

8. Taxa de corrosão

Existem diversos métodos de ensaios que permitem fazer uma avaliação quantitativa da corrosão de materiais metálicos em meios aquosos. A quantificação com o tempo permite avaliar a evolução da corrosão e, dependendo do sistema e do tempo máximo de ensaio, é possível prever o tempo de vida em serviço do material. A avaliação da corrosão com o tempo também é importante para a seleção de materiais e para saber quais as precauções ou medidas necessárias a serem adotadas para um maior tempo possível de uso em serviço dos materiais.

O monitoramento da corrosão generalizada e/ou localizada de sistemas em operação muitas vezes é realizado por meio de amostras, chamadas de cupons, instaladas diretamente no sistema ou em instalações acopladas ao sistema. Elas permitem fazer um acompanhamento da corrosão sem a necessidade de interrupções sistemáticas do sistema para a inspeção da corrosão.

Em corrosão, os resultados experimentais da cinética de corrosão são apresentados em termos de taxa de corrosão. Assim, antes de abordar os assuntos deste capítulo é importante deixar claro os conceitos de velocidade de corrosão e de taxa de corrosão. Para ficar mais fácil de entender pode-se analisar, primeiramente, o caso da propagação em profundidade da corrosão intergranular ou da corrosão sob tensão, onde o aspecto da degradação é similar ao de uma fissuração em profundidade conforme ilustrado na Figura 8.1a.

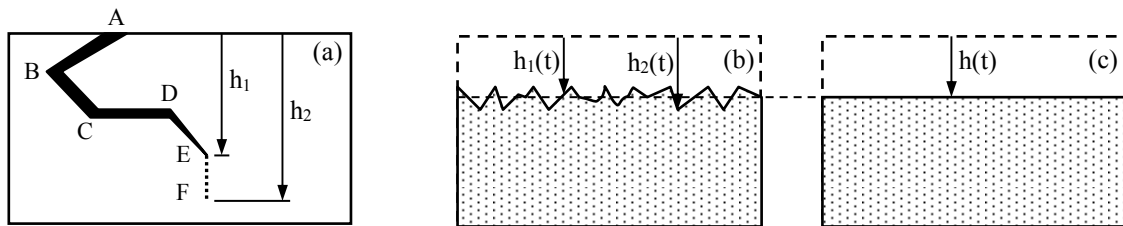


Figura 8.1. Ilustração da propagação em profundidade de uma fissura (a) e da corrosão generalizada (b), e perda de massa equivalente àquela da amostra da Figura 8.1b, mas considerada homogênea (igual) em toda a superfície (c). As bordas tracejadas representam a situação inicial, antes da corrosão.

A fissura mostrada na Figura 8.1a começa no ponto A e se propaga até o ponto E passando pelos pontos B, C e D. A velocidade média (V) de propagação da fissura até o ponto E é igual à distância total percorrida (X_{A-E}) dividida pelo tempo total que ela levou para ir do ponto A até o ponto E (t_{A-E}): $V_{A-E} = X_{A-E}/t_{A-E}$. Pode-se observar na Figura 8.1a que o avanço efetivo da fissura em profundidade foi de h_1 . Portanto, a taxa média (v_m) de propagação da fissura até o ponto E é igual a h_1/t_{A-E} ($v_m = h_1/t_{A-E}$). Assim, pode-se dizer que a taxa média de propagação em profundidade da fissura corresponde a uma velocidade média de propagação em profundidade a partir da superfície do material, mas em linha reta, perpendicular à superfície do material. Tecnicamente, **é o avanço efetivo acumulado (total) em profundidade da fissura a partir da superfície do material dividido pelo tempo total de exposição ao meio**. Por exemplo, como já foi mencionado, a taxa média de propagação da fissura do ponto A até o ponto E é igual a h_1/t_{A-E} ($v_m = h_1/t_{A-E}$). Se, em seguida, a fissura avança do ponto E até o ponto F a taxa média de

propagação é igual a h_2/t_{A-F} ($v_m = h_2/t_{A-F}$), onde t_{A-F} é o tempo total de propagação da fissura do ponto A até o ponto F.

Deve-se observar também que a taxa média de propagação da fissura do ponto A até D é menor do que aquela do ponto A até C, pois entre C e D não há avanço efetivo da fissura em profundidade. A profundidade da fissura é a mesma em C e em D, mas o tempo de propagação de A até D é maior do que aquele de A até C.

A conclusão que se tira da Figura 8.1a é que para determinar a taxa de penetração da corrosão localizada ou a taxa de penetração/propagação de uma fissura é necessário medir a profundidade de penetração efetiva da corrosão localizada/fissura com o tempo, respectivamente. As técnicas comumente utilizadas constam nos Capítulos 9 e 10 que tratam da corrosão localizada e da corrosão associada a tensões mecânicas.

Na corrosão generalizada (também chamada de homogênea ou uniforme) toda a superfície exposta ao meio é corroída, mas de forma irregular (Figura 8.1b). A Figura 8.1b mostra a corrosão somente em uma das faces como é o caso da corrosão na parte interna ou externa de tubulações, mas todas as faces expostas ao meio corrosivo se comportam da mesma forma. A perda dimensional ou de massa do material varia de um ponto a outro por causa da corrosão irregular da superfície com o tempo. Assim, a superfície exposta do material apresenta uma perda dimensional ou de massa que varia de um ponto a outro. Isso significa que a velocidade de perda dimensional ou de massa não é igual entre um ponto e outro da superfície, conforme mostra a Figura 8.1b.

Considera-se taxa de perda de massa ou de perda dimensional a perda de massa ou de dimensão equivalente, respectivamente, mas homogênea (igual) em todos os pontos da superfície exposta da amostra em função do tempo de corrosão do material como mostra a Figura 8.1c. Portanto, **a taxa média de corrosão generalizada é o consumo equivalente homogêneo acumulado de material dividido pelo período de tempo de exposição ao meio.**

8.1. Taxa média e taxa instantânea da corrosão generalizada

De acordo com a lei de Faraday [1], a perda de massa de metal provocada pela corrosão (Δm), em módulo, é proporcional à corrente elétrica (I) devida à reação de oxidação do metal:

$$\Delta m = \frac{M I}{n F} t \quad (\text{massa}) \quad (8.1)$$

onde M é a massa molar do metal, t é o tempo de exposição do metal no meio, n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Dividindo a Equação 8.1 pela área inicial da superfície do material exposta ao meio (S) tem-se a perda de massa por unidade de área:

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{M i}{n F} t \left(\frac{\text{massa}}{\text{área}} \right) \quad (8.2)$$

onde i é a densidade de corrente, igual a I/S .

Dividindo a Equação 8.2 pelo tempo de exposição ao meio tem-se a **taxa média de corrosão**, que pode ser obtida **pela variação de massa** (termo antes da igualdade), ou pela **densidade de corrente de corrosão** (termo após a igualdade). Pelo termo antes da igualdade da Equação 8.2 tem-se, então, a taxa média de variação de massa (v_m):

$$v_m = \frac{\Delta m / S}{t} \left(\frac{\text{massa}}{\text{área} \times \text{tempo}} \right) \quad (8.3)$$

A variação de massa (perda ou ganho de massa) por unidade de área em função do tempo pode ser determinada experimentalmente como mostra em forma esquemática a Figura 8.2a. Os círculos pretos que aparecem na figura representam os pontos experimentais. A taxa média de variação de massa pode ser calculada para cada ponto experimental i ($t_i, \Delta m_i/S$):

$$v_m^i = \frac{1}{S} \frac{\Delta m_i}{t_i} \left(\frac{\text{massa}}{\text{área} \times \text{tempo}} \right) \quad (8.4)$$

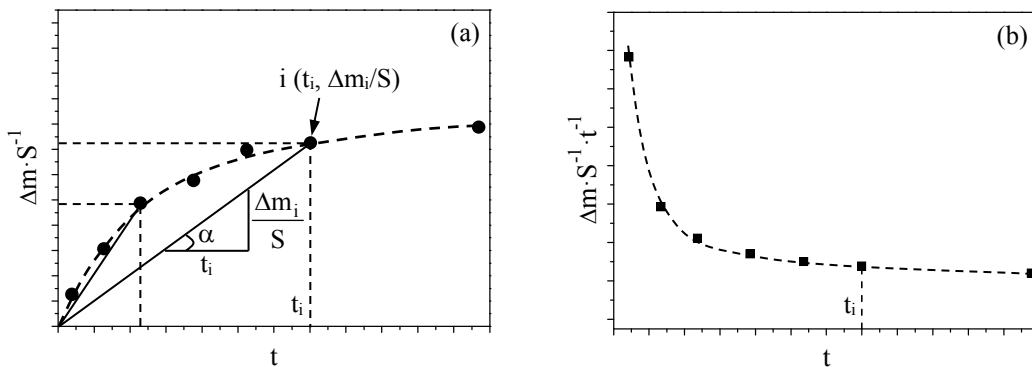


Figura 8.2. Gráficos ilustrativos mostrando a variação de massa por unidade de área ($\Delta m/S$) em função do tempo (t) (a) e a taxa média de variação de massa por unidade de área em função do tempo (b).

