

TMEC034

Seleção de Materiais

Seleção de materiais atendendo a
requisitos da superfície:
Resistência à Corrosão

Prof. Rodrigo Perito Cardoso



Favor desligar o celular ou passá-lo para o modo silencioso

Em caso de ligação favor não atender durante a aula

Apresentação de estudo de caso

- Definir trio e tema para estudo de caso até dia 12/04 (hoje)-> **Muito aconselhável que o tema seja de seu interesse ou ligado ao trabalho/estágio de um dos membros.**
- Entregar a estrutura (esqueleto) da proposta de apresentação com os tópicos a serem abordados até dia 10/05 (Será parte da avaliação)
- A apresentação será feita por um dos integrantes (escolhido pelo professor no dia da apresentação) e deverá ter 20min (A apresentação deve ser entregue).

Prova 31/05

- Fazer as provas antigas (listas) disponíveis no FTP
- Atenção! O volume de informação é importante e revisar todas as aulas é muito importante para responder adequadamente a lista (Prova antiga 1 e 2)
- A prova seguirá o estilo de questões da lista

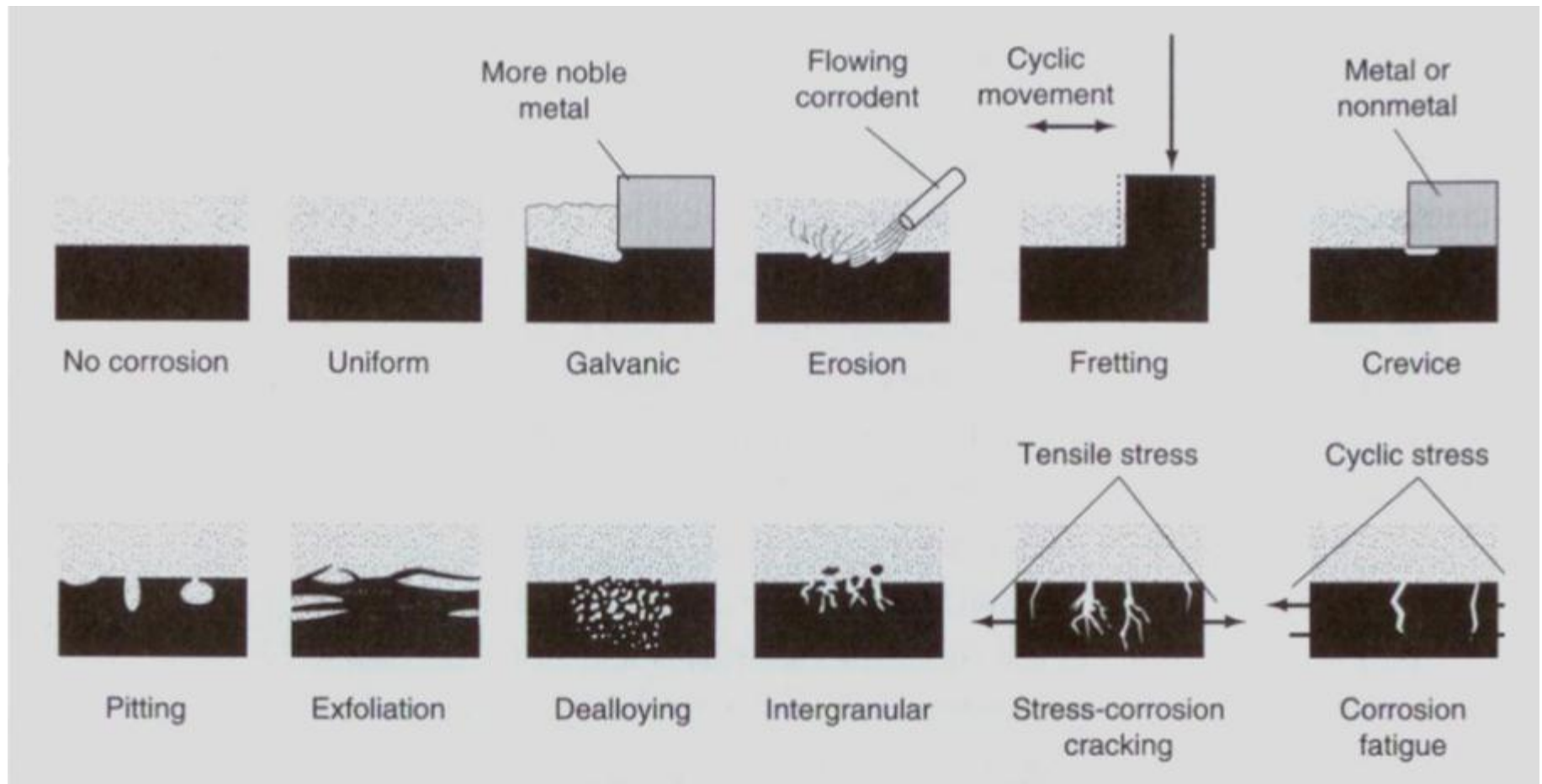
Natureza do processo de corrosão

- Corrosão é resultado de reação química na interface entre o material e o meio
- Uma abordagem simples seria considerar uma reação global, levando em conta a energia livre dos reagentes e a atividade química dos mesmos (força motrizes que determinam a estabilidade do processo)
- A taxa de corrosão (cinética de reação) é controlada pelo transporte dos reagentes e produtos da reação

Natureza do processo de corrosão

- As reações de corrosão são ditadas pela natureza química dos reagentes e sua concentração (ex. Para corrosão por ácidos a presença de oxigênio dissolvido no meio controla o processo)
- Somente a composição de um material não determina sua resistência a corrosão (influenciada por: presença de fases diferentes, heterogeneidade de composição, presença de defeito como contornos de grão(mais reativos))

Natureza da corrosão



Natureza do processo de corrosão

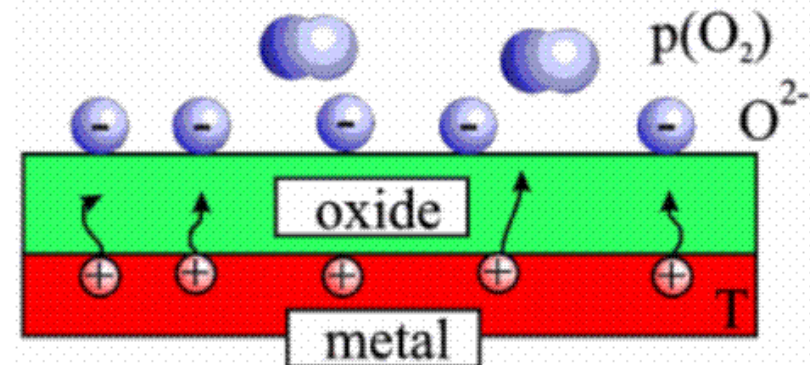
- Tipos de corrosão:
 - Inicialmente dividia-se em úmida e seca, atualmente:
 - Interação química sem formação de filme: Sem transporte de carga
 - Sistemas eletrolíticos (com transporte de carga)
- | | | |
|------------------------|---|---|
| Normalmente
“úmida” | [| • Anodo/cátodo não distinguível: Dissolução uniforme de metais em ácido e outras soluções |
| | | • Anodo/cátodo distinguível : Certas áreas do material agem como ânodo e outras como cátodo (distância pode ser de fração de mm)-> transporte de carga no metal |
| Normalmente
“seca” | [| • Anodo/cátodo interfacial: Cátodo e ânodo são interfaces distintas -> Metal/Óxido (ânodo) , Óxido/Oxigênio (cátodo) |

