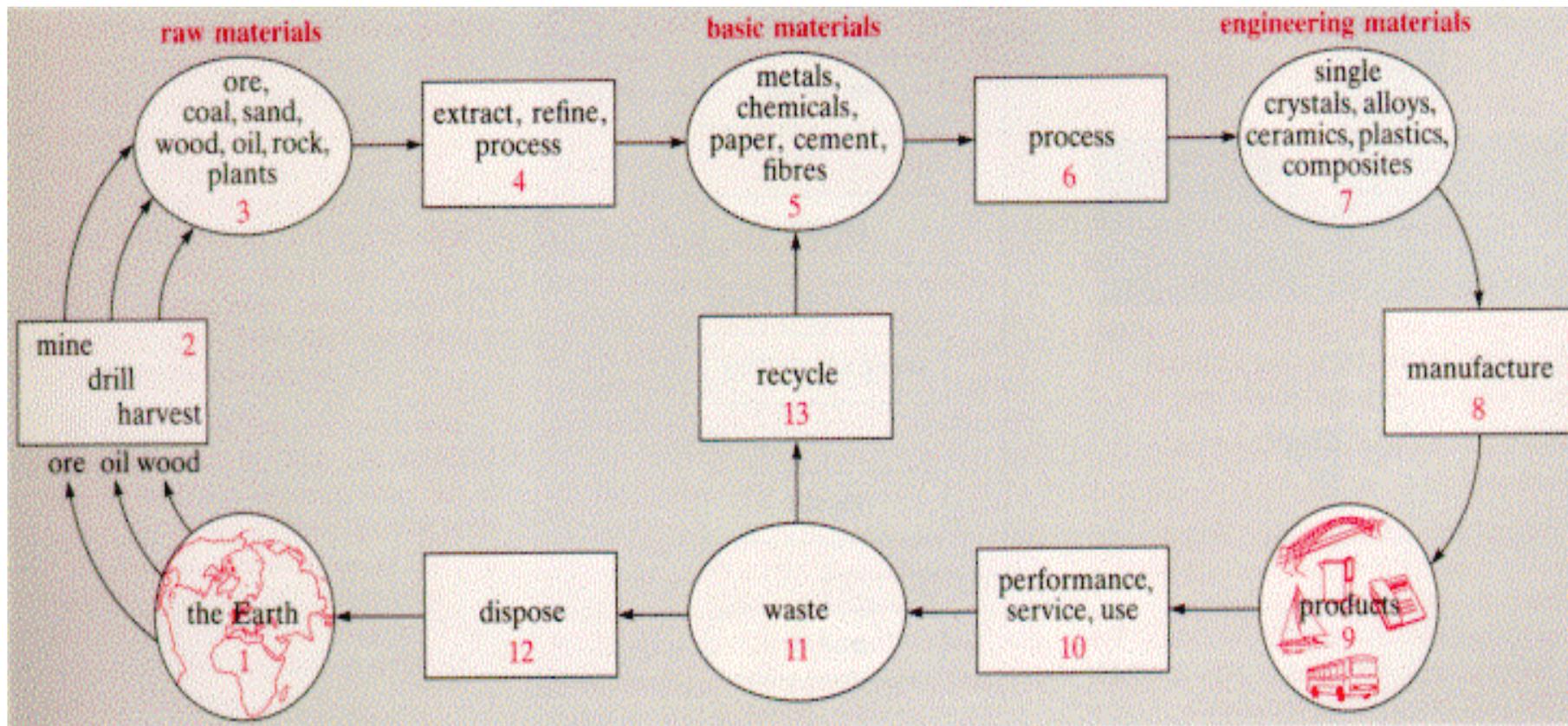


ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

CORROSÃO E DEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS

**PMT 2100 - Introdução à Ciência dos
Materiais para Engenharia
2º Semestre de 2005**

CICLO DE VIDA DOS MATERIAIS DE ENGENHARIA



Processos que determinam o “fim” dos materiais

- Corrosão e degradação
 - Corrosão de metais
 - Corrosão de materiais cerâmicos
 - Degradação de polímeros
- Desgaste mecânico (estudado pela Tribologia)
 - Desgaste abrasivo
 - Erosão
 - Cavitação

Importância econômica

- *custos diretos corretivos* (C_{dc})
- *custos diretos preventivos* (C_{dp})
- *custos indiretos* (C_{in})
 - *custo total* (C_{tot}):
 - $C_{tot} = C_{dc} + C_{dp} + C_{in}$
 - Aumento de C_{dp} normalmente diminui o C_{tot}
 - Existe semelhança com os custos da saúde