A taxa média de corrosão corresponde ao coeficiente angular α da reta secante entre o ponto (0, 0) e o ponto experimental i ($t_i, \Delta m_i/S$), conforme mostra a Figura 8.2a. A Figura 8.2b mostra a taxa média de corrosão em função do tempo de ensaio correspondente a cada ponto experimental da Figura 8.2a (retângulos pretos na Figura 8.2b). As curvas tracejadas mostradas nas Figuras 8.2a e 8.2b representam a linha de tendência dos pontos experimentais e a linha de tendência dos pontos da taxa de corrosão, calculada para os pontos experimentais da Figura 8.2a, respectivamente.

A derivada em função do tempo da equação matemática da linha de tendência dos pontos experimentais de variação de massa por unidade de área em função do tempo corresponde à equação matemática da taxa instantânea de variação de massa. A taxa instantânea de variação de

massa (v_{mi}) para cada instante t_i (v_{mi}^i) corresponde ao coeficiente angular da reta tangente à curva de variação de massa por unidade de área em função do tempo para cada instante t_i :

$$v_{mi}^i = \frac{1}{S} \left. \frac{d(\Delta m(t))}{dt} \right|_{t=t_i} = \frac{1}{S} \left. \frac{\Delta(\Delta m)}{\Delta t} \right|_{t=t_i} \left(\frac{\text{massa}}{\text{área} \times \text{tempo}} \right) \quad (8.5)$$

na qual $\Delta m(t)$ representa a equação matemática da variação de massa com o tempo e $\Delta(\Delta m)/S\Delta t$ representa o coeficiente angular da reta que passa entre dois pontos da curva, próximos de t_i , um antes e outro após t_i .

A Figura 8.3 mostra um exemplo ilustrativo do procedimento para determinar a taxa instantânea de corrosão. Primeiramente é necessário determinar a equação da linha de tendência dos pontos experimentais (Figura 8.3a) e depois calcular a derivada da equação para cada instante t_i , que é igual ao coeficiente angular da reta tangente à curva de tendência dos pontos experimentais para cada instante t_i (coeficiente angular β), conforme mostra a Figura 8.3a. A derivada em função do tempo da equação $\Delta m(t)$ representa, então, a taxa instantânea de corrosão do material em função do tempo e é representada em forma gráfica, como mostra o exemplo ilustrativo da Figura 8.3b.

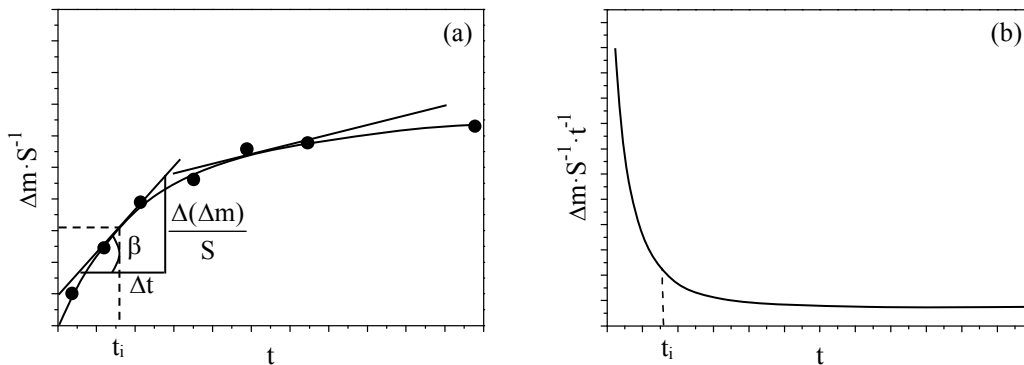


Figura 8.3. Gráficos ilustrativos mostrando a variação de massa por unidade de área ($\Delta m/S$) em função do tempo (a) e a taxa instantânea de variação de massa por unidade de área em função do tempo (b).

Existem programas gráficos computacionais que determinam matematicamente a equação da linha de tendência dos pontos experimentais e a derivada dessa equação em função do tempo. A taxa instantânea em um instante t_i também pode ser calculada pelo coeficiente angular da reta que passa entre dois pontos da curva, próximos de t_i (um ponto antes e outro após t_i), por meio do último termo da Equação 8.5 ($\Delta(\Delta m)/S\Delta t$).

Os resultados experimentais de variação de massa por unidade de área da Figura 8.2a ou da Figura 8.3a também podem ser apresentados em porcentagem ao invés de $\Delta m/S$. A porcentagem de variação de massa é a variação de massa (Δm) dividida pela massa inicial da amostra, antes do ensaio, multiplicada por 100. Essa é outra maneira de normalizar a apresentação dos resultados, mas somente pode ser usada quando toda a superfície da amostra

fica em contato com o meio.

Dividindo a perda de massa por unidade de área inicial da superfície exposta pela densidade (D) do corpo de prova, tem-se a perda dimensional do material (Δe):

$$\Delta e = \frac{\Delta m / S}{D} \quad (\text{comprimento}) \quad (8.6)$$

Dessa forma, pode-se calcular, com as Equações 8.4 e 8.5, a taxa média de perda dimensional (v_e^i) e a taxa instantânea de perda dimensional (v_{ei}^i) para cada instante (i) por meio da perda de massa, respectivamente:

$$v_e^i = \frac{v_m^i}{D} \left(\frac{\text{comprimento}}{\text{tempo}} \right) \quad (8.7)$$

$$v_{ei}^i = \frac{v_{mi}^i}{D} \left(\frac{\text{comprimento}}{\text{tempo}} \right) \quad (8.8)$$

Para materiais maciços e compactos a densidade pode ser considerada igual à massa específica do material. A unidade da densidade ou da massa específica no sistema internacional de medidas é $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, mas frequentemente é usado $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

A indicação da taxa de corrosão em termos de perda dimensional permite uma comparação direta do comportamento à corrosão entre materiais diferentes, ao contrário da perda de massa, pois os materiais têm massas específicas diferentes.

A Figura 8.4 mostra um exemplo da perda dimensional e da taxa de perda dimensional, calculadas com as medidas experimentais de perda de massa [2]. O ensaio foi realizado por imersão de amostras, na forma de chapas ($75 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$), de um aço baixa liga (aço patinável) no mar. A perda dimensional aumentou com o tempo, apresentando comportamento linear entre 5 dias e 29 dias (Figura 8.4a). A taxa média e a taxa instantânea de corrosão diminuíram rapidamente nos primeiros 5 dias, e após 8 dias e 10 dias de imersão a taxa média e a taxa instantânea apresentaram comportamentos aproximadamente lineares, respectivamente (Figura 8.4b).

Os materiais metálicos apresentam mais comumente uma diminuição da taxa média de corrosão com o tempo devido à deposição de produtos de corrosão e/ou devido à difusão. Quando a variação de massa ou dimensional em função do tempo é linear a cinética de corrosão é controlada pela ativação ou pela difusão em camada finita (constante).

Dependendo do sistema material-meio corrosivo e do tempo máximo de ensaio a perda de massa por unidade de área (ou a perda dimensional) com o tempo pode ser modelizada com a Equação 11.29. Para $n = 1$ na Equação 11.29 a perda de massa por unidade de área (ou a perda dimensional) é linear e para n entre 0 e 1 o comportamento à corrosão com o tempo depende do valor de n . Quando $n = 0,5$ a equação é parabólica e a cinética de corrosão é controlada pela difusão.

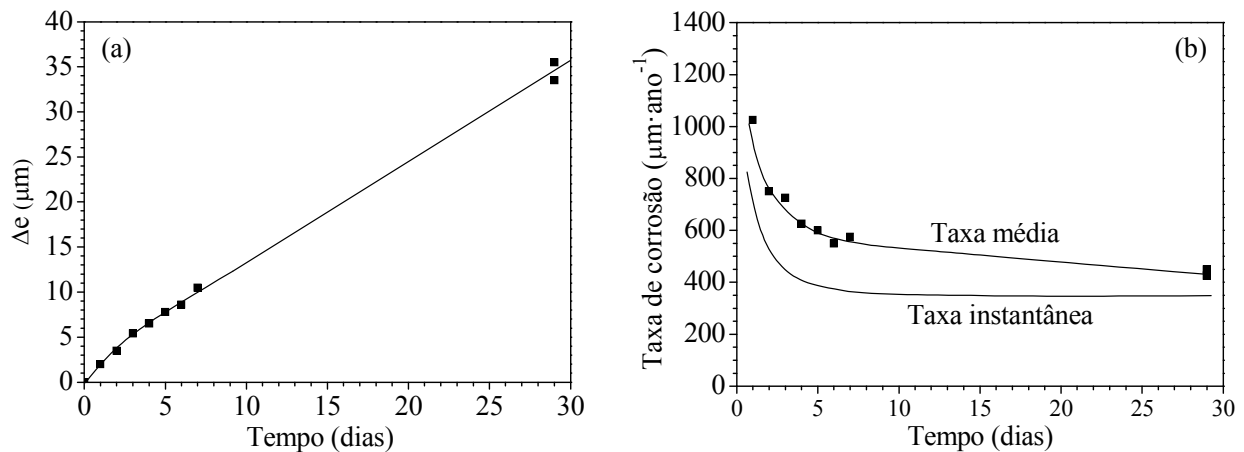


Figura 8.4. Perda dimensional (a) e taxa de corrosão (b) de um aço patinável em função do tempo de imersão no mar [2].

