

Capítulo 3: Controle da corrosão

O controle da corrosão inclui todas as medidas tomadas em cada etapa desde o projeto até a fabricação, instalação e utilização do equipamento.

Os diferentes métodos de controle da corrosão podem ser divididos nas seguintes categorias:

- controle no estágio do projeto
- controle pela influência no metal
- controle pela influência no meio
- controle com revestimentos

3-1- Controle no estágio do projeto

Neste estágio devem ser especificados:

- os materiais de construção
- o projeto da instalação, do processo e dos equipamentos
- as condições do processo
- a prática de operação

O controle da corrosão a nível do projeto deve considerar aspectos tais como:

- seleção de materiais
- compatibilidade dos materiais
- mudanças possíveis nas condições do processo
- geometria dos componentes
- fatores mecânicos
- métodos de proteção
- facilidade de manutenção
- fatores econômicos

a/ Seleção de materiais

- Deve se definir qual é o critério preponderante: resistência mecânica ou resistência à corrosão ?
- Não se deve esquecer que um material menos nobre mas de boa resistência mecânica poderá ser protegido durante sua utilização.
- Os seguintes fatores devem ser considerados:
 - propriedades químicas
 - propriedades mecânicas
 - propriedades físicas
 - disponibilidade
 - fabricabilidade
 - custo

b/ Compatibilidade dos materiais

- Deve-se considerar os efeitos que podem ocorrer como:
 - contato direto entre metais dissimilares
 - inversão possível de polaridade
 - transferência de partículas de um metal para o fluido
 - influência de possíveis correntes de fuga
- Usar isolamentos, metal mais nobre com a área menor do par galvânico, tintas sobre ambos os materiais para evitar o contato metal/meio ou revestimentos metálicos (figura 3.1.1).

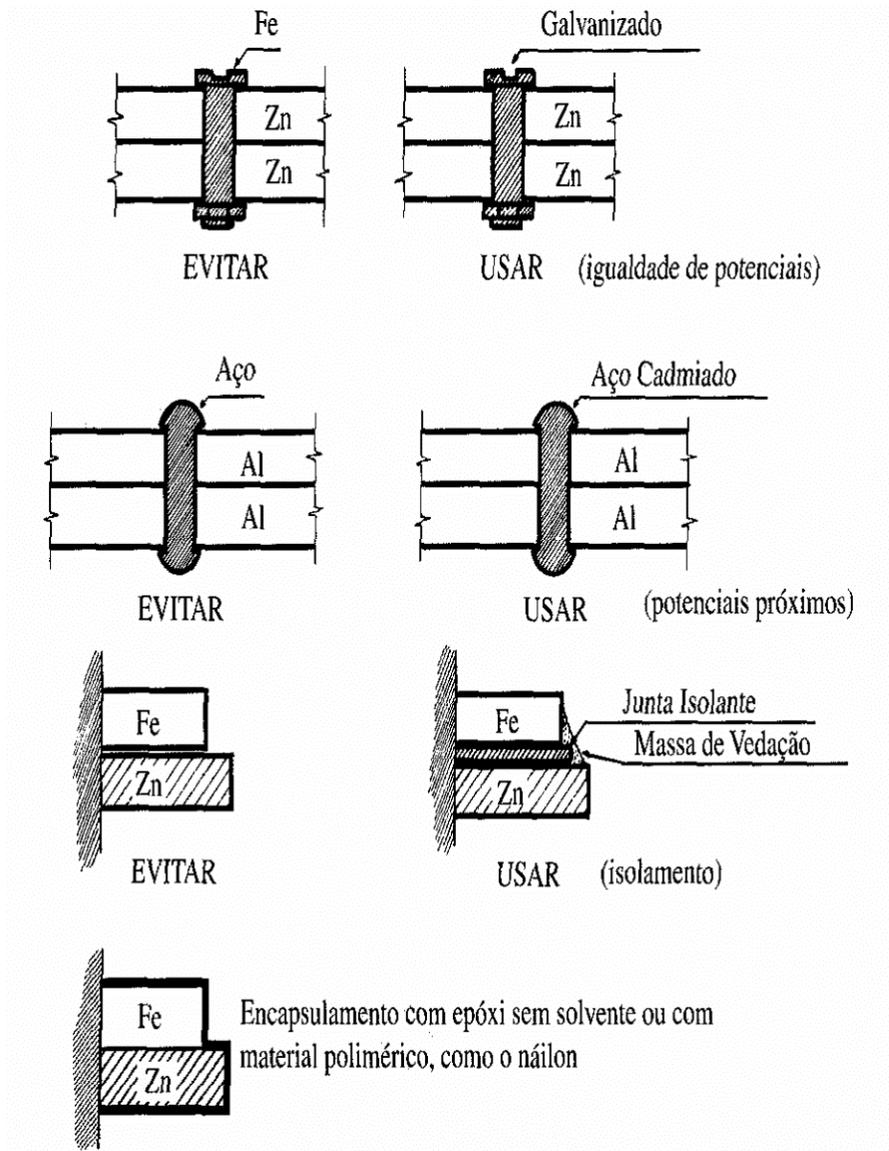


Figura 3.1.1.: Revestimentos ou isolamento para evitar o contato direto de dois metais.

c/ Mudanças nas condições do processo

- No processo, mudar alguns parâmetros (como temperatura, pH, concentração das espécies agressivas, velocidade do fluido...) para o tornar menos agressivo, o que possibilitará o uso de um número maior de materiais.

d/ Geometria dos componentes

- A forma geométrica externa e interna deve facilitar a manutenção.
- Geometrias complexas devem ser evitadas.
- As geometrias devem ser tais que se obtenham condições uniformes no meio.
- Evitar formas geométricas que retenham combinações corrosivas e contaminantes sólidos.e usar aquelas que facilitem o acesso.
- Usar tubulações com formato suave.
- Evitar reduções repentinas de diâmetro; estas devem ser graduais.
- Projetar pontos de drenagem para os tanques por exemplo.

- evitar materiais propensos à corrosão sob tensão, corrosão sob fadiga, à fragilização pelo hidrogênio
- usar materiais com resistência à corrosão intergranular (existência de caminhos ativos → corrosão sob tensão)

- especificar os procedimentos de fabricação e os tratamentos térmicos dos materiais a serem usados
 - decapagem apropriada
 - tratamento de alívio de tensões
 - usar técnicas de soldagem apropriadas
 - cuidar do estado superficial (rugosidades por exemplo são concentradores de tensões)

f/ Acabamentos superficiais

- Especificar as características da superfície
- Evitar superfícies rugosas (retenção de pós, umidade e concentradores de tensões)
- Preferir cantos arredondados e superfícies planas
- Preferir superfícies inclinadas (secagem e autolimpeza)
- Definir o acabamento desejado se é prevista a aplicação de tintas ou outros revestimentos

g/ Sistemas protetores

- Especificar o sistema de proteção a ser usado:
 - proteção catódica ou anódica
 - revestimentos
 - inibidores de corrosão
- Se for escolhida a proteção anódica ou catódica, a estrutura a ser protegida deve ser projetada de maneira a permitir a instalação de anodos de sacrifício ou inertes.
- Se a proteção por revestimentos for escolhida, deve-se considerar a praticabilidade e a compatibilidade destes com o meio e com a estrutura.
 - os tratamentos antes da pintura por exemplo devem ser especificados
 - a geometria da peça a ser revestida deve ser especificada. Deve facilitar a aplicação de tintas se for este método o escolhido
 - se materiais unidos mecanicamente devem ser protegidos por eletrodeposição, deve-se usar revestimentos compatíveis com os materiais (por exemplo, rebites de aço revestidos de Cd para unir chapas de Al)
- Se o uso de inibidores for escolhido, os inibidores não devem interferir no processo.

h/ Manutenção

- No estágio do projeto, deve ser feita uma previsão para que a manutenção regular seja feita de maneira simples e econômica.
 - o projeto deve permitir uma inspeção simples das instalações
 - as partes a serem inspeccionadas devem ser acessíveis
 - a inspeção ou manutenção de uma parte da instalação deve ter a menor influência sobre as outras partes
 - a desmontagem das peças deve ser simples
 - o projeto deve prever o acesso de pessoas, ferramentas, luz, ventilação...

i/ Fatores econômicos

- Deve-se considerar os custos de uma maneira global
 - custo inicial dos materiais
 - custo devido às paradas das linhas de produção para manutenção ou substituição de peças
 - custo dos métodos de proteção a serem utilizados
 - custo de manutenção
- Deve-se definir um nível otimizado de controle da corrosão, ou seja um custo mínimo dentro de um período de operação especificado

3-2- Controle pela influência no metal

Após a seleção de um metal para uso em um dado meio, o comportamento à corrosão do metal pode ser controlado variando seu potencial neste meio.

Pode ser aplicado um potencial E mais negativo do que o potencial de corrosão E_{corr} . É a proteção catódica.

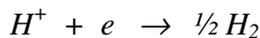
No caso de metais que se passivam, pode ser aplicado um potencial E mais positivo que E_{corr} que permite proteger o material. É a proteção anódica.

Estes dois métodos que funcionam agindo sobre o potencial do metal são muito usados para proteção de estruturas e tubos submersos e subterrâneos.

3-2-1- Proteção catódica

a/ Princípios básicos

Sejam um metal M imerso numa solução aquosa e as reações anódica e catódica:



O sistema pode ser representado pelo traçado das curvas de Tafel correspondentes (figura 3.2.1.)

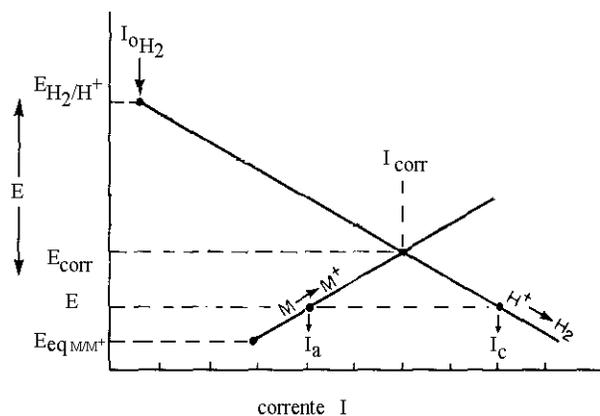


Figura 3.2.1.

Em circuito aberto (ausência de polarização do sistema) temos:

$$E = E_{\text{corr}} \quad \text{e} \quad I_a = |I_c| = I_{\text{corr}}$$

Se for aplicado um potencial E inferior a E_{corr} , teremos:

- a corrente anódica diminuída : $I_a < I_{\text{corr}}$
- a corrente catódica aumentada: $|I_c| > I_{\text{corr}}$

ou seja, a velocidade de corrosão do metal M é diminuída.

Se o potencial do metal M, E, se torna inferior ao potencial de equilíbrio M/M^+ , o metal se encontrará totalmente protegido: $I_{\text{corr}} = 0$.

Se não for o caso ($E_{\text{eq } M/M^+} < E < E_{\text{corr}}$), teremos proteção parcial do metal.

A proteção catódica pode ser produzida de duas maneiras (figura 3.2.2.):

- por corrente impressa
- por anodos de sacrifício (proteção chamada também de galvânica)

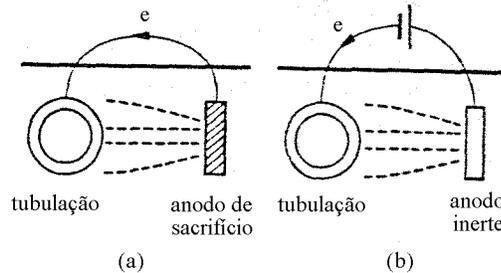


Figura 3.2.2.: Princípio da proteção catódica por anodos de sacrifício (a) e por corrente impressa (b).

A proteção catódica por corrente impressa consiste em injetar elétrons para a estrutura a proteger com auxílio de uma fonte de corrente de maneira a diminuir seu potencial.

A proteção por anodos de sacrifício consiste em conectar a estrutura a um metal menos nobre que se comportará como anodo, a estrutura sendo catodo, segundo o mesmo princípio descrito para a corrosão galvânica (parágrafo 2-2-).

b/ Proteção catódica por corrente impressa

Os equipamentos necessários são:

- uma fonte de corrente
- anodos inertes

O eletrólito é o solo ou a solução.

O catodo é a estrutura a proteger.

Os anodos usados devem ser altamente resistentes (inertes) à corrosão. Os mais usados são apresentados na tabela 3.2.1..

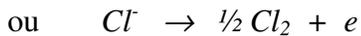
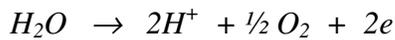
Quando enterrados no solo, os anodos devem ser envolvidos por um enchimento condutor de coque moído de resistividade máxima de $100 \Omega\text{m}$ para:

- facilitar a passagem de corrente do anodo para o solo
- diminuir o desgaste do anodo.

Anodos	Aplicações
Grafite	Estruturas metálicas em solo ou água doce
Fe-14,5Si	Estruturas metálicas em solo ou água doce
Fe-14,5Si-4,5Cr	Estruturas metálicas em solo com alto teor de Cl ⁻ , água doce ou água do mar
Pb-6Sb-1Ag	Estruturas metálicas água do mar
Ti, Nb ou Ta platinizado	Estruturas metálicas em água do mar

As reações envolvidas são:

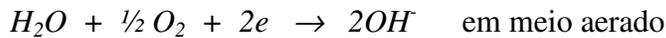
Nos anodos:



ou se o anodo não for totalmente inerte para o grafite



Nos catodos:



Em casos extremos, podem ocorrer os seguintes inconvenientes na região catódica (estrutura protegida):

- fragilização por hidrogênio ou empolamento dos revestimentos ou do material
- excesso de OH⁻ pode atacar metais como Al, Zn, Pb e Sn acelerando a corrosão destes metais
- se as instalações forem pintadas e protegidas catódicamente, deve-se usar tintas compatíveis com o meio básico
- pode haver corrente de fuga através do eletrólito. Se existir uma estrutura metálica na vizinhança daquela protegida, pode ocorrer corrosão da estrutura nos pontos em que a corrente sai (figura 3.2.3.)

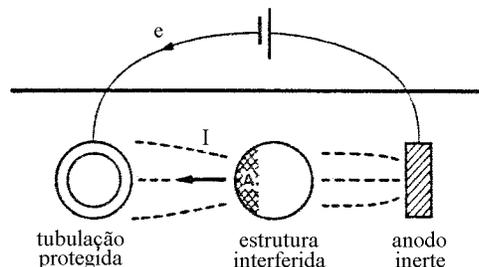


Figura 3.2.3.: Corrosão por corrente de fuga provocada por sistema de proteção catódica por corrente impressa

As figuras 3.2.4. e 3.2.5. mostram instalações típicas de proteção catódica por corrente impressa em solos e água do mar.

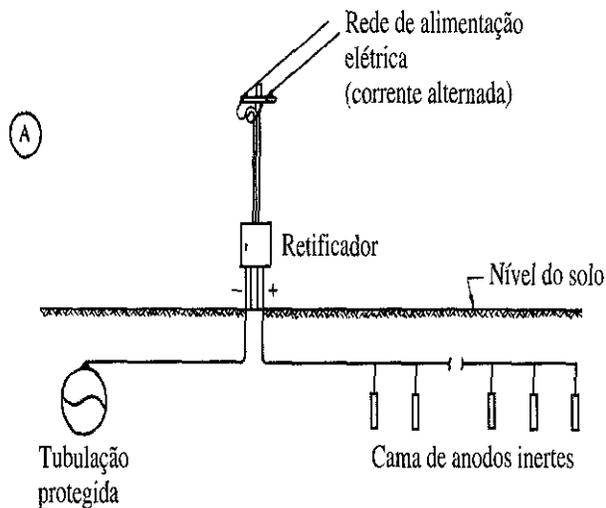


Figura 3.2.4.: Sistema de proteção catódica por corrente impressa em solos

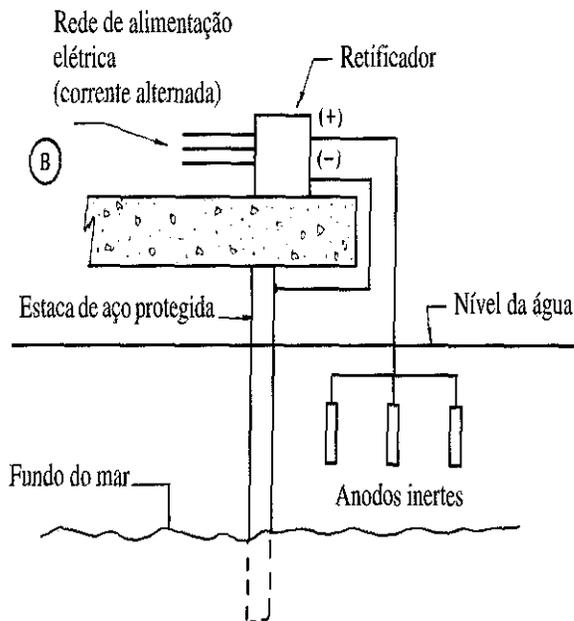


Figura 3.2.5.: Sistema de proteção catódica por corrente impressa em água do mar

c/ Proteção catódica por anodos de sacrifício

Os anodos usados são de ligas de Mg, Zn e Al cujos potenciais se encontram na região dos potenciais mais negativos nas séries galvânicas. As tabelas 3.2.2. e 3.2.3. apresentam os potenciais dos anodos de sacrifício usados em relação a outros materiais e as composições típicas destes anodos.

Tabela 3.2.2.: Potenciais típicos dos anodos de sacrifício e de outros metais e ligas em solos neutros e água (em V/Cu,CuSO₄ sat.)

Material	Potencial
Mg comercialmente puro	-1,75
Mg-6Al-3Zn-0,15Mn	-1,60
Zn	-1,10
Al-5Zn	-1,05
Al comercialmente puro	-0,80
Aço (limpo)	-0,50 a -0,80
Aço (enferrujado)	-0,20 a -0,50
Ferro fundido não grafitizado	-0,50
Chumbo	-0,50
Aço em concreto	-0,20
Cu, Cu-Sn, Cu-Zn	-0,20
Ferro fundido com alto teor de Si	-0,20
Aço com carepa de laminação	-0,20
C, grafite, coque	+0,30

Tabela 3.2.3.: Composição química dos anodos de sacrifício comerciais (%em peso)

Elemento	Liga de Zn	Liga de Mg	Ligas de Al	
Zn	bal.	2,5-3,5	0,35-0,50	5,0
Al	0,1-0,5	5,3-6,7	bal.	bal.
Mg	-	bal.	-	0,80
Pb	0,006 max.	0,02 max.	-	-
Fe	0,005 max.	0,003 max.	0,08 max.	-
Cu	0,005 max.	0,02 max	0,006 max.	0,01
Cd	0,05-0,15	-	-	-
Si	0,135 max.	0,10 max.	0,11-0,21	0,10 max.
Ni	-	0,002 max.	-	-
Mn	-	0,15 min.	-	-
Hg	-	-	0,035-0,50	-
In	-	-	-	0,02

Os principais requisitos dos anodos de sacrifício são:

- composição química:

- os anodos não devem conter impurezas que poderiam levar à auto-corrosão dos anodos
- os anodos devem permanecer ativos (não devem se formar filmes passivantes)
- em ligas de Al se adiciona elementos como Zn para tornar os potenciais mais negativos. Hg e In previnem a formação de películas passivantes sobre Al
- em ligas de Mg, se adiciona Al e Zn para aumentar a eficiência dos anodos e Mn para ter potenciais mais negativos

- forma

- a razão entre área superficial /massa é um parâmetro importante que vai determinar o tempo de vida do anodo

- rendimento da corrente:

- a proteção de uma estrutura com uma certa área exposta vai corresponder a uma certa corrente necessária
- quando maior o rendimento do anodo, menor o número de anodos necessário para produzir uma dada corrente. Neste caso o consumo de anodos será maior.
- as eficiências das ligas de Mg , Zn e Al são respectivamente 50-60%, 90-95% e 75-95%.