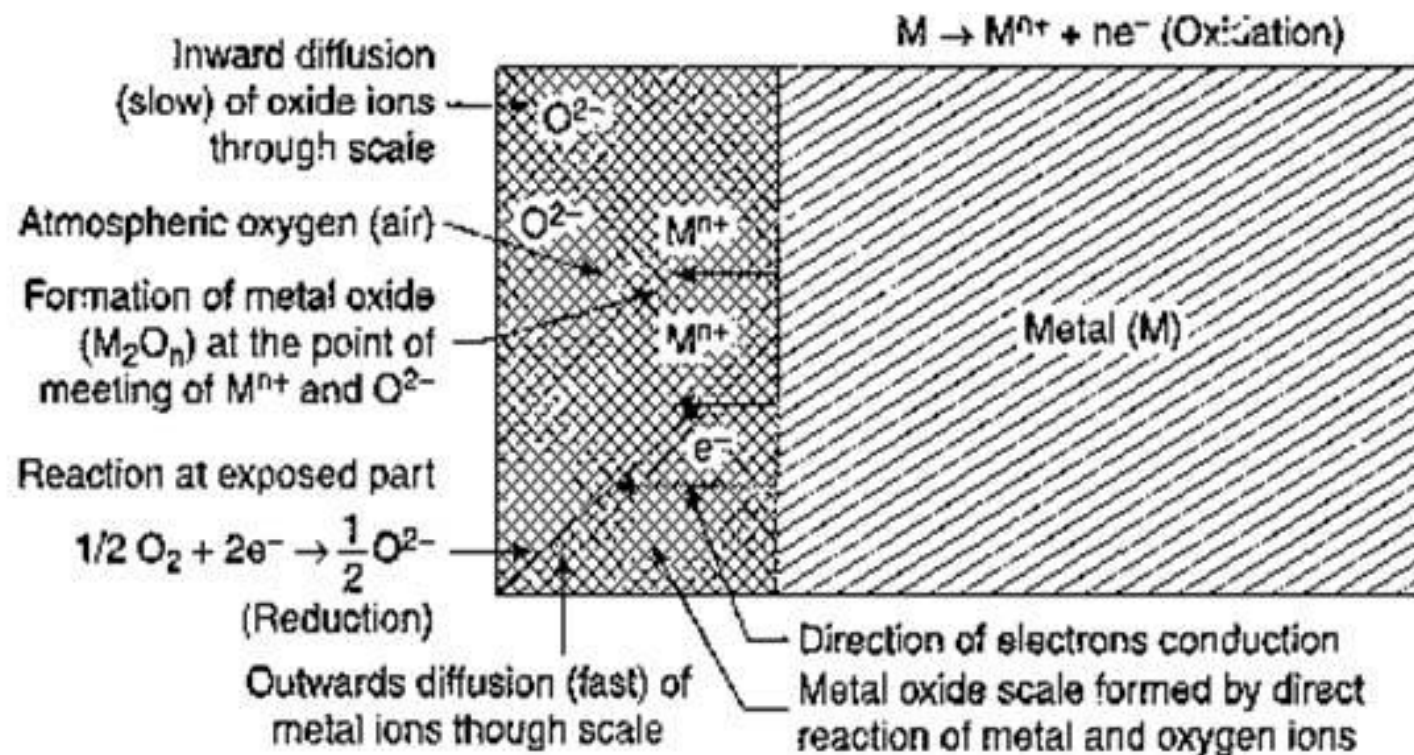
Natureza do processo de corrosão

- No caso de oxidação a seco, a camada formada tem ligações iônicas. Os íons podem se difundir pelos defeitos existentes.
 - Íons metálicos são formados na interface óxido/metal e difundem pelas lacunas de cátions até a interface óxido/oxigênio (taxa de difusão depende da temperatura)
 - Um fluxo de vacâncias ocorre em sentido inverso e pode gerar vazios
 - Elétrons entram nos interstícios do óxido. Estes elétrons atravessam o óxido e participam da transformação das moléculas de oxigênio em ânions

Natureza do processo de corrosão

- Ânions de oxigênio e cátions metálicos (que chegam por difusão) se encontram e promovem o crescimento da camada de óxidos (interna/externa)
- O balanço geral de cargas é mantido e o processo é eletroquímico
- O caso de óxidos deficientes em ânions também existe (ex. Fe_2O_3 – oxidação negra) e neste caso os ânions de oxigênio que difundem





Reduction of metallic oxides by late Ar-H₂-N₂ postdischarges.

I. Application to copper oxides

T. Belmonte,^{a)} J. M. Thiébaut, and H. Michel

Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (UMR CNRS-INPL-EDF 7570), Ecole des Mines,
Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France

R. P. Cardoso and A. Maliska

Laboratoire de Matériaux, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil

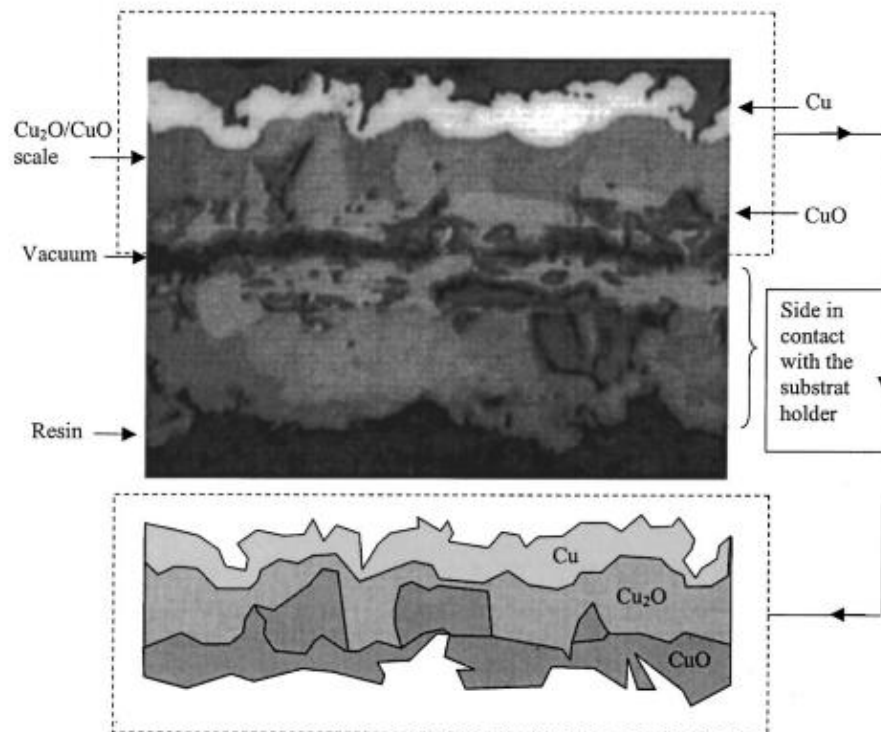


FIG. 3. Cross section of an optical micrograph of a CuO foil treated for 8 h at 523 K. The composition of the gas mixture is Ar-2.9 vol. % N₂-2.9 vol. % H₂. The Cu₂O/CuO layer between Cu and CuO is described in the schema drawing (see also Fig. 5).