Quando a variação de massa por unidade de área aumenta com $n = 1$ na Equação 11.29 as taxas média e instantânea de corrosão são iguais e constantes, e quando ela aumenta com n entre 0 e 1 a taxa de corrosão diminui (veja também a Equação 14.4). Quando a variação de massa por unidade de área aumenta inicialmente com n entre 0 e 1, seguido de comportamento linear, as taxas média e instantânea de corrosão apresentam comportamentos similares àqueles da Figura 8.4b.

Para $n \leq 0,5$ na Equação 11.29 a curva (linha) de tendência da perda de massa por unidade de área (ou da perda dimensional) em função do tempo tende a um patamar depois de um determinado tempo, chamado de estado estacionário (ou regime permanente), conforme mostram as Figuras 8.2a e 8.3a. O estado estacionário é observado para período de ensaios de longa duração. De modo geral, o período de ensaios de longa duração é contado em dias/meses nos ensaios de corrosão por gases (ou vapores) e por imersão em meios aquosos, e em anos na corrosão atmosférica. A Figura 11.1 mostra um exemplo de ensaios de corrosão atmosférica realizados por um período de 13 anos onde a corrosão do aço leva aproximadamente de 4 anos a 5 anos para entrar em estado estacionário em atmosfera rural ou urbana.

8.2. Ensaios de corrosão por imersão em meios aquosos

8.2.1. Quantificação da corrosão generalizada por gravimetria

Um dos ensaios mais utilizados para quantificar a corrosão generalizada (ou uniforme) de materiais metálicos em meios aquosos consiste em medir a perda de massa do material com o tempo com uma balança de precisão. A perda de massa (Δm) é determinada subtraindo-se a massa inicial (antes do ensaio) da massa final (depois do ensaio) de cada amostra. Existem normas técnicas que estabelecem metodologias para a realização dos ensaios. As normas mais utilizadas em laboratórios brasileiros são as da ASTM e da ABNT tais como as normas ASTM G 1, ASTM G 31, NBR 6210 e NBR 7413. As normas fornecem procedimentos de ensaio e metodologias para preparação, limpeza e medida da perda de massa de materiais

metálicos.

O método de ensaio consiste em mergulhar os corpos de prova em um recipiente contendo o eletrólito corrosivo de interesse, mantido à temperatura constante, que pode ser agitado ou não para simular as condições de estagnação ou de movimento do fluido. A movimentação do eletrólito pode ser simulada em laboratório para reproduzir as condições de trabalho do material. A aeração do eletrólito, quando desejada, pode ser feita fazendo-se borbulhar oxigênio ou ar. No caso de ensaios feitos em meios deaerados, o gás utilizado é o argônio e/ou o nitrogênio.

Os produtos de corrosão que ficam aderidos na superfície são removidos e, em seguida, mede-se a perda de massa dos corpos de prova. Gráficos de perda de massa por unidade de área ($\Delta m/S$) em função do tempo de imersão (t) permitem avaliar o comportamento à corrosão e podem fornecer indicações do tipo de controle da cinética de corrosão.

O tamanho e a forma dos corpos de prova dependem do propósito do teste, do material e do dispositivo de teste usado. Quando possível recomenda-se usar amostras com tamanhos e geometrias iguais (ou próximos) ou proporcionais àqueles do material usado em serviço. Os resultados mais representativos do comportamento à corrosão do material em serviço são obtidos quando os testes de corrosão em laboratório são realizados em peças reais e em meios e condições iguais ou similares àqueles de trabalho do material. Contudo, para acelerar os ensaios é comum usar um meio corrosivo mais concentrado e/ou alterar o pH do eletrólito, principalmente quando o meio de trabalho do material é de baixa ou muito baixa corrosividade.

Quando não é possível usar peças reais, recomenda-se confeccionar amostras com grande razão entre área total de superfície e massa, e pequena razão entre área de arresta e área total de superfície da amostra. Amostras com essas relações podem ser obtidas na forma de disco ou retângulo com a mínima espessura. Discos de 38 mm de diâmetro por 3 mm de espessura ou chapas de 50 mm por 25 mm por 1,6 mm ou 3 mm de espessura são indicados pela ASTM G 31.

Para segurar os corpos de prova suspensos no eletrólito pode-se realizar furos de alguns milímetros, conforme o dispositivo usado no recipiente de ensaio. Todo material auxiliar usado no ensaio deve ser inerte.

O acabamento de superfície das amostras deve ser, de preferência, igual ou similar àquele de trabalho do material. Em laboratório é comum lixar com água (ou lixar e polir) as amostras conforme aspecto da superfície de trabalho do material. Antes do ensaio as amostras devem ser medidas e devem estar limpas e secas para a pesagem inicial. Depois do ensaio as amostras devem ser limpadadas e secadas para a pesagem final. Quando ocorre a deposição de produtos de corrosão, sua remoção pode ser realizada por meios mecânicos, químicos e/ou eletrolíticos, tomando o cuidado para que a remoção do material não corroído seja a mínima possível.

O tempo de limpeza dos produtos de corrosão aderidos pode ser determinado plotando-se a perda de massa acumulada (total) por unidade de área em função do número de iguais ciclos de limpeza ou em função do tempo total de limpeza (Figura 8.5) [3]. Com ciclos de limpeza relativamente curtos é possível observar que ocorre pequena perda de massa do metal de base após a rápida remoção dos produtos de corrosão conforme mostra a Figura 8.5. Portanto, o gráfico de perda de massa por unidade de área em função do tempo é caracterizado pela linha de

tendência da perda de massa por unidade de área dos produtos de corrosão aderidos (reta A-B) e pela linha de tendência da perda de massa por unidade de área do metal de base (reta C-D), conforme mostram as linhas de tendência dos pontos experimentais da Figura 8.5 (círculos pretos).

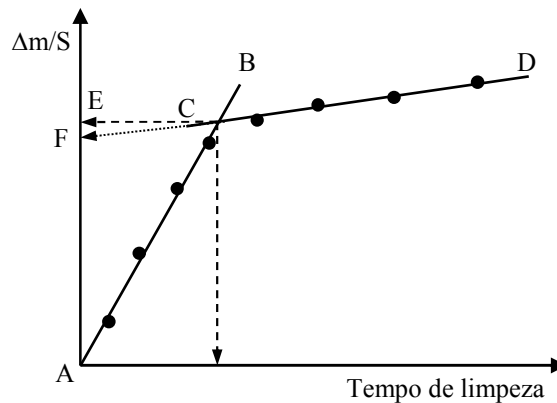


Figura 8.5. Metodologia para determinar o tempo de limpeza dos produtos de corrosão aderidos. Gráfico adaptado de [3].

Com os pontos experimentais é possível traçar as retas A-B e C-D por regressão linear. O ponto de interseção das retas determina o tempo total de limpeza dos produtos de corrosão aderidos. Portanto, o ponto E da Figura 8.5 corresponde aproximadamente à perda de massa total por unidade de área devida à corrosão (linhas tracejadas). Por meio desta metodologia o erro na medida da perda de massa provocada pela corrosão é minimizado. O valor mais preciso da perda de massa por unidade de área pode ser obtido extrapolando a reta C-D até o eixo da perda de massa por unidade de área (ponto F) da Figura 8.5 (linha pontilhada) [3].

Existem produtos químicos comerciais que reagem com os produtos de corrosão aderidos na superfície do material provocando a formação de bolhas. Nesses casos, a superfície fica limpa quando não se observa mais a formação de bolhas. Esse é um método mais prático para saber o tempo de limpeza das amostras.

As normas fornecem os detalhes sobre a preparação, limpeza e realização dos ensaios. Na prática é usual utilizar três amostras de cada material para as mesmas condições de ensaio (triplicata). Para ensaios realizados com diferentes tempos de imersão pode-se fazer gráficos de perda de massa por unidade de área (ou de perda dimensional) e/ou de taxa de corrosão em função do tempo como mostrados nas Figuras 8.2 a 8.4.

A avaliação da corrosão também pode ser realizada por meio de medidas de perda dimensional do material com equipamentos de precisão. As medidas de perda de massa são mais precisas, pois não há interferência da rugosidade ou irregularidades das superfícies corroídas nos resultados experimentais. Muitas vezes a camada corroída é muito pequena e não é possível realizar medidas diretas com precisão por causa da resolução dos equipamentos comerciais. Porém, existem situações em engenharia tais como vasos de pressão e tubulações onde não se tem acesso às partes internas. Nesses casos, a avaliação da corrosão pode ser realizada por meio de medidas da variação de espessura da parede com ultrassom.