- capacidade do anodo:

- é a carga que pode ser produzida por um anodo de sacrifício por kg de material considerando a eficiência do anodo. É expressa em Ah/kg.
- os valores de capacidades de anodo para as ligas de Mg, Zn e Al são respectivamente 1100, 740 e 2200-2844 Ah/kg.

- enchimentos condutores dos anodos

- são usados para circundar os anodos de Mg e Zn usados em solos. São usualmente constituídos de 75% gipsita (sulfato de cálcio hidratado) + 20% bentonita ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) + 5% sulfato de sódio.
- suas funções são:
 - diminuir a resistência elétrica na interface solo/anodo

- evitar células de corrosão sobre os anodos (como por exemplo corrosão por aeração diferencial)
- impedir a formação de fosfatos ou carbonatos sobre os anodos (isolantes)
- evitar o contato dos anodos com substâncias agressivas

- posicionamento dos anodos:

- a posição dos anodos deve permitir uma boa distribuição de corrente na estrutura a proteger.

As aplicações típicas dos anodos de sacrifício são apresentadas na tabela 3.2.4..

Tabela 3.2.4.: Aplicações típicas dos anodos de sacrifício de Mg, Zn e Al

Anodo	Aplicações
Mg	Estruturas metálicas em água doce de baixa resistividade ou solos com resistividade inferior a 3000 Ω.cm
Zn	Estruturas metálicas em água do mar ou em solos com resistividade de até 1000 Ω.cm
Al	Estruturas metálicas em água do mar

A proteção por anodos de sacrifício é geralmente usada para eletrólitos de baixa resistividade (< 3000Ω.cm), uma vez que as diferenças de potenciais são pequenas necessitando de circuitos de baixa resistência elétrica para a liberação das correntes desejadas.

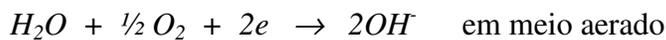
- Em trocadores de calor ou sistemas operando em água quente, deve-se evitar usar anodos de Zn para proteger estruturas de aço, porque pode ocorrer inversão de polaridade. É recomendável usar anodos de Mg.

As reações envolvidas são:

- Nos anodos:



- No catodo:



e $M \rightarrow M^{z+} + ze$ no caso a proteção não for total

Usando o método de proteção catódica por anodos de sacrifício deve-se tomar os mesmos cuidados do que já descrito para o método de proteção por corrente impressa, exceto com as correntes de fuga já que as correntes envolvidas neste tipo de proteção são de baixa intensidade.

A figura 3.2.6. apresenta duas aplicações típicas de proteção catódica por anodos de sacrifício.

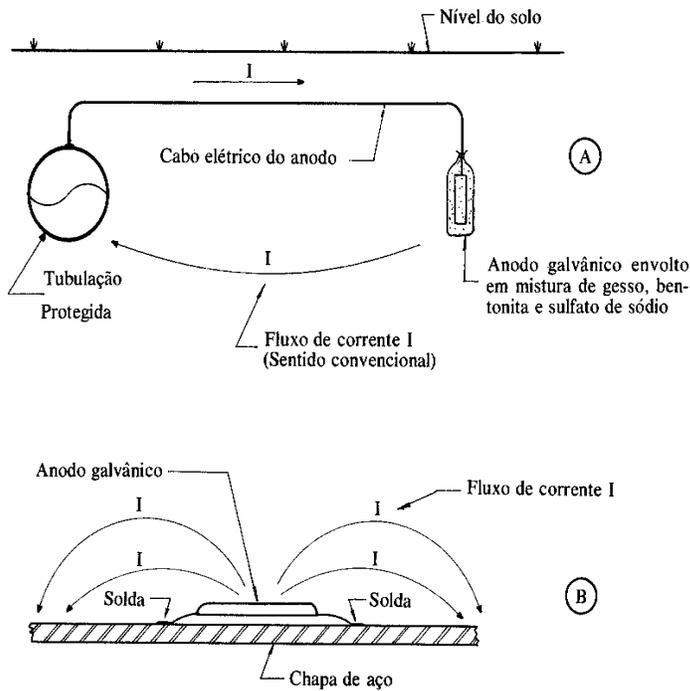


Figura 3.2.6.: Aplicações típicas da proteção catódica por anodos de sacrifício

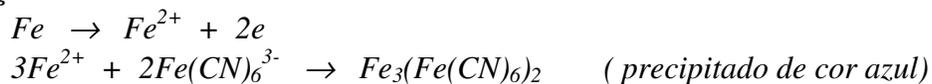
A/ proteção de tubulações enterradas

B/ proteção de cascos de navio de pequeno e médio porte

d/ Comprovação da proteção durante a operação

Três métodos são geralmente usados para comprovar a proteção catódica:

- colocar de um papel filtro umedecido de $K_3Fe(CN)_6$ sobre a tubulação de aço (tendo retirado o revestimento se existir) e recobrir com o solo. Após um certo tempo o papel deve ser examinado. Se for de cor azul, isto prova que a proteção foi incompleta. De fato, a cor azul comprova que tem corrosão do aço:



- colocar sobre a tubulação um cupom de teste do mesmo material pré-pesado e recobrir com o solo. Após um certo tempo, retirar o cupom e medir a variação de massa. Se tiver perda de massa, é comprovado que a proteção é incompleta.

- medir o potencial da estrutura em relação a um eletrodo de referência. Os eletrodos de referência usados são:

- em água: Ag/AgCl, KCl
- em solo: Cu/CuSO₄ (figura 3.2.7)

Para uma estrutura em ligas ferrosas enterrada, o potencial deve ser inferior a -0,85 V/ Cu/CuSO₄ para ter proteção total. O método de medição do potencial é representado na figura 3.2.8..

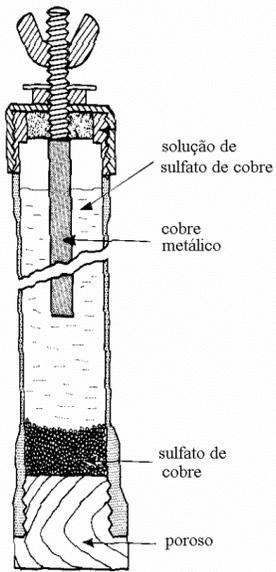


Figura 3.2.7.: Eletrodo de referência Cu/CuSO_4 para medição de potenciais em solos

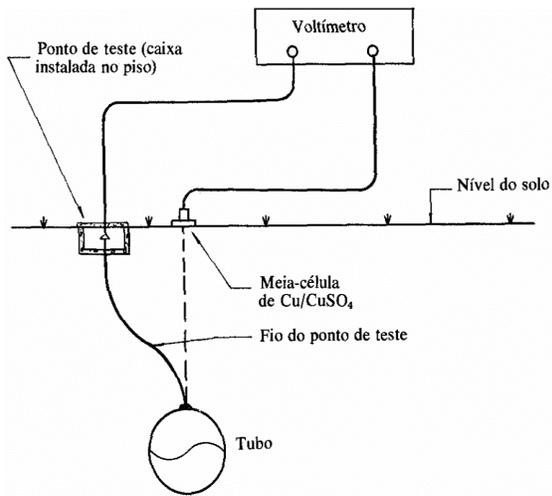


Figura 3.2.8.: Método de medição do potencial de uma estrutura enterrada

e/ Vantagens e desvantagens dos dois métodos de proteção catódica

Proteção catódica por anodos de sacrifício	Proteção catódica por corrente impressa
Vantagens	
<ul style="list-style-type: none"> • não requer fonte de corrente externa • facilidade de instalação • perigo de falha mínimo • facilidade para ter uma distribuição uniforme de corrente • interação (por corrente de fuga) com instalações vizinhas mínima • econômica para proteger instalações pequenas (I < 5A) • manutenção fácil e custos baixos 	<ul style="list-style-type: none"> • controle fácil da corrente • vida do sistema longa (até > 20 anos) • pode ser usada para proteção de instalações de grande porte • econômica para I > 5A
Desvantagens	
<ul style="list-style-type: none"> • rendimento do anodo alto na instalação mas diminui com o tempo • não econômica para estruturas de grande porte • em eletrólitos de alta resistividade, o rendimento é baixo • se o rendimento é alto, é necessário trocar os anodos com frequência • regulagem precária 	<ul style="list-style-type: none"> • interação (por corrente de fuga) possível com outras estruturas • instalação sujeita a disponibilidade de rede de energia elétrica • requer manutenção elétrica e inspeção regular • custos constantes com o consumo de energia elétrica • sujeita a corte no fornecimento de energia elétrica

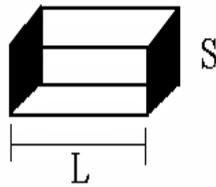
f/ Escolha do método de proteção catódica

Deve ser feito um levantamento de dados sobre a estrutura a ser protegida e sobre o eletrólito, como:

- material da estrutura
- revestimento existente
- dimensões
- existência de estruturas vizinhas (para evitar corrosão destas por possíveis correntes de fuga)
- existência de linhas de corrente alternada
- resistividade do eletrólito . A figura 3.2.9. mostra os métodos de medição de resistividade de líquido e do solo.
- potencial da estrutura (figura 3.2.8.). O potencial de estruturas em ligas ferrosas deve ter um valor inferior a $-0,85 \text{ V/Cu,CuSO}_4$ quando enterradas (em solo) e inferior a $-0,80 \text{ V/Ag,AgCl}$ quando imersas em água para serem protegidas.

Quando a estrutura já está instalada, devem ser feitos testes para a determinação da corrente necessária para ter proteção, conforme mostrado na figura 3.2.10.. Os potenciais nos pontos B e C devem estar na faixa dos potenciais de proteção citados anteriormente (< $-0,85 \text{ V/Cu,CuSO}_4$ em solo e < $-0,80 \text{ V/Ag,AgCl}$ em água). Geralmente há uma dependência do potencial da estrutura com a distância à região onde são posicionados os anodos (figura 3.2.11). É necessário que todos os pontos da estrutura estejam na faixa de potenciais de proteção.

Eletrólito líquido (célula de condutividade)

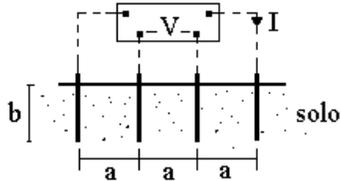


$$\rho = \frac{RS}{L}$$

S: área dos eletrodos

L: distância entre os eletrodos

Solo (método de Wenner)



$$\rho = \frac{4\pi a R}{I + \frac{2a}{\sqrt{a^2 + 4b^2}} - \frac{2a}{\sqrt{4a^2 + 4b^2}}}$$

$$V = RI$$

a: espaçamento entre os pinos

b: profundidade enterrada dos pinos (1,5 a 6m)

Figura 3.2.9.: Medida de resistividade do eletrólito

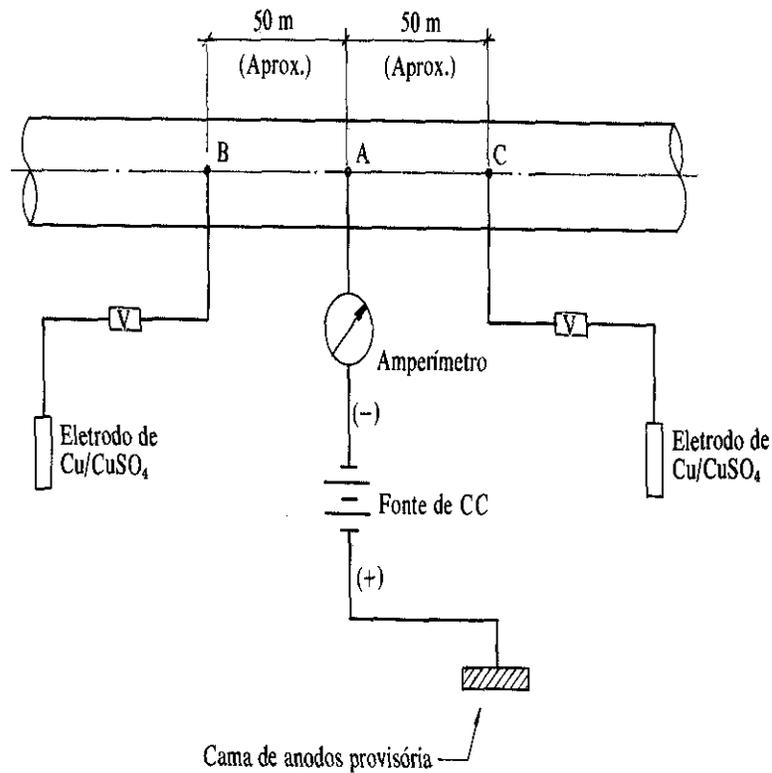


Figura 3.2.10.: Teste para determinação da corrente necessária à proteção da estrutura

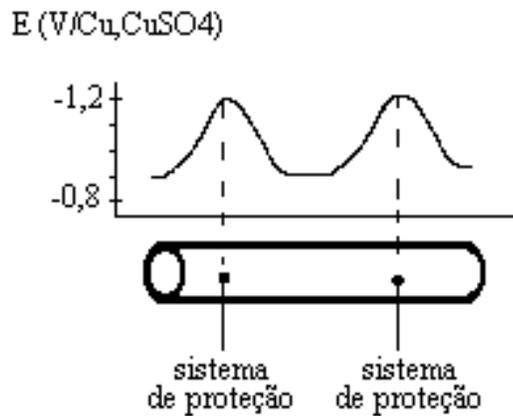


Figura 3.2.11.: Distribuição do potencial ao longo de uma estrutura em função da posição dos anodos

Quando a estrutura não foi ainda instalada, a determinação da corrente necessária para a proteção, a escolha do sistema de proteção catódica a ser utilizado bem como seu dimensionamento podem ser determinados a partir de métodos empíricos.

Cálculo da corrente de proteção mínima I_o

$$I_o = AD_c F (1 - E)$$

$$D_c = 73,73 - 13,35 \log \rho$$

- com
- I_o : corrente mínima para proteção (mA)
 - A: área a ser protegida (m^2)
 - D_c : densidade de corrente elétrica ($mA.m^{-2}$)
 - ρ : resistividade do eletrólito ($\Omega.cm$)
 - F: fator de correção da velocidade do fluido
 - E: eficiência do revestimento

Os valores de F e E são apresentados nas tabelas 3.2.5. e 3.2.6..

Tabela 3.2.5.: Fator F de correção da velocidade do eletrólito

velocidade (ms^{-1})	1	2	3	4	5	6	≥ 7
F	1,00	1,11	1,17	1,22	1,24	1,25	1,27

Tabela 3.2.6.: Eficiência do revestimento E

Estrutura	Qualidade do revestimento	E (%)
tubulações enterradas ou imersas	excelente	90-95
	boa	80-90
	regular	50-80
	ruim	0-50
fundo de tanques (parte externa)	bom	60-80
	regular	40-60
	ruim	0-40
fundo de tanques (parte interna)	excelente	90-95
embarcações	excelente	90-95
	bom	80-90
	regular	50-80
	ruim	0-50

Tem duas regras básicas para a escolha do tipo de proteção catódica a partir do valor da resistividade do eletrólito e do valor da corrente mínima de proteção.

$\alpha/$ - se $\rho > 3000 \Omega.cm$ → uso da proteção catódica por corrente impressa

- se $\rho < 3000 \Omega.cm$ → uso da proteção catódica por anodos de sacrifício

• se $\rho < 1000 \Omega.cm$ → uso de anodos de zinco

• se $\rho > 1000 \Omega.cm$ → uso de anodos de magnésio

$\beta/$ - se $I_0 > 5A$ → uso da proteção catódica por corrente impressa

- se $I_0 < 5A$ → uso da proteção catódica por anodos de sacrifício

Dimensionamento dos anodos

$\alpha/$ Se a proteção catódica por anodos de sacrifício for escolhida

- número de anodos e dimensões a serem determinados

A resistência total do circuito R_t é dada pela relação:

$$R_t = \Delta V / I$$

onde • ΔV representa a diferença de potencial entre o anodo e a estrutura a proteger (usam-se o potencial natural do anodo (tabela 3.2.7.) e o potencial de proteção da estrutura (por exemplo - 0,85V/Cu,CuSO₄ para aço em solos)

• I valor da corrente de proteção ($I \geq I_0$)

• $R_t = R_{ca} + R_c + R_a$

com R_{ca} : resistência do cabo de ligação anodo/catodo dada pelo fornecedor

R_c : resistência catodo/eletrólito (se ρ é baixa, esta resistência é desprezível)

R_a : resistência anodo/eletrólito(que depende do formato do anodo e da resistividade do eletrólito)

Para um só anodo cilíndrico vertical, temos:

$$R_a = \frac{\rho}{2\pi L} \left(Ln \frac{8L}{D} - 1 \right)$$

Para um leito de anodos cilíndricos verticais, temos

$$R_a = \frac{\rho}{2\pi nL} \left(Ln \frac{8L}{D} - 1 + \frac{2L}{S} Ln 0,656n \right)$$

onde R_a : resistência anodo/eletrólito (Ω)

ρ : resistividade do eletrólito ($\Omega \cdot \text{cm}$)
 L: comprimento do anodo (cm)
 D: diâmetro do anodo (cm)
 n: número de anodos
 S: espaçamento entre os anodos (cm)

- vida dos anodos de sacrifício

A vida dos anodos de sacrifício é dada pela expressão:

$$V = \frac{MC \cdot 0,85}{8760I}$$

com V: vida dos anodos (ano)

M: massa total dos anodos (kg)

C: capacidade de corrente dos anodos ($\text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$) (tabela 3.2.7.)

I: corrente (A)

0,85: fator de utilização dos anodos

Tabela 3.2.7.: Potencial natural, capacidade de corrente e densidade dos anodos de sacrifício

Anodo	C ($\text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$)	E (V/Cu, CuSO_4)	d ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
Mg	1100	-1,70	1,8
Zn	740	-1,10	7,2
Al	2200-2844	-1,10	2,8

β / Se a proteção catódica por corrente impressa for escolhida

- número de anodos e dimensões a serem determinados

A resistência total do circuito é dada também pela relação:

$$R_t = \Delta V / I$$

onde ΔV é a tensão de saída do retificador

I é a corrente de cada conjunto retificador/leito de anodos

Para instalações terrestres: $\Delta V = 30$ a 100V e $I = 5$ a 50A

Para instalações marítimas: $\Delta V = 10$ a 20V e $I = 50$ a 400A

Podem ser usadas as mesmas fórmulas do que no caso dos anodos de sacrifício para o dimensionamento do anodo ou do leito de anodos inertes.

- vida dos anodos inertes

$$V = \frac{M \cdot 0,85}{DI}$$

com V: vida dos anodos (ano)

M: massa total dos anodos (kg)

D: desgaste esperado dos anodos ($\text{kg}/\text{A} \cdot \text{ano}$) (tabela 3.2.8.)

I: corrente (A)

0,85: fator de utilização dos anodos

Tabela 3.2.8.: Corrente recomendada e desgaste esperado para os anodos inertes

Anodo	I recomendada (A.m ⁻²)	Desgaste esperado (kg/A.ano)
Grafite	3-5	0,4
Fe-Si	10-15	0,2
Fe-Si-Cr	10-15	0,4 (em água do mar)
Pb-Sb-Ag	50-100	0,1
Ti platinizado	até 500	-

g/ Aplicações da proteção catódica

Para todas as aplicações, dependentemente dos valores de ρ e de I_0 , escolha-se o tipo de proteção catódica.

