
Manutenção Preventiva e Preditiva da Corrosão

A Metodologia ecoProtec

Parte I
O Princípio da
Menor Ação
Aplicado à Corrosão

Cap. 3
Curvas de Polarização

1. As Curvas de Polarização

As curvas de polarização obtidas através de um potenciostato são, como vimos, as curvas resultantes oriundas das ações catódicas e anódicas que se processam na interface metal/eletrólito.

Na figura abaixo, estão representadas três situações que ocorrem na prática.

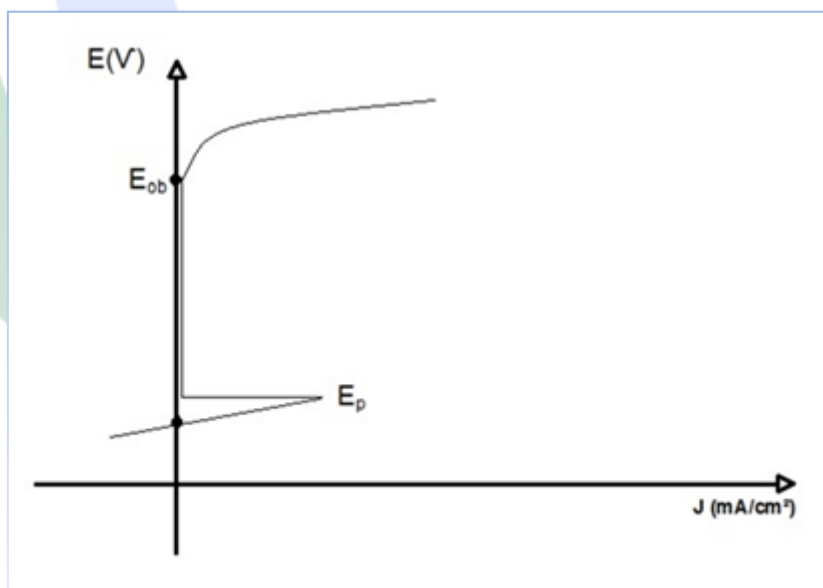
A primeira delas representa uma interface tipicamente **passiva**, isto é, após uma polarização anódica a partir do potencial de corrosão, há uma região linear onde a lei de *Tafel* é válida.

Em seguida, ainda neste primeiro gráfico, uma faixa de potenciais praticamente paralela ao eixo das sobretensões e, finalmente, outra região linear, que se manifesta **acima** do potencial E_{ob} relativo ao desprendimento de oxigênio. Em alguns textos esta região é, erroneamente, denominada de *transpassivação*.

A segunda curva é a mais importante para o nosso tema.

Na região de passivação e **abaixo** do potencial E_{ob} de desprendimento de O_2 , a corrente aumenta subitamente iniciando, assim, o processo de ocorrência de pites.

É o início da **corrosão localizada**, onde igualmente se inicia o fenômeno de corrosão sob tensão, a partir dos pites.



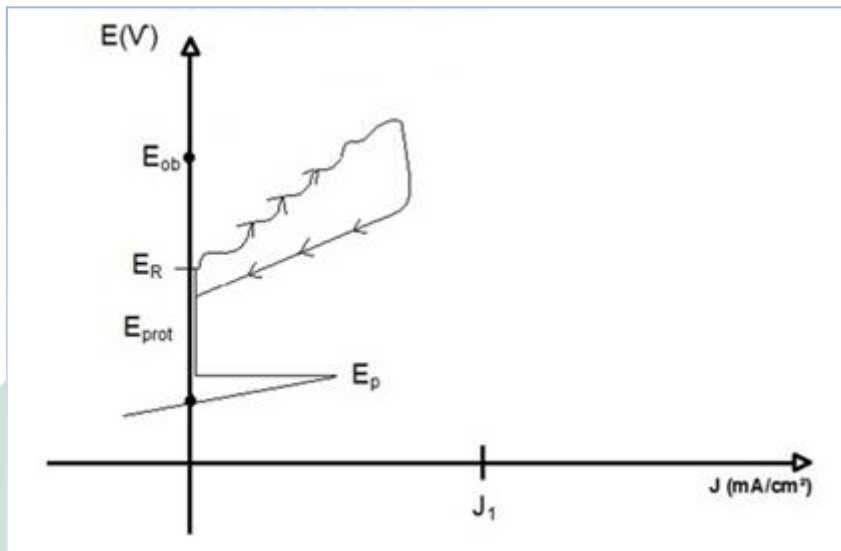
a) Curva de polarização esquemática de um aço apresentando uma passivação. O potencial E_{ob} é o valor acima do qual há desprendimento de oxigênio, $O_{2(g)}$. E_p é o potencial de passivação.