CUSTOS DIRETOS

- CUSTOS CORRETIVOS (C_{dc})
 - *reparos*
 - *reposição de material*
- CUSTOS PREVENTIVOS (C_{dp})
 - *revestimentos (pintura e outros)*
 - *material resistente à corrosão*
 - *proteção catódica*
 - *inibidores de corrosão*
 - *desumidificação de armazém*
 - *superdimensionamento*

CUSTOS INDIRETOS (C_{in})

- *interrupção de produção*
- *perda de materiais*
- *perda de eficiência*
- *contaminação de produtos*

CUSTO DA CORROSÃO

- Custos totais (C_t) de 3 a 4% do PNB
- Custos evitáveis: 15-30 % de C_t
- no Brasil: PNB \approx US\$ 550 bilhões



- $C_t =$ US\$ 16-22 bilhões/ano
- Custos evitáveis estimados: \sim US\$ 5 bilhões/ano

IMPORTÂNCIA SOCIAL DA DETERIORAÇÃO

- **Acidentes** (perda de vidas ou invalidez): queda de pontes e aviões, explosão de caldeiras, vazamento de oleodutos (Vila Socó).
- **Contaminação** (deterioração da saúde): canalizações de chumbo, alambiques de cobre.
- **Insalubridade**: umidade causada por vazamentos, vazamento de produtos tóxicos (p.ex.gás).
- **Economia popular**: produtos de consumo de durabilidade comprometida pela deterioração.

Corrosão e degradação dos materiais

9

Para os três tipos de materiais de engenharia, os mecanismos de deterioração são diferentes:

- **Metais**: a deterioração ocorre pela dissolução do material, com ou sem a formação de produtos sólidos (óxidos, sulfetos, hidróxidos). Esse fenômeno é denominado **corrosão**. A deterioração também pode ocorrer pela reação em atmosferas a alta temperatura, formando camadas de óxidos. Esse fenômeno se chama **oxidação**. Ambos são processos eletroquímicos.
- **Cerâmicas**: a deterioração (que também pode ser chamada **corrosão**) ocorre somente em temperaturas elevadas ou em ambientes muito agressivos. Estes materiais são muito resistentes à deterioração.
- **Polímeros**: os mecanismos de deterioração são diferentes daqueles dos metais e cerâmicas, mencionados acima. A deterioração deste tipo de material é denominada **degradação**. Alguns tipos de solventes líquidos podem provocar dissolução ou expansão (quando o solvente é absorvido pelo polímero) nos polímeros. Podem também ocorrer alterações na estrutura molecular dos polímeros pela exposição a radiações eletromagnéticas (luz, raios-X,...) ou calor.

PRINCIPAIS REAÇÕES EM CORROSÃO

- ANÓDICAS:

- *dissolução via íon aquoso:*



- *passivação:*

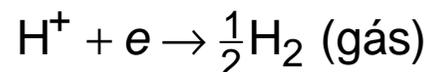


- *dissolução via íon hidrolizado:*

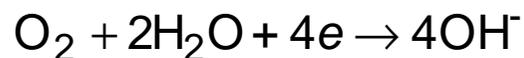


- CATÓDICAS:

- *redução do hidrogênio:*

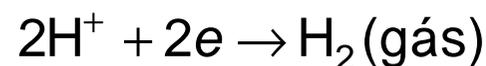
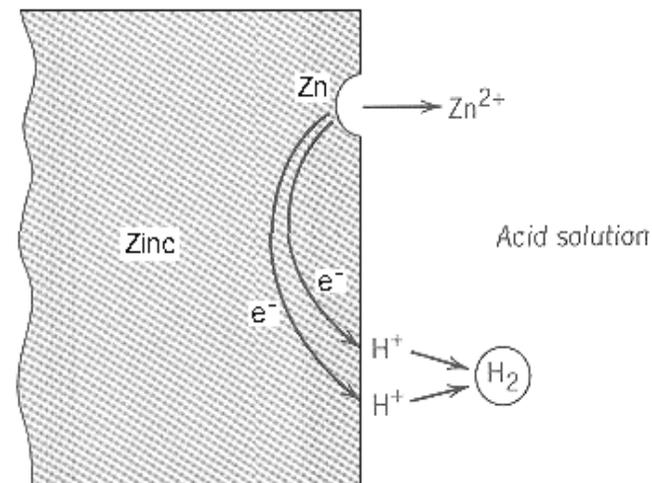


- *redução do oxigênio:*



Processo corrosivo

- Um processo corrosivo consiste na ocorrência simultânea de pelo menos uma reação anódica e de pelo menos uma reação catódica. A carga elétrica produzida na reação anódica é totalmente absorvida pela reação catódica.
- Se a solução é uma boa condutora, o metal que sofre corrosão assume um potencial de eletrodo, que é chamado *potencial de corrosão*.