- proteção de tubulações enterradas:

- proteção por anodos de sacrifício: ligas de Mg com enchimento condutor
- proteção por corrente impressa: grafite, Fe-Cr, Fe-Si-Cr com enchimento de coque

- proteção de tubulações submersas:

- proteção por anodos de sacrifício: ligas de Zn ou Al (Mg só em água doce)
- proteção por corrente impressa: Fe-Si-Cr em água do mar
Fe-Si em água doce

- proteção de píeres de atracação de návio:

- proteção por anodos de sacrifício: ligas de Zn ou Al
- proteção por corrente impressa: Fe-Si-Cr e Pb-Sb-Ag

- proteção de tanques de armazenamento:

- partes internas: proteção por anodos de sacrifício com ligas de Zn ou Al
- partes externas: proteção por anodos de sacrifício para tanques pequenos e solos de baixa resistividade, senão proteção por corrente impressa

- proteção de navios:

- tanques de lastro: partes internas por proteção com anodos de sacrifício de ligas de Zn ou Al
- cascos: - navios de pequeno e médio porte por proteção com anodos de sacrifício de ligas de Zn ou Al
- navios de grande porte por proteção por corrente impressa

3-2-2- Proteção anódica

Considerando os diagramas de Pourbaix dos sistemas M-H₂O, pode ser visto que a velocidade de corrosão de certos metais pode ser reduzida, ou aumentando o pH, ou tornando o potencial do metal mais positivo até a região de passivação.

De maneira oposta à proteção catódica, a proteção anódica consiste a levar e manter o potencial do metal na região de passivação. Isto é feito por polarização anódica controlada (figura 3.2.12.).

Evidentemente, esta técnica de proteção só pode aplicada para metais ou ligas que se passivam, senão esta polarização conduziria a um aumento da velocidade de corrosão. Os metais como Fe, Cr, Ni, Ti e suas ligas podem ser protegidos anodicamente.

Todas as partes da estrutura devem ser passivadas, senão poderia ocorrer corrosão galvânica entre as regiões recobertas de óxidos e as não recobertas.

Na proteção anódica, usa-se um sistema de três eletrodos conetados a um potenciostato (figura 3.2.13.):

- um anodo: é a estrutura a proteger
- um catodo: é um outro metal como Pt sobre latão (Cu-Zn) para vários tipos de meios, Ilium G (Ni-Cr-Fe-Cu-Mo) e Fe-Si em H_2SO_4
- um eletrodo de referência

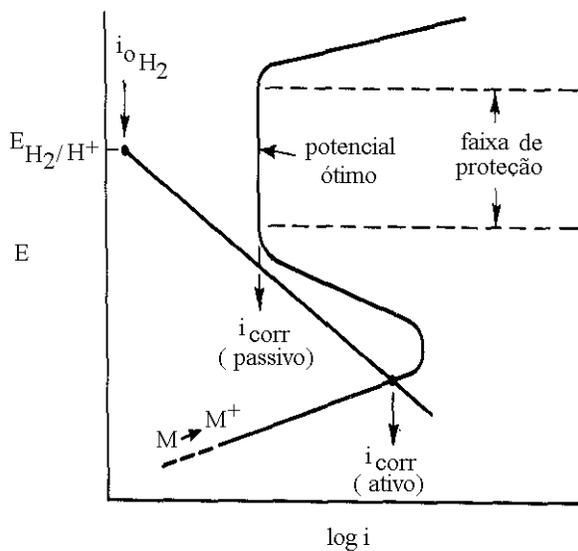


Figura 3.2.12.: Faixa de proteção anódica para um metal que pode se passivar

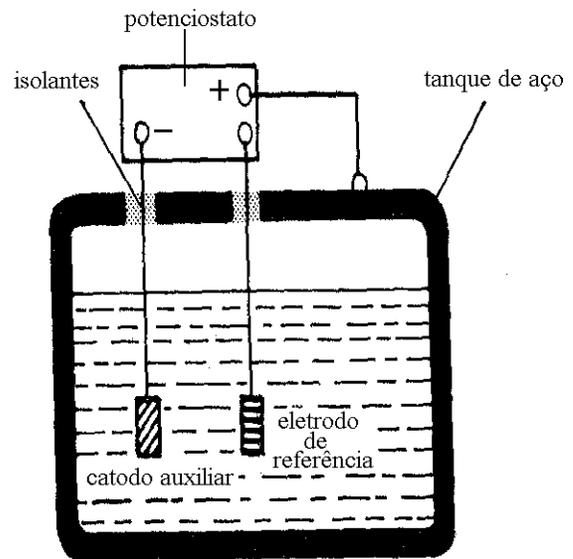


Figura 3.2.13.: Montagem utilizada para a proteção anódica

Princípio:

O princípio da proteção anódica é apresentado na figura 3.2.14..

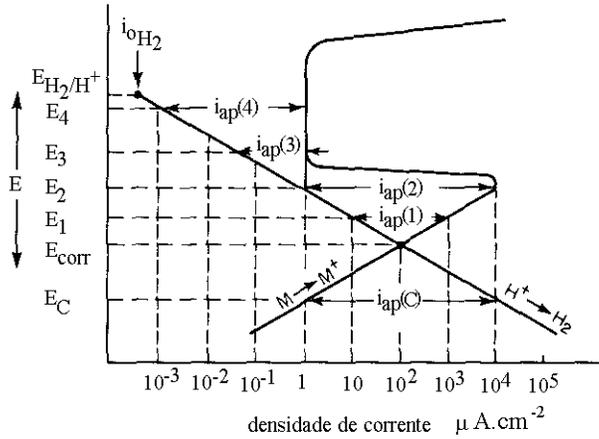


Figura 3.2.14.: Princípio da proteção anódica

- Quando o metal não está polarizado, temos $E = E_{\text{corr}}$ e $i_{\text{corr}} = 100 \mu\text{A.cm}^{-2}$

- Para polarizar o metal anodicamente até E_1 , a densidade de corrente necessária será:

$$i_{\text{ap}(1)} = 1000 - 10 = 990 \mu\text{A.cm}^{-2}$$

- Para polarizar o metal anodicamente até E_2 , a densidade de corrente necessária será:

$$i_{\text{ap}(2)} = 10000 - 1 \approx 10000 \mu\text{A.cm}^{-2}$$

- Para polarizar o metal anodicamente até E_3 , a densidade de corrente necessária será:

$$i_{\text{ap}(3)} = 1 - 0,1 \approx 0,9 \mu\text{A.cm}^{-2}$$

- Para polarizar o metal anodicamente até E_4 (que o potencial ótimo para a proteção anódica), a densidade de corrente necessária será:

$$i_{\text{ap}(4)} = 1 - 0,001 \approx 1 \mu\text{A.cm}^{-2}$$

Como pode-se ver, para proteger anodicamente o metal, necessita-se aplicar $1 \mu\text{A.cm}^{-2}$ para manter a passivação. No entanto, para passivar o metal precisa-se aplicar correntes de intensidade maior.

No caso se quer proteger catodicamente o metal para obter uma proteção comparável (densidade de corrente de corrosão de $1 \mu\text{A.cm}^{-2}$), precisará aplicar uma densidade de corrente de :

$$i_{\text{ap}(c)} = 10000 - 1 \approx 10000 \mu\text{A.cm}^{-2}$$

e isto de maneira contínua.

A tabela 3.2.9. mostra valores práticos de densidade de corrente para passivar e manter a passivação do aço inoxidável 304 em meio de H_2SO_4 .

Tabela 3.2.9.: Densidades de corrente para passivar e manter a passivação do aço inoxidável 304 em H_2SO_4

% H_2SO_4	temperatura ($^\circ\text{C}$)	i (mA.cm^{-2})	
		para passivar	para manter a passivação
30	23,8	0,5	0,022
45	65,5	165	0,83
67	23,8	4,7	0,0036

Campo de aplicação, vantagens e desvantagens da proteção anódica frente à proteção catódica

Proteção anódica	Proteção catódica
<ul style="list-style-type: none">• para metais que se passivam• para meios corrosivos fortes ou fracos• corrente inicial elevada e depois baixa• uniformidade da distribuição de corrente• custo de investimento alto (potenciostato)• baixo custo de operação• evitar usar este método de proteção em meios contendo Cl^- (destruição das camadas de óxidos)	<ul style="list-style-type: none">• para qualquer metal• para meios corrosivos fracos (solos, água doce ou do mar)• corrente constantemente elevada• não há uniformidade da distribuição de corrente (precisa-se usar leito de anodos)• custo de investimento baixo• custo de operação alto

Aplicações típicas da proteção anódica

- tanques de armazenagem de H_2SO_4
- digestores alcalinos na indústria do papel
- trocadores de calor em aço inoxidável para H_2SO_4

3-3- Controle pela influência do meio

A agressividade de um meio pode ser diminuída alterando um dos parâmetros seguintes:

- composição do meio
- velocidade do meio
- temperatura

ou adicionando ao meio inibidores de corrosão.

Composição do meio

- eliminando as espécies agressivas (por exemplo os íons Cl^- para os aços)
- alterando o pH da solução. O efeito do pH é variável e depende do metal. Por exemplo o Al é atacado em meios ácidos com formação de íons Al^{3+} e em meios básicos com formação de íons AlO_2^- .
- alterando o teor de oxigênio e oxidantes:
 - para metais que não se passivam, um aumento da concentração de oxigênio ou de oxidantes conduz a um aumento da velocidade de corrosão.
 - para metais que se passivam, um aumento da concentração de oxigênio ou de

oxidantes pode conduzir a uma diminuição da velocidade de corrosão quando estes estão em concentração suficiente (parágrafo 1-5-).

Velocidade do meio

- se a cinética do processo de corrosão for controlada pela transferência de carga (ativação), não há efeito da velocidade do meio.

- se a cinética do processo de corrosão for controlada pela difusão da espécie que se reduz (por exemplo O_2 dissolvido), o efeito da velocidade do meio é variável:

- para metais que não se passivam, um aumento da velocidade do meio conduz a um aumento da velocidade de corrosão.
- para metais que se passivam, um aumento da velocidade do meio pode conduzir a uma diminuição da velocidade de corrosão quando suficientemente alta (parágrafo 1-5-).

Temperatura

- a temperatura afeta a cinética do processo de corrosão se o controle é por ativação.

- se o processo for controlado pela difusão (por exemplo a redução de O_2), a influência da temperatura é complexa. Quando a temperatura aumenta, o coeficiente de difusão do oxigênio D_0 aumenta e conseqüentemente a densidade de corrente limite catódica i_{LC} aumenta.

Quando a temperatura é elevada acima de $80^\circ C$, a solubilidade de O_2 diminui e conseqüentemente a densidade de corrente limite catódica i_{LC} diminui.

Inibidores de corrosão

- Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas em pequenas quantidades a um sistema metal/meio diminuem a velocidade de corrosão do metal.
- Existem três grandes classes de inibidores:
 - inibidores formando um filme protetor sobre o metal
 - inibidores de adsorção
 - inibidores em fase vapor.

3-3-1- Inibidores formando um filme

- Os inibidores formando um filme podem ser classificados em duas sub-classes, os inibidores anódicos e os inibidores catódicos.

a) Inibidores anódicos

- Estes inibidores retardam ou impedem a reação anódica (corrosão do metal).
- Reagem geralmente com o produto de corrosão formando um filme aderente, insolúvel e protetor sobre as áreas anódicas.
- O potencial de corrosão do metal se torna mais positivo e a densidade de corrente de corrosão diminui. A figura 3.3.1. mostra a evolução das curvas de polarização com a adição de um inibidor anódico.

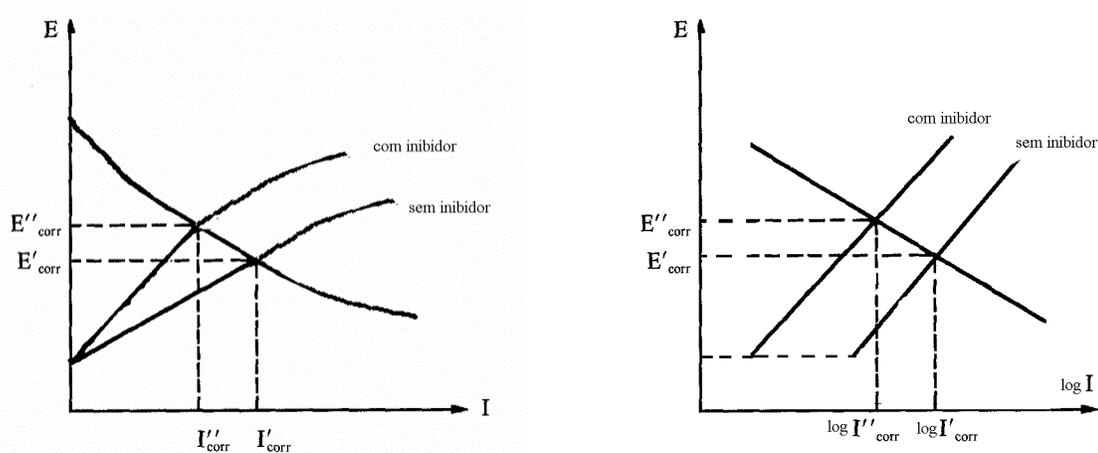
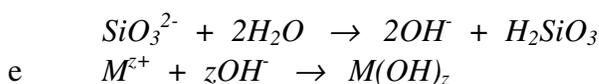
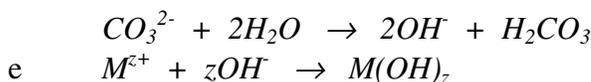


Figura 3.3.1.: Efeito da adição de um inibidor anódico sobre as curvas de polarização

- O mecanismo da inibição varia com o inibidor usado:

- hidroxilas, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos reagem com o produto de corrosão (íons metálicos M^{z+}) formando um hidróxido nas áreas anódicas. Ocorre hidrólise do inibidor, o que eleva o pH e os íons OH^- formados reagem com os íons M^{z+} formando o hidróxido.

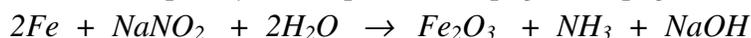
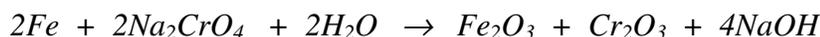


A concentração dos inibidores deve ser superior a um valor crítico, senão o filme não se forma sobre toda a superfície anódica, o que pode provocar a corrosão localizada das regiões não protegidas.

- cromatos (CrO_4^{2-}) e nitritos (NO_2^-). Estes inibidores geram suas próprias reações catódicas deslocando o potencial do metal até a região de passivação. Neste grupo tem também os pertectenatos (TcO_4^-), molibdatos (MoO_4^-), tungstatos (WO_4^-) e perrenatos (ReO_4^-).



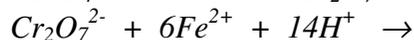
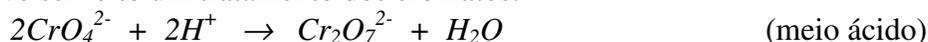
As reações totais são:



Os íons NO_2^- não são usados em soluções de pH superior a 7 porque se decompõem formando HNO_2 e NO .

A concentração deve ser também superior a um valor crítico porque a densidade de corrente limite catódica deve exceder a densidade de corrente crítica do metal para passivá-lo. Por exemplo, para inibir a corrosão do ferro, a concentração de NO_2^- deve exceder 0,05 M.

- O inibidor anódico mais usado é o cromato. É utilizado para proteger Fe, aço, Zn, Al, Cu, latão e Pb. Seu custo é baixo, mas é tóxico e poluente (provoca dermatites e infecções dos pulmões). Em despejos industriais, deve ser feito um tratamento dos cromatos:



seguido de uma neutralização para precipitar os íons Fe^{3+} e Cr^{3+} sob forma de hidróxidos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$)

b) Inibidores catódicos

- A ação dos inibidores catódicos consiste na deposição de uma película na superfície catódica polarizando o catodo e diminuindo o potencial de corrosão e a velocidade de corrosão do metal. A figura 3.3.2. mostra a evolução das curvas de polarização com a adição de um inibidor catódico.

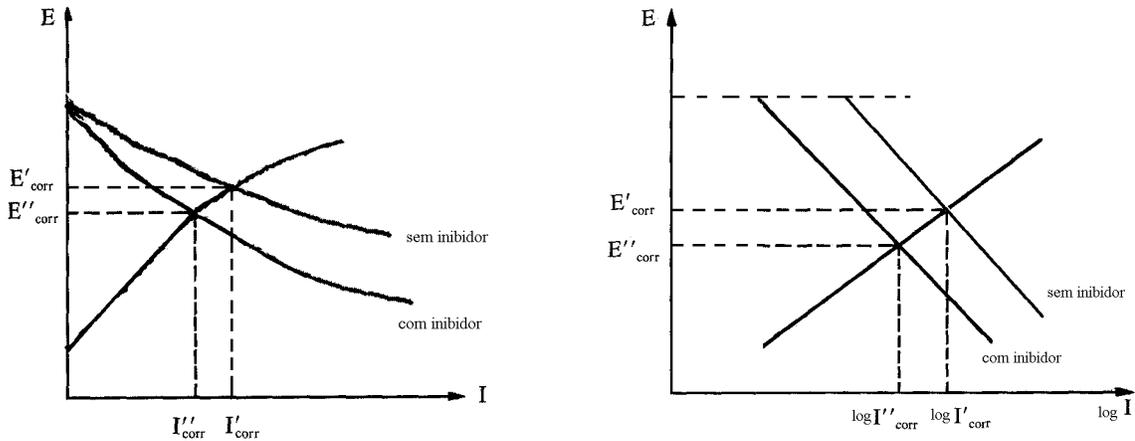
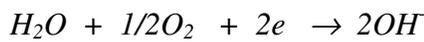
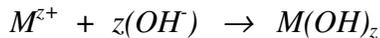


Figura 3.3.2.: Efeito da adição de um inibidor catódico sobre as curvas de polarização

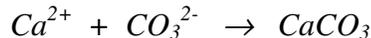
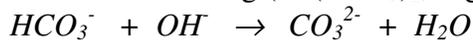
- O mecanismo da inibição catódica varia com o inibidor usado, mas todos reagem com o produto da reação catódica a saber os íons OH^- :



- Sulfatos de Zn, Mg, Ca, Ni (MSO_4)



- Bicarbonatos de Ca e Mg ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$)



Os precipitados formados nas regiões catódicas inibem o processo catódico.

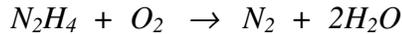
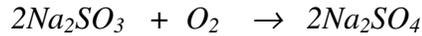
- Ao contrário dos inibidores anódicos, não é necessária uma concentração mínima de inibidores catódicos porque eles agem unicamente sobre o processo catódico. Não ocorrerá portanto corrosão localizada no caso a quantidade de inibidores ser insuficiente para ter proteção total..