Manutenção Preventiva e Preditiva da Corrosão

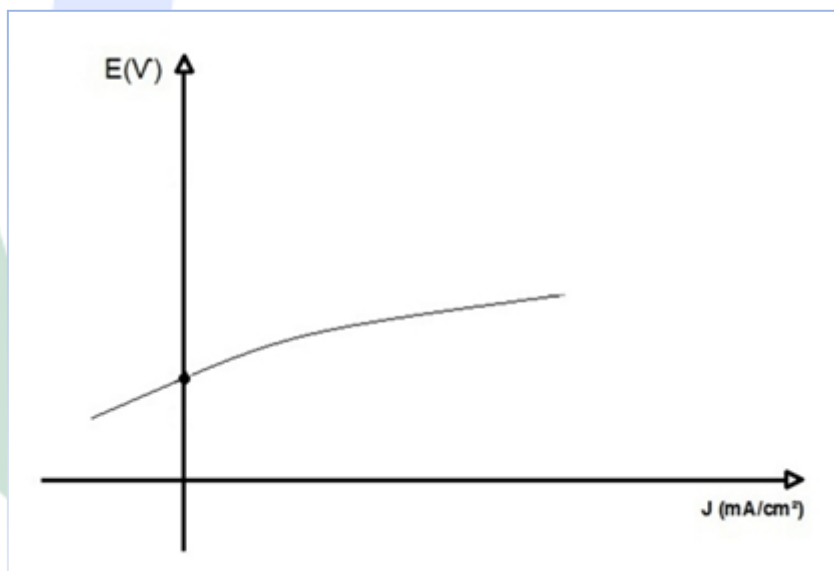
A Metodologia ecoProtec

Parte I - O Princípio da Menor Ação Aplicado à Corrosão

Cap. 3 - Curvas de Polarização



b) Curva de Polarização de um aço que apresenta um rompimento no potencial E_R . Repare que $E_R < E_{ob}$; se, a partir de uma determinada corrente, J , retomarmos a polarização em sentido inverso, determina-se o valor de proteção, E_{prot} . Abaixo deste valor, no intervalo $E_{prot} < E < E_p$, não há corrosão localizada. É a região de passivação perfeita.



c) Curva de polarização anódica de um aço representativa de uma corrosão generalizada. Neste caso, não há passivação.

A terceira curva representa ausência de passivação. É a região de corrosão generalizada, praticamente regida pela lei de *Tafel*.

A corrosão por pites é, em geral, associada aos potenciais acima do *Potencial de Pite*, o *Potencial de Ruptura* E_R , e sua fenomenologia pode ser descrita da seguinte maneira:

A. Formação de uma camada passiva sobre o aço.

Tal camada surge pela interação metal/eletrólito, ou por processo de fabricação, como é o caso dos aços inoxidáveis e ligas nobres, como inonel, incolloy, aços austeno-ferríticos, etc...

B. Rompimento do filme de passivação e iniciação dos pites.

Falhas na camada passiva podem ocorrer por ações mecânicas, como riscos, choques, manuseio indevido, etc., ou então pela ação eletroquímica do meio corrosivo sobre a camada passiva. É o que consideraremos aqui.

A ação oxidante do eletrólito associada à presença de íons, sobretudo os cloretos, podem "dissolver" uma pequena região da camada passiva, dissolução esta caracterizada na curva de polarização pelo potencial E_R .

C. Nucleação e crescimento dos pites.

Para potenciais acima de E_R , indicados pelas setas ascendentes na curva de polarização (fig. b), há aumento no número de pites bem como seus aprofundamentos no sentido do interior da camada.

D. Interrupção no processo.

Se, por uma razão qualquer, a polarização for interrompida, a trajetória de retorno, indicada pelas setas descendentes na fig. b, não coincide com a trajetória ascendente.

O número de pites não cresce mais, porém, podem continuar a se desenvolver no sentido da profundidade.

E. Proteção contra a corrosão localizada.

No ponto em que a curva de retorno encontra o eixo E (V), define-se o "potencial de proteção", E_{prot} .

Segundo *Pourbaix*, a região passiva situada abaixo de E_{prot} , mas acima de E_p , isto é, o *potencial de passivação*, é a região de passivação perfeita. Nesta região, salvo fenômenos aleatórios, que serão considerados mais adiante, não há possibilidade termodinâmica de ocorrência de pites, corrosões sob tensão, corrosões sob efeitos mecânicos, etc. A estrutura estará praticamente protegida.

A ecoProtec sugere aos engenheiros de manutenção, com a devida ênfase, que determinem o potencial de proteção (ou uma *faixa de proteção*) obtida por ensaios de polarização *in situ* por meio de curvas de polarização.

Tais ensaios não oferecem maiores dificuldades para o especialista em eletroquímica, desde que munidos de aparelhagem adequada.

Uma vez levantados estes dados, o engenheiro de manutenção poderá tecer hipóteses concretas e realistas sobre falhas oriundas de corrosões localizadas e evitar um verdadeiro "mar de sargaços" de hipóteses, que, em geral, não levam a nenhuma solução.