Passivação

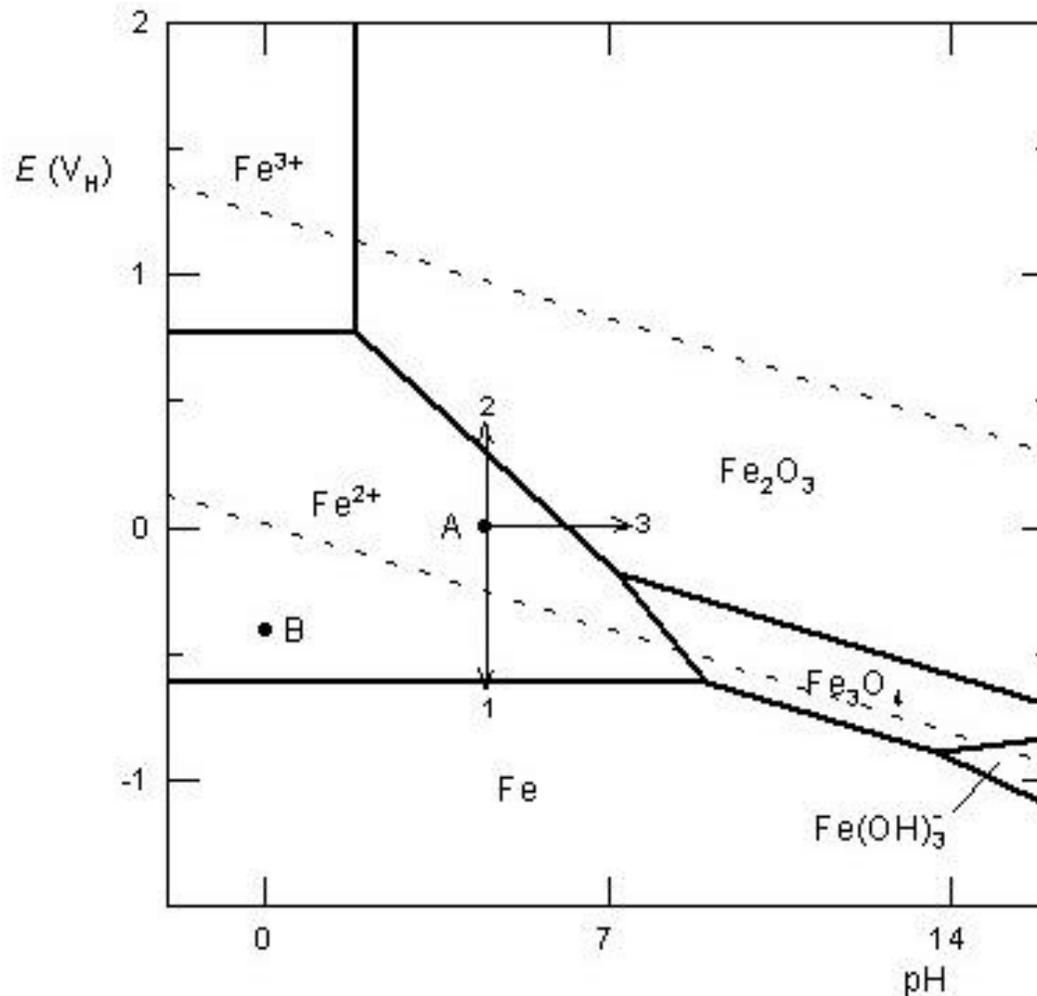
- A reação de passivação conduz à formação de uma fina película de um composto (geralmente óxido e com espessura da ordem de 4 nm) na superfície do metal (*película passiva*), película contínua e aderente, a qual protege o metal contra a corrosão.
- Exemplos:
 - O alumínio, apesar de ser um metal extremamente reativo, tem uma elevada resistência à corrosão devido à presença na sua superfície de uma película passiva de Al_2O_3 .
 - O aço inoxidável, que é uma liga de Fe-Cr (com teor de Cr maior de 12% em peso), deve sua resistência à corrosão à película passiva de Cr_2O_3 .