- Existem outras espécies que inibem a reação catódica e que normalmente não são chamados de inibidores mas de venenos:

- Se a reação $\text{H}^+ + e \rightarrow 1/2 \text{H}_2$ é a reação catódica, a adição de compostos de As, de P e de Sb (por exemplo: As_2O_3) reduz a velocidade de corrosão, porque ocorre uma diminuição da densidade de corrente de troca da redução de H^+ . Ocorre a reação:



• Se a redução de O_2 é a reação catódica, a adição de sulfitos (Na_2SO_3) ou hidrazina (N_2H_4) diminui a velocidade de corrosão. A presença destes venenos reduz a densidade de corrente de troca da reação catódica porque diminui a concentração de O_2 . Ocorrem as reações:



3-3-2- Inibidores de adsorção

- Os inibidores de adsorção adsorvem-se sobre o metal e funcionam como películas protetoras.
- A adsorção geralmente não ocorre de maneira igual sobre os sítios anódicos e catódicos. Isto implica que os processos catódicos e anódicos são alterados diferentemente.
- Neste grupo estão incluídas as substâncias orgânicas com grupos fortemente polares como:

- Sabões de metais pesados (são sais de ácidos graxos como
 - ácido palmítico: $CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$
 - ácido esteárico: $CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$
 - ácido oléico: $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$)
- Colóidos (como albumina de ovo - proteína)
- Moléculas orgânicas contendo:
 - O (como aldeídos $R - C-OH$)
 - N (aminas - NH_2 , $> NH$, $= N$, uréia $CO(NH)_2$)
 - S (mercaptan $R - S - H$, sulfóxido $> S = O$, $R_1 - S - R_2$ e tioureia $S = C < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$)
 - Se (como $R - Se - H_2$)
 - P (como $R - P - H_2$)

- Estes compostos se adsorvem nos sítios anódicos ou catódicos e se estabelecem ligações químicas entre o metal e as moléculas orgânicas. Isto provoca o bloqueio dos sítios ativos (anódicos ou catódicos) conduzindo à diminuição da densidade de corrente de troca da reação anódica ou catódica. Conseqüentemente a densidade de corrente de corrosão diminui. Além disso, a presença do filme adsorvido introduz uma resistência suplementar o que diminui ainda mais a densidade de corrente de corrosão.

- A figura 3.3.3. mostra a influência da adição de dois inibidores de adsorção sobre as curvas de polarização do aço em soluções de H_2SO_4 . Observa-se que a adsorção nos sítios anódicos e catódicos é diferente. O inibidor nonylamina adsorve-se preferencialmente sobre os sítios anódicos e o inibidor dibutilthioether tanto sobre os sítios anódicos como catódicos. A tabela 3.3.1. mostra a porcentagem de cobertura por dois inibidores diferentes, tolilthiourea e β -naftoquinolina, dos sítios anódicos e catódicos de um aço em 5% H_2SO_4 a $70^\circ C$

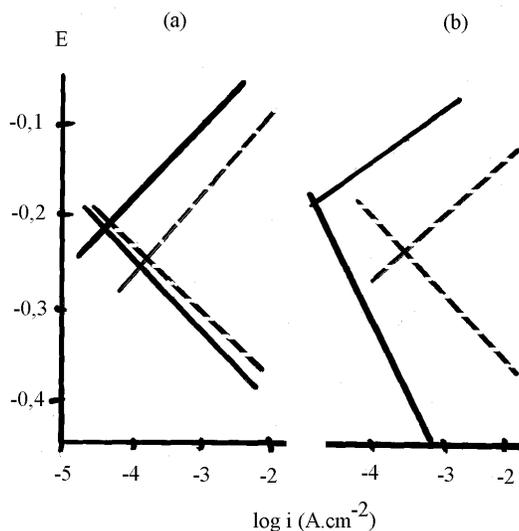


Figura 3.3.3.: Curvas de polarização do aço em soluções com 5% H₂SO₄ sem (---) e com 0,6 mM nonylamina (—) a 25°C (a) e em soluções com 10% H₂SO₄ sem (---) e com 5 mM dibutilthioether (—) a 30°C (b)

Tabela 3.3.1.: Porcentagem de cobertura dos sítios anódicos e catódicos para o aço em 5% H₂SO₄ a 70°C usando os inibidores tolilthiourea e β-naftoquinolina

Concentração do inibidor	Tolilthiourea		β-naftoquinolina	
	Sítios anódicos.	Sítios catódicos.	Sítios anódicos	Sítios catódicos
0,003	3	3	4	-
0,01	22	22	20	-
0,03	70	70	40	-
0,1	92	90	70	-
0,3	99	90	85	<5
1	> 99	90	95	20
3	> 99	90	98	35
10	-	-	> 99	60

- A adsorção da molécula depende da energia livre de adsorção e da carga elétrica do metal.

- O inibidor deve não só se adsorver do ponto de vista químico mas também na faixa de potenciais que inclui o potencial de corrosão.

- As substâncias contendo grupo S-, O-, N-, Se- são polarizáveis e têm tendência a movimentar seus elétrons dentro da molécula de maneira que quando a molécula se aproxima da superfície metálica:

- O átomo de N adquire uma carga positiva
- Os átomos de S e O geralmente

adquirem uma carga negativa.

- Quando se estuda a dupla camada elétrica, observa-se que existe um potencial chamado potencial de carga nula, $E_M^{q=0}$, potencial para o qual o excesso de cargas na interface no metal, q_M , é zero.

- para $E > E_M^{q=0}$ $q_M > 0$
- para $E < E_M^{q=0}$ $q_M < 0$

- para $E > E_M^{q=0}$ → tendência dos compostos com - S e - O a se adsorver
- para $E < E_M^{q=0}$ → tendência dos compostos com - N a se adsorver

- A configuração da molécula tem também um papel importante tanto do ponto de vista da polarizabilidade do que da ocupação espacial. Na figura 3.3.4. mostra-se que usando o inibidor $CH_3 - (CH_2)_n - SH$ (mercaptan), a medida que o fator n aumenta, ou seja o comprimento da molécula aumenta, o efeito da inibição é acentuada. Quando usa-se o inibidor ramificado $\begin{matrix} CH_3-(CH_2)_n \\ > S, \\ CH_3-(CH_2)_n \end{matrix}$, quando n aumenta, o efeito inibidor aumenta para valores de n baixos, mas diminui para valores altos de n, devido a interferência estérica (figura 3.3.5.).

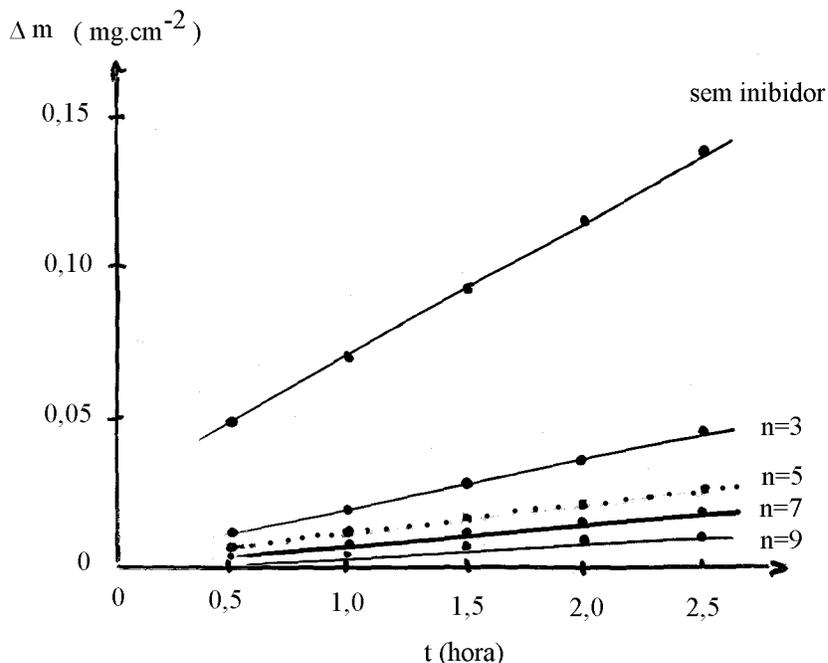


Figura 3.3.4.: Efeito do valor de n na molécula $CH_3 - (CH_2)_n - SH$ sobre o seu poder inibidor da corrosão do ferro em soluções de 1N H_2SO_4

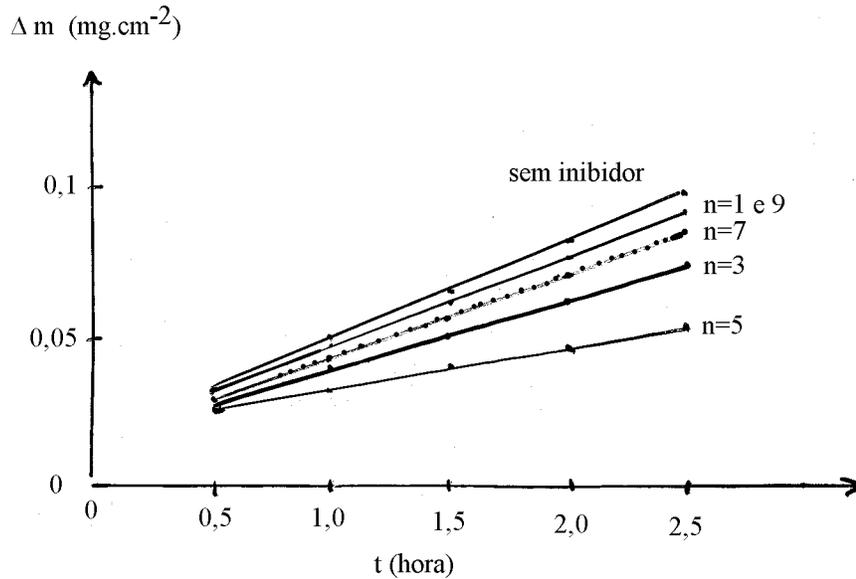


Figura 3.3.5.: Efeito do valor de n na molécula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n > \text{S}$,
sobre o seu poder inibidor da corrosão do ferro em soluções de 1N H_2SO_4

- Outros comportamentos de inibidores:

• Polimerização na superfície metálica:

Ex: $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$ (figura 3.3.6.)

- Adsorção de um C da ligação tripla

- Abertura da ligação e polimerização parcial

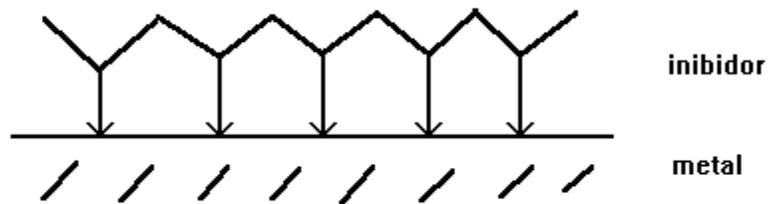
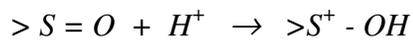


Figura 3.3.6.: Modo de ação de um inibidor que sofre polimerização parcial na superfície metálica

• Reação do inibidor com o meio:



3-3-3- Inibidores em fase vapor

- Os inibidores em fase vapor são usados como método de proteção temporária contra a corrosão pela umidade de produtos metálicos durante a estocagem e o transporte.
- O inibidor é colocado dentro da embalagem das seguintes maneiras:
 - impregnado em papeis, por exemplo
 - solução contendo o inibidor aplicada sobre a embalagem
 - pós ou tabletes distribuídos na embalagem.
- A embalagem deve ser vedada.
- Os parâmetros importantes para usar tal proteção são:
 - pressão parcial do inibidor
 - volume total da atmosfera a proteger
 - área superficial do material a proteger
 - taxa de umidade e aeração
- Os inibidores em fase vapor mais usados são:
 - nitrito de dicitlohexilamônio ($P = 0,02$ mm Hg a 25°C) (figura 3.3.7.)
 - carbonato de ciclohexilamônio ($P = 0,3$ mm Hg a 25°C)

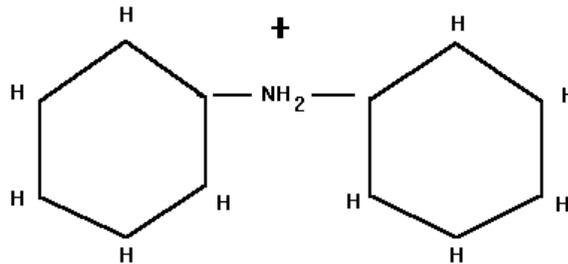


Figura 3.3.7.: Íon dicitlohexilamônio

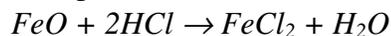
- Estes inibidores são usados para a proteção do ferro e do aço. Eles podem atacar metais não ferrosos, como Zn, Cd, Cu, Ag, Sn, Mg, Pb.
- Não é necessária uma grande quantidade de inibidor para ter proteção. Por exemplo, 1 g de tais inibidores satura cerca de 550 m^3 de ar.

3-3-4- Exemplos típicos de uso de inibidores

Decapagem ácida de aço

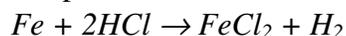
- O objetivo desta decapagem é retirar a carepa ou escama de laminação (por exemplo para permitir a aplicação de revestimento melhorando sua aderência).

- O ácido, por exemplo HCl, ataca o óxido mais solúvel FeO, segundo:



e os outros óxidos Fe_3O_4 e Fe_2O_3 se desprendem.

- O ferro pode também ser atacado pelo ácido, o que não é desejável porque provoca um consumo do metal e do ácido e pode conduzir a danos por hidrogênio.

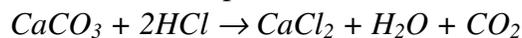


- Para evitar estes inconvenientes, usam-se inibidores como tiouréia , sulfeto de propila, diamilamina e formaldeído que se adsorvem sobre o metal à medida que são removidas as camadas de óxidos.

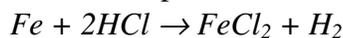
- Quando H_2SO_4 é usado, é recomendável adicionar traços de sal de estanho. O estanho se deposita sobre o metal decapado e impede o desprendimento de H_2 . Isto é devido ao valor da densidade de corrente de troca para esta reação ser muito menor sobre Sn do que sobre Fe ($i_{0H/Sn} = 10^{-10} A.cm^{-2}$ e $i_{0H/Fe} = 10^{-6} A.cm^{-2}$).

Limpeza química de caldeiras

- Esta limpeza é feita com HCl para dissolver as incrustações calcárias em caldeiras.

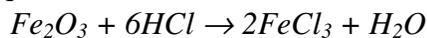


- O ferro pode ser atacado por HCl.

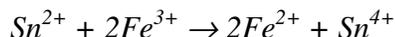


- Para evitar esta reação que conduz a um consumo do metal e do ácido e pode conduzir a danos por hidrogênio, usam-se derivados de tiouréia como inibidores.

- Em alguns casos são adicionados íons Sn^{2+} para evitar a ação corrosiva dos íons Fe^{3+} que se formam a partir do ataque de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 :



Sn^{2+} reduz Fe^{3+} :



3-4- Revestimentos

3-4-1- Revestimentos metálicos

As finalidades dos revestimentos metálicos podem ser:

- decorativa: Au, Ag, Ni, Cr
- resistência ao atrito : In
- resistência à oxidação em contatos elétricos : Sn, Au, Ag
- endurecimento superficial: Cr
- resistência à corrosão: Cr, Ni, Al, Zn, Cd, Sn

Os revestimentos metálicos para a resistência à corrosão podem ser classificados segundo a nobreza do metal, a saber:

- revestimentos nobres (exemplo: Ni sobre Fe ou aço)
- revestimentos de sacrifício (exemplo: Zn sobre Fe ou aço)

Estes dois exemplos estão representados na figura 3.4.1..

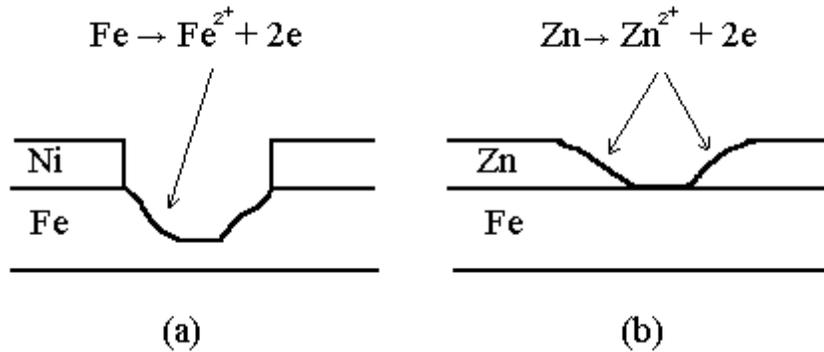


Figura 3.4.1.: Revestimentos metálicos nobres (a) e de sacrifício (b)

No caso dos revestimentos nobres, se ocorrer uma falha no revestimento, o revestimento se comportará como catodo e o substrato como anodo e este conseqüentemente sofrerá corrosão.

No caso dos revestimentos de sacrifício, se ocorrer uma falha no revestimento, o revestimento se comportará como anodo e então sofrerá corrosão e o substrato como catodo, sendo assim protegido apesar da falha.

Os vários métodos utilizados para a aplicação de revestimentos metálicos são:

- cladeamento:

- isto pode ser feito por laminação conjunto (do substrato e do revestimento) a quente ou por explosão (figura 3.4.2.). Neste último caso, o aquecimento intenso e a forte prensagem provocados pela explosão conduz à adesão do revestimento ao substrato.
- os revestimentos obtidos por estes métodos são espessos em relação àqueles obtidos por outras técnicas (usualmente de 2 a 4 mm).
- esta técnica é usada para revestir aço carbono com aço inox, Ni, Ti e Ta , e Duralumínio (liga Al-Cu) com Al.

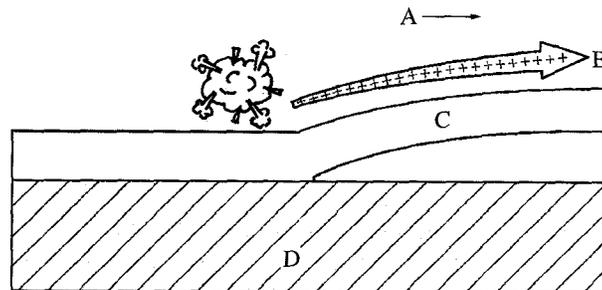


Figura 3.4.2.: Processo de cladeamento por explosão. A: direção da detonação, B: explosivo, C: metal do revestimento, D: substrato

- imersão a quente:

- esta técnica consiste em imergir a peça num metal líquido.
- este método é aplicado para revestir metais ou ligas com outros metais de baixo ponto de fusão como Al, Zn, Sn e ligas Pb-Sn. A tabela 3.4.1 dá os pontos de fusão destes metais.
- o ponto de fusão do substrato deve ser superior àquele do revestimento e o substrato não deve sofrer mudanças estruturais na temperatura da banho fundido.
- em certos casos pode ocorrer interdifusão entre o substrato e o metal do revestimento provocando a formação de soluções sólidas ou intermetálicos, ou superficiais ou subsuperficiais. A espessura das camadas de difusão vai depender do tempo de imersão e da temperatura do banho.

- a velocidade e o método de retirada da peça do metal fundido influem diretamente na espessura do revestimento.

- a seguir são apresentados os principais revestimentos por imersão a quente e suas composições:

- Al/aço: a camada externa é constituída de Al e a camada de difusão do intermetálico Fe₂Al₃. O revestimento usualmente tem uma espessura em torno de 25 µm.

- Sn/aço: forma-se uma liga Fe-Sn de espessura em torno de 1 a 5 µm.

- Pb-Sn/aço: é usado uma liga Pb-Sn porque o Pb sozinho não molha o aço.

- Zn/aço: a camada externa é constituída de Zn e a camada de difusão de ligas Fe-Zn. O revestimento usualmente tem uma espessura em torno de 25 a 30 µm. A utilização do Zn como revestimento realizado por imersão a quente (técnica chamada também de galvanização) representa 50% do consumo mundial deste metal.

Tabela 3.4.1.: Ponto de fusão dos metais depositados por imersão a quente

Metal	Zn	Al	Sn	Pb
Ponto de fusão (°C)	419	660	231	327

- metalização:

- três técnicas são utilizadas, por chama (oxi-acetilénica), por arco e por plasma (gás ionizado de Ar, N₂ ou He) (figura 3.4.3.).

- a técnica de obtenção de revestimentos por metalização por chama ou por arco é aplicada para Al, Cu, liga Cu-Sn, Pb, Ni, Sn, Zn, aço carbono e aço inoxidável.