Se a fenomenologia da falha for bem caracterizada, as soluções para debelá-la tornam-se muito mais evidentes. Analisar um problema é resolvê-lo!

F. A corrosão localizada de aços inoxidáveis e de superligas.

Vamos aprofundar um pouco mais a questão.

Propomo-nos analisar especificamente a corrosão de um aço 304, sujeito a uma solução corrosiva rica em cloretos.

Para nossos propósitos, vamos supor que a curva de polarização, correspondente ao problema em tela, apresente as seguintes características:

Potencial de corrosão, E_{corr} = -200 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, ehs.

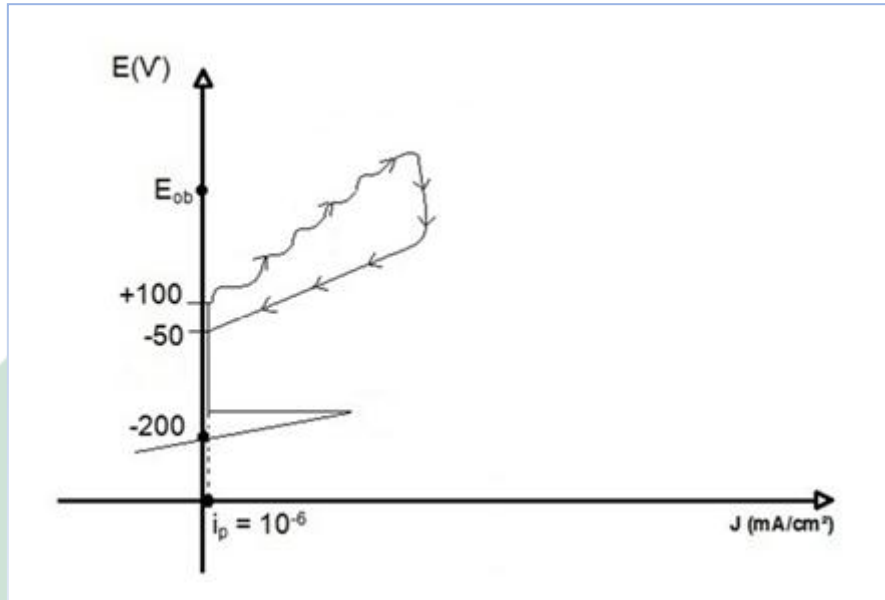
Potencial de passivação, E_p = -150 mVehs.

Corrente mínima de passivação, i_p = 10^{-6} mA/cm².

Potencial de Pite, E_R = +100 mVehs.

Potencial de proteção, E_{prot} = -50 mVehs.

A figura d, abaixo, ilustra estes dados:



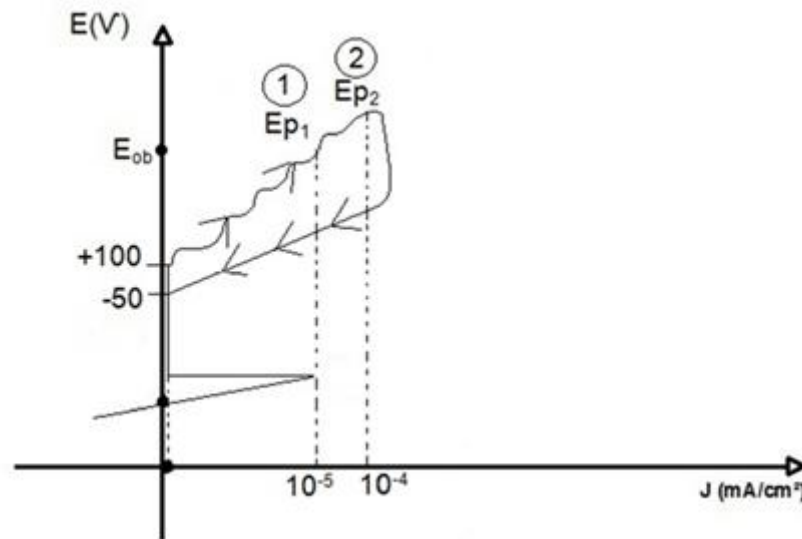
d) Curva de polarização esquemática de um aço INOX 304, (valores arbitrários), onde se observa o valor do *potencial de pite*, $E_R = +100$ mV, o *potencial de proteção*, $E_p = -50$ mV, e a região de *passivação perfeita*, situada no intervalo: $[-50, -150]$ mV. É nesta faixa que, em princípio, o aço não sofre nenhum ataque do meio.

57

Como o princípio da menor ação explica o potencial de proteção, E_p ?

Vamos detalhar um pouco mais a *figura d* precedente e consideremos a *figura e* abaixo, construída sob as seguintes condições:

- No **ponto 1**, para o potencial E_{p1} , ocorrem 10 pites na densidade de corrente $J_1 = 10^{-5}$ mA/cm²;
- No **ponto 2**, para o potencial E_{p2} , o número de pites aumentou para 100 pites na densidade de corrente $J_2 = 10^{-4}$ mA/cm².



e) Figura d detalhada

Quando do "retorno" de 2 → 1, o número de pites relativo à E_{p2} continua igual a 100 pites.