8.2.2. Quantificação da corrosão generalizada por medida volumétrica de H_2

Sabe-se que no potencial estacionário do sistema a corrente anódica é igual à corrente catódica, em módulo. Se a corrente anódica corresponde à oxidação de metal e a corrente catódica é devida à redução de hidrogênio, a medida volumétrica de H_2 formado pela reação catódica constitui um método simples de quantificação da corrosão. As medidas de volume de gás formado podem ser realizadas diretamente com uma bureta graduada. A bureta tem que ter graduação volumétrica com resolução adequada para medir com precisão o volume de gás formado desde o primeiro período de ensaio estabelecido. Quanto menor o diâmetro da bureta e maior o número de divisões da escala de medida, maior é a precisão das medidas.

Um método simples consiste em colocar um funil invertido dentro de um recipiente contendo eletrólito conforme mostra a Figura 8.6a. O corpo de prova pode ficar apoiado no fundo do recipiente ou pendurado por um fio inerte conforme mostra a Figura 8.6a, deixando passagem para o gás subir pelo funil até o topo da bureta acoplada ao funil. A amostra também pode ser embutida com resina epóxi, por exemplo, quando deseja-se analisar/atacar somente uma das faces. Após o embutimento, a amostra pode ser lixada, eventualmente polida, conforme desejado, lavada e secada antes do ensaio.

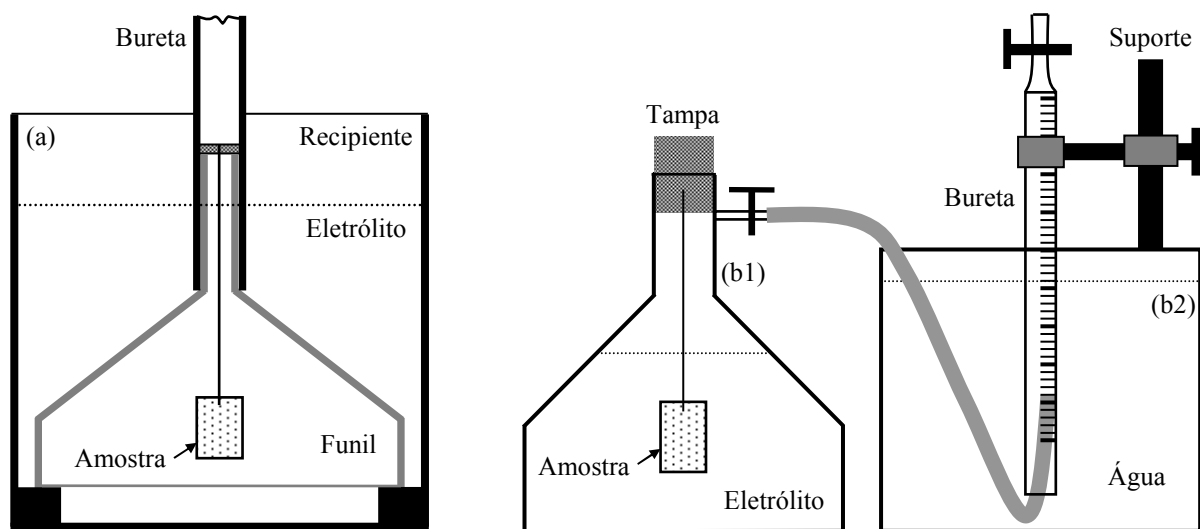


Figura 8.6. Montagem experimental para medidas de volume de hidrogênio desprendido por meio de uma bureta em posição fixa (a) e por meio do deslocamento da bureta durante o ensaio ou em posição fixa (b).

Imediatamente após a imersão do funil com o corpo de prova posicionado deve-se acoplar uma bureta graduada cheia de eletrólito no funil invertido. Após a evacuação do ar residual do acoplamento deve-se anotar o volume de líquido na bureta ou o volume na escala da bureta na altura do nível do líquido dentro da bureta. O desprendimento de hidrogênio não ocorre imediatamente após a imersão da amostra, deixando uma pequena janela de tempo para a preparação final.

O gás formado pela reação catódica sobe pela bureta e ao emergir na superfície do líquido

permite o deslocamento do líquido para baixo. O volume de líquido deslocado é igual ao volume de gás que emerge do líquido. Sendo assim, o volume de gás formado pode ser determinado diretamente pela diferença de volume de líquido na bureta. O volume de líquido medido para cada intervalo de tempo predefinido, subtraído do volume inicial, em módulo, ou *vice-versa*, corresponde ao volume de gás formado naquele período. Com as medidas experimentais pode-se fazer gráficos de volume de H₂ por unidade de área inicial da superfície exposta (*S*) da amostra em função do tempo, equivalentes aos das Figuras 8.2a e 8.3a.

A Figura 8.6b mostra outra configuração de ensaio para medir o volume de hidrogênio desprendido. A coleta de hidrogênio é realizada em um recipiente separado daquele onde fica a amostra. Inicialmente, o nível do líquido dentro da bureta deve ficar na altura do nível do líquido fora da bureta (Figura 8.6b2). Esse nível deve ser ajustado, se necessário, e o volume na escala da bureta, na altura do nível do líquido, deve ser anotado logo após a introdução da amostra no recipiente de ensaio. O desprendimento de hidrogênio começa pouco tempo após o posicionamento da amostra no recipiente de ensaio (Figura 8.6b1). O volume de gás canalizado para a bureta é igual ao volume de hidrogênio desprendido da amostra. Ao subir pela bureta, o gás desloca para baixo o nível do líquido que fica dentro da bureta. A leitura do volume de gás desprendido é feita deslocando a bureta para cima, no momento em que o nível do líquido de dentro da bureta está na altura do nível do líquido do lado de fora da bureta. Dessa forma, elimina-se a pressão hidrostática no gás confinado dentro da bureta devido à diferença de nível de líquido entre a parte externa e a parte interna. Quando necessário, as medidas de volume podem ser realizadas fechando-se por um breve período de tempo o registro do recipiente de ensaio (Figura 8.6b1).

A montagem experimental da Figura 8.6b também permite realizar a coleta de gás com a bureta na posição fixa, inicialmente cheia de líquido como na Figura 8.6a. Nesse caso, ocorre uma depressão hidrostática no gás confinado dentro da bureta devido à coluna de líquido contido dentro da bureta e as medidas são menos precisas do que aquelas realizadas com o deslocamento da bureta durante o ensaio.

Considerando que todo o hidrogênio da reação de redução se transforma em gás, a perda de massa do material metálico (Δm) é diretamente proporcional ao volume de hidrogênio gasoso produzido [4]:

$$\Delta m = \frac{n_{at} M}{V_{M_{H_2}}} V_{H_2} \quad (g) \quad (8.9)$$

onde n_{at} é o número de átomos metálicos oxidados da amostra para cada molécula de H₂ formada na reação de oxirredução, M é a massa molar do metal (g·mol⁻¹), $V_{M_{H_2}}$ é o volume molar de H₂ (22,4 L·mol⁻¹ para temperatura ambiente e pressão atmosférica de 1 atm [4]) e V_{H_2} é o volume de hidrogênio produzido (L).

No caso de ligas o fator $n_{at}M$ da Equação 8.9 corresponde ao somatório da parcela de cada elemento i da liga ($n_{at_i} M_i$) multiplicada pela sua correspondente fração em massa (f_i) na

liga ($n_{at}M = \sum n_{at_i} M_i f_i$), admitindo corrosão generalizada e simultânea, proporcional às suas frações na liga. Por exemplo, para uma liga Al - 20% Mg (% em massa) imersa em solução ácida deaerada, tem-se a reação de oxirredução do alumínio em meio ácido ($2Al + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2$) e a do magnésio em meio ácido ($Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$). O valor de n_{at} para a reação do alumínio e a do magnésio é de 0,67 e 1,00, e a massa molar é $26,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $24,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o alumínio e o magnésio, respectivamente. Com esses valores e as frações em massa de cada elemento na liga tem-se que:

$$n_{at}M = n_{at_{Al}} M_{Al} f_{Al} + n_{at_{Mg}} M_{Mg} f_{Mg}$$

$$n_{at}M = 0,67 \times 26,98 \times 0,80 + 1,00 \times 24,30 \times 0,20 = 19,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Pode-se desprezar os elementos de liga com baixas concentrações, principalmente quando apresentam mesmo grau de oxidação e valores de massa molar próximos do metal de base.

Conhecendo-se a perda de massa com as medidas de volume de hidrogênio desprendido (Equação 8.9) pode-se fazer os gráficos de perda de massa por unidade de área (ou de perda dimensional) e/ou de taxa de corrosão em função do tempo conforme mostrado nas Figuras 8.2 a 8.4.