- a técnica de obtenção de revestimentos por metalização por plasma é utilizada para Ta, Mo, ligas de Co, ligas Ni-Cr-Co e Ni-Cr.

- na metalização, as superfícies sobre as quais vão ser aplicados os revestimentos devem ser limpas e rugosas. A aderência do revestimento ao substrato é originada de forças mecânicas.

- a técnica de metalização é cara em relação às outras técnicas.

- as espessuras usuais dos revestimentos obtidos por metalização são de 0,1 mm para o Al e de 0,075 mm para o Zn.

- redução química:

- nesta técnica devem ser usados um sal do metal a depositar e um redutor.

- esta técnica é aplicável para Ni, Pt, Co, Fe, Cu, Cr, V, Ag, Au, Pd sendo mais usada para Ni e Cu. A redução dos íons Ni²⁺ se faz com o redutor H₂PO₂⁻ (hipoclorito) segundo a reação:



- esta técnica pode ser usada tanto para revestir metais como plásticos.

- uma vantagem deste método de revestimento é que se obtém revestimentos uniformes mesmo para substrato de geometria complexa.

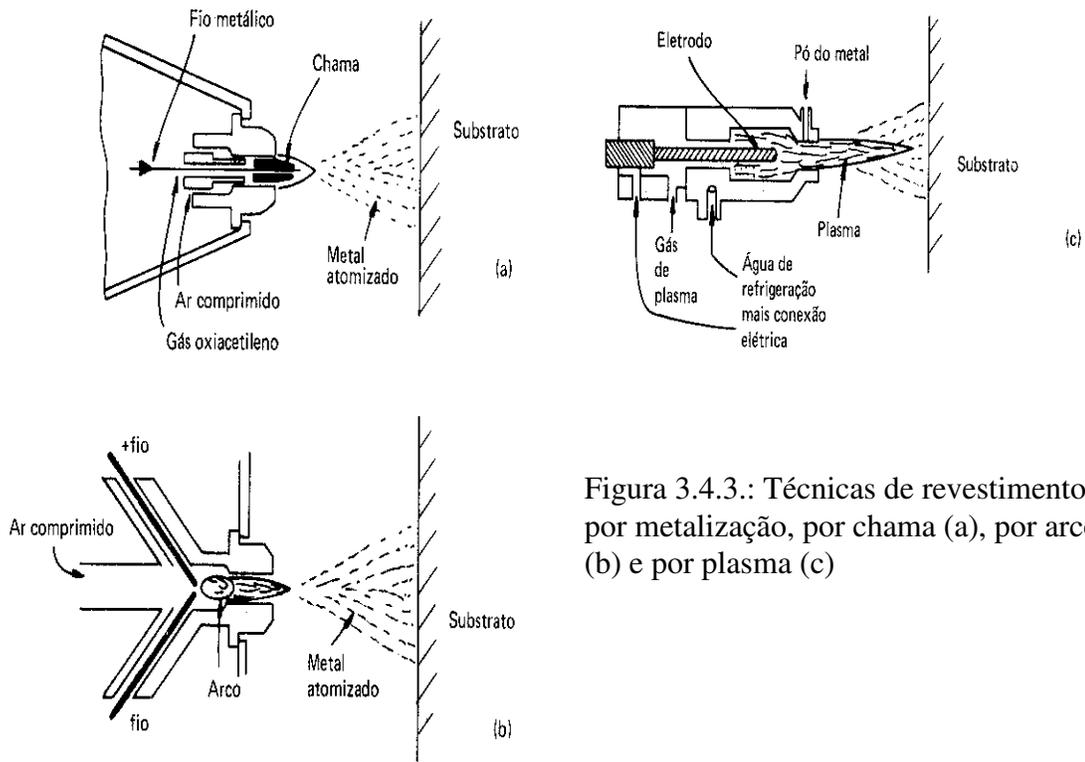
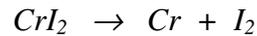
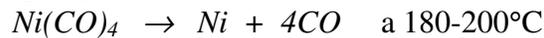


Figura 3.4.3.: Técnicas de revestimentos por metalização, por chama (a), por arco (b) e por plasma (c)

- deposição em fase gasosa (CVD: Chemical Vapor Deposition):

• os reagentes gasosos contendo o metal a ser depositado passam sobre o substrato aquecido e podem ocorrer as seguintes reações:

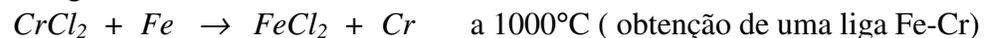
- decomposição térmica de carbonilas ou outros compostos voláteis:



- redução por H_2 de cloretos voláteis (para Ta, Mo e W):



- reação do gás com o substrato:



- evaporação a vácuo:

• usa-se uma câmara a vácuo. O metal a ser depositado é aquecido eletricamente sob vácuo e ocorre sua vaporização a temperaturas inferiores à temperatura normal de ebulição do metal. O vapor metálico se condensa nas partes frias do sistema, inclusive sobre o substrato.

- cementação:

• o soluto metálico, geralmente sob forma de pós, é aplicado sobre o substrato e o conjunto é aquecido (para o Al em torno de $1000^\circ C$ e para o Zn de 350 a $400^\circ C$). Ocorre interdifusão do soluto no substrato.

• esta técnica é utilizada para revestimentos de Al (calorização ou aluminação) e Zn (sherardização). Obtem-se ligas com 25 a 50% Al e 90 a 95% Zn sobre aço.

- eletrodeposição:

• esta técnica se baseia na eletrólise de uma solução contendo os íons do metal a depositar. O catodo é o substrato e o anodo pode ser do metal a depositar (anodo solúvel) ou um metal inerte (anodo insolúvel). O princípio da eletrodeposição é representado na figura 3.4.4. para a eletrodeposição do Ni.

- os parâmetros importantes na eletrodeposição são
 - composição do banho eletrolítico
 - temperatura
 - densidade de corrente catódica
 - agitação da solução
- esta técnica é usada para depositar Ni, Zn, Sn, Cd, Cu, Au, Ag, Pt.
- a espessura do revestimento é controlada a partir da densidade de corrente catódica e do tempo de eletrólise.
- a eficiência da corrente catódica (razão entre a massa metálica efetivamente depositada sobre a massa teórica a ser depositada) varia de um metal para um outro. Para a eletrodeposição do Cu, Ni e Cr, as eficiências são usualmente 100%, 96-98% e 10-12%. A baixa eficiência existente para o Cr é devido à formação de H₂ durante a eletrólise.
- geralmente após a eletrodeposição realiza-se um pós-tratamento dos revestimentos:
 - tratamento térmico para aliviar as tensões e aumentar a aderência
 - tratamento térmico para retirar o hidrogênio incorporado ao material decorrente da operação de eletrodeposição (redução da água)
 - fusão parcial para abrillhantamento do revestimento (Sn sobre aço)
 - tratamento químico para passivação do revestimento
- os revestimentos podem ser de uma camada ou de múltiplas camadas (como aço/Cu/Ni/Cr)
- as aplicações principais dos eletrorevestimentos são listadas a seguir:
 - Cu: - rolos para indústria gráfica
 - rolos de estamperia na indústria têxtil
 - Ni: - indústria química
 - indústria alimentícia (por exemplo, moldes para picolé)
 - indústria fonográfica (moldes para prensagem de discos)
 - Ag: - contadores elétricos
 - Au: - contra a corrosão por agentes muito agressivos
 - Sn: - indústria alimentícia (latas)
 - Cr: - decoração (com sub-camadas de Cu e Ni)
 - revestimentos de moldes e lingoteiras para lingotamento contínuo de aço (resistência à altas temperaturas)
 - moldes para a indústria dos plásticos
 - o Cr decorativo tem uma espessura de alguns μm e o Cr duro de 25 a 300 μm

 - Rh: - sobre Ag para evitar o deslustramento
 - no acabamento de refletores metálicos

Na tabela 3.4.2. estão listados os métodos usados para os revestimentos metálicos mais comuns.

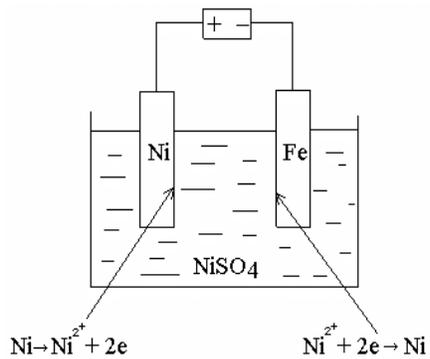


Figura 3.4.4.: Princípio da eletrodeposição (exemplo do Ni)

Tabela 3.4.2.: Métodos usados para os revestimentos metálicos mais comuns:

A: eletrodeposição, B: imersão a quente, C: metalização, D: cementação
 E: CVD, F: cladeamento, G: deposição a vácuo, H: redução química.

metal	A	B	C	D	E	F	G	H
Au, Ag, Pt	X					X		
Pb	X	X						
Zn	X	X	X	X				
Cu	X							
Cd	X						X	
Al	X	X	X	X		X	X	
Ni	X							X
Cr	X				X			
Sn	X	X	X					
Nb, Ta, Ti...	X				X			

3-4-2- Revestimentos inorgânicos não-metálicos

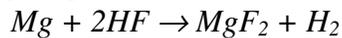
Os revestimentos inorgânicos não-metálicos podem ser divididos em duas classes:

- os que são produtos de reações com o metal substrato
- os que são depositados diretamente sobre o metal substrato

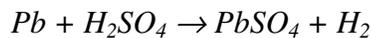
Revestimentos produtos de reação com o metal substrato

a) Revestimentos produtos da reação de corrosão do metal substrato

- Em HF, o Mg reage com F^- formando um filme superficial de MgF_2 que protege o metal da corrosão:



- Em H_2SO_4 , o Pb reage com SO_4^{2-} formando um filme superficial de $PbSO_4$ que protege o metal da corrosão:



b) Revestimentos de óxidos produtos da polarização anódica (anodização) do metal substrato

- A anodização é uma técnica que pode ser utilizada para revestir metais como Al, Mg, Ti, Ta, Zr, V, Nb por filmes de óxidos mas é comercialmente usada para Al.

- A anodização de Al pode ser feita em meios ácidos como soluções de ácido crômico, oxálico ou sulfúrico. A reação que ocorre na superfície metálica é:



- A anodização convencional que consiste a fazer crescer o filme até uma espessura de 50 μm é feita para obter revestimentos resistentes à corrosão.

- A anodização dura que permite a obtenção de filme de espessura de 50 a 250 μm e de dureza de 430 a 500 HV é feita para obter revestimentos resistentes à abrasão. A resistência à abrasão do Al anodizado é superior àquela do aço temperado e da mesma ordem daquela do cromo duro. O Al anodizado tem a característica de combinar a leveza com uma boa resistência à abrasão e resistência à corrosão.

- Após a operação de anodização, o revestimento deve ser selado para diminuir a porosidade do filme de óxidos. A anodização do Al resulta na formação de γ' - Al_2O_3 amorfo que com o tempo se transforma em γ - Al_2O_3 cristalino. A selagem que consiste em expor o material a H_2O quente ou a vapores de H_2O , transforma γ - Al_2O_3 num óxido hidratado $Al_2O_3 \cdot H_2O$ de maior volume, possibilitando o fechamento dos poros (figura 3.4.5.).

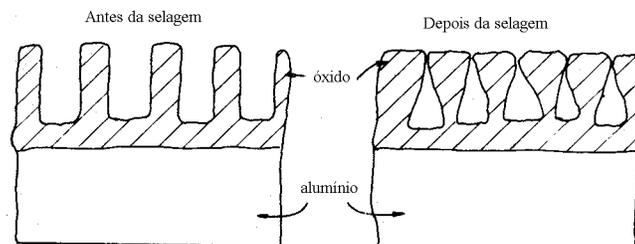


Figura 3.4.5.: Morfologia do revestimento de Al_2O_3 sobre Al antes e depois da selagem

- O Al anodizado é utilizado em várias aplicações como na indústria aero-espacial, têxtil, indústria

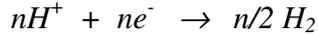
do papel, naval, de armas, em motores de combustão interna e em turbinas a gás.

c) Cromatização

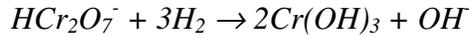
- A cromatização é feita por imersão do metal M em soluções contendo ácido crômico (H_2CrO_4) ou cromatos (CrO_4^{2-}).

- As reações prováveis são:

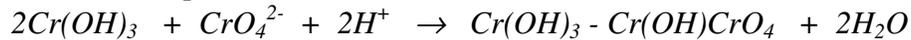
- reações decorrentes do ataque do metal M:



- e posteriormente:



e com o aumento do pH:



- Usam-se ativadores (como sulfatos, nitratos, cloretos,...) para acelerar a corrosão do metal base e a formação de H_2 que são as reações iniciadoras do processo de cromatização.

Parâmetros importantes na operação de cromatização:

- Temperatura do banho (geralmente à temperatura ambiente)
- Tempo de imersão (varia de segundos a alguns minutos)
- Concentração de cromato
- pH
- Concentração dos ativadores

Sequência da operação de cromatização (figura 3.4.6.)

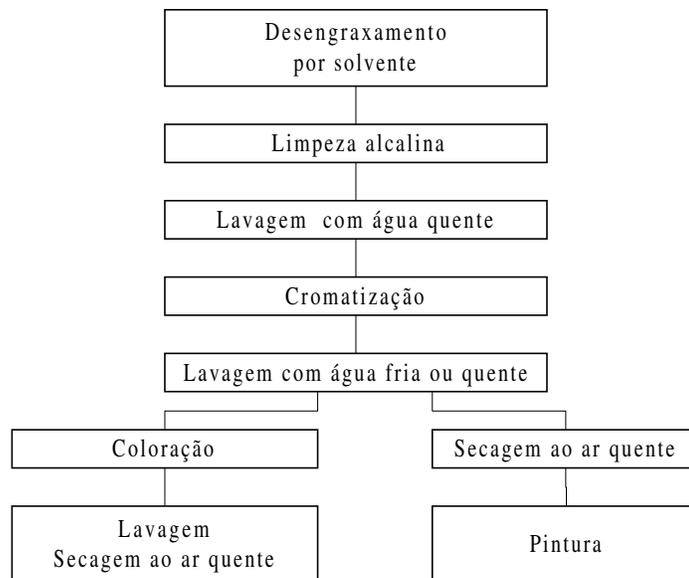


Figura 3.4.6.: Sequência de operação da cromatização para posterior coloração ou aplicação de tintas

- O procedimento de cromatização pode ser :

- por imersão (que é o mais comum)

- por jateamento (spray)

Composição do revestimento de cromatos

Os revestimentos de cromatos podem conter os seguintes compostos:

- Óxidos e hidróxidos do metal base
- Cromatos do metal base
- Óxidos e hidróxidos de cromo (Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$...)
- Cromatos de cromo ($\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$)
- Cromo metálico
- Metal base com outros ânions (ex: AlPO_4)
- Cromo com outros ânions (ex: CrPO_4)

- As espessuras usuais dos revestimentos de cromatos são de 0,01 a 1 μm e as suas colorações variam em função da espessura.

Resistência à corrosão dos revestimentos de cromatos

A tabela 3.4.3. mostra os tempos para ocorrência da corrosão em teste de salt-spray para revestimentos de cromatos sobre zinco eletrolítico de várias espessuras (a espessura aumenta quando a cor varia de clara , para iridescente e para verde-oliva).

Tabela 3.4.3.: Tempos para a ocorrência da corrosão em zinco eletrolítico com revestimentos de cromatos (teste de salt-spray)

	Tempo para ocorrência da corrosão
Sem tratamento	< 4 h
Cor clara	24 - 28 h
Cor iridescente	100 - 200 h
Cor verde-oliva	100 - 400 h

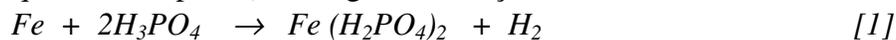
- Os revestimentos de cromatos atuam como barreira entre o metal base e o meio. O conceito mais aceito é que eles inibem as reações catódicas.
- Além da resistência à corrosão, os revestimentos de cromatos melhoram a aderência das tintas.
- A cromatização é usada para revestir principalmente Zn (para evitar a corrosão branca), Al e Mg (para vedar os poros em camadas de óxidos ou fosfatos) e Cd.

d) Fosfatização

- A fosfatização consiste em imergir a peça metálica numa solução diluída de H_3PO_4 contendo fosfatos primários de Fe, Zn ou Mn ($\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)

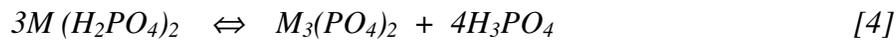
- O mecanismo da fosfatização do ferro consiste:

- no ataque do ferro por H_3PO_4 segundo a reação:



conduzindo à formação de um fosfato primário do metal-base (solúvel). Esta reação diminui a concentração de H_3PO_4 na interface Fe/Meio.

- Existem equilíbrios entre os diversos fosfatos:

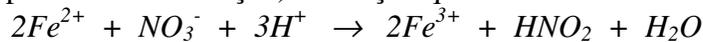


com o fosfato secundário $MHPO_4$ pouco solúvel e o fosfato terciário M_3PO_4 insolúvel, M sendo o metal base ou o metal da solução fosfatizante.

- Como a reação iniciadora da fosfatização [1] provoca uma diminuição da concentração de H_3PO_4 , as reações [2], [3], e [4] são deslocados para o sentido direito. Isto provoca a precipitação dos fosfatos secundários e terciários do metal base e do metal da solução fosfatizante que constituem a camada de fosfatização.

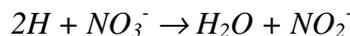
- Usam-se aceleradores (oxidantes: NO_3^- , ClO_3^- , H_2O_2 ou redutores: NO_2^-) cujas funções são de:

- diminuir a concentração de Fe^{2+} formado pela reação [1]. Não todos os íons Fe^{2+} formados vão ser usados para formar a camada de fosfatos, o que aumenta progressivamente o teor de Fe^{2+} na solução. O aumento da concentração de Fe^{2+} poderia desequilibrar a reação [1] para a esquerda ([1] é a reação que dá partida à fosfatização). A reação que ocorre com o acelerador NO_3^- é:



Ela produz o fosfato terciário $FePO_4$ que constitui a lama dos banhos fosfatizantes.

- diminuir a quantidade de H_2 formado (isolante) que poderia interromper o processo. A reação com o acelerador NO_3^- é:



- Os revestimentos de fosfatos não aumentam significativamente a resistência à corrosão mas aumentam a eficiência de outros meios de proteção (tabela 3.4.4.).

Tabela 3.4.4.: Influência dos revestimentos de fosfatos sobre a corrosão do aço em névoa salina (3% NaCl)

Aço sem proteção	resiste 1/10 h
Aço fosfatizado	resiste 1/2 h
Aço niquelado	resiste 10 a 13 h
Aço cromado	resiste 23 a 24 h
Aço não fosfatizado com duas demãos de tinta	resiste 70 h
Aço fosfatizado com duas demãos de tinta	resiste pelo menos 500 h

- As aplicações principais das camadas de fosfatos são para revestir Fe, Zn, Al, Cd e Mg:

- Fosfato de ferro: - 0,16 - 0,80 g/m² (imersão, spray)
- ancoragem de tintas . É de baixo custo

- base de tintas para meios pouco corrosivos
- Fosfato de zinco: -1,4 - 4,0 g/m² (imersão, spray)
 - ancoragem de tintas
 - veículo de lubrificantes
 - base de tintas para meios corrosivos
- Fosfato de manganês (camada espessa):
 - 7,5 - 30 g/m² (imersão)
 - aplicação direta sem pintura
 - câmaras fotográficas, ferramentas, rifles, parafusos, porcas...