Reduction of metallic oxides by late Ar-H₂-N₂ postdischarges.

II. Applications to iron oxides

T. Belmonte,^{a)} J. M. Thiébaut, and H. Michel

Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (UMR CNRS-INPL-EDF 7570), Ecole des Mines,
Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France

R. P. Cardoso and A. Maliska

Laboratoire de Matériaux, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil

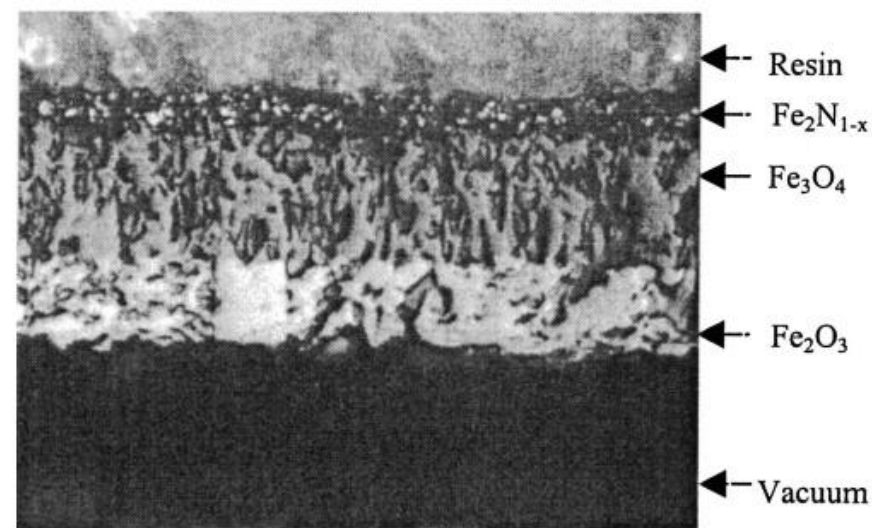
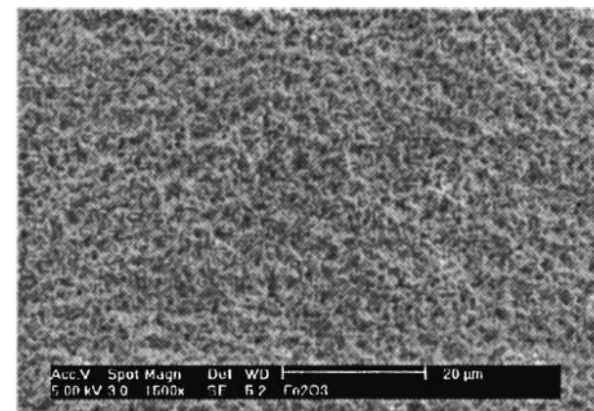


FIG. 2. Optical micrograph of the cross section of a Fe₂O₃ foil treated for 8 h at 843 K. The composition of the gas mixture is Ar-2.9 vol. % N₂-0.5 vol. % H₂. The FeO layer, between Fe₃O₄ and Fe₂N_{1-x}, is not visible (see Fig. 5).

Natureza do processo de corrosão

- Como o crescimento da camada de óxidos depende do movimento de íons e elétrons podemos considerar o processo relacionado a uma corrente através da camada de óxido devido a um potencial (E).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{AE}{R} = \frac{BE}{x}$$

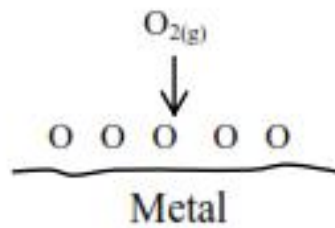
A e B = Ctes.

Considerando a resistividade diretamente proporcional à espessura da camada de óxidos

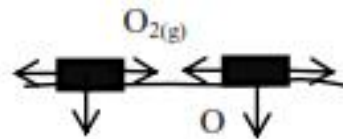
- Esta aproximação resulta em crescimento parabólico da camada e em menor taxa de crescimento para camadas com maior resistividade (confirmado experimentalmente para muitos casos)

Natureza do processo de corrosão

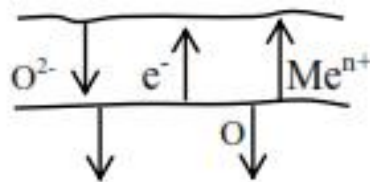
- O modelo precedente assume uma camada de óxidos contínua e aderente. Logo não vale para óxidos voláteis (ex. MoO_3) e para casos onde as tensões internas do filme levam à ruptura do mesmo, expondo o metal diretamente ao meio -> Observa-se um crescimento linear da camada
- Uma taxa de corrosão linear também é observada para os casos onde não há formação de filme



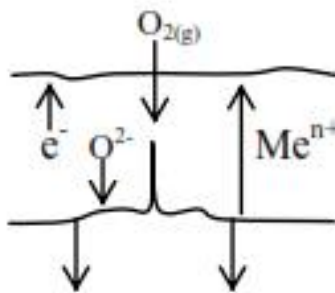
Adsorção



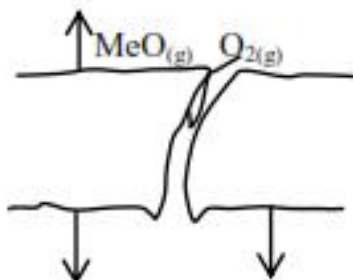
Nucleação e crescimento do óxido
Dissolução do Oxigênio



Crescimento do filme de óxido
Oxidação Interna



Cavidades
Porosidade
Microfissuras



Macrofissuras
Possível fusão localizada de fases de óxidos, evaporação de óxidos.