Diagramas potencial de eletrodo - pH

- Também conhecidos como *Diagramas de Pourbaix*, são diagramas de fase isotérmicos que indicam as regiões de estabilidade das reações eletroquímicas em função do potencial de eletrodo e do pH.
- Nestes diagramas as retas correspondem às condições de equilíbrio dessas reações.
- Retas horizontais não envolvem reações dependentes de H^+ ou OH^- (não dependem de pH).
- Retas verticais correspondem a reações não eletroquímicas (não dependem do potencial de eletrodo).
- Retas inclinadas correspondem a reações eletroquímicas que envolvem H^+ ou OH^- .

Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O a 25°C e concentrações iônicas de 10⁻⁶ M

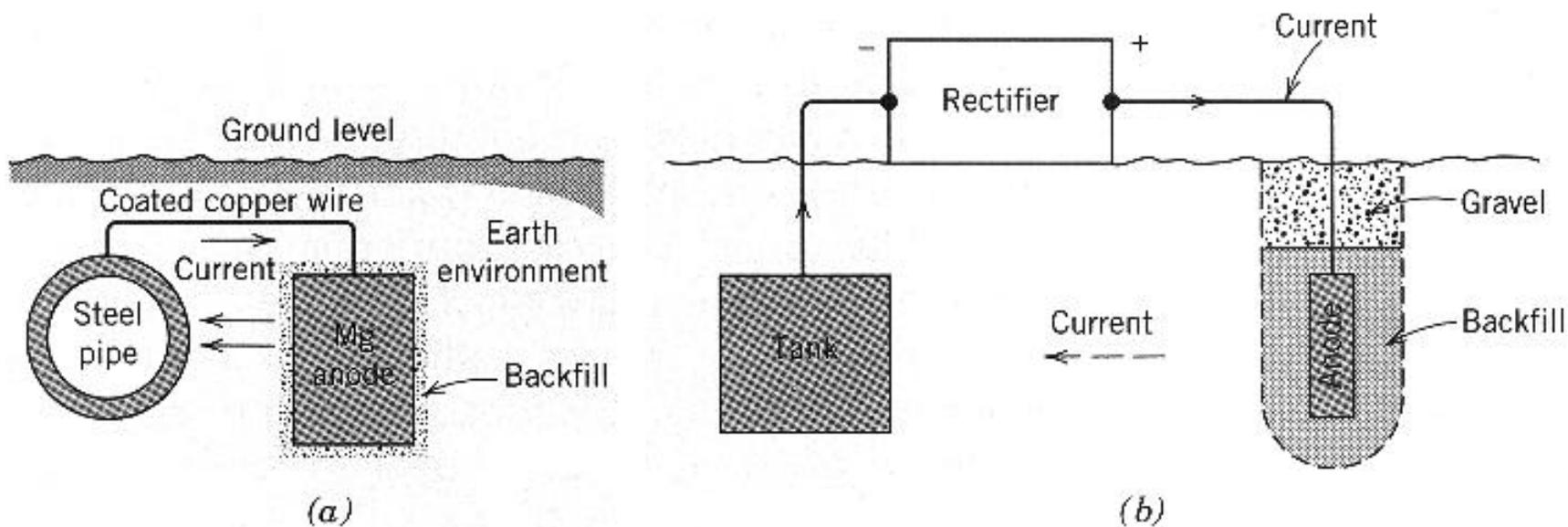
14



As linhas tracejadas correspondem ao equilíbrio das reações de redução do oxigênio (superior) e do hidrogênio (inferior)

- A partir do diagrama de Pourbaix é possível prever possíveis estratégias de proteção contra a corrosão.
- Assim, para o ferro sofrendo corrosão no ponto A do diagrama, pode-se aplicar as seguintes proteções:
 1. Diminuição do potencial de corrosão para $< -0,62$ V: o Fe ficará na região de imunidade (*proteção catódica*).
 2. Aumento do potencial de corrosão para $> 0,4$ V: o Fe se passivará (*proteção anódica*).
 3. Aumento de pH para acima de 7: o Fe se passivará.