Dividindo a Equação 8.9 pelo tempo (t) e pela área inicial da superfície (S) da amostra, tem-se que:

$$\frac{\Delta m}{S t} = \frac{n_{at}M}{V_{M_{H_2}}} \frac{V_{H_2}}{S t} \left(\frac{\text{g}}{\text{área} \times \text{tempo}} \right) \quad (8.10)$$

O termo antes da igualdade da Equação 8.10 corresponde à taxa média de corrosão obtida pela perda de massa (Equação 8.3). O termo V_{H_2}/St corresponde à taxa média de corrosão obtida pelo volume de H_2 desprendido ($v_{V_{H_2}}$):

$$v_m = \frac{n_{at}M}{V_{M_{H_2}}} v_{V_{H_2}} \left(\frac{\text{g}}{\text{área} \times \text{tempo}} \right) \quad (8.11)$$

Teoricamente, a Equação 8.11 corresponde a uma relação linear entre v_m e $v_{V_{H_2}}$ para um sistema eletrodo-meio aquoso corrosivo. Ensaio de laboratório mostraram que existe uma excelente correlação entre a equação teórica (Equação 8.11) e os valores experimentais independentes de taxa média de corrosão obtidos pela perda de massa e pelo volume de H_2 produzido para o Mg e suas ligas em solução deaerada de NaCl à temperatura ambiente [4,5].

A reação de oxirredução do Mg em solução de NaCl deaerada é a seguinte [4]:



Pode-se observar que para cada molécula de hidrogênio produzida pela reação tem-se a oxidação de um átomo de magnésio ($n_{\text{at}} = 1$). Entrando com a massa molar do Mg ($24,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e com o volume molar de H_2 ($22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$), a Equação 8.11 fica da seguinte forma para o magnésio [4]:

$$v_m = 1,085 v_{V_{\text{H}_2}} \left(\frac{\text{g}}{\text{área} \times \text{tempo}} \right) \quad (8.13)$$

onde $v_{V_{\text{H}_2}}$ é dado em $\text{L} \times (\text{área} \times \text{tempo})^{-1}$.

A Figura 8.7 mostra a relação entre as taxas médias de corrosão determinadas por meio de medidas independentes da perda de massa e do volume de H_2 desprendido durante a corrosão de uma liga à base de magnésio (AZ91) em solução de aerada de NaCl 1 M à temperatura ambiente [4,5]. Foi determinada a taxa média de perda de massa (v_m) e a taxa média de volume de H_2 desprendido ($v_{V_{\text{H}_2}}$) para os mesmos tempos de imersão das amostras e os valores foram plotados no gráfico da Figura 8.7. Pode-se observar que a relação é linear entre os valores experimentais da taxa média de perda de massa e da taxa média de volume de H_2 desprendido e que os pontos experimentais ficaram muito próximos da reta teórica da Equação 8.13. Isso significa que a Equação 8.13 também é válida para a corrosão da liga de magnésio AZ91 em solução de aerada de NaCl 1 M à temperatura ambiente [4,5].

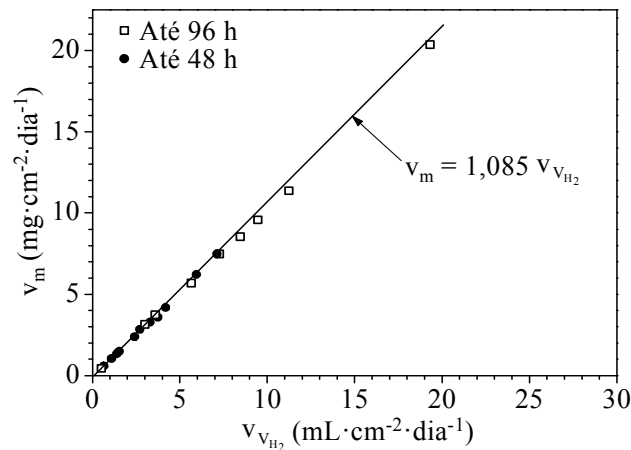


Figura 8.7. Relação entre a taxa média de corrosão obtida pela perda de massa e a taxa média de corrosão obtida pelo volume de hidrogênio desprendido para o caso da corrosão da liga AZ91 em solução de aerada de NaCl 1 M à temperatura ambiente. Os símbolos representam os valores experimentais e a linha contínua é da Equação 8.13 [4,5].

Dividindo a Equação 8.11 pela densidade do material pode-se representar a taxa média de corrosão pela taxa média de perda dimensional (Equações 8.7 e 8.8). Para ter resultados confiáveis é necessário que a reação de redução de H^+ seja a única e que ela conduza à formação de gás. Se houver outra ou outras reações de redução em paralelo ou quando os átomos de hidrogênio podem difundir para dentro do metal, os resultados são imprecisos.

8.2.3. Quantificação da corrosão generalizada por análise química do eletrólito

É possível determinar a taxa de corrosão medindo-se a concentração de íons metálicos que se dissolvem em função do tempo. Existem vários equipamentos de precisão que permitem medir a concentração de íons dissolvidos em um determinado volume do eletrólito, tais como espectrômetro de absorção atômica, cromatógrafo de íons e espectrômetro de emissão atômica por plasma (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer*). Tendo em vista a precisão desses equipamentos, a retirada de uma pequena quantidade de eletrólito em intervalos de tempos predefinidos permite obter gráficos de perda de massa por unidade de área inicial da superfície exposta da amostra em função do tempo sem modificar de maneira significativa as condições do ensaio, considerando que o volume coletado para a análise é desprezível comparado com o volume inicial do eletrólito usado para o ensaio de corrosão.

Esta técnica somente pode ser utilizada se os produtos de corrosão se encontram na forma de íons dissolvidos. É necessário também que os íons metálicos estejam dissolvidos homogeneamente no meio corrosivo durante a coleta de eletrólito para que os resultados das análises de concentração iônica sejam representativos do comportamento à corrosão do material com o tempo. Dessa forma, para metais ou ligas ativos no meio aquoso, a perda de massa por unidade de área é diretamente proporcional à concentração de íons metálicos dissolvidos em um determinado volume de eletrólito:

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{MC_{M^{n+}} V_{\text{meio}}}{S} \left(\frac{\text{g}}{\text{área}} \right) \quad (8.14)$$

onde M representa a massa molar do metal ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), $C_{M^{n+}}$ é a concentração molar analisada de íons metálicos dissolvidos ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e V_{meio} corresponde ao volume total do eletrólito corrosivo usado no ensaio (L).

Com as Equações 8.4 e 8.5 pode-se determinar as taxas média e instantânea de perda de massa do material, respectivamente. A taxa de corrosão também pode ser indicada pela taxa de perda dimensional conforme Equações 8.7 e 8.8.

Quando a amostra é uma liga, o fator $MC_{M^{n+}}$ da Equação 8.14 corresponde ao somatório da parcela de cada metal dissolvido: $MC_{M^{n+}} = \sum M_i C_{M_i^{n+}}$, onde i é o metal analisado.

8.2.4. Quantificação da corrosão generalizada por meio de medidas da resistência elétrica

A resistência elétrica de qualquer condutor é calculada com a Equação 7.15 ($R = \rho L/A$), onde ρ é a resistividade elétrica, L é o comprimento e A é a área da seção transversal do condutor. A corrosão uniforme de um condutor, com as extremidades isoladas, reduz a área da seção transversal e provoca um aumento da resistência elétrica conforme a Equação 7.15 (Figura 8.8). Assim, a corrosão generalizada pode ser quantificada por meio de medidas da resistência elétrica ao invés de medidas diretas da perda de massa.

A perda de massa (ou dimensional) pode ser determinada por meio de um sensor na forma de um fio metálico fabricado com o mesmo material de interesse no estudo/monitoramento da corrosão, conforme mostra a Figura 8.8.

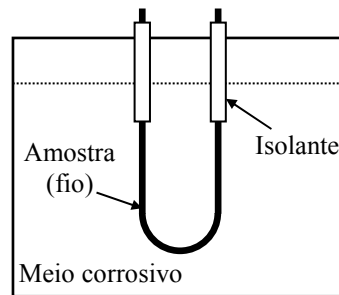


Figura 8.8. Desenho ilustrativo mostrando o uso de um fio metálico em um meio corrosivo para quantificar a corrosão generalizada por meio de medidas da resistência elétrica.

Para um condutor maciço de comprimento L constante exposto ao meio corrosivo, a perda de massa por unidade de área inicial da superfície exposta do condutor ($\Delta m/S$) e/ou a perda dimensional do condutor (Δe) à temperatura constante podem ser calculadas por meio de medidas da resistência elétrica do condutor:

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{\rho D L^2}{S} \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right) \quad (8.15)$$

$$\Delta e = \frac{\rho L^2}{S} \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right) \quad (8.16)$$

onde D é a densidade do condutor, S é a área inicial da superfície exposta do condutor (antes da corrosão), R_0 é a resistência inicial do condutor e R é a resistência do condutor para um determinado tempo (t) de exposição ao meio corrosivo.

Inicialmente, em $t = 0$, $R = R_0$, e a perda de massa (ou dimensional) é nula. Para um intervalo de tempo $t = i$, se houver um aumento de R significa que há perda de massa (ou dimensional) no condutor. Assim, a perda de massa por unidade de área (ou perda dimensional) em função do tempo pode ser quantificada por meio de medidas da resistência elétrica do condutor.