Natureza do processo de corrosão

- Mecanismos eletroquímicos em meio úmido
 - Corrosão pode ser generalizada ou localizada no caso de heterogeneidades no metal ou no eletrólito -> gerando áreas anódicas e catódicas
 - A corrente de elétrons gera dissolução do metal no anodo
 - $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$) (reação de oxidação)
 - Possibilidades de reações catódica (redução) dependendo do Ph do meio
 - $H^+ + e^- \rightarrow H$ seguido de $H + H \rightarrow H_2$ (Soluções ácidas ou se oxigênio não está disponível para a reação catódica)
 - $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
 - $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (em soluções neutras)
 - $H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H$ (em soluções básicas)

Natureza do processo de corrosão

- Com o decorrer do processo, a disponibilidade de elementos no cátodo e no ânodos, assim como as mudanças nas suas superfícies, irão influenciar os potenciais anódico e catódico -> tendendo a reduzir a diferença entre eles

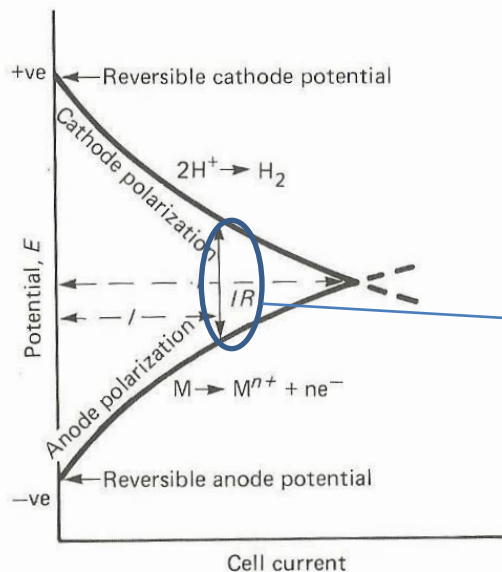
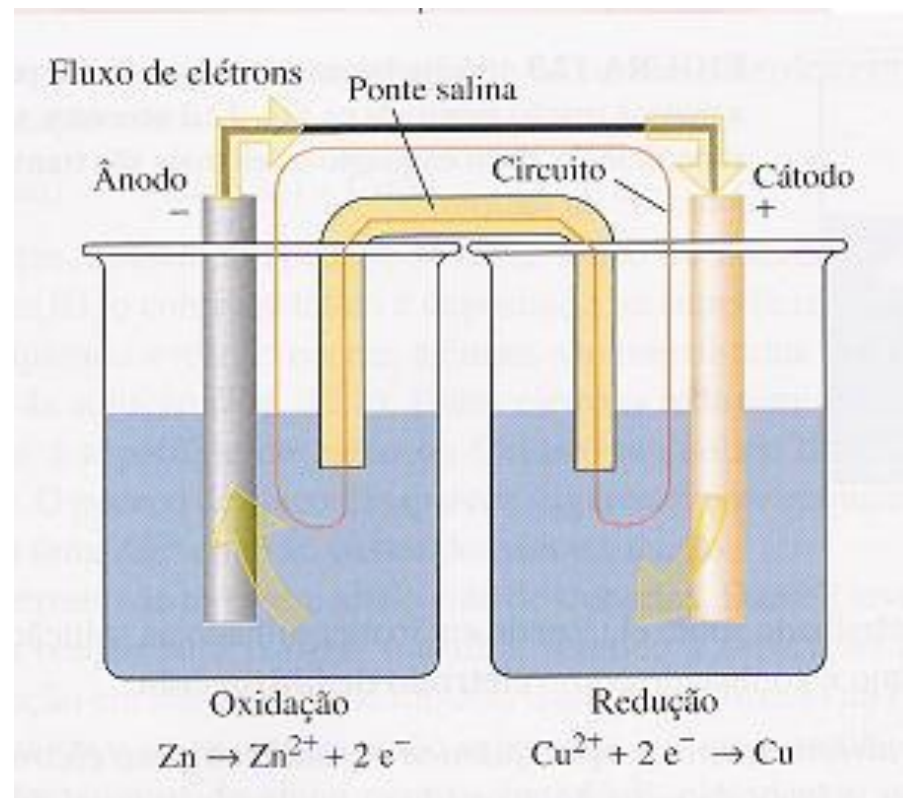


Figure 11.1 Polarization diagram for a corrosion cell.

A corrente máxima ocorre para o caso onde o cátodo e o ânodos estão no mesmo potencial considerando $R=0$

Se alguma resistência aparece a corrente é reduzida (muitas camadas protetoras tem a função de aumentar esta resistência)

Menores distâncias entre área anódica e catódica reduzem R



Natureza do processo de corrosão

- A polarização é devida a:
 - Ativação (formação ou descarga de íons)
 - Transferência de massa no eletrólito

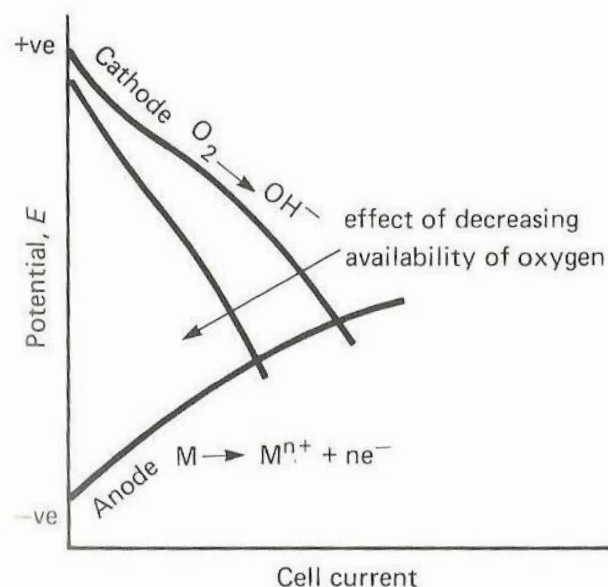


Figure 11.2 Effect of oxygen concentration on cathodic polarization.

Ex. Polarização catódica em meios neutros (disponibilidade de O depende da aeração e da agitação do meio)

Motivo para evitar entrada de ar em sistemas de calefação e arrefecimento

Se houver variação na concentração de oxigênio o metal será atacado onde a concentração for menor (esta região se tornará ânodo) -> corrosão em freta -> rebites, parafusos, depósitos

Passivação

- A continuidade do ataque químico depende do filme formado (denso, poroso, solúvel, etc)
- Se a formação do filme reduzir a taxa de ataque para valores desprezíveis-> dizemos que houve passivação

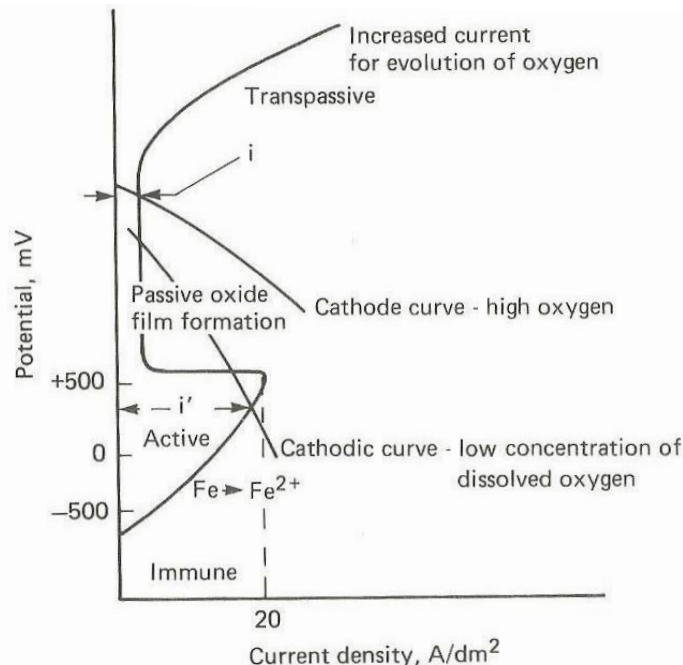


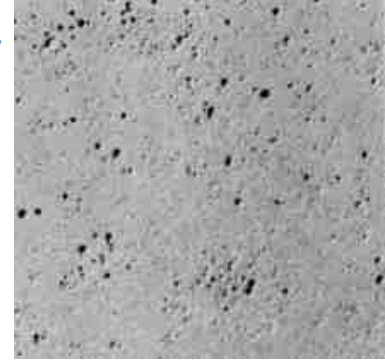
Figure 11.3 Polarization diagram for iron in dilute H_2SO_4 .