Parâmetros importantes na operação de fosfatização

- Estado superficial da peça. Deve ser seguida a seguinte sequência de operações:
 - Desengraxamento alcalino (remove os óxidos leves e as sujeiras orgânicas)
 - Enxagamento
 - Decapagem ácida (remove os óxidos mais resistentes)
 - Enxagamento
 - Ativação (com sal de titânio levemente alcalino):
 - controla o crescimento dos cristais de fosfatos
 - cria uma rede de centros de nucleação onde tem início a formação de minúsculos grãos de fosfatos, fortemente aderentes e resistentes à corrosão
 - Peças lixadas ou jateadas melhoram a qualidade dos revestimentos de fosfatos.
- Condições operatórias da fosfatização
 - Temperatura: um aumento da temperatura diminui o tempo de fosfatização (as temperaturas variam de superiores a 80°C até inferiores a 50°C)
 - Tempo: para ter 6 g.m⁻² de revestimentos de fosfatos, necessitam-se de 6min
 - Relação acidez total/acidez livre: a temperatura ambiente, esta relação deve ser em torno de 10 e o pH na faixa de 2,6 a 2,9 para atingir o produto de solubilidade do fosfato de zinco.
- Passivação:
 - o tratamento de passivação após fosfatização diminui a porosidade do revestimento que está em torno de 0,5%. É geralmente feito em banho de ácido crômico a 60°C.

Revestimentos depositados diretamente sobre o metal substrato

a/ Óxidos, Silicetos, Carbetos, Cermets

- Neste grupo se encontram os seguintes compostos:
 - Óxidos (Al₂O₃, BeO, Cr₂O₃, ZrO₂)
 - Silicetos (NbSi₂, WSi₂, MoSi₂)
 - Carbetos (TiC, WC, B₄C)
 - Cermets (Cr + ZrB₂, Cr + HfO₂)

- Os revestimentos são feitos usando as seguintes técnicas:

- Deposição por chama
 - Deposição por plasma
 - CVD
 - Eletrodeposição + eletroforese (cermets)
- Estes revestimentos são usados para:
- Óxidos, silicatos: resistência à oxidação a altas temperaturas.
 - Carbetos: resistência à abrasão
 - Cermets: resistência à oxidação e à erosão

b/ Esmaltes vitrosos e vidros

- Estes revestimentos são compostos de silicatos e óxidos.
- A matéria-prima sob forma de pós é aplicada sobre a peça a revestir e o conjunto sofre um cozimento a temperaturas variando de um substrato metálico para um outro.
- para aço: entre 780 e 840°C por 3 a 5 min
 - para Al: entre 520 e 550°C

- Estes revestimentos são usados para sua resistência à água, meios ácidos ou alcalinos. A resistência à corrosão destes revestimentos depende da composição da mistura silicatos/óxidos.
- As limitações quanto à resistência à corrosão destes materiais são em HF e nas bases concentradas e quentes.

3-4-3- Revestimentos orgânicos

- Sobre a quantidade total em massa dos revestimentos, os revestimentos orgânicos são os mais importantes.
- Neste grupo estão incluídos as tintas e os polímeros.

Tintas

- A definição de tintas que dá a norma ASTM D-16-47 é : Composição líquida, pigmentada, que é convertida em um filme sólido, geralmente opaco, após sua aplicação em camadas finas.
- Os diferentes constituintes de uma tinta são apresentados na figura 3.4.7..

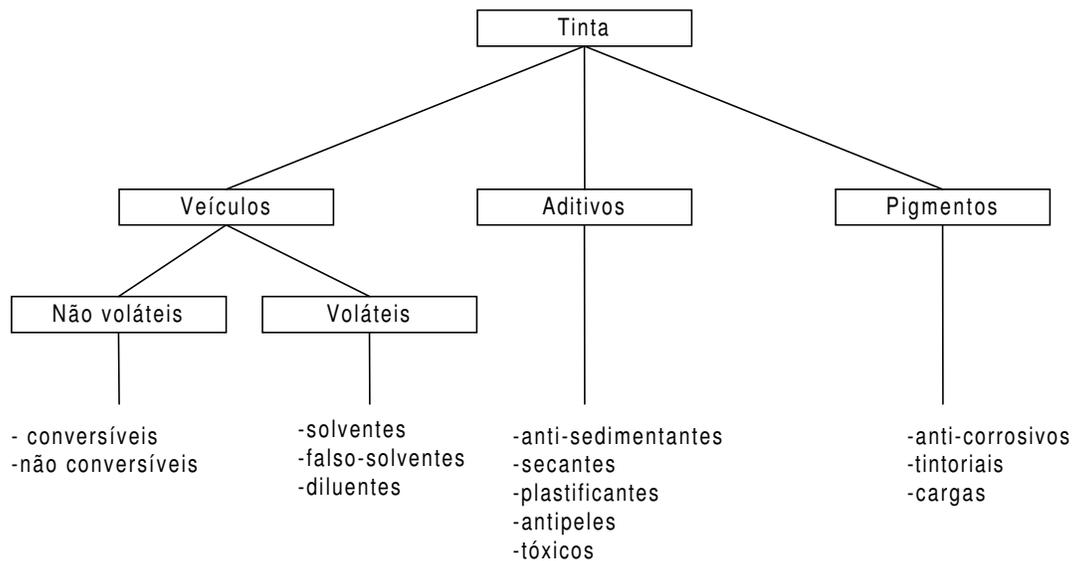


Figura 3.4.7.: Constituintes de uma tinta

- Cada um destes constituintes tem sua própria função:

a/ Veículos não voláteis (VNV)

Os veículos não voláteis são os responsáveis pela formação da película e são classificados em dois grupos:

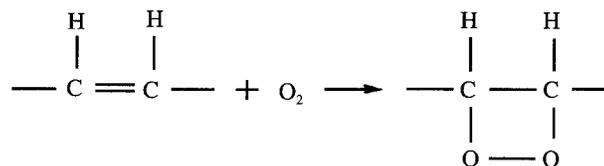
- os VNV conversíveis: quando na formação de película, há polimerização do veículo não volátil
- os VNV não-conversíveis: quando a película se forma simplesmente pela evaporação do veículo volátil, sem modificação estrutural

- Conversíveis

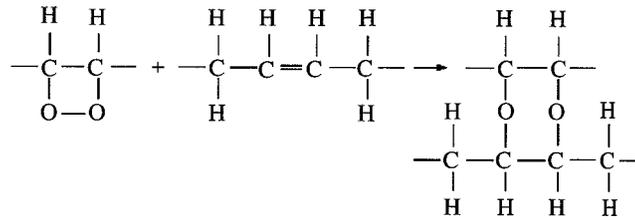
Vernizes óleo-resinosos:

- óleo (linhaça, mamona)(que contem duplas ligações C=C) + resina (breu, resinato de zinco...)
- a resina aumenta a dureza superficial e o brilho
- o óleo forma uma película por oxidação ao ar:
 - com a formação de um peróxido quando O₂ reage com os carbonos de uma dupla

ligação:

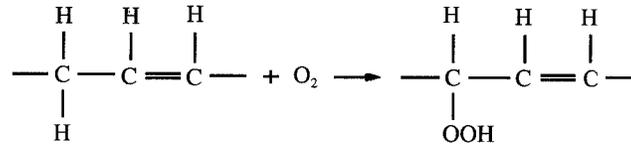


seguido de:

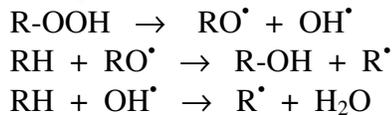


dando início à polimerização.

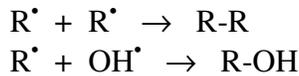
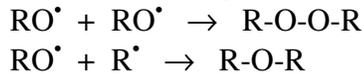
- ou com formação de hidroperóxido quando O₂ reage com um carbono vizinho de uma dupla ligação:



O produto R-OOH pode então formar radicais segundo as reações:

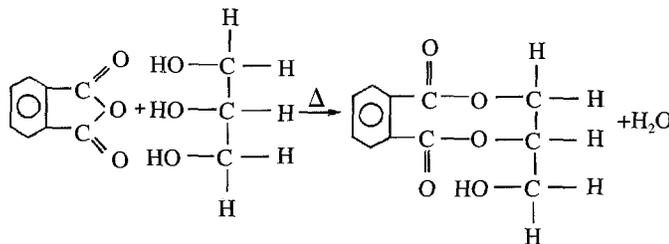


que por sua vez formam novos produtos:



Resinas alquídicas:

- são produtos da reação de um poliácido com um poliálcool como por exemplo:

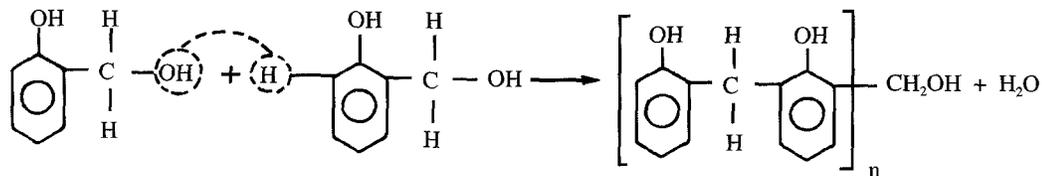
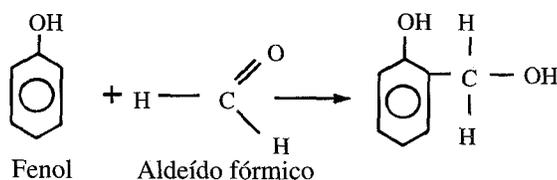


amideído ftálico + glicerol → resina alquídica

- a reação ocorre por ativação térmica
- geralmente as resinas alquídicas são usadas em combinação com óleos para formar polímeros entrecruzados por auto-oxidação ao ar.

Resinas fenólicas:

- são produtos da reação de um fenol com um aldeído como por exemplo:

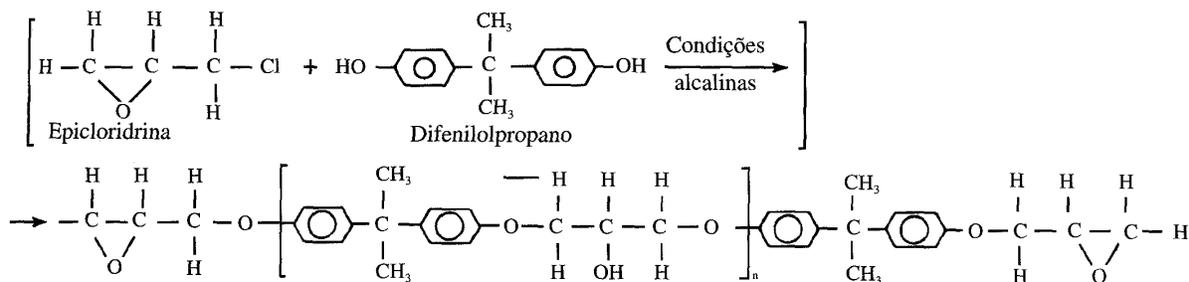


resina fenólica ($2 < n < 4$)

- a reação ocorre por ativação térmica

Resinas epoxídicas:

- as resinas epoxídicas são polímeros obtidos geralmente da reação entre a epicloridrina e o difenilolpropano:



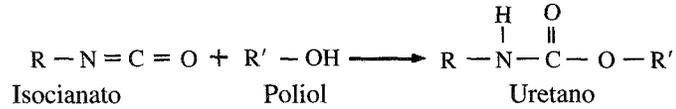
- as tintas epóxi são sistemas de dois componentes, uma resina e um endurecedor, a serem misturados no momento do uso como:

- resina epoxi-poliamina ($-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, $\equiv\text{N}$)
- resina epoxi-poliamida ($-\text{CO}-\text{NH}_2$)

- quando misturados, os dois componentes formam um polímero entrecruzado.
- a reação de polimerização ocorre à temperatura ambiente.

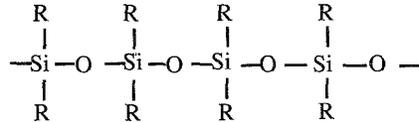
Poliuretanos:

- são produtos de reação de um poliisocianato ($-N=C=O$) alifático ou aromático com um poliálcool (-OH) do tipo:



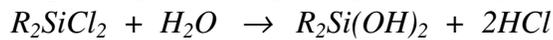
- os dois componentes da tinta são fornecidos em embalagens separadas.
- a reação de polimerização ocorre à temperatura ambiente.

Silicones:

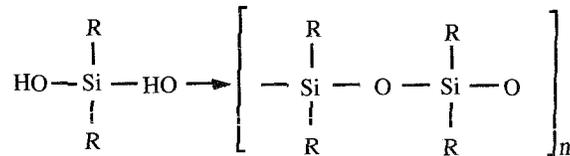


onde R é o grupo metila ($-CH_3$) ou fenila

- a polimerização é por ativação térmica
- Os silicones se obtêm a partir do organoclorossilano R_nSiCl_{4-n} (n de 0 a 3) com R grupo metila ou fenila, que reage com a água segundo a reação:



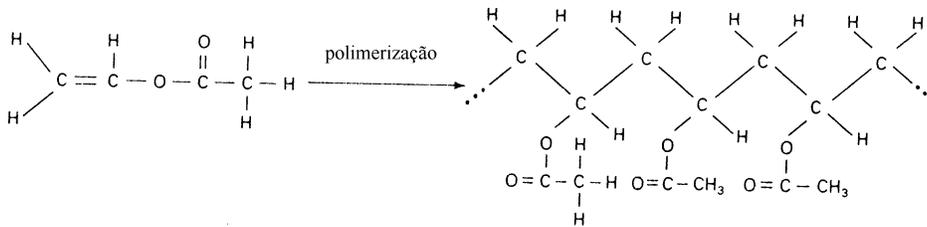
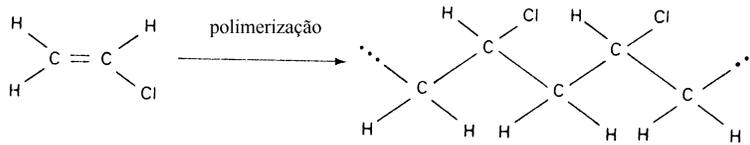
- com um aumento da temperatura e a presença de HCl, temos a reação de polimerização:



- Não-conversíveis

Resinas vinílicas:

- são o cloreto de polivinila (PVC) e o acetato de polivinila (PVA) obtidos a partir dos monômeros, cloreto e acetato de vinila segundo as reações:

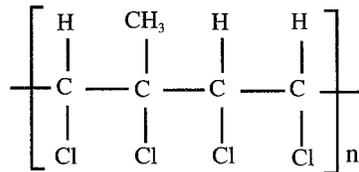


Resinas acrílicas:

- são obtidas a partir dos ácidos acrílico e metacrílico por esterificação.

Borracha clorada:

- é obtida por cloração da borracha natural.



Betume, asfalto, alcatrão:

- são os resíduos da destilação de petróleo e são constituídos principalmente de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

b/ Veículos voláteis (VV)

- Os veículos voláteis podem ser classificados em três grupos:

Solventes:

- solubilizam o veículo não volátil (VNV)
- ajustam a viscosidade
- são hidrocarbonetos aromáticos (tolueno), ésteres (acetato de butila), álcoois (etanol), cetonas (acetona)

Falso-solventes:

- possuem baixo poder de solvência
- barateam a formulação
- produzem tempo de cura adequado
- são hidrocarbonetos alifáticos (gasolina industrial)

Diluentes:

- não solubilizam VNV
- ajudam a abaixar a viscosidade
- controlam o tempo de cura

A figura 3.4.8. faz um resumo dos diferentes tipos de veículos usados na composição das tintas bem como os modos de formação das películas.

c/ Aditivos:

- São compostos adicionados em pequenas concentrações nas formulações das tintas para lhes conferir certas propriedades. Estas propriedades podem ser, entre outras:

Anti-sedimentantes:

- evitam que os pigmentos se depositem no fundo do recipiente durante a estocagem da tinta
- são por exemplo sabões de ácidos graxos, como estearato de alumínio

Secantes:

- auxiliam a cura das tintas que formam películas por oxidação
- diminuem o tempo de secagem
- são naftenatos, octoatos de cobalto, chumbo, manganês, cálcio e zinco

Plastificantes:

- melhoram a plasticidade das películas
- são ftalatos e fosfatos orgânicos

Antipeles:

• evitam a polimerização da tinta pelo O₂ contido na lata, em tintas cujo mecanismo de formação da película é por oxidação ao ar

- são por exemplo a base de cetoximas

Tóxicos:

• evitam o desenvolvimento de fungos, como sais orgânicos de mercúrio, ou flora e fauna marinhas, como o óxido cuproso e compostos orgânicos de estanho

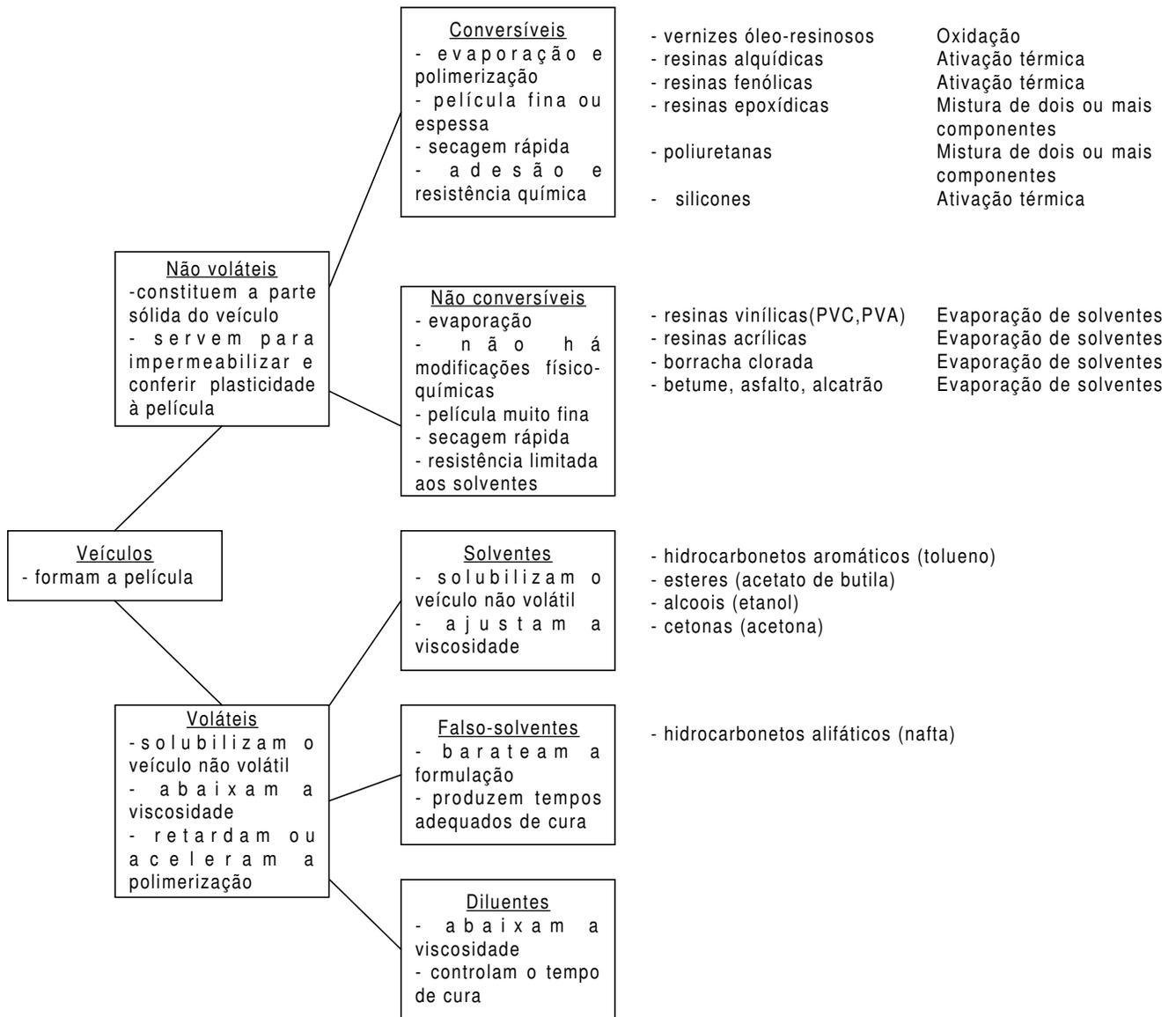


Figura 3.4.8. : Veículos usados na formulação das tintas

d/ Pigmentos:

- São sólidos, quase totalmente insolúveis nos veículos, adicionados nas formulações das tintas para se obter proteção anticorrosiva, cor, entre outras propriedades. São classificados em três grupos:

Anticorrosivos:

- cromato de zinco : $4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$
- zarcão(Pb_3O_4): forma um sabão com o ácido azelaico (presente em óleos) e provoca uma ação inibidora
- pó de zinco: a proteção é galvânica. Os pós tem um tamanho de 1 a 10 μm e constituem 85% em peso da película seca.