Proteção Catódica

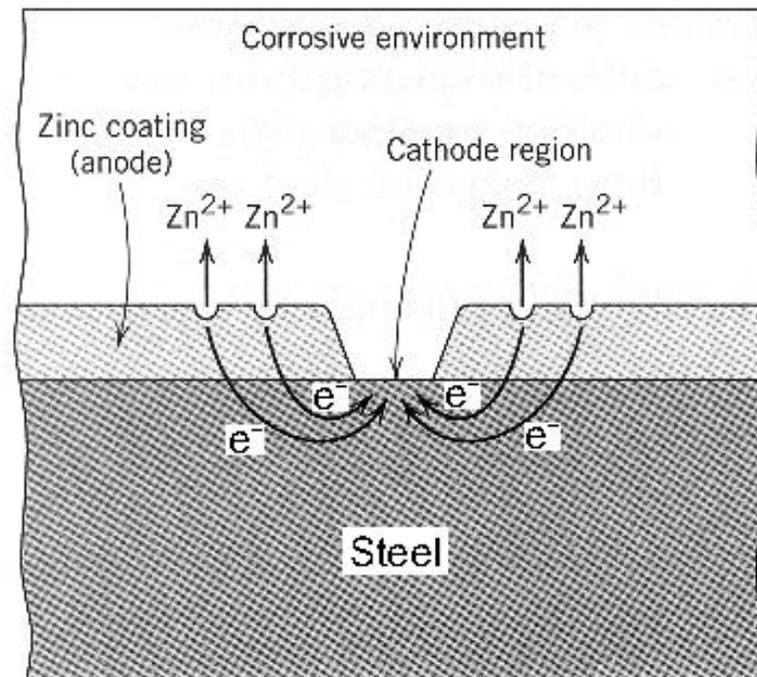


(a) de tubulação subterrânea com a utilização de anodos de sacrifício (de magnésio), e **(b)** de tanque subterrâneo com o uso de corrente impressa.

Prevenção da Corrosão com Revestimento Metálico Anódico

16

Um revestimento de zinco aplicado sobre aço confere-lhe proteção por barreira e, além disso, protege o aço exposto em pequenas falhas pelo mecanismo de proteção catódica.



Principais tipos de corrosão

- Corrosão generalizada
 - *Corrosão atmosférica*
 - *Corrosão por líquidos*
- Corrosão galvânica
- Corrosão localizada
 - *Corrosão por pite*
 - *Corrosão em fresta*
- Corrosão intergranular
- Corrosão seletiva
 - *Corrosão grafítica*
 - *Dezincificação*
- Corrosão microbológica
- Corrosão por correntes de fuga
- Corrosão filiforme
- Corrosão associada a tensões mecânicas
 - *Corrosão sob-tensão*
 - *Fadiga sob corrosão*
 - *Erosão - corrosão*
 - *Cavitação - corrosão*
- Corrosão por atrito

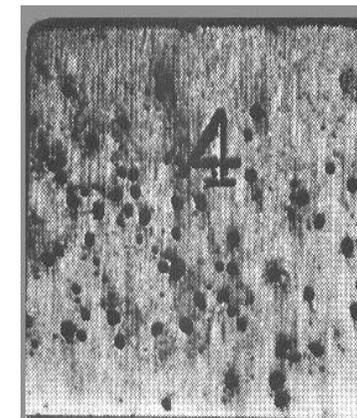
Corrosão generalizada e corrosão galvânica

Corrosão generalizada: as reações de oxidação e de redução ocorrem aleatoriamente na superfície exposta da peça, o que resulta em superfícies com o mesmo grau de corrosão.

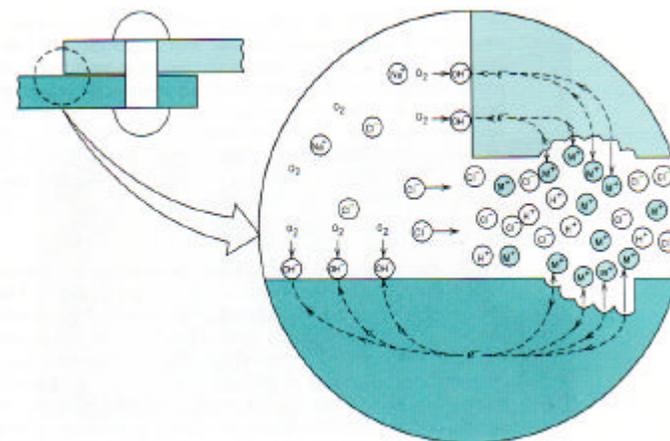
Corrosão galvânica: ocorre quando dois metais de composições químicas diferentes e em contato mútuo são expostos a um eletrólito. Nesse meio específico, o metal menos nobre (o mais reativo) sofrerá corrosão, e o metal mais nobre será protegido contra ela.

Corrosão localizada

- Corrosão por pite: Ocorre em metais passivos na presença de íons cloreto. Os íons cloreto rompem localizadamente a película passiva. Como as condições são de estagnação no interior do pite, forma-se aí uma solução ácida, o que possibilita um rápido crescimento do pite para o interior do material.