Dependendo da oxigenação do meio a corrosão pode se comportar de maneira diferente.

A baixa oxigenação as curvas podem se interceptar em uma região ativa e a oxidação ser importante.

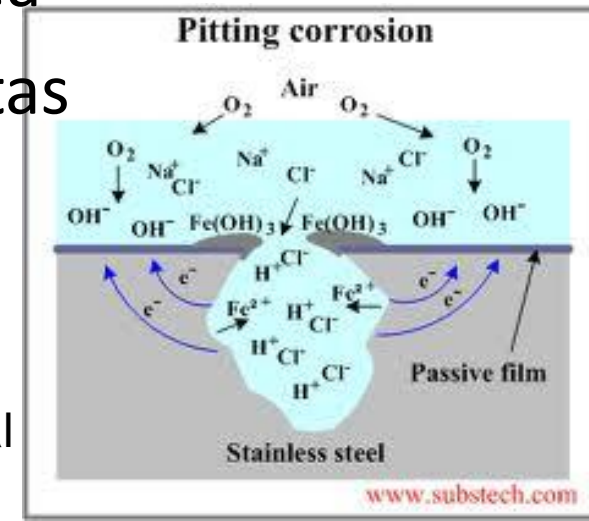
Se o filme é removido o ataque continua -> importância de um filme que se “regenere”

Pitting



- A quebra/redução do filme passivo pode levar a formação de pittings.
 - Ex. aço inoxidável 18/8 em solução de NaCl -> ânions Cl^- são “despassivadores”
 - Pittings se distribuem aleatoriamente se a oxigenação do meio for homogênea
 - Ocorre preferencialmente em frestas
 - Depende do Potencial de Pitting

Formação de célula eletroquímica local



Sistemas metálicos heterogêneos

- Se materiais dissimilares são colocados em contato cada um terá seu potencial

TABLE 11.1. Galvanic series for metals and alloys in sea water²

<i>Noble</i>	
→	Titanium
	Monel (67% Ni, 30% Cu, 1.2% Mn, 1.2% Fe) plus C, Si.
	Passive stainless steel (18% Cr, 8% Ni)—covered with oxide film
	Silver
	Inconel (80% Ni, 13% Cr, 6.5% Fe)
	Nickel
	Copper
	α -brass (70% Cu, 30% Zn)
	α/β brass (Muntz metal 60% Cu, 40% Zn)
	Tin
	Lead
→	Active stainless steel (18% Cr, 8% Ni)—oxide film destroyed
	Cast iron
	Mild steel
	Aluminium
	Zinc
	Magnesium
<i>Base</i>	

Note: This table does not show the metals in quite the same order as one for the standard electrode potential against a reference electrode. This is because of the nature of the oxide film, as shown by the two positions given for stainless steel.

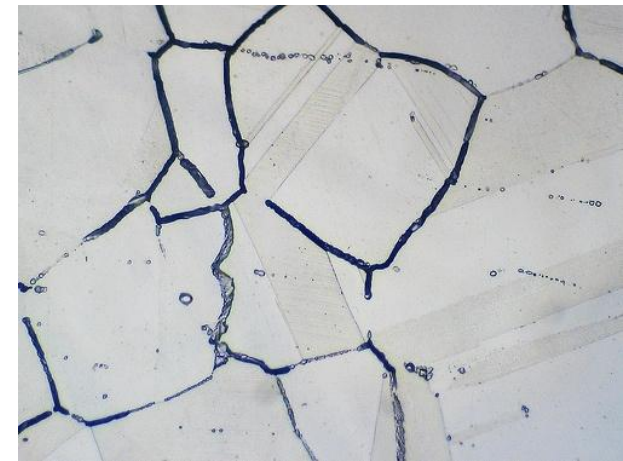
Material menos nobre será corroído

Apesar de similares a união de Al e Mg acelera a corrosão do Mg

- Formação de filmes passivos pode fazer materiais se comportarem como cátodo

Efeito da microestrutura


- O ataque corrosivo pode ser iniciado devido a variações microestruturais
 - Corrosão tende a ser mais rápida em defeitos (contornos, discordâncias)
 - Existência de fases com composição diferentes ou até mesmo segregação em uma fase (criação de cátodo e ânodo local)
- Ex: Sensitização, estrutura zonada



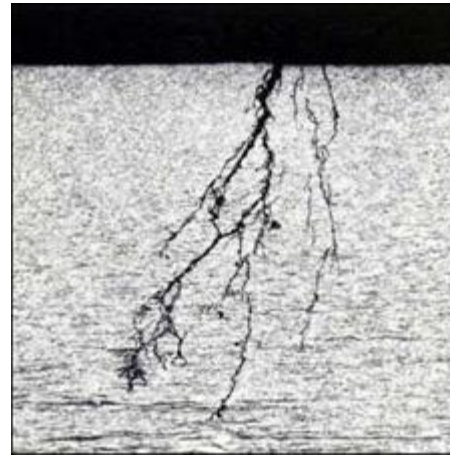
Efeito da microestrutura

- Ex. Al -> precipitação de intermetálicos com potencial de eletrodo diferente da matriz (mais grave se os precipitados forem grosseiro e no contorno de grão que se os precipitados forem finamente disperso no interior dos grãos)
- Pitting, normalmente atribuído ao ataque de cloretos em defeitos da camada de óxido, se comporta de maneira similar a uma segunda fase (inclusões de sulfeto podem acelerar o processo -> são condutores e agem com eletrodo)

Corrosão sob tensão e fadiga

- 
- A tensão pode levar a corrosão em materiais que, se não tensionados, não seriam atacados em um meio
 - A corrosão pode levar a falha mecânica que não ocorreria em sua ausência
 - Alguns mecanismos (início e crescimentos de trinca):
 - Quebra do filme óxido em concentradores de tensão (+ mudança no ambiente químico devido a energia local)
 - Concentrador de tensão pode ser uma partícula de segunda fase que, se exposta, gera uma célula eletroquímica local
 - Crescimento da trinca controlado pela corrosão até fratura instável (trinca pode ser intra ou intergranular)

Corrosão sob tensão e fadiga



Ramificação da trinca

- Al (ex Al-Mg)
- Tensão pode ser Externa ou interna (residual)



Tensão residual próxima à solda

Corrosão sob tensão e fadiga

- Para fadiga/corrosão as causas são parecidas com as da corrosão sob tensão
- A cada abertura e fechamento da trinca o filme de óxidos é rompido e o meio é renovado