Tintoriais:

- Branco: -dióxido de titânio (mais usado)
- óxido de zinco
- Preto: -negro de fumo, óxido de ferro preto
- Vermelho: - óxido de ferro
- Metalizado: - pó de alumínio

Cargas:

- conferem propriedades físicas e químicas às películas
- abaixam o custo do produto
- aumentam a espessura da película seca
- controlam o brilho
- aumentam a viscosidade da tinta
- são compostos como caulim, talco, mica, quartzo, sílica, magnesita

- Os mecanismos básicos de proteção contra a corrosão pelo uso de tintas são:

- barreira
- inibição
- eletroquímico

Barreira:

- a tinta permite evitar o contato entre o metal e o meio corrosivo
- no entanto, sabe-se que todas as películas possuem uma certa permeabilidade (tabela 3.4.5.).

Assim, com o tempo o eletrólito penetra na película, atinge a superfície metálica e o processo corrosivo se inicia.

Tabela 3.4.5.: Permeabilidade de algumas tintas e do poliestireno (para comparação) ao cloreto de sódio e água (em $\text{mg.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$)

Veículo	NaCl	H₂O
Resina alquídica	0,04	825
Resina fenólica	0,004	717
Resina polivinil-butiral	0,002	397
Poliestireno	0,132	485

• neste tipo de mecanismo, os fatores importantes são a espessura da película e a resistência da película ao meio. A tabela 3.4.6. mostra a resistência de vários tipos de tintas em diferentes meios.

Tabela 3.4.6. : Resistência de tintas em função do veículo

Tipo de veículo	Água	Ácidos	Álcalis	Solventes	Temperatura (°C)	
					Seco	Molhado
Borracha clorada	M	B	B	F	93	50
Epóxi + poliamina	B	B	B	B	105	90
Epóxi + poliamida	B	R	B	B	105	65
Éster do epóxi	R	R	F	F	105	-
Alcatrão + epóxi	M	M	B	B	105	65
Vinílicos	M	M	M	F	80	60
Base de óleo de linhaça	R	R	F	F	100	-
Silicones (tipo alta temperatura)	B	B	R	F	650	-
Uretanos	B	B	B	B	120	65
Alcatrão	M	B	B	R	35	-

M: Muito Boa ; B: Boa ; R: Regular ; F: Fraca

Inibição:

• neste tipo de mecanismo, as tintas possuem na sua formulação pigmentos inibidores da corrosão, os mais comuns sendo o zarcão (Pb_3O_4) e os cromatos de zinco. No caso do zarcão, ele reage com o ácido azeláico presente em óleos vegetais formando um sabão metálico, que em presença de água ou O_2 que podem penetrar a película, libera o inibidor de corrosão, azalato de chumbo. No caso do cromato de zinco, em presença de água, há liberação de íons cromatos (CrO_4^{2-}) que é inibidor anódico.

Eletroquímico:

• este mecanismo se baseia no método de proteção catódica por anodos de sacrifício. As tintas ricas em zinco (sob forma de pós finos) que estão sendo usadas para revestir aço são um exemplo desta ação. O alto teor de zinco possibilita a continuidade elétrica entre as partículas de zinco e o aço, o que permite a proteção catódica do substrato.

- As principais características das tintas são resumidas na tabela 3.4.7..

Tabela 3.4.7.: Propriedades gerais de revestimentos

Propriedades	Revestimentos Não-conversíveis				Revestimentos Conversíveis				
	PVC/ PVA	Acrílicos	Borracha clorada	Asfaltos /alcatrões	Vernizes óleo- resinosos	Resinas alquídicas	Resinas epóxi	Poliuretanos	Silicones
Adesão	R	R	R	F	MB	MB	E	MB	F
Dureza	R	F	R	F	R	MB	E	E	F
Flexibilidade	E	MB	R	E	MB	MB	MB	MB	MB
Coesão na película	R	R	E	F	R	MB	E	E	R
Resistência à abrasão	R	F	R	F	R	MB	E	E	F
Resistência à absorção da água	E	E	E	E	MB	MB	MB	E	E
Impermeabilidade	E	E	E	E	MB	MB	MB	E	E
Resistência química	E	R	E	E	R	MB	E	E	F
Resistência a solventes	R	F	F	F	F	MB	E	MB	F
Retenção de cor	MB	E	R	E	R	MB	MB	E	E
Resistência à temperatura	R	R	R	F	R	MB	E	MB	E
Resistência a microorganismos	MB	R	MB	E	R	R	MB	MB	E
Durabilidade	MB	E	MB	F	MB	MB	E	E	E

E: Excelente ; MB: Muito Boa ; R: Regular ; F: Fraca

- Os métodos de aplicação das tintas são:

- por imersão
 - imersão simples na tinta líquida
 - eletroforese: a peça (metálica) é ligada a retificadores e se estabelece uma diferença de potencial entre a peça e a tinta (que tem uma formulação especial permitindo sua polarização) de modo que a tinta seja atraída pela peça. As camadas obtidas tem uma espessura de 20 a 40 µm. Esta técnica é bastante usada na indústria automobilística.
- por aspersão à pistola
- aplicação à trincha ou a rolo
- para as tintas a base de pós como as não-conversíveis (cloreto de polivinila) ou conversíveis (como resina epóxi), a aplicação é feita ou em leito fluidizado ou por pistola eletrostática

Capítulo 4 : Ensaio de corrosão

4-1- Tipos de ensaios

Os ensaios de corrosão podem ser classificados em quatro grupos:

- ensaios de laboratório
- ensaios em plantas-piloto
- ensaios em serviço
- ensaios de campo

Ensaio de laboratório:

- são caracterizados por amostras e volumes de solução pequenos e as condições do ensaio são simuladas para serem as mais próximas possíveis das condições reais.

Ensaio em plantas-piloto:

- são geralmente os ensaios mais desejáveis. Neste caso, as condições do ensaio (materiais, composição do meio, temperatura, razão entre área da amostra e o volume da solução, entre outras) são praticamente as mesmas do que no processo real.

Ensaio em serviço:

- são ensaios feitos diretamente nas plantas em operação em condições muito específicas.

Ensaio de campo:

- são ensaios do tipo dos ensaios em serviço, só que feitos para obter informações mais gerais. Exemplos típicos deste grupo são os testes de corrosão atmosférica, corrosão em solos e corrosão em água do mar, que geralmente abrangem o estudo de vários materiais em vários locais.

Os principais propósitos dos ensaios de corrosão são:

- Avaliação e seleção de materiais para um meio específico.
- Avaliação de materiais para determinar os meios onde eles podem ser utilizados.
- Controle da resistência à corrosão de materiais e corrosividade do meio. Estes ensaios são geralmente testes de rotina.
- Estudo dos mecanismos de corrosão ou outros propósitos de pesquisa e desenvolvimento.

4-2- Fatores importantes na preparação, condução dos ensaios e na avaliação dos resultados

Os fatores importantes na condução dos ensaios de corrosão são:

Material e amostras:

- deve-se conhecer a composição química do material, o histórico de fabricação e o histórico metalúrgico.
- deve-se definir a forma e as dimensões das amostras a serem testadas.
- deve-se definir o modo de preparação das amostras. Por exemplo, ensaios realizados com tarugos forjados podem dar resultados diferentes do que ensaios com discos obtidos por corte transversal destes tarugos. De fato, testes mostraram que regiões cortadas podem se corroer duas vezes mais rapidamente do que regiões forjadas.
- deve-se definir o acabamento superficial (lixamento, polimento mecânico ou eletrolítico, tratamentos químicos superficiais, desengraxamento...)
- deve-se medir a área superficial das amostras a serem expostas ao meio e a massa destas amostras.

Meio:

- deve-se definir a composição do meio (concentrações das espécies, aeração), a temperatura e a agitação.

Tipo de ensaio:

- deve-se definir o tipo de ensaio a ser realizado. A avaliação da resistência a tal forma de corrosão (por exemplo por frestas, intergranular, sob tensão, por fadiga...) necessita de equipamentos e aparelhagens experimentais específicos bem como meios adequados. Existe um grande número de ensaios de corrosão com especificações bem definidas sob forma de normas ASTM, DIN, ABNT... a serem consultadas antes da realização dos testes.

Duração dos ensaios:

- o fator tempo é um parâmetro importante num ensaio de corrosão. Com o tempo, a velocidade de corrosão pode ou se manter constante, ou aumentar ou diminuir devido a mudanças na composição do meio (enriquecimento ou empobrecimento em certas espécies agressivas ou inibidoras por exemplo) ou a mudanças da superfície metálica (como passivação ou remoção dos filmes protetores).

- existe um excelente procedimento para avaliar o efeito do tempo sobre a corrosão do metal ou a corrosividade do meio, chamado de “ensaio de intervalo planejado”:

- três conjuntos de amostras são imersos a $t=0$ em cubas diferentes contendo o meio corrosivo e mantidos até os tempos t_1 , t e $t+t_1$, e um outro conjunto é imerso numa outra cuba no instante t e mantido até o tempo $t+t_1$. São medidas as taxas de corrosão correspondentes V_{0-t_1} , V_{0-t} , V_{0-t+t_1} e V_{t-t+t_1} . A análise dos resultados se baseiam na comparação de V_{0-t_1} , $V_{0-t+t_1} - V_{0-t}$ e V_{t-t+t_1} .

- a comparação de V_{0-t_1} , e V_{t-t+t_1} . mostra a amplitude e o sentido da variação de corrosividade do meio durante a duração total do teste.

- a comparação de $V_{0-t+t_1} - V_{0-t}$ e V_{t-t+t_1} mostra a amplitude e o sentido da variação de corrosibilidade do material durante o teste. As várias conclusões possíveis obtidas a partir de tais comparações estão resumidas na tabela 4.1..

Tabela 4.1.: Influência do tempo sobre a corrosividade do meio e corrosibilidade do material em ensaio de intervalo planejado.

$$(A = V_{0-t_1}; B = V_t - t+t_1 ; C = V_{0-t+t_1} - V_{0-t})$$

Ocorrências durante um teste de corrosão			
Corrosividade do meio	Critério	Corrosibilidade do material	Critério
Sem mudança	A = B	Sem mudança	C = B
Diminuída	B < A	Diminuída	C < B
Aumentada	A < B	Aumentada	B < C
Combinações de situações			
Corrosividade do meio	Corrosibilidade do material		Critério
Sem mudança	Sem mudança		A = B = C
Sem mudança	Diminuída		C < A = B
Sem mudança	Aumentada		A = B < C
Diminuída	Sem mudança		C = B < A
Diminuída	Diminuída		C < B < A
Diminuída	Aumentada		A > B < C
Aumentada	Sem mudança		A < C = B
Aumentada	Diminuída		A < B > C
Aumentada	Aumentada		A < B < C

Limpeza das amostras após os ensaios:

- esta fase é uma das mais importantes em ensaios de corrosão.
- a medida das variações de massa das amostras para posterior cálculo das taxas de corrosão é a técnica mais amplamente usada para a avaliação da resistência à corrosão. Por esta razão, a permanência de produtos de corrosão após limpeza irá influir sobre os valores das massas medidas e consequentemente sobre as taxas de corrosão calculadas.
- os métodos de limpeza podem ser classificados em:
 - mecânico (escovação, jateamento)
 - químico (uso de reagentes químicos, solventes)
 - eletrolítico
- os meios usados para a limpeza química variam com o tipo de ligas. Por exemplo, para Al e suas ligas, é utilizado HNO₃ (70%) a temperatura ambiente, para Cu e suas ligas, H₂SO₄ (5 a 10%) ou HCl (15 a 20%) a temperatura ambiente, para Fe e aços, HCl (20%) quente ou H₂SO₄ contendo inibidores orgânicos, para os aços inoxidáveis, HNO₃ (10%) a 60°C e para Ni e suas ligas, HCl (15 a 20%) ou H₂SO₄ (10%) a temperatura ambiente.
- a limpeza eletrolítica é feita em soluções de H₂SO₄ 5% contendo inibidores orgânicos, como Rhodine a 2 ml/l, grafite como anodo, uma densidade de corrente catódica de 20 A.dm⁻², uma temperatura de 74°C durante 3 min. Este método é usado para Fe e aços mas deve ser evitado para Zn e Mg devido ao ataque intenso destes metais.
- geralmente, antes da limpeza das amostras, são feitas observações e análises (via microsonda, difração de raios-X, espectroscopia Auger...) da superfície metálica e dos produtos de corrosão. Estes procedimentos fornecem informações interessantes sobre as causas e os mecanismos da corrosão ocorrida.

Métodos de avaliação da corrosão:

- dentre os métodos de avaliação da corrosão, devem ser citados:
 - observação visual
 - perda ou ganho de massa
 - medida da quantidade de H_2 formada
 - medida da quantidade de O_2 consumida
 - observação ao microscópio (ótico ou eletrônico de varredura)
 - métodos eletroquímicos
 - métodos óticos (como elipsometria)
 - análise química (da solução, dos produtos de corrosão)
 - medidas das propriedades mecânicas
 - medidas da variação de resistência elétrica

4-3- Ensaio de corrosão de laboratório

A seguir são apresentados os principais ensaios de corrosão de laboratório.

4-3-1- Ensaio por imersão

- Em ensaios por imersão total, as amostras são totalmente imersas no meio corrosivo.
- As condições, composição do meio, aeração, temperatura e agitação são geralmente controladas.
 - os ensaios podem ser feitos em meios aerados (isto é feito borbulhando ar ou oxigênio) ou desaerados (borbulhando um gás inerte com nitrogênio)
 - a agitação pode ser obtida agitando ou o meio ou a amostra.
- A figura 4.1. mostra um dispositivo para ensaio de imersão total em laboratório.

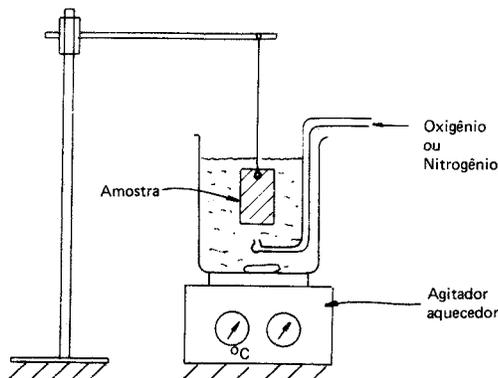


Figura 4.1.: Arranjo experimental para um ensaio por imersão total

- Em ensaios por imersão total, deve-se tomar cuidado para ter uma razão área exposta/volume da solução adequada para ter o mínimo de variações na composição do meio durante o ensaio.
- Os ensaios por imersão intermitente consistem em retirar e imergir a amostra alternativamente no meio corrosivo. Este tipo de ensaio é utilizado para simular condições de serviço onde o material é alternativamente seco e molhado.

4-3-2- Ensaios eletroquímicos

- O mecanismo de corrosão sendo eletroquímico, as técnicas eletroquímicas são muito usadas para o estudo da corrosão dos metais e ligas.

- Alguns equipamentos necessários para este tipo de ensaios são:

- eletrodo de referência (eletrodo de calomelano, eletrodo de prata/cloreto de prata por exemplo)
- contra-eletrodo (platina por exemplo)
- célula eletroquímica
- potenciostato
- fonte de corrente alternada de várias frequências
- registrador X-Y-t ou computador para aquisição dos dados

A figura 4.2. mostra um arranjo típico de uma célula eletroquímica com seus acessórios.

- As técnicas eletroquímicas utilizadas são:

- medidas do potencial de corrosão como uma função do tempo de imersão
 - estas medidas dão informações sobre a nobreza relativa dos materiais e sobre a formação ou a ruptura de películas passivantes.

- traçados de curvas E-i ou E-logi
 - as medidas geralmente são feitas variando o potencial (ou ponto por ponto, ou com baixa velocidade de varredura) e medindo a densidade de corrente correspondente.
 - podem ser obtidas curvas E-i anódicas e catódicas numa extensa faixa de potenciais (técnica da curva de polarização) ou em torno do potencial de corrosão (técnica da polarização linear).
 - estas medidas dão informações sobre densidades de corrente de corrosão, crítica, de passivação, potenciais de corrosão, de passivação e de ruptura da passivação entre outras.

- medidas de impedância
 - nesta técnica uma perturbação senusoídica de pequena amplitude é aplicada centrada em torno de uma condição de interesse (por exemplo sinal senusoídica de potencial aplicado em torno do potencial de corrosão). Neste caso mede-se a resposta em corrente. A função de transferência que é a razão entre o sinal de entrada e aquele de saída é a impedância.

- as medidas de impedância em função da frequência do sinal dão informações sobre a resistência de polarização (relacionada à densidade de corrente de corrosão), sobre a capacitância (relacionada com a natureza da superfície metálica, especialmente a natureza protetora dos filmes anódicos) entre outras.

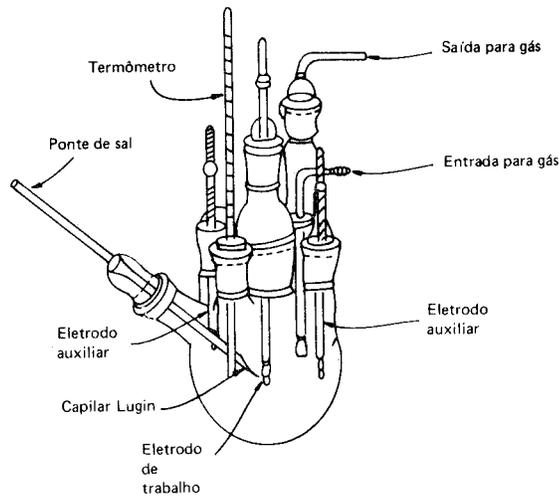


Figura 4.2.: Célula eletroquímica típica

4-3-3- Ensaios de corrosão por pites e por frestas

- As duas formas de corrosão são estudadas conjuntamente, já que seus mecanismos são parecidos (capítulo 2).

- Dois tipos de ensaios podem ser executados:

- imersão das amostras em soluções propensas a provocar os dois tipos de corrosão, por exemplo contendo os íons Cl^- . Estes ensaios são geralmente demorados devido ao tempo de incubação longo para o início do processo de corrosão.

- polarização anódica dos materiais nestas soluções. As curvas de polarização permitem a determinação dos potenciais de ruptura dos filmes passivantes (potenciais de pites).