Para ensaios à temperatura constante, aplica-se uma diferença de potencial contínuo (E) entre as duas extremidades do fio metálico da Figura 8.8 e mede-se a corrente elétrica (I) ou *vice-versa*. A resistência elétrica é calculada com a lei de Ohm ($R = E/I$). A resistência elétrica também pode ser medida diretamente com um multímetro ou ohmímetro.

Existem sensores comerciais que podem ser instalados nos sistemas de engenharia para monitoramento da corrosão. Eles podem ser usados em meios líquidos, gasosos ou mistos. Os dispositivos podem ser providos de sensores de temperatura para compensar a variação de resistência devida às variações de temperatura. Os dispositivos são pequenos, fáceis de serem

instalados e podem ser conectados a estações de controle computadorizados.

Esta técnica não serve para monitoramento ou estudo da corrosão localizada. Nesses casos, não há uma relação matemática geral entre variação de resistência elétrica e profundidade de corrosão localizada, pois a corrosão pode ocorrer aleatoriamente em diferentes pontos e com diferentes morfologias. Um pite raso e largo provoca uma maior redução de área da seção transversal do que um pite fino e profundo. O primeiro provoca maior variação de resistência elétrica do que o segundo, mas o segundo leva mais facilmente à perfuração de tubulações ou de sistemas de armazenamento.

As medidas de resistência elétrica também não fornecem correlação com a perda de massa (ou dimensional) se houver fuga significativa de corrente elétrica pelos produtos de corrosão depositados ou pelo meio corrosivo.

8.3. Ensaios eletroquímicos de corrosão

De acordo com as Equações 8.2 e 8.3 a taxa média de perda de massa é proporcional à densidade de corrente:

$$v_m = \frac{\Delta m / S}{t} = \frac{M}{n F} i \left(\frac{\text{massa}}{\text{área} \times \text{tempo}} \right) \quad (8.17)$$

Durante o potencial estacionário do sistema (potencial de corrosão) a densidade de corrente i da Equação 8.17 corresponde à densidade de corrente de corrosão ($i = i_{\text{cor}}$). Portanto, para determinar a taxa média de corrosão por meio da densidade de corrente de corrosão (v_{cor}) é necessário determinar a densidade de corrente de corrosão (Equação 8.18). O fator M/n da Equação 8.17 é chamado de equivalente eletroquímico do metal, onde M é a massa molar do metal e n é o número de elétrons da reação de oxidação do metal. Quando a amostra é uma liga a taxa média de corrosão é proporcional ao somatório do equivalente eletroquímico de cada metal da liga (M_i/n_i) multiplicado pela sua respectiva densidade de corrente de oxidação (i_{ox_i}), conforme mostra a Equação 8.18.

Por meio de ensaios eletroquímicos é possível determinar a densidade de corrente de corrosão da liga, mas não a densidade de corrente de corrosão parcial de cada elemento da liga que se oxida. Sendo assim, a metodologia que tem sido adotada para determinar a taxa média de corrosão de uma liga consiste em multiplicar a densidade de corrente de corrosão da liga pelo inverso do somatório das frações do inverso dos equivalentes eletroquímicos dos elementos químicos da liga $\left(\sum (M_i / n_i) i_{\text{ox}_i} = i_{\text{cor}} \left(\sum (n_i f_i / M_i) \right)^{-1} \right)$, onde f_i é a fração em massa de cada elemento químico i da liga [3]:

$$v_{\text{cor}} = \frac{M}{n F} i_{\text{cor}} = \frac{1}{F} \sum \frac{M_i}{n_i} i_{\text{ox}_i} = \frac{i_{\text{cor}}}{F} \left(\sum \frac{n_i f_i}{M_i} \right)^{-1} \left(\frac{\text{massa}}{\text{área} \times \text{tempo}} \right) \quad (8.18)$$

Os elementos minoritários com concentrações inferiores a 1% em massa podem ser desprezados na Equação 8.18. Dividindo a expressão 8.18 pela densidade (D) do material, a taxa média de corrosão pode ser indicada pela taxa média de perda dimensional do material:

$$v_{\text{cor}} = \frac{M}{nDF} i_{\text{cor}} = \frac{1}{DF} \sum \frac{M_i}{n_i} i_{\text{ox}_i} = \frac{i_{\text{cor}}}{DF} \left(\sum \frac{n_i f_i}{M_i} \right)^{-1} \left(\frac{\text{comprimento}}{\text{tempo}} \right) \quad (8.19)$$

Desprezando os elementos minoritários, para um aço inoxidável composto por Fe - 18% Cr - 8% Ni (% em massa), a fração em massa de Fe, Cr e Ni na liga é 0,74, 0,18 e 0,08 e o grau de oxidação (n) da reação do Fe, Cr e Ni é 2, 3 e 2, respectivamente. A massa molar do Fe, Cr e Ni é $55,84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $52,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $58,69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Com esses valores tem-se que:

$$\left(\sum \frac{n_i f_i}{M_i} \right)^{-1} = \left(\frac{2 \times 0,74}{55,84} + \frac{3 \times 0,18}{52,00} + \frac{2 \times 0,08}{58,69} \right)^{-1} = 25,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Para densidade de corrente de corrosão em $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e densidade (D) em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a unidade da taxa média de corrosão é $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ na Equação 8.18 e $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ na Equação 8.19 tendo em vista que $1 \text{ ampere} = 1 \text{ coulomb/segundo}$ ($1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$).

Para determinar a taxa média e a taxa instantânea de corrosão por meio de ensaios eletroquímicos é necessário determinar a densidade de corrente de corrosão com o tempo. Existem técnicas e métodos que permitem determinar a densidade de corrente de corrosão baseados na validade da equação de Butler-Volmer para pequenos sobrepotenciais em torno do potencial de corrosão. As técnicas consistem em realizar uma pequena perturbação no sistema eletrodo-eletrólito por meio de um sinal elétrico de entrada com um equipamento de precisão e registrar o sinal elétrico de resposta do sistema. O sinal de entrada pode ser contínuo, alternado ou pulsado.

8.3.1. Quantificação da corrosão generalizada por meio de sinal elétrico contínuo

Nos ensaios com corrente contínua o método mais simples e conhecido é o método da interseção das retas de Tafel, conforme apresentado na subseção 5.3.1. Contudo, o método somente pode ser aplicado diretamente em materiais ativos que apresentam as retas de Tafel definidas nas curvas de polarização. Além disso, a linearidade das curvas de polarização começa para sobrepotenciais acima de aproximadamente $\pm 50 \text{ mV}$. Portanto, o ensaio provoca perturbações importantes no estado do sistema e não é recomendado para monitoramento da corrosão.

Para determinar a densidade de corrente de corrosão por meio de ensaios com corrente contínua com sobrepotenciais próximos do potencial de corrosão existem basicamente duas abordagens. A primeira delas consiste em determinar a densidade de corrente de corrosão por meio da Equação 5.16, ou da Figura 5.9, com medidas da resistência de polarização e com os valores médios ou estimados das constantes de Tafel. A outra abordagem consiste em realizar ensaios de polarização com sobrepotenciais próximos do potencial de corrosão e, em seguida, determinar a densidade de corrente de corrosão com base na teoria de Butler-Volmer. Por esta abordagem a densidade de corrente de corrosão é determinada por meio de métodos gráficos, numéricos ou analíticos baseados em tratamentos matemáticos da equação de Butler-Volmer (Equação 4.5 ou 4.14). Nesses métodos considera-se, portanto, que a curva experimental de polarização segue a equação de Butler-Volmer para sobrepotenciais próximos do potencial de corrosão do sistema eletrodo-eletrólito. A grande vantagem desses métodos é que a densidade de corrente de corrosão pode ser determinada sem provocar perturbações significativas no sistema eletrodo-eletrólito, pois os ensaios são realizados com baixos sobrepotenciais. Sendo assim, é possível usar esses métodos para monitoramento da corrosão de sistemas operacionais.

Oldham e Mansfeld [6] propuseram um método gráfico para determinar a densidade de corrente de corrosão sem necessidade de conhecer ou estimar as constantes de Tafel. O método está baseado na determinação gráfica de parâmetros definidos por tratamento matemático da Equação 4.14. Para determinar a densidade de corrente de corrosão é necessário realizar um ensaio de polarização com sobrepotenciais de até ± 20 mV e, em seguida, traçar duas retas tangentes à curva de polarização para sobrepotenciais próximos do potencial de corrosão, uma para sobrepotencial anódico (η_a) e outra para sobrepotencial catódico (η_c). Em seguida, são determinados alguns parâmetros com os dados coletados do gráfico. Com esses parâmetros determina-se a densidade de corrente de corrosão por meio de uma tabela e de cálculos simples. De acordo com os autores o método é válido para determinar a densidade de corrente de corrosão mesmo quando b_a ou b_c for infinito na Equação 4.14.