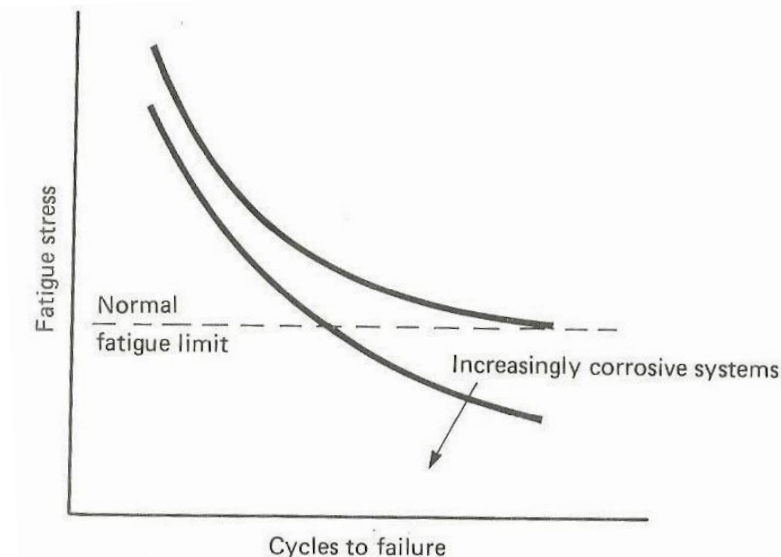
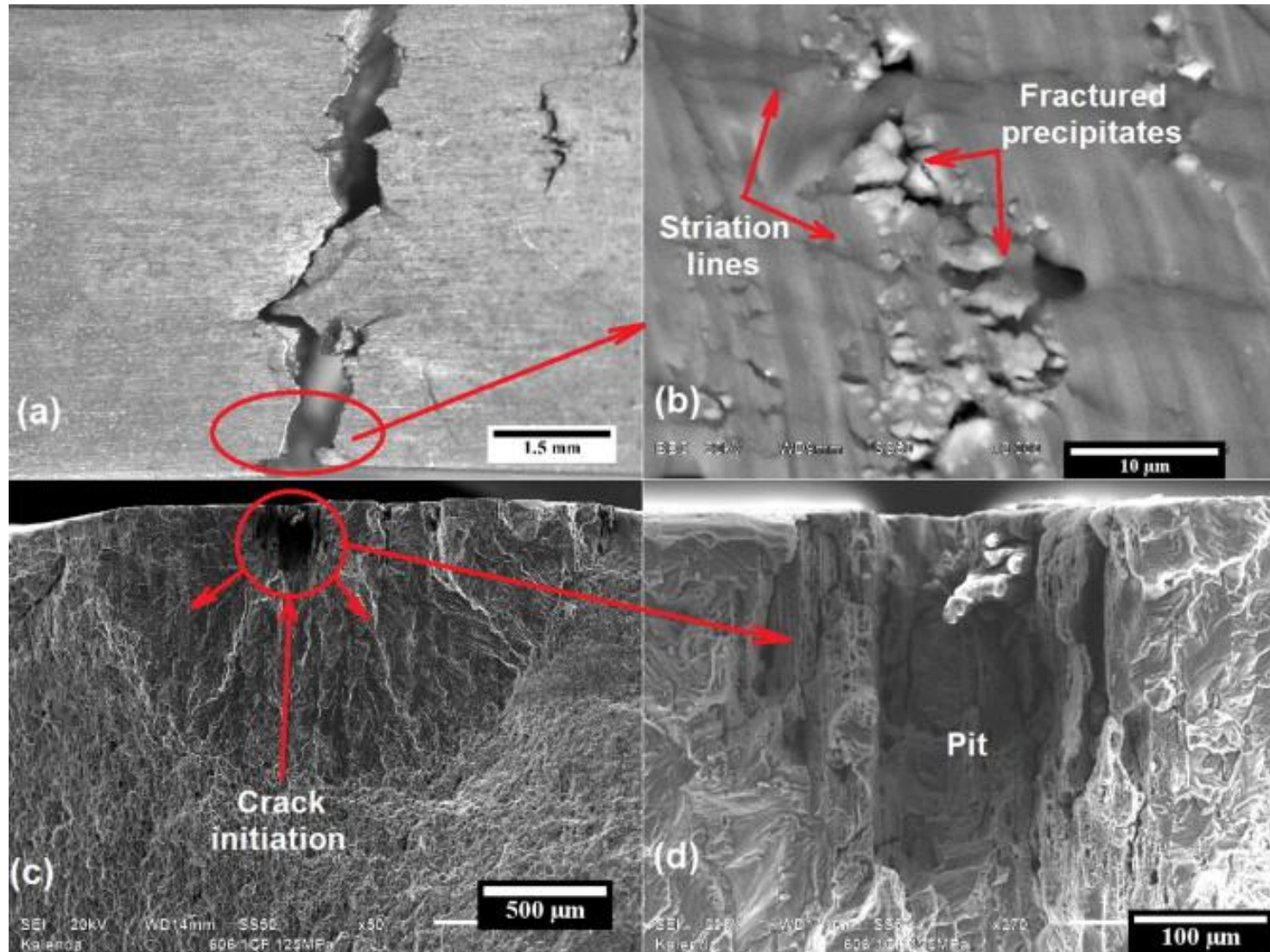
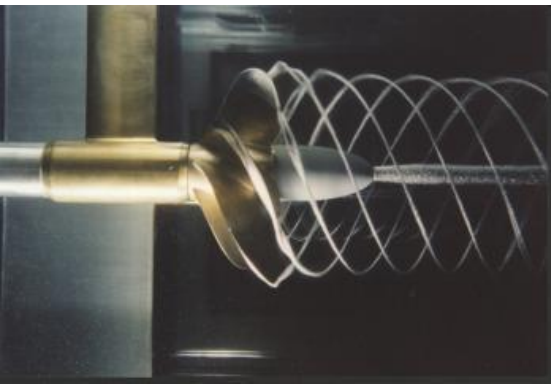


Figure 11.4 Effect of corrosion on fatigue behaviour.