- para os ensaios destinados a estudar a corrosão por frestas é necessário criar as frestas. A figura 4.3. apresenta algumas configurações de frestas utilizadas nestes estudos.

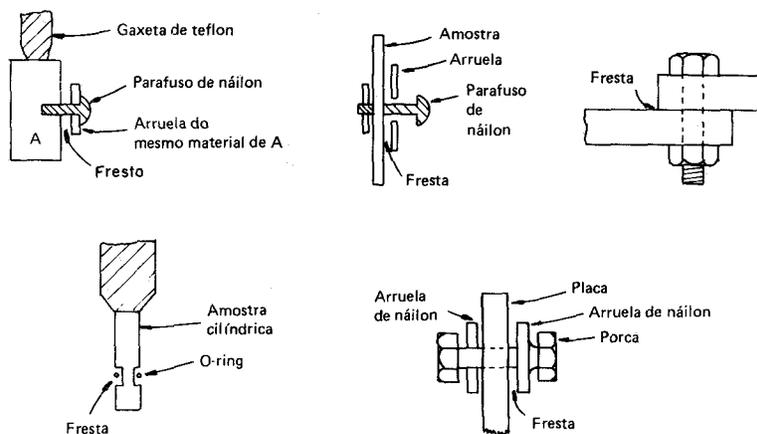


Figura 4.3.: Alguns exemplos de frestas para o estudo da corrosão por frestas

4-3-4- Ensaios de corrosão intergranular

- Vários ensaios foram desenvolvidos para estudar a suscetibilidade de metais e ligas à corrosão intergranular, principalmente para os aços Fe-Ni-Cr.

- Estes testes consistem em imergir os materiais em diferentes tipos de soluções durante tempos pré-determinados e observar a ataque corrosivo resultante.

- As condições de alguns testes (Huey, Strauss, Streicher e Warren) bem como o método de

avaliação da suscetibilidade à corrosão intergranular são resumidos na tabela 4.2.. Se as amostras forem rejeitadas pelo teste Streicher oxálico, devem ser submetidas a um dos outros testes para avaliação final.

Tabela 4.2.: Ensaios para a determinação da suscetibilidade à corrosão intergranular de ligas Fe-Ni-Cr

Nome do ensaio	Composição do meio (% peso) e temperatura	Procedimento	Fases atacadas	Avaliação	Suscetibilidade quando
Huey	HNO ₃ 65% fervente	5 exposições de 48h com renovação da solução a cada período	Regiões empobrecidas em Cr, fase σ	Média de cinco medidas de perda de massa por unidade de área	> 0,45 mm/ano para aço 304
Strauss	H ₂ SO ₄ 16% + 100g/l CuSO ₄ + Cu metálico fervente	exposição por 24 a 72h	Regiões empobrecidas em Cr	Aparência da amostra após encurvamento	quando aparecem fissuras ou trincas após o encurvamento
Streicher	H ₂ SO ₄ 50% + 42g/l Fe ₂ (SO ₄) ₃ fervente	Exposição por 120h	Regiões empobrecidas em Cr, fase σ em algumas ligas	Medida de perda de massa por unidade de área	
Warren	HNO ₃ 10% + HF 3% a 70°C	2 exposições de 2h com renovação da solução a cada período	Regiões empobrecidas em Cr ; é usado para aços ao Mo (como aço 316)	Comparação entre perda de massa de amostras como recebidas e recozidas	> 1,5
Streicher	H ₂ C ₂ O ₄ 10% a temperatura ambiente	Ataque anódica a 1 A.cm ⁻² durante 1,5 min	Regiões empobrecidas em Cr, fase σ em algumas ligas	Aparência da amostra usando aumento de 250 a 500x	Aparência do ataque valetada ou misto valetada/degrau

4-3-5- Ensaios de corrosão sob tensão

- A suscetibilidade à corrosão sob tensão pode ser determinada expondo os metais ou as ligas tensionados a um meio corrosivo e examinando a região de fratura via microscopia.
- A resistência à corrosão sob tensão é avaliada pelo tempo necessário para a fratura ocorrer, pela tensão a partir da qual não há fratura dentro de um tempo determinado, ou pela porcentagem de amostras que falharam.

- Os ensaios podem ser agrupados como:

- ensaios a deformação total constante
 - estes são realizados curvando as amostras ou tensionando-las e mantendo-las sob tensão. Alguns arranjos típicos destes ensaios são apresentados na figura 4.4.(a), (b) e (c). A desvantagem deste método é que necessita estruturas maciças para aplicar a tensão. A vantagem é a simplicidade dos ensaios.

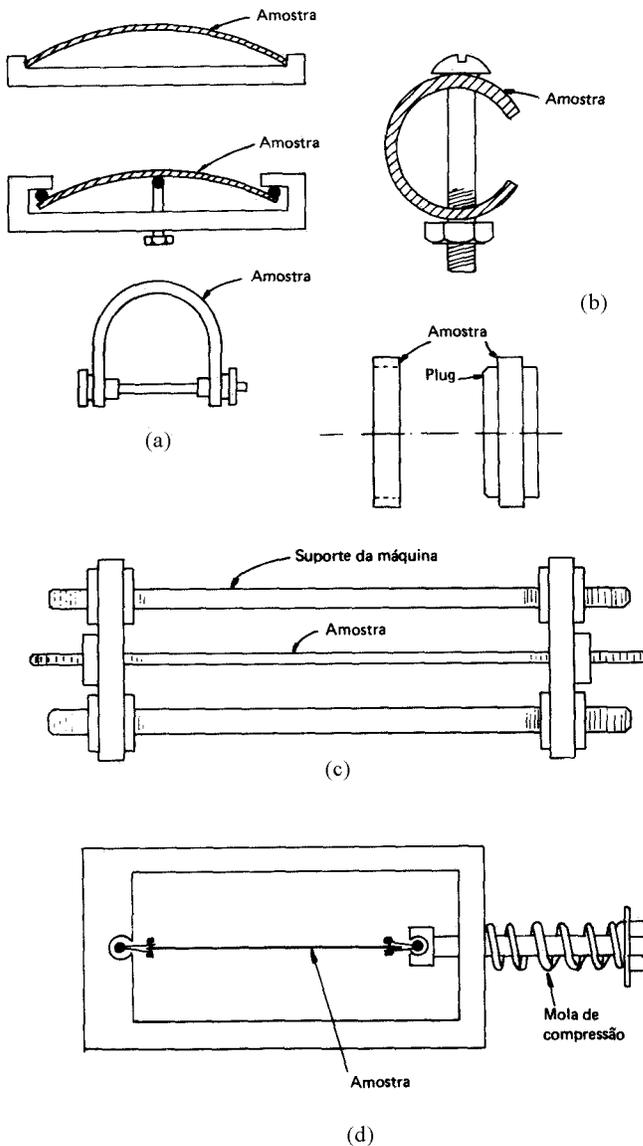


Figura 4.4.: Arranjos típicos para ensaios de corrosão sob tensão a deformação total constante (a), (b) e (c) e a carga constante (d)

- ensaios a carga constante
 - O ensaio típico é o ensaio de aplicação de peso morto onde a aplicação da carga é uniaxial e as tensões são determinadas com precisão. O dispositivo experimental para ensaio com peso morto para testar materiais de grandes dimensões é grande, e às vezes é preferido o dispositivo com mola de compressão (figura 4.4.(d)).

- ensaios a taxa de deformação constante

- estes ensaios são feitos com uma taxa de deformação lenta ($\approx 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) e destinam-se a obter resultados de suscetibilidade à corrosão sob tensão em tempos curtos. A taxa de deformação é ajustada para ter ruptura do material após 2 ou 3 dias, que seja por corrosão sob tensão ou falha mecânica simples. Após a fratura, a região de fratura é examinada para saber se a corrosão associada à tensão foi responsável pela falha. Máquinas de tração convencionais são usadas para este tipo de ensaios. Os resultados são apresentados em termos de redução em área, velocidade de propagação das trincas ou tempo para a ocorrência da falha. Um arranjo típico para ensaio a taxa de deformação constante é apresentado na figura 4.5.. Pode se efetuar também estudos eletroquímicos durante o ensaio.

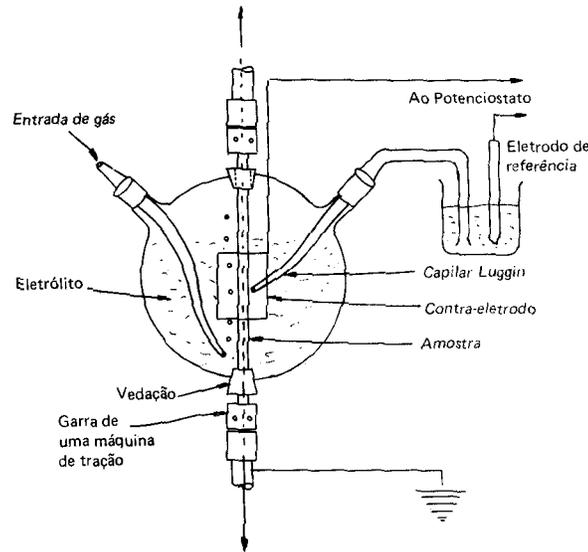


Figura 4.5.: Arranjo típico para ensaio a taxa de deformação constante

- Na tabela 4.3. são representados os meios usados em estudo de suscetibilidade à corrosão sob tensão de várias ligas.

Tabela 4.3.: Meios usados para o estudo da suscetibilidade à corrosão sob tensão de várias ligas

Ligas	Meio
Aços de alta resistência	- 3,5% NaCl
Aços de baixo carbono	- 20% NH_4NO_3 fervente ou $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ fervente
Aços inoxidáveis austeníticos	- 42% MgCl_2 ou 0,5N NaCl + 0,1N NaNO_2
Aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos	- 3,5% NaCl
Ligas de alumínio	- 57g/l NaCl + 10 ml/l 30% H_2O_2 com imersão contínua ou 3,5% NaCl com imersão intermitente
Ligas de cobre	- $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{ar} + \text{vapor de água}$ ou $\text{NH}_4\text{OH} + \text{CuSO}_4$
Ligas de magnésio	- 35g/l NaCl + 20 g/l K_2CrO_4 ou 0,01 % NaCl ou Água destilada
Ligas de titânio	- HNO_3 fumegante ou 10% HCl
Ligas de zircônio	- 2% FeCl_3

4-3-6- Ensaios de corrosão sob fadiga

- Um arranjo típico para ensaio de corrosão sob fadiga é representado na figura 4.6. onde a amostra imersa num meio corrosivo é submetida a tensões cíclicas. Os parâmetros que podem ser variados são: amplitude da tensão alternada, amplitude da tensão média, frequência e características da tensão. Nestes ensaios é traçada a curva tensão versus número de ciclos para a ocorrência da ruptura.

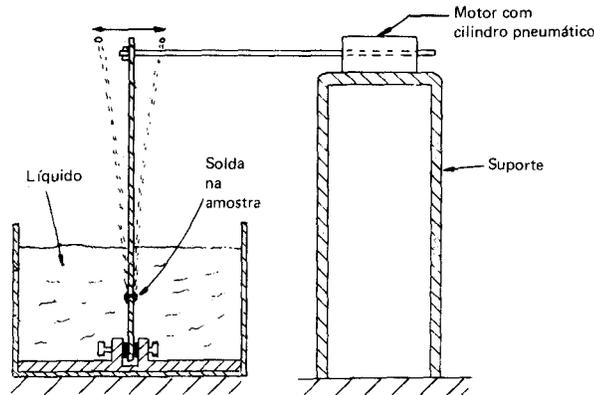


Figura 4.6.: Arranjo para ensaio de corrosão sob fadiga

4-3-7- Ensaios de corrosão a altas temperaturas e pressões

- Estes ensaios são realizados em vasos de pressão (chamados de autoclaves) colocados dentro de um forno e podem ser estáticos, com renovação do meio ou dinâmicos. A avaliação é feita pela técnica de perda de massa e observações da superfície. O arranjo para ensaio estático a altas temperaturas e pressões é apresentado na figura 4.7..

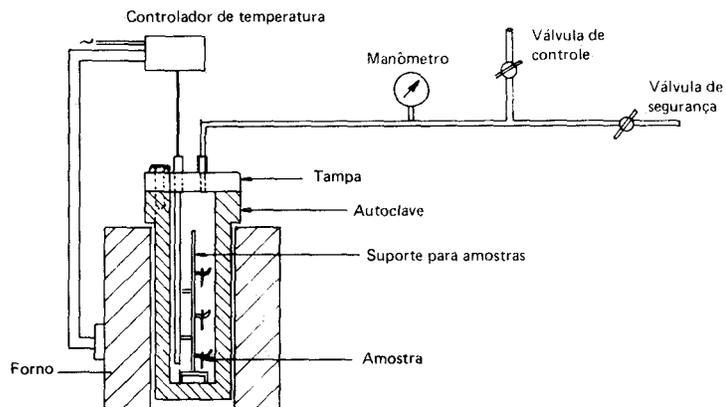


Figura 4.7.: Autoclave para testes de corrosão a altas temperaturas e pressões

4-4- Ensaios de campo e em serviço

4-4-1- Ensaios em águas naturais

- Estes ensaios são realizados em água do mar ou água doce, devido ao fato que muitas estruturas metálicas se encontram expostas a este tipo de meio, como barcos, plataformas, tubulações, píeres e bombas de água.
- Os fatores que influem sobre as taxas de corrosão em águas naturais são:
 - teor de oxigênio dissolvido
 - pH
 - salinidade
 - velocidade
 - presença de organismos
- Os ensaios incluem os testes por imersão total ou intermitente. Estes últimos são de grande importância, já que muitas estruturas se encontram em locais de marés ou expostas nas zonas de respingos.

4-4-2- Ensaios atmosféricos

- Os fatores que influem sobre a corrosão atmosférica são:
 - temperatura
 - umidade relativa (definida como sendo a razão entre a pressão de vapor de água na atmosfera e a pressão de vapor de água que saturaria a atmosfera na mesma temperatura)
 - frequência e quantidade de chuva
 - direção e velocidade dos ventos
 - presença de contaminantes (CO_2 , SO_2 ...)
- Os ensaios são geralmente feitos em vários locais, onde o ambiente pode ser rural, marinho, urbano ou industrial.
- O procedimento dos ensaios atmosféricos é de montar as amostras sobre suportes inclinados de 30° em relação à horizontal ou 45° no caso de amostras pintadas. As amostras são orientadas para a face sul no hemisfério norte e para a face norte no hemisfério sul. Em regiões costeiras, as amostras são orientadas de frente para o mar. A avaliação da resistência à corrosão é feito por exame visual e pela técnica de perda de massa.
- Podem ser realizados também testes de corrosão galvânica. O arranjo típico das amostras é representado na figura 4.8..

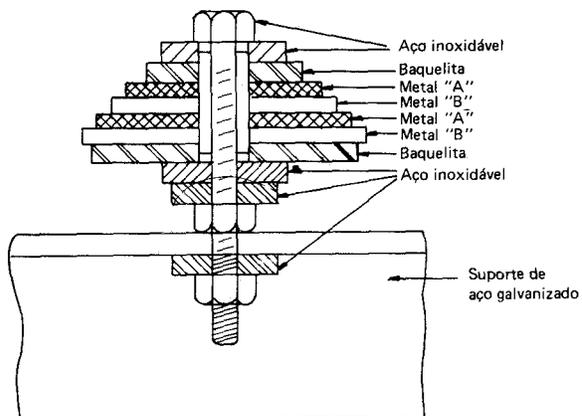


Figura 4.8.: Arranjo típico das amostras para ensaios de corrosão galvânica atmosférica.

4-4-3- Ensaios industriais

- Os ensaios industriais são realizados para monitorar a vida dos equipamentos em operação mas também para testar materiais alternativos em condições reais.
- A figura 4.9. mostra diferentes arranjos de amostras utilizados neste tipo de testes.

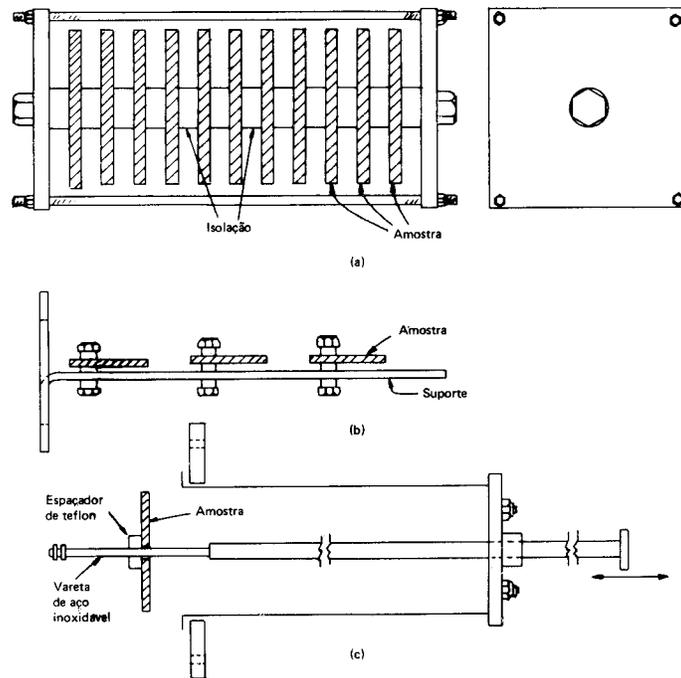


Figura 4.9.: Arranjos das amostras para ensaios industriais

- Os ensaios industriais consistem em:
 - exposição das amostras ao meio industrial
 - métodos eletroquímicos
 - observação de fenômenos, tais fragilização e evolução de hidrogênio
 - medição de resistência elétrica
 - instalação do equipamento experimental
 - operação de circuito paralelo (figura 4.10.)

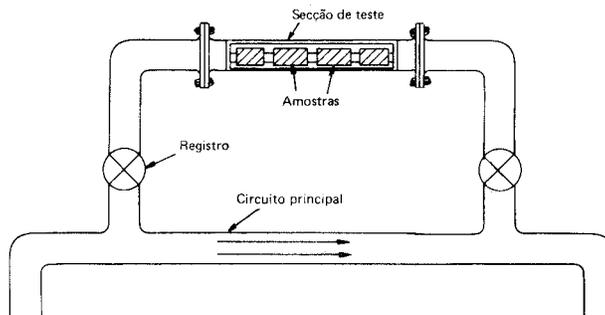


Figura 4.10.: Montagem experimental para ensaios industriais de circuito paralelo

4-4-4- Ensaio em solos

- Estes ensaios consistem em enterrar as amostras no solo durante um tempo determinado. Após remover as amostras, a avaliação da corrosão é feita por observação e pela técnica de perda de massa.

- Os fatores que influem a corrosão em solo são:

- resistividade do solo
- pH
- umidade
- composição química do solo
- presença de bactérias (especialmente as bactérias anaeróbicas redutoras de sulfatos)

Livros sugeridos

- 1- V. Gentil - “Corrosão”, Ed. LTC, 3^a ed., Rio de Janeiro, 1996
- 2- L.V. Ramanathan - “Corrosão e seu Controle”, Ed.Hemus, São Paulo
- 3- M.G..Fontana - “Corrosion Engineering”, Ed. MacGraw Hill, 2nd ed., 1978
- 4- L.L.Shreir - “Corrosion”, Ed Newnes-Butterworths, London, 1976, 2 vol.
- 5- J.M. West - “Electrodeposition and Corrosion Processes”, Ed. Van Nostrand Reinhold, 2nd ed., London, 1971
- 6- M.Pourbaix - “Lições de Corrosão Eletroquímica”, Ed. CEBELCOR, Bruxelas, 3^a ed., 1987