Ora, quando a curva descendente cruza com a corrente de 10^{-5} (que na "subida" causou o aparecimento de apenas 10 pites) é necessário que haja um "reajuste" da corrente, posto que a densidade de corrente (corrente/área) forçosamente se modificou, pois o número de "cm²" dos novos pites formados aumentou.

Para que a inequação de *Pourbaix* continue válida, isto é, para que $(E_R - E_{pj}) \cdot i \geq 0$, onde E_R é o potencial de pite, no caso +100 mV, E_{pj} , que é o valor do potencial entre as densidades de corrente entre 10^{-4} e 10^{-5} mA/cm², a corrente deve diminuir continuamente até atingir o potencial de proteção, $E_p = -50$ mV.

Nestas condições, os três parâmetros da inequação acima, devem se ajustar através da trajetória descendente da curva de polarização de tal maneira que a corrente de corrosão seja a mínima possível, em consonância com o princípio de menor ação.

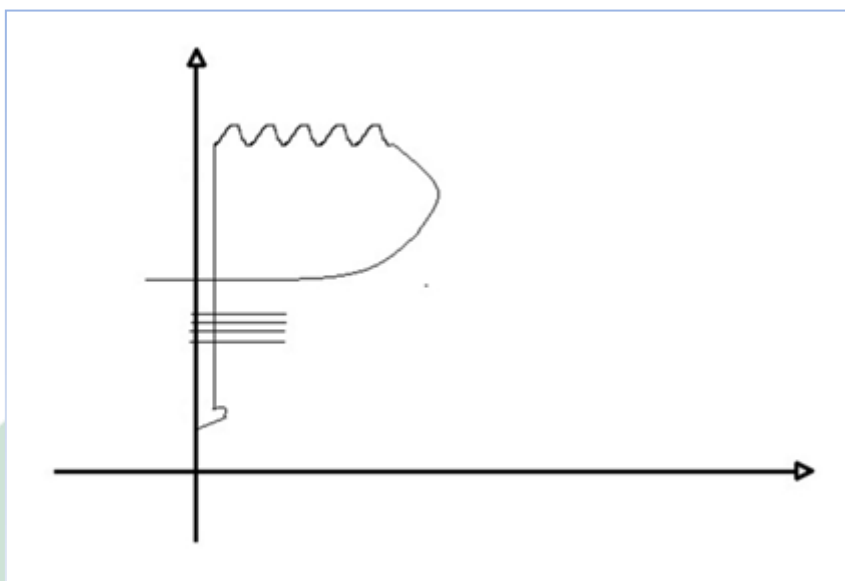
Na prática industrial, várias situações podem ser criadas dependendo das reações de interface metal/eletrólito. Nos esquemas abaixo, estão ilustrados algumas dessas situações:

Manutenção Preventiva e Preditiva da Corrosão

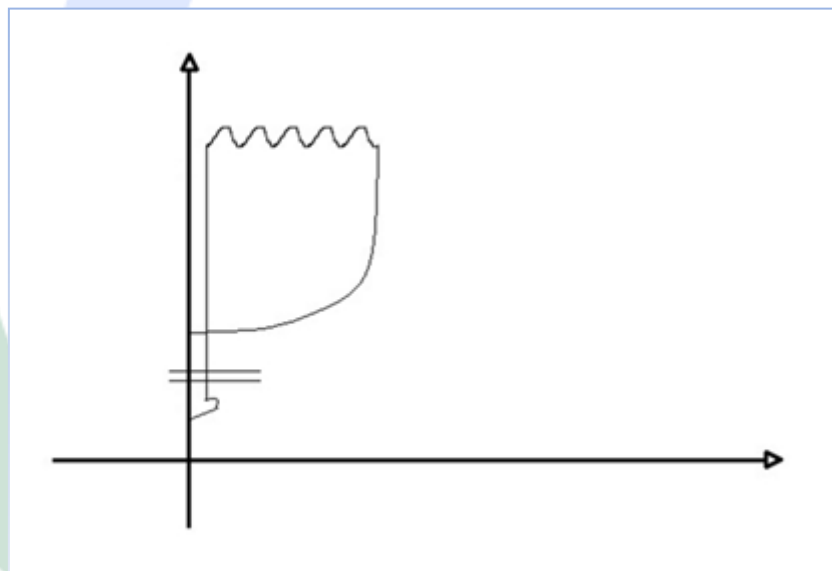
A Metodologia ecoProtec

Parte I - O Princípio da Menor Ação Aplicado à Corrosão

Cap. 3 - Curvas de Polarização



f) Passivação perfeita na região hachurada



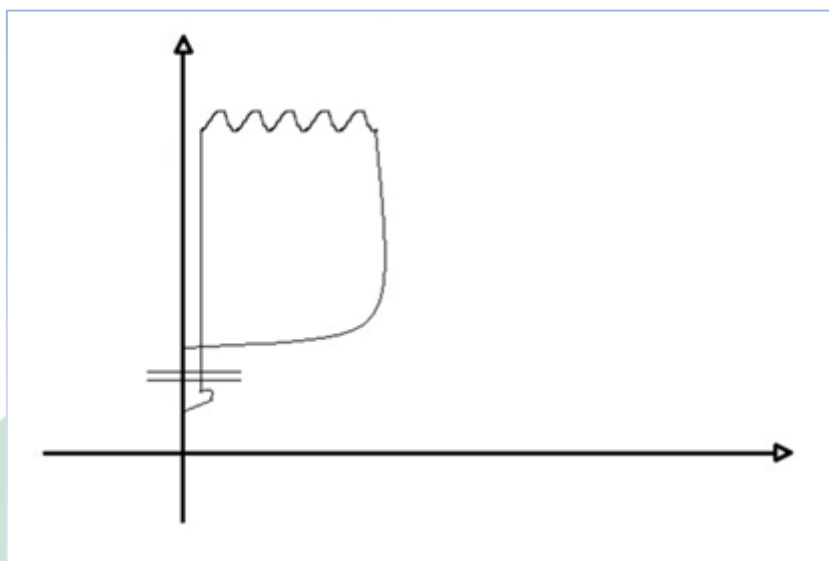
g) Redução da região (J) de proteção

Manutenção Preventiva e Preditiva da Corrosão

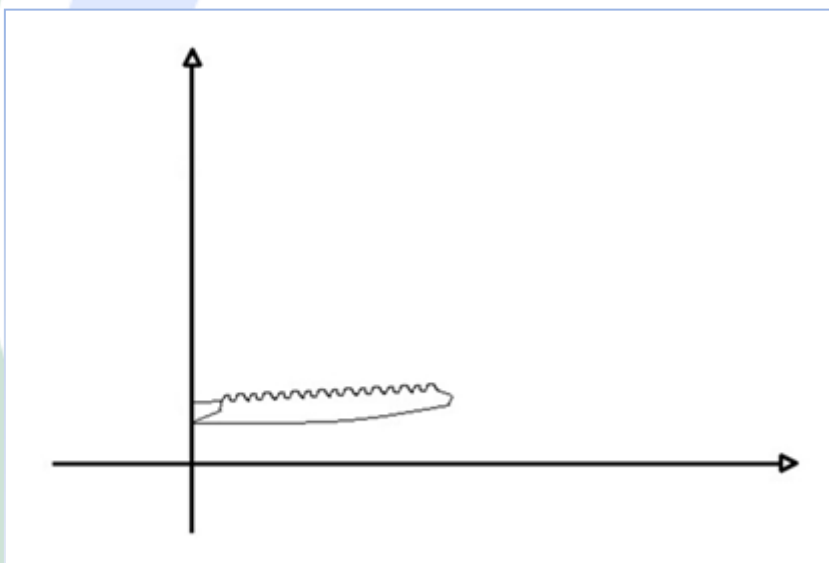
A Metodologia ecoProtec

Parte I - O Princípio da Menor Ação Aplicado à Corrosão

Cap. 3 - Curvas de Polarização



h) O mesmo que em b, acima, mas com região de proteção ainda menor



i) Impossibilidade de proteção.
A corrosão se propaga a partir do potencial de corrosão.
Ausência de região de passivação perfeita.

A ecoProtec reforça a importância de se determinar *in situ* as curvas de polarização "ida e volta" com as consequentes determinações dos parâmetros acima, a saber, potencial de corrosão, potencial de pite, potencial de proteção e potencial de passivação.

As decisões tomadas pelo engenheiro de manutenção ficam particularmente evidentes caso ele disponibilize dessas curvas.

No caso *a*, por exemplo, a manutenção do potencial na faixa de passivação perfeita pode ser obtida por um singelo tratamento químico do eletrólito, de tal forma que a adição de certos insumos de uso corrente na prática dos tratamentos de água, assegure um valor de proteção adequado.

Nestas condições, o controle do processo corrosivo é o de medir o potencial eletroquímico, de preferência em contínuo, e "administrar" o processo através deste potencial.

O caso oposto representado pelo *esquema d* indica simplesmente que o metal não permite um potencial de proteção.

Ele deve ser substituído por outro material, tendo o cuidado de levantar previamente as curvas "ida e volta", antes de se tomar a decisão da escolha do novo material.

Você ficará surpreso ao usar esta metodologia! Ela evita "achismos" e compras por catálogos baseadas em normas ideais que tais catálogos anunciam.

Não se esqueça: o melhor laboratório é a unidade onde você está trabalhando.

61

2. Porque um pite pode se transformar em um concentrador de tensões?

Como realçado nas páginas anteriores, a faixa de passivação perfeita pode não ser tão "perfeita" assim.