Os métodos numéricos fornecem uma solução mais precisa e rápida do que os métodos gráficos, porém é necessário desenvolver ou adquirir o programa computacional. Mansfeld [7-9] e Rocchini [10-14] foram dois dos pesquisadores que mais contribuíram no desenvolvimento dos métodos numéricos. Esses métodos consistem basicamente no uso de programas de computador que permitem determinar a equação de Butler-Volmer (Equação 4.5 ou 4.14) da linha de tendência dos pontos experimentais do ensaio de polarização realizado com baixos sobrepotenciais. A solução numérica proposta por Mansfeld [7] consiste em calcular, por método iterativo, os parâmetros da Equação 4.14 correspondentes à linha de tendência dos pontos experimentais do ensaio de polarização realizado para sobrepotenciais próximos do potencial de corrosão do sistema eletrodo-eletrólito. A Figura 8.9 mostra a curva teórica (linha contínua) e os pontos experimentais (círculos vazios) do ensaio de polarização potenciodinâmica realizado no revestimento Zn-Ni (eletrodepositado sobre aço) exposto em solução de NaCl 0,5 N à temperatura ambiente [7].

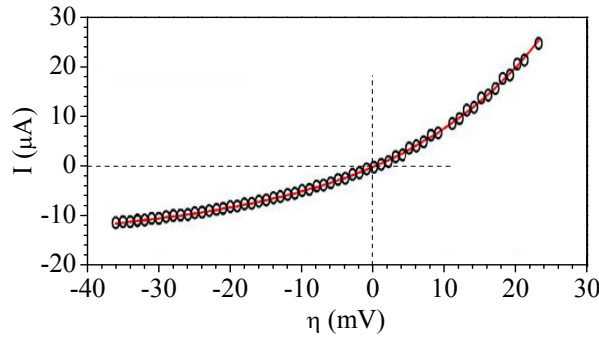


Figura 8.9. Curva de polarização potenciodinâmica do revestimento Zn-Ni em solução de NaCl 0,5 N à temperatura ambiente. Ensaio realizado com eletrodo de referência de calomelano saturado após estabilização do potencial ($E_{\text{cor}} = -784,1$ mV) [7].

Pode-se observar na Figura 8.9 que há um excelente ajuste da curva teórica (linha de tendência) com os pontos experimentais. Isso significa que o erro no cálculo da densidade de corrente de corrosão é muito baixo. A equação da curva teórica (Equação 4.14) obtida com 10 iterações foi a seguinte [7]:

$$I = 11,2 \mu\text{A} \left[\exp\left(\frac{2,303 \eta}{46,1 \text{ mV}}\right) - \exp\left(-\frac{2,303 \eta}{481,0 \text{ mV}}\right) \right] \quad (8.20)$$

Da Equação 8.20 tem-se que $I_{\text{cor}} = 11,2 \mu\text{A}$, $b_a = 46,1 \text{ mV}$ e $b_c = 481,0 \text{ mV}$. Dividindo a corrente de corrosão ($11,2 \mu\text{A}$) pela área de ensaio da amostra ($4,89 \text{ cm}^2$) tem-se a densidade de corrente de corrosão, $i_{\text{cor}} = 2,29 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Com este valor de densidade de corrente e com as constantes de Tafel b_a e b_c é possível calcular a resistência de polarização com a Equação 5.14. O valor encontrado para o ensaio da Figura 8.9 foi $R_p = 7976,71 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Esses valores calculados de i_{cor} e de R_p se situam em um ponto que fica entre a linha mínima e a linha média na Figura 5.9.

Os métodos analíticos também são uma boa opção para quem não dispõe de programas de computador para determinar os parâmetros da equação de Butler-Volmer [15-17]. Os métodos de Bandy [15] e de Jankowski e Juchniewicz [16] são os mais simples.

Bandy mostrou que a corrente de corrosão pode ser calculada com a seguinte expressão [15]:

$$I_{\text{cor}} = (2m \times R_p)^{-1} \quad (8.21)$$

$$\text{na qual: } m = \sqrt{\frac{6(\eta_1 - \eta_2 k)}{(\eta_2)^3 k - (\eta_1)^3}} \quad (8.22)$$

$$k = \frac{I_{a_1} \sqrt{I_{c_1} / I_{a_1}}}{I_{a_2} \sqrt{I_{c_2} / I_{a_2}}} \quad (8.23)$$

e

$$R_p = \left(\frac{m^2(\eta)^3}{6} + \eta \right) / \sqrt{I_a I_c} \quad (8.24)$$

onde η é o valor em módulo do sobrepotencial, e I_a e I_c são os valores em módulo das correntes anódica e catódica correspondentes aos valores de sobrepotencial da curva experimental de polarização.

O valor da corrente de corrosão é determinado com quatro pontos da curva experimental de polarização E (ou η) *versus* I (ou *vice-versa*) – dois pontos da parte anódica e dois pontos da parte catódica. O autor sugere usar pontos do gráfico para sobrepotenciais não superiores a ± 10 mV para limitar o erro no cálculo da corrente de corrosão. Da Figura 8.9 para:

$$\eta_1 = \pm 5 \text{ mV, tem-se } I_{a_1} = 3,443 \text{ } \mu\text{A (+ 5 mV) e } I_{c_1} = |-2,747| \text{ } \mu\text{A (- 5 mV)}$$

$$\eta_2 = \pm 10 \text{ mV, tem-se } I_{a_2} = 7,781 \text{ } \mu\text{A (+ 10 mV) e } I_{c_2} = |-4,953| \text{ } \mu\text{A (- 10 mV)}$$

Substituindo esses valores experimentais de sobrepotencial e de corrente nas Equações 8.23 e 8.22 pode-se obter os valores de k e de m :

$$k = \frac{I_{a_1} \sqrt{I_{c_1} / I_{a_1}}}{I_{a_2} \sqrt{I_{c_2} / I_{a_2}}} = \frac{3,443 \sqrt{2,747 / 3,443}}{7,781 \sqrt{4,953 / 7,781}} = 0,4954$$

$$m = \sqrt{\frac{6(\eta_1 - \eta_2 k)}{(\eta_2)^3 k - (\eta_1)^3}} = \sqrt{\frac{6(5 - 10 \times 0,4954)}{(10)^3 \times 0,4954 - (5)^3}} = \frac{27,297 \times 10^{-3}}{\text{mV}} = 27,297 \text{ V}^{-1}$$

O valor de R_p é calculado por meio da Equação 8.24 com dois pontos da curva experimental de polarização. Para $\eta = \eta_2 = \pm 10$ mV:

$$R_p = \left(\frac{(27,297 \text{ V}^{-1})^2 \times (0,01 \text{ V})^3}{6} + 0,01 \text{ V} \right) / \sqrt{7,781 \times 10^{-6} \text{ A} \times 4,953 \times 10^{-6} \text{ A}} = 1630,83 \text{ } \Omega$$

Substituindo os valores de m e R_p na Equação 8.21 chega-se ao valor da corrente de corrosão:

$$I_{\text{cor}} = \frac{1}{2m} \times \frac{1}{R_p} = \frac{\text{V}}{2 \times 27,297} \times \frac{\text{A}}{1630,83 \text{ V}} = 11,23 \times 10^{-6} \text{ A} = 11,23 \text{ } \mu\text{A}$$

Multiplicando R_p pela área de ensaio ($4,89 \text{ cm}^2$) e dividindo a corrente de corrosão também pela área de ensaio da amostra tem-se que:

$$R_p = 7.974,76 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$$

$$i_{\text{cor}} = 2,30 \, \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Um cálculo mais simples da corrente de corrosão foi proposto por Jankowski e Juchniewicz [16]. Assim como o método de Bandy [15], o método de Jankowski e Juchniewicz [16] também consiste na determinação dos parâmetros da equação de Butler-Volmer com quatros pontos da curva experimental de polarização. Porém, o cálculo da corrente pode ser obtido diretamente com a aplicação de uma única equação [16]:

$$I_{\text{cor}} = \frac{I_{a_1} I_{c_1}}{\sqrt{I_{a_2} I_{c_2} - 4I_{a_1} I_{c_1}}} \quad (8.25)$$

onde I_{a_1} e I_{a_2} são as correntes anódicas obtidas para η_a e $2\eta_a$, e I_{c_1} e I_{c_2} são as correntes catódicas, em módulo, obtidas para η_c e $2\eta_c$, respectivamente.

Um exemplo de aplicação da Equação 8.25 pode ser mostrado com os mesmos pontos experimentais usados para mostrar o método de Bandy, pois os valores das correntes usadas para o cálculo foram obtidos para $\eta = \pm 5 \, \text{mV}$ e $2\eta = \pm 2 \times 5 \, \text{mV} = \pm 10 \, \text{mV}$. O cálculo fornece o seguinte valor da corrente de corrosão:

$$I_{\text{cor}} = \frac{I_{a_1} I_{c_1}}{\sqrt{I_{a_2} I_{c_2} - 4I_{a_1} I_{c_1}}} = \frac{3,443 \times 2,747}{\sqrt{7,781 \times 4,953 - 4 \times 3,443 \times 2,747}} = 11,24 \, \mu\text{A}$$

Os autores também fornecem uma equação para calcular o valor de B da Equação 5.14 [16]:

$$B = \eta / \cosh^{-1} \left(\frac{I_{a_2} I_{c_2}}{2I_{a_1} I_{c_1}} - 1 \right) \quad (8.26)$$

onde $\cosh^{-1}(x) = \ln(x + \sqrt{x^2 - 1})$, sendo que $x \geq 1$. Para o exemplo citado, o η , em módulo, é igual a $5 \, \text{mV}$:

$$B = 5 \, \text{mV} / \cosh^{-1} \left(\frac{7,781 \times 4,953}{2 \times 3,443 \times 2,747} - 1 \right) = 18,34 \, \text{mV}$$

Os autores dos dois métodos também fornecem equações para calcular as constantes de Tafel.