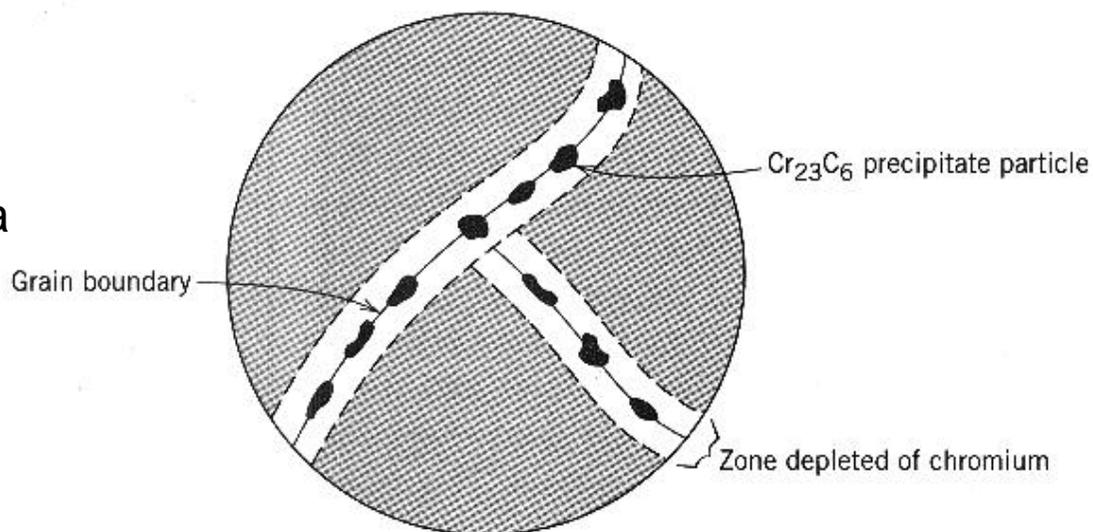
- Corrosão em fresta: ocorre em frestas nas quais a solução consegue penetrar. As condições estagnadas e o empobrecimento em oxigênio favorecem o enriquecimento em íons cloreto, os quais acabam rompendo a película passiva. Passa-se então a ter um mecanismo semelhante ao da corrosão por pite.



Corrosão intergranular

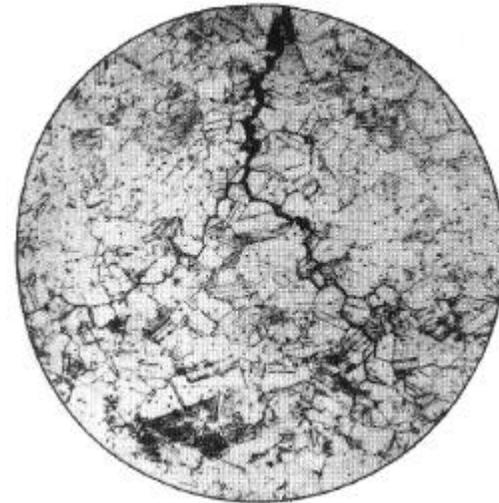
A corrosão intergranular ocorre nos contornos de grão. Por causa deste tipo de corrosão, uma amostra pode se desintegrar pelo desprendimento dos grãos. Nos aços inoxidáveis ela é causada pela precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, a qual provoca empobrecimento em cromo nas regiões vizinhas (sensitização).

Com o teor de cromo atingindo teores inferiores a 12%, a passividade dessas regiões fica comprometida, e o aço sofre dissolução seletiva.

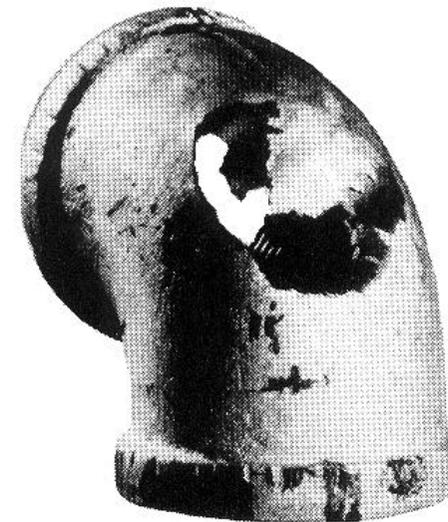


Corrosão associada a tensões mecânicas ²¹

Corrosão sob tensão (CST) : causada pela ação simultânea de: (1) tensões de tração (aplicadas e/ou residuais) e (2) meio corrosivo (específico). A CST provoca formação de trincas que podem levar à ruptura do material. Na indústria de processos químicos ela é uma das principais causas de falhas em serviço.