Fenômenos aleatórios podem causar perturbações irreversíveis que *quebram a perfeição* e fazem com que a frente de corrosão no fundo do pite avance e perfure toda a extensão da espessura do material.

As tensões tratativas são uma dessas fontes de perturbações irreversíveis.

Vejamos, a seguir, como a morfologia do pite e a "química" em seu interior intervêm na corrosão localizada.

Por simplicidade de exposição, consideremos, uma vez mais, o caso de um pite que ocorre em um aço inoxidável 304.

Manutenção Preventiva e Preditiva da Corrosão

A Metodologia ecoProtec

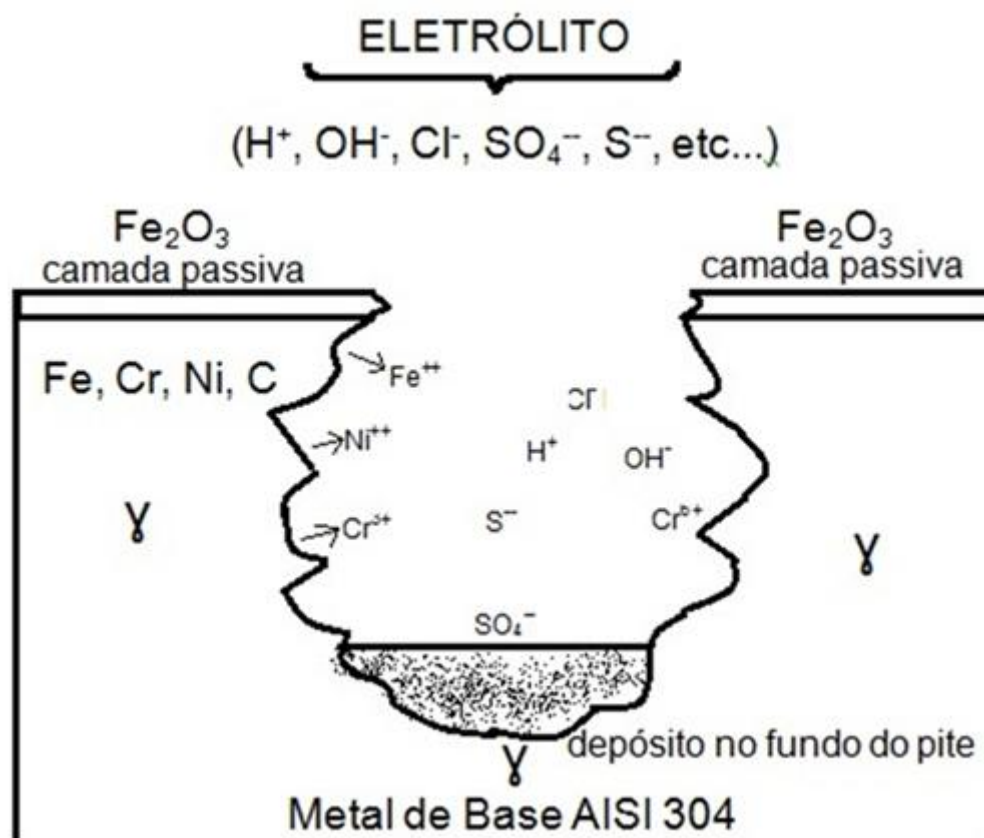
Parte I - O Princípio da Menor Ação Aplicado à Corrosão

Cap. 3 - Curvas de Polarização

Relembremos que estas ligas são basicamente constituídas de Fe, C, Ni, Cr e inclusões oriundas da aciaria.

Consideremos, também por simplificação, que a camada, originariamente passiva, tenha sido rompida por uma razão qualquer e que o eletrólito seja uma água industrial rica em íons cloretos, Cl^- , e compostos sulfurosos, como H_2S , sulfetos ou carbonatados, como CO_2 .

A figura seguinte ilustra a situação:



J) Representação simplificada de um pite

Um aço inox 304, austenítico, é composto de grãos de austenita, representada pela letra γ , por Fe, Cr e Ni.

Estes elementos ao se corroerem produzem íons positivos.

Por exemplo, o Fe pode gerar íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .

O cromo pode gerar Cr^{3+} e Cr^{6+} .

O níquel pode gerar Ni^{2+} e assim por diante.

Por seu lado, o eletrólito pode gerar íons tanto positivos quanto negativos, como por exemplo, H^+ , OH^- , Cl^- , SO_4^{--} , CO_3^{--} , HS^- , S^{--} , e assim por diante.

Evidentemente, o somatório das cargas positivas deve se igualar aos das cargas negativas, isto é:

$$\Sigma \text{ cargas (+)} = \Sigma \text{ cargas (-)}$$

Daí várias combinações iônicas são possíveis, que, ao se combinarem, produzem sais ou produtos de corrosão que se depositam no fundo do pite.