Se os cálculos forem feitos utilizando todos os valores (experimentais e calculados) com duas casas após a vírgula, o valor obtido da corrente de corrosão é de $12,07 \, \mu\text{A}$ e de $11,55 \, \mu\text{A}$

pelo método de Bandy [15] e pelo método de Jankowski e Juchniewicz [16], respectivamente. No primeiro caso, o erro é maior porque pelo método de Bandy é necessário fazer vários cálculos até chegar no valor da corrente de corrosão. Como um cálculo depende do valor do outro os arredondamentos provocam um erro cumulativo, ao contrário do método de Jankowski e Juchniewicz onde a corrente de corrosão é calculada somente com uma equação (Equação 8.25).

Os cálculos realizados mostram que os valores da densidade de corrente de corrosão encontrados pelos métodos analíticos são os mesmos daquele obtido pelo método numérico iterativo de Mansfeld [7] desde que haja boa precisão dos valores experimentais dos gráficos de polarização. O erro no cálculo da densidade de corrente de corrosão depende somente da precisão do ensaio experimental e da validade da equação de Butler-Volmer na faixa de sobrepotenciais utilizados para determinar a densidade de corrente de corrosão. Por isso recomenda-se determinar a densidade de corrente de corrosão em uma faixa de potenciais de até ± 10 mV com relação ao potencial de corrosão.

Um dos principais erros que pode ocorrer na determinação da densidade de corrente de corrosão por meio de ensaios com corrente contínua é a não compensação da resistência ôhmica do eletrólito entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho quando ela é significativa. Para minimizar o erro é necessário minimizar ou eliminar essa resistência ôhmica conforme comentado na subseção 5.3.1.

Outro erro que pode interferir na determinação da densidade de corrente de corrosão é a existência de reações redox paralelas. Nos ensaios experimentais considera-se que a corrente anódica registrada (I_a) é devida à oxidação de metal (M_i):

$$I_a = \sum I_{M_i \rightarrow M_i^{n+}} \quad (8.27)$$

onde o símbolo somatório representa a soma das correntes parciais de oxidação de cada componente metálico i (M_i) do eletrodo de trabalho.

Entretanto, em um meio contendo um sistema redox hipotético do tipo Z^{2+}/Z^+ , a corrente anódica pode ter a contribuição da reação de oxidação do sistema redox paralelo, $Z^+ \rightarrow Z^{2+} + e$, devido ao sobrepotencial anódico aplicado durante o ensaio:

$$\sum I_a = \sum I_{M_i \rightarrow M_i^{n+}} + I_{Z^+ \rightarrow Z^{2+}} \quad (8.28)$$

A contribuição da corrente parcial do sistema redox paralelo pode ser significativa, principalmente em sistemas com baixa densidade de corrente de oxidação do eletrodo de trabalho. Contudo, para ensaios de polarização com baixos sobrepotenciais o risco de reações redox paralelas é menor.

A possibilidade de reações redox paralelas pode ser detectada medindo-se a diferença de potencial estacionário entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de platina imersos no mesmo eletrólito corrosivo. Se a diferença entre o potencial da platina e do eletrodo de trabalho é pequena, tem-se forte possibilidade de reações redox paralelas. A literatura mostra que se a

diferença entre o potencial da platina e do eletrodo de trabalho for igual ou superior a 20 mV as reações redox paralelas podem ser desprezadas [18].

Nos ensaios potenciodinâmicos a velocidade de varredura de potenciais pode provocar uma defasagem entre o potencial de corrosão registrado durante o ensaio com relação àquele medido com circuito aberto, como mostra a Figura 5.2. Essa defasagem faz com que $\eta \neq 0$ quando $I = 0$, e *vice-versa*, na curva de polarização. Para contornar, ou minimizar essa situação, os ensaios devem ser realizados com baixa velocidade de varredura de potenciais e no sentido positivo do potencial (catódico para anódico) conforme explicado no Capítulo 5.

8.3.2. Quantificação da corrosão generalizada por meio de sinal elétrico alternado

De acordo com o que foi visto no Capítulo 7, a resistência de polarização pode ser determinada por meio de um ensaio de impedância eletroquímica, exceto quando a cinética de corrosão na interface metal/eletrólito (áreas ativas) é controlada pela ativação-difusão em camada semi-infinita ou pela difusão em camada semi-infinita. Com a resistência de polarização e com os valores das constantes de Tafel pode-se determinar a densidade de corrente de corrosão por meio da Equação 5.16. A desvantagem com relação aos métodos apresentados na subseção anterior é que é necessário conhecer ou estimar as constantes de Tafel.

Sathianarayana [19] e Hettiarachchi [20] propuseram outros métodos para determinar a densidade de corrente de corrosão por meio de ensaios com corrente alternada. A desvantagem da metodologia proposta por Sathianarayana [19] é que a determinação da densidade de corrente de corrosão necessita dos valores das constantes de Tafel. Pela metodologia proposta por Hettiarachchi [20] não há a necessidade das constantes de Tafel, mas é necessário determinar a resistência de polarização por meio de um ensaio complementar. Além disso, a técnica proposta pelos autores necessita de aparato experimental mais sofisticado/complexo para realizar as medidas experimentais do que nos ensaios com corrente contínua.

A **modulação de frequência eletroquímica** (MFE) é uma técnica mais recente de ensaio com corrente alternada que pode ser usada para determinar a densidade de corrente de corrosão de sistemas que apresentam corrosão generalizada [21]. O ensaio consiste em aplicar um sobrepotencial senoidal (η) em torno do potencial de corrosão com duas frequências:

$$\eta = E_o \sin(2\pi f_1 t) + E_o \sin(2\pi f_2 t) \quad (8.29)$$

onde E_o é a amplitude do sobrepotencial (geralmente 10 mV), f_1 e f_2 são as frequências em Hz, sendo que $f_2 > 2f_1$, e t é o tempo em segundos (s).

As frequências de entrada devem ser suficientemente diferentes para que não haja interferência das respostas harmônicas nas de intermodulação e *vice-versa*, e também suficientemente baixas para que a corrente que passa pelo capacitor ou capacitores elétricos equivalentes da interface eletrodo/eletrólito seja desprezível com relação à corrente faradaica. Também não podem ser muito baixas para que o tempo de ensaio não seja muito longo. As frequências sugeridas são de $f_1 = 0,2$ Hz e $f_2 = 0,5$ Hz ($f_2 = 2,5f_1$) [21]. De modo geral, os valores

usados de f_1 são 0,02 Hz, 0,2 Hz ou 2 Hz, sendo que $f_2 = 2,5f_1$.

Substituindo a Equação 8.29 na Equação 4.5 e fazendo uma expansão em série de Taylor em torno do potencial de corrosão chega-se nas expressões da densidade de corrente de corrosão (i_{cor}) e dos coeficientes de Tafel. Para cinética de corrosão controlada pela ativação, considerando $\beta_c > \beta_a$, tem-se que [21]:

$$i_{cor} = \frac{(i_{f_1, f_2})^2}{2\sqrt{8i_{f_1, f_2} i_{2f_2 \pm f_1} - 3(i_{f_2 \pm f_1})^2}} \quad (8.30)$$

$$\beta_a = \frac{i_{f_1, f_2} E_o}{i_{f_2 \pm f_1} + 2\sqrt{8i_{f_1, f_2} i_{2f_2 \pm f_1} - 3(i_{f_2 \pm f_1})^2}} \quad (8.31)$$

$$\beta_c = \frac{i_{f_1, f_2} E_o}{-i_{f_2 \pm f_1} + 2\sqrt{8i_{f_1, f_2} i_{2f_2 \pm f_1} - 3(i_{f_2 \pm f_1})^2}} \quad (8.32)$$

onde i_{f_1, f_2} é a densidade de corrente no pico da frequência harmônica f_1 ou f_2 , $i_{f_2 \pm f_1}$ é a densidade de corrente no pico da frequência de intermodulação $f_2 - f_1$ ou $f_2 + f_1$ e $i_{2f_2 \pm f_1}$ é a densidade de corrente no pico da frequência de intermodulação $2f_2 - f_1$ ou $2f_2 + f_1$, que é igual à densidade de corrente no pico da frequência de intermodulação $f_2 - 2f_1$ ou $f_2 + 2f_1$.

A Figura 8.10 mostra em forma esquemática o gráfico da densidade de corrente em função das frequências harmônicas e de intermodulação [21]. Esse gráfico é obtido por transformada de Fourier dos resultados experimentais de corrente elétrica *versus* tempo de ensaio.