Erosão-corrosão : a ação combinada e simultânea de ataque eletroquímico e da erosão leva a esse tipo de degradação. A erosão se deve ao movimento do fluido. Quanto maior a sua velocidade, maior é o dano provocado (o efeito passa a ser significativo acima de 1,5 m/s). Nas curvas o dano é maior, devido ao aumento do atrito do fluido com a superfície do metal.



Oxidação

- **Oxidação:** reação eletroquímica que ocorre quando o metal está em contato com uma atmosfera gasosa (em geral, ar), sem que haja presença de eletrólito.
- O produto dessa reação é um óxido que se forma a partir da superfície do metal. Por ser semicondutor, o óxido conduz tanto os elétrons como os íons.
- Temperaturas elevadas favorecem a deterioração do material por esse processo.
- A taxa de oxidação do material pode obedecer a uma das três relações:

$$y^2 = k_p t \quad \text{Relação parabólica}$$

$$y = k_l t \quad \text{Relação linear}$$

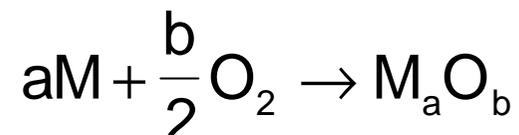
$$y = k \log(t + 1) \quad \text{Relação logarítmica}$$

Camadas de óxido protetoras

- Proteção relativa oferecida por alguns óxidos:
 - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{Cu}_2\text{O} > \text{FeO}$
- Os óxidos são semicondutores:
 - (i) do tipo **p** [lacunas catiônicas (NiO, Cu₂O)]
 - (ii) do tipo **n** [cátions intersticiais (ZnO) ou lacunas aniônicas (Al₂O₃)]
- Óxidos com menos defeitos são mais protetores. A adição de elementos de liga de diferentes valências afeta o número de defeitos no óxido, tornando-o ou mais ou menos protetor.

Camadas de óxido protetoras

Quando um óxido Me_aO_b é formado a partir de um metal Me:



o índice de Pilling-Bedworth Φ é dado pela relação:

$$\Phi = \frac{A_o \rho_M}{a A_M \rho_o} \quad \begin{array}{l} \text{Índice de Pilling-} \\ \text{Bedworth } (\phi) \end{array}$$

onde: A_o é a massa molecular do óxido, a é o número de átomos do metal (Me) em uma molécula de óxido, A_M é a massa atômica do metal Me, e ρ_o e ρ_M são as densidades do óxido e do metal, respectivamente.

$\Phi < 1 \Rightarrow$ óxido não protetor

$1 < \Phi < 2-3 \Rightarrow$ óxido protetor

$\Phi > 2-3 \Rightarrow$ óxido não protetor

Corrosão de materiais cerâmicos

- Podemos pensar nos materiais cerâmicos como materiais estáveis em relação à maior parte dos mecanismos de corrosão que acabaram de ser discutidos.
- Na maioria dos meios, esses materiais são altamente resistentes à corrosão.
- Em altas temperaturas, a corrosão desses materiais se dá através de processos de formação de fases vítreas e de dissolução.
 - Ex.: corrosão de refratários usados em fornos de fusão de vidro (formação de fases vítreas).
- A corrosão por dissolução em meios ácidos específicos (HF, por exemplo) ou em meios alcalinos é favorecida, principalmente com o aumento da temperatura do sistema.
- Na temperatura ambiente, o processo de degradação de vidros não-tratados pode se iniciar com gotas d'água que se condensam na superfície deles (esse fenômeno é conhecido como intemperismo) .

Degradação de polímeros (temperatura, agentes químicos)

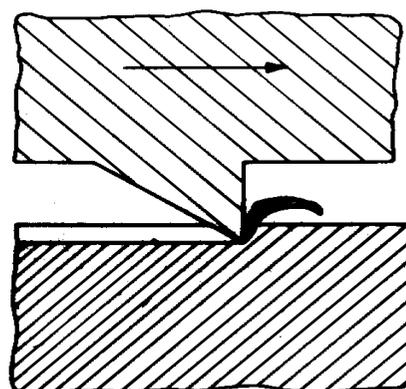
- A degradação dos materiais poliméricos se baseia em processos físico-químicos.
- Ela pode ocorrer por:
 - Inchamento seguido de dissolução do polímero.
 - Ruptura (cisão) das ligações decorrente de radiação eletromagnética (luz, por exemplo), calor, agentes químicos.
 - Ação do clima (intemperismo) : combinação da ação de agentes químicos (água, ácidos, ...) com radiação (luz) e variação de temperatura.