Pelo princípio da menor ação, a natureza dará sua preferência ao produto o mais insolúvel, isto é, aquele que, nas condições operacionais, apresenta a menor solubilidade neste meio.

Aliás, dificilmente poderia ser de outra maneira: se o precipitado apresentasse baixa solubilidade haveria uma nova dissociação iônica, e o processo de corrosão continuaria.

Contudo é este último cenário o mais provável.

Em outras palavras, as possíveis combinações entre cátions e ânions são regidas por inúmeras trajetórias que podem não coincidir com a de menor ação, pelo menos em seus estágios iniciais.

Enquanto esta cinética se processa, o pite vai avançando.

3. Corrosão sob tensão, sob o ponto de vista da mecânica das fraturas

Como vimos, o eletrólito que se forma no interior de um pite é, via de regra, diferente (às vezes muito diferente) do eletrólito onde a estrutura está em contato, e em decorrência, o produto de corrosão que eventualmente se deposita no fundo do mesmo apresenta uma solubilidade que permite o avanço da frente de corrosão.

O pite vai se "estreitando" e este novo eletrólito passa a atuar nos contornos de grãos como descrito anteriormente.

Caso esforços trativos estejam atuando, é razoável supor que no fundo do pite se inicie uma fissura, fissura esta que progredirá seguindo uma trajetória regida pela PMA até, no caso limite, provocar a ruptura da estrutura.

Surge, contudo, uma pergunta:

Como seria o campo de forças que atuariam no pite, responsável pelo avanço pela fissura?

A resposta é dada pela aplicação da **Mecânica das Fraturas** à corrosão localizada.

É interessante resumir aqui alguns fatos referentes à mecânica das fraturas.

Para o leitor interessado no assunto recomendo dois textos em português: o primeiro, disponibilizado na internet, é uma publicação da ESAB, "Assistência Técnica Consumíveis", de autoria de *Cleber Fontes* (2003), intitulada *Mecânica da Fratura*, e o segundo é a monografia de *João Augusto de Lima Rocha*, *Termodinâmica da Fratura*, editada pela EDUFBA/FAPESB (2010).

A Mecânica das Fraturas teve seu início formal com os trabalhos de *Griffith* (1921 - 1924) se bem que o embrião da teoria já se encontrava na obra de *Galileu* (1564), na de *Saint-Venant* (1797 - 1886) e nas equações de *Inglis* (1913).

Segundo *Griffith*, as fissuras "não se criam no interior de um sólido, e sim crescem a partir de vazios pré-existentes.

Assim em seu modelo plano, a fissura é assimilada a um furo elíptico cujas dimensões lineares variam no processo de deformação, de acordo com um único parâmetro, o comprimento a do semieixo maior da elipse" (*J.A. Rocha*, 2010).

Nestas condições, argumentou *Griffith*, se for possível eliminar ao máximo o vazio do interior do sólido, mais resistente ele será à fratura.

Chegou a esse objetivo através da produção de finíssimas fibras que seriam depois aglomeradas em uma matriz de resina, para formar painéis de fácil moldagem e grande resistência.

Foi com base nestas ideias que se criou a "fibra de vidro".

A extrapolação destas ideias para a corrosão sob tensão, sendo um pite o iniciador de concentração de tensões, ficou evidenciada a partir dos anos 50 e tem-se mostrado fonte permanente de estudos avançados e por vezes, bastante complexos.

Constata-se que na geometria do pite, a forma de um entalhe quando submetido a um eletrólito, associadas a outros parâmetros eletroquímicos, que o avanço de uma trinca a partir do fundo de um pite define um *fator K*, proporcional ao produto da *tensão nominal G* e a , onde a a dimensão linear da fissura.

Tal *fator K*, que é obtido experimentalmente, está indiretamente relacionado com a variação de energia proveniente do balanço existente entre o campo de tensões e as tensões superficiais que o eletrólito cria nas paredes internas do pite.

Especificamente, o *fator K* ganha, no caso das corrosões sob tensão, a nomenclatura K_{SCC} , onde *scc* provém da literatura inglesa, "stress corrosion cracking".

K_{scc} atua como um "divisor de águas": há um valor crítico, dito, K_{1scc} , abaixo do qual não há progressão da trinca.

Este conceito é aceito, hoje em dia, pela maioria dos Engenheiros de Corrosão havendo, no entanto, algumas discordâncias quanto ao alumínio e suas ligas.