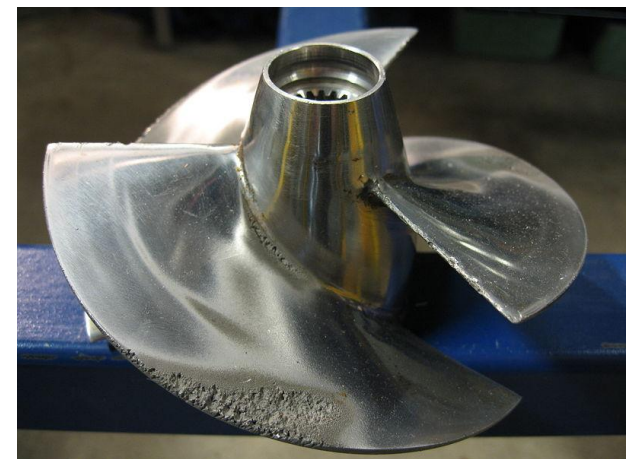
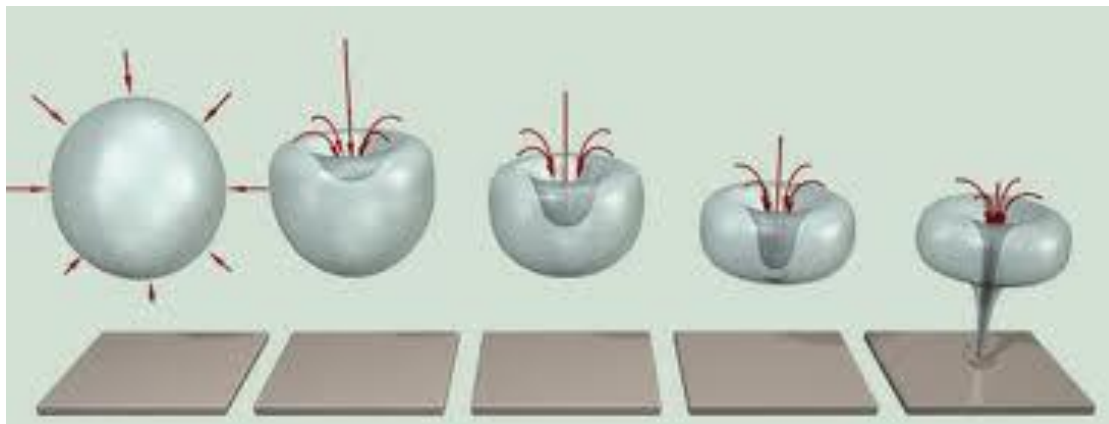
Corrosão sob tensão e fadiga





Impacto e Erosão

- Ocorre em fluxo elevado e turbulento
 - Turbulência remove a camada oxidada mecanicamente
 - Bolhas de ar ou partículas suspensas no meio
 - A fluxo muito importante pode ocorrer cavitação



Seleção para corrosão atmosférica

- Fator predominante para corrosão atmosférica é se ocorre ou não presença de eletrólito líquido devido à condensação de umidade
- Condições úmidas produzem mais corrosão que atmosferas quentes/secas ou frias/congeladas
- Atmosferas “limpas” produzem menos corrosão que atmosferas marinhas ou industriais (sais, dióxido de enxofre)

Seleção para corrosão atmosférica

- Aços não tratados são suscetíveis a corrosão em ambiente úmido e a taxa em que ocorre depende da limpeza do ambiente (taxas normais entre 0,005 e 0,2 mm/ano)
 - Pintura necessária para fins estéticos/segurança -> nem sempre são economicamente viáveis
- Cr, Si, P, Cu aumentam a resistência a corrosão de aços baixa liga.

Seleção para corrosão atmosférica

- Aços inoxidáveis resistem bem à ambientes internos.
 - Em ambientes externos, deve-se evitar o uso dos aços inoxidáveis martensíticos (baixa homogeneidade microestrutural e teor de cromo baixo)
 - Austeníticos normalmente apresentam melhores resultados, mas ferríticos podem ser uma boa alternativa
- Ferros fundidos resistem bem (Si e grafite)
- Al -> resiste bem, mas com pittings, principalmente se tiver precipitados de segunda fase

Seleção para oxidação à temperaturas elevadas

- Processo eletrolítico entre interfaces -> controlada pelo transporte de elétrons e íons no filme formado
- Taxa de oxidação será menor para filmes isolantes e que não se rompam
- Em aços Fe/FeO/Fe₃O₄/Fe₂O₃ (crescimento parabólico)
 - difusão de íons Fe⁺² e Fe⁺³ para FeO e Fe₂O₃
 - difusão de íons O⁻² para Fe₃O₄
 - Elementos de liga influenciam as taxas de difusão e a integridade da camada

Seleção para oxidação à temperaturas elevadas

- Si, Al e Cr produzem modificações na carepa e reduzem a taxa de oxidação (Cromo é o mais empregado)

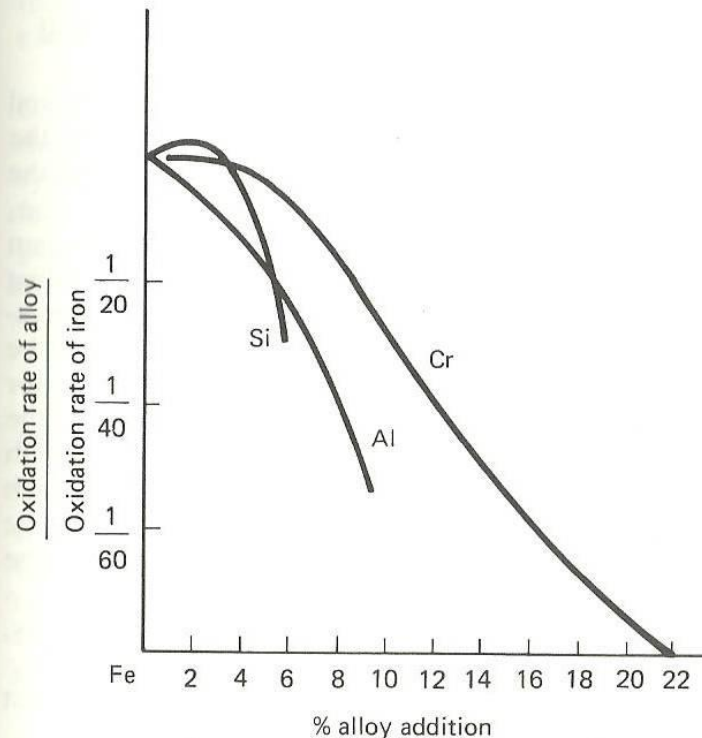
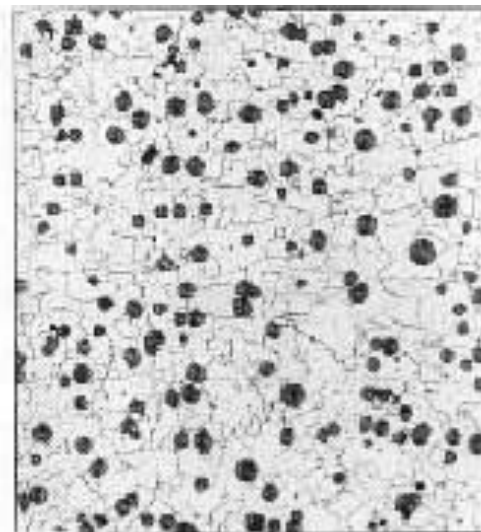
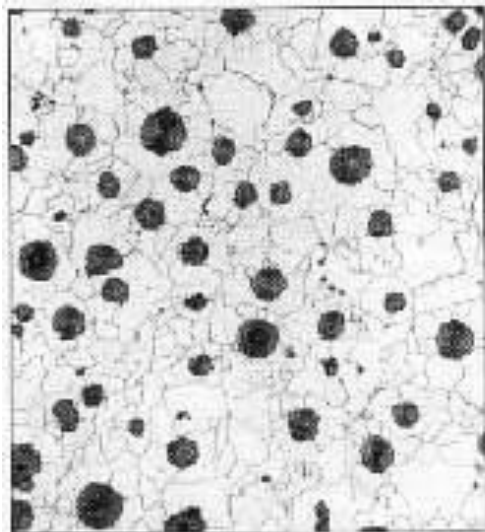


Figure 11.5 Effect of silicon, aluminium and chromium on the oxidation rate of iron at 900–1100°C. (Shreir¹, after Kubaschewski and Hopkins⁵)

Seleção para oxidação à temperaturas elevadas

- A atmosfera tem grande importância!
- Presença de vapor, dióxido de carbono e dióxido de enxofre, cinza e óxidos voláteis é possível -> interação complexa -> e podem acelerar o processo
- Em ferros fundidos a oxidação externa é acompanhada de oxidação interna, gerando distorções devido ao aumento de volume (distribuição da grafita é importante – Quanto mais fina melhor). Ferros fundidos nodulares são menos sensíveis à distorção (adição de elementos de liga similar aos aços)



Seleção para corrosão no solo

- Solos podem ser agressivos:
 - Textura do solo varia o acesso do oxigênio (aeração diferencial)
 - Presença de água gera ionização (meio eletrolítico)
 - Presença de bactérias aeróbicas que podem consumir camadas protetoras e produzir H_2S
 - Solos secos e com natureza não condutora são menos agressivos, já solos argilosos e salinos não os piores

Seleção para corrosão no solo

- Possibilidade de proteção catódica
 - Ânodo de sacrifício (material menos nobre) – ex. galvanização ou conexão a um eletrodo que pode ser substituído (normalmente Al, Zn ou Mg)
 - Polarização com corrente contínua impedindo a reação anódica
 - Proteção catódica pode ser combinada com camada protetora isolantes (efeito da proteção catódica fica restrito da defeitos da camada)
 - Para cabos elétricos correntes de fuga podem gerar polarização anódica e promover corrosão intensa (cabos elétricos enterrados e utilização de tubos como terra)

Seleção para corrosão em água

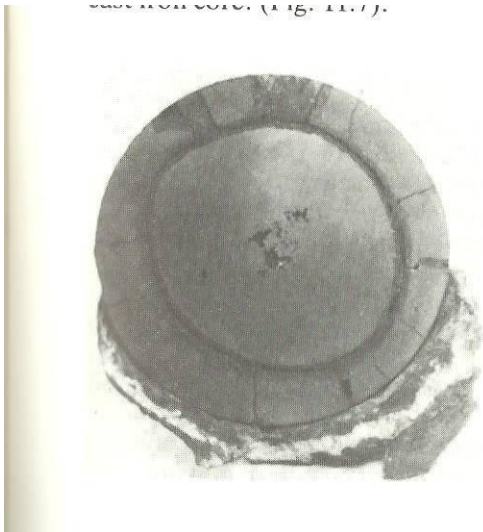
- Depende das substâncias diluídas e em suspensão e da temperatura
- Oxigênio diluído é um dos fatores mais importantes em meios neutros
 - dissolvido do ar -> pode variar bastante (fluxo profundidade)
- Outros sais dissolvidos tem grande importâncias:
 - Na água do mar os íons de cloro reduzem a resistividade do meio e aumentam a corrosão

Seleção para corrosão em água

- Matéria orgânica (viva ou morta) presente na água normalmente ao se depositar causa aeração diferencial
- Aumento da temperatura aumenta a taxa de reação, mas em alguns casos aumenta a velocidade de formação da camada protetora, reduzindo a corrosão
- Transporte de reagentes no meio tem papel fundamental

Seleção para corrosão em água

- Ex: Ferros fundidos
 - Normalmente corroído mais lentamente que aços (0,05-0,1 mm/ano em água do mar)



Bola que canhão, submersa ~100 anos

Figure 11.7 Section of cast iron cannonball recovered from the sea, showing outer ferruginous accretion and graphitic shell retaining original dimensions from which iron has been largely removed.

- Auteníticos -> teores elevados de Ni -> maior resistência -> adição de Cr traz mais melhoras

Seleção para corrosão em água

- Alumínio e suas ligas
 - Não corroem em água doce
 - Somente ligas contendo Cu irão sofrer corrosão significativa em água do mar
- Cobre e suas ligas
 - Fortemente usado para tubulação de água, condensadores, destiladores, propulsores
 - Bastante sensível a fluxos turbulentos
 - Problema de dezincificação em latões
 - Oxigenação diferencial pode causar pittings (cracas)

Seleção para corrosão em água

- Níquel
 - Resistente em ambientes não ácidos
 - Ligas Ni-Cu e Ni-Cr resistentes a erosão e cavitação
-> bombas e válvulas para água marinha
- Zinco
 - Principalmente usado como camada e ânodo de sacrifício
 - Potencial de -0,25V com relação ao aço
 - Em ânodos de sacrifício deve-se evitar camada protetoras

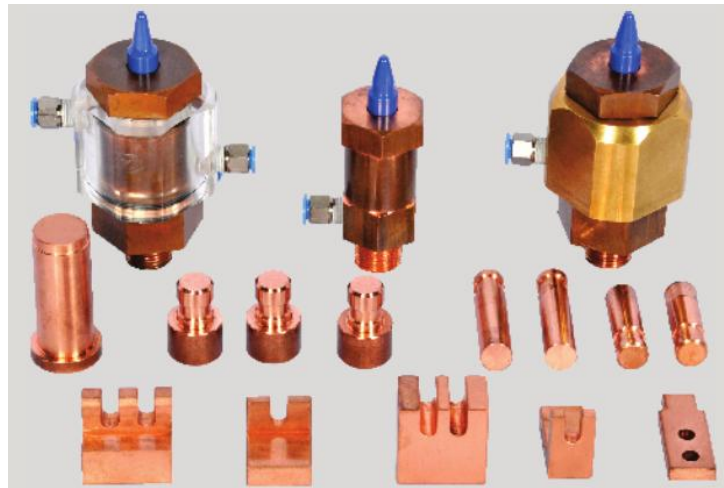
Seleção para plantas químicas

- As variáveis (produtos, temperaturas, aeração, carregamento, fluxo, etc) variam muito de uma planta para outra e poucas generalizações são possíveis -> estudo caso a caso
- Uso de conhecimentos empíricos (+ handbooks), ligas mais usadas:
 - Ferros Fundidos (austeítico, alto Cr e Si)
 - Aços inoxidáveis (alto Cr e Ni e presença de Mo, baixo carbono) -> meios oxidantes favorecem a formação da camada passiva
 - Em casos extremos Ti e outros metais mais caros

Seleção para plantas químicas

- Possibilidade de utilizar diferentes materiais
 - Válvulas Metal/polímero ou metal/cerâmica
 - Possibilidade de utilização de camadas esmaltadas
 - Polímeros (Limitado pela temperatura)
 - PTFE – resistente a ataque
 - Cerâmicas (limitado pela fragilidade e choque térmico)
 - Cerâmicas de engenharia podem apresentar “boa” tenacidade e ser resistentes a ataque químico e temperatura

Cerâmicas de engenharia



É importante lembrar

- Tipos de corrosão e quando ocorrem
- Mecanismos “atômicos” envolvidos no processo de corrosão
- Dependência da corrosão à variáveis ambientais e operacionais
- Algumas soluções tecnológicas para reduzir a corrosão e principais materiais aplicados quando se necessita resistência à corrosão