Desgaste mecânico

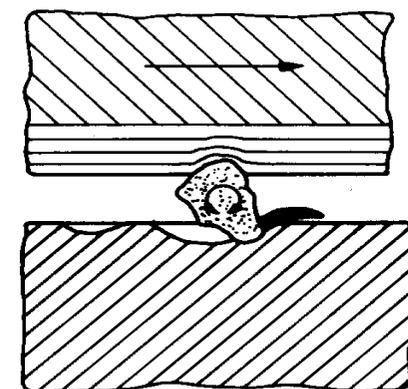
Abrasão: o desgaste abrasivo ocorre quando há remoção de material provocado por partículas de alta dureza existentes entre as duas superfícies em movimento ou embebidas em uma ou nas duas superfícies em movimento.

As partículas de alta dureza podem ter várias origens:

- ✓ o produto do processamento de minérios (sílica, alumina, etc.),
- ✓ fragmentos metálicos altamente encruados removidos das superfícies em contato,
- ✓ asperezas de usinagem de uma das superfícies em contato.



Abrasão a 2 corpos

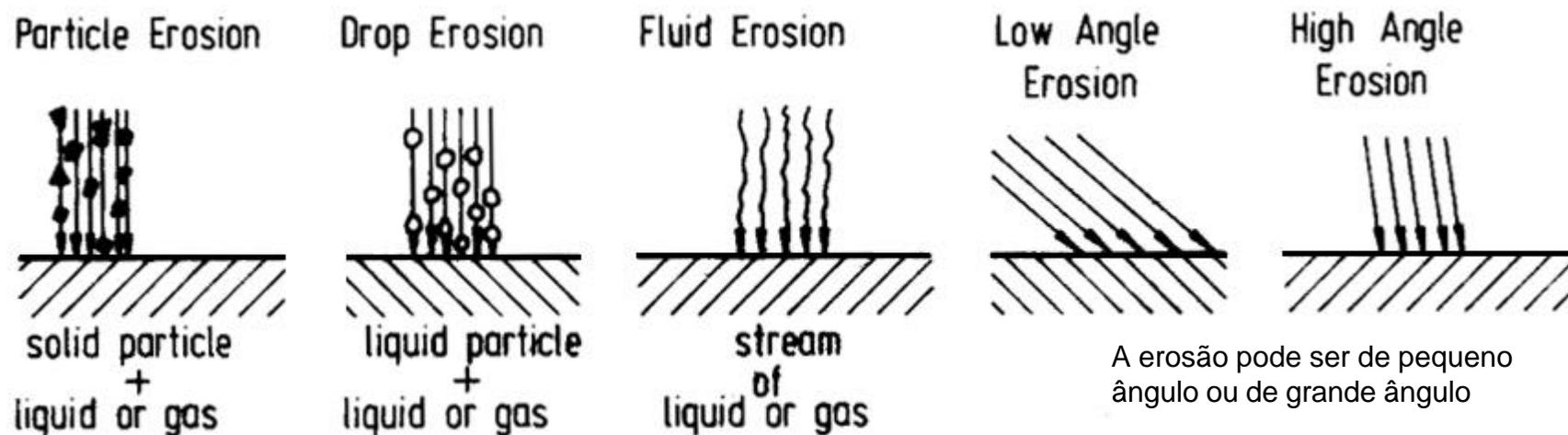


Abrasão a 3 corpos

Desgaste mecânico

Erosão:

- por escoamento de fluidos
- por partículas sólidas contidas em líquidos ou gases
- por partículas líquidas contidas em líquidos ou gases
- por jatos de líquidos ou de gases (impingem).



Cavitação: o escoamento de líquidos através de tubulações provoca a formação de bolhas de vapor nas regiões em que a pressão é menor do que pressão de vapor do líquido. Essas bolhas colapsam (implodem) e geram pressões de impacto na parede da tubulação ou de uma hélice que podem alcançar até 15.000 MPa. O desgaste decorrente desse processo é chamado **cavitação**.

- Capítulos do Callister tratados nesta aula
 - Capítulos 18 : completo.
 - Capítulos 24
 - Considerações a respeito da vida dos materiais – seções 24.1 a 24.4 .