Para o engenheiro de manutenção, chamamos sua atenção, quando da ocorrência de uma fissura em aços, em especial, os aços de alta liga, que inicie sua inspeção da seguinte maneira:

- a) Localize os pites à vista desarmada e registre-os fotograficamente.
- b) Observe se as trincas estão mais concentradas nas regiões de soldas.
- c) Observe se as trincas se iniciam nos pites.
- d) Programe, então, os testes iniciais de inspeção, através de:
 - ✓ Réplicas metalográficas (que vão por em evidência a estrutura da matriz);
 - ✓ Análise química por SPOT TEST (que vai permitir a confirmação dos elementos de liga e, em decorrência, se o aço é o especificado);
 - ✓ Análise de Tensões Residuais (sobretudo nas regiões de solda e vizinhanças do cordão).
 - ✓ Relatório de Inspeção (ponto inicial para as reuniões gerenciais. Apresente os resultados de maneira concreta e segura. Não faça hipóteses à priori, nem "achismos". Proponha os próximos passos e deixe a cargo da Gerência de Manutenção as decisões. Critique-os, cientificamente, caso não concorde com elas).

4. Conclusões recomendações da Parte I: Princípio da menor ação (PMA)

Neste capítulo introdutório foi apresentada uma visão generalista, baseada no PMA para que o Engenheiro de Manutenção possa lançar mão para resolver inúmeros problemas do dia-a-dia, mesmo que não seja um especialista em corrosão ou em eletroquímica.

Nossa empresa, a ecoProtec, se coloca à disposição para realizar tais medidas e fornecer todos os dados que o ajudará tomar as decisões adequadas à solução efetiva dos problemas ocorridos durante uma parada não programada.

Os principais pontos abordados foram:

- A. Os fenômenos corrosivos seguem trajetórias múltiplas que se iniciam na partida do equipamento (desde os primeiros instantes de operação) até o seu colapso total ou parcial (isto é, até o aparecimento de "ferrugens" ou fissuras, trincas, pites, vazamentos).

- B. Para "descobrir" estas trajetórias, o Engenheiro de Manutenção deve estar perfeitamente a par dos procedimentos e normas disponibilizados pelo fabricante. É o que denominamos de "matriz L_N ", a matriz de dados iniciais.
- C. Quaisquer desvios que ocorram entre a matriz L_N e equipamento em operação, definem uma nova "matriz manutenção", L_{man} , que, segundo o PMA, é a trajetória que o fenômeno corrosivo "escolheu" para se manifestar.
- D. Se a falha se dá por corrosão generalizada, observada, em geral, por falhas no sistema de pintura, o controle da trajetória pode ser facilmente obtido pela medida das diferenças, $|E_{pint} - E_{enf}|$, onde E_{pint} é o potencial eletroquímico, medido através de um eletrodo de referência, do sistema de pintura inicial como recebido do fabricante. E_{enf} é o potencial eletroquímico do "ferro enferrujado".

Através desse levantamento a pintura deve ser imediatamente retocada e reestabelecido seu potencial original.

Assim procedendo, os custos de manutenção são drasticamente reduzidos.

- E. Se a falha se der por corrosão localizada, os procedimentos para a descoberta da(s) trajetória(s) não são mais realizadas pelas medidas de potencial eletroquímico.

Como apresentado no texto, é indispensável a caracterização dos diversos eletrólitos que circulam no equipamento, o levantamento das curvas de polarização, iniciando-se pela curva redox com eletrodos de P_t , e completando as curvas de polarização com os diversos tipos de aços que compõem o equipamento.

- F. As curvas de polarização anódicas vão caracterizar um "potencial de pite" e um "potencial de proteção". O equipamento deve funcionar na faixa de "passivação perfeita", caso seja possível determiná-la com precisão.

Em casos onde tal faixa é reduzida, ou mesmo inexistente, deve-se propor uma mudança de material ou tratamentos químicos nos eletrólitos a fim de se criar - e operar - numa região de passivação perfeita.

- G. Deve-se proceder a uma análise sistemática das tensões residuais, sobretudo nas soldas de reparo, bem como na escolha judiciosa dos parâmetros e procedimentos de soldagem.

Manutenção Preventiva e Preditiva da Corrosão

A Metodologia ecoProtec

Parte I - O Princípio da Menor Ação Aplicado à Corrosão

Cap. 3 - Curvas de Polarização

Em sua grande maioria, as regiões de soldas de reparos são os que mais apresentam pites e furos, os quais devem ser imediatamente fechados.

A ecoProtec dispõe, por sua própria essência, das aparelhagens e metodologias para avaliar, propor medidas de solução, de produtos adequados para cada problema específico e apoio logístico no caso de problemas inéditos que envolvam a corrosão.

Na Parte II vamos apresentar uma outra gama de fenômenos que podem ser explicados por outro princípio da termodinâmica:

O Princípio de Le Châtelier.

Contamos com a sua contribuição!

- ✓ Se você identificar algum **erro** ou incongruência no texto, agradeceríamos se nos **indicasse**.
- ✓ Também lhe convidamos a **participar** da redação do livro através do envio de exemplos da sua **vivência** industrial.
- ✓ E finalmente, se for de seu interesse, entre em contato **diretamente** com o **autor**, Prof. Miranda.

Meios de contato:

Através da seção "contato" do site **www.ecoprotec.com.br** ou enviando um email a **livro@ecoprotec.com.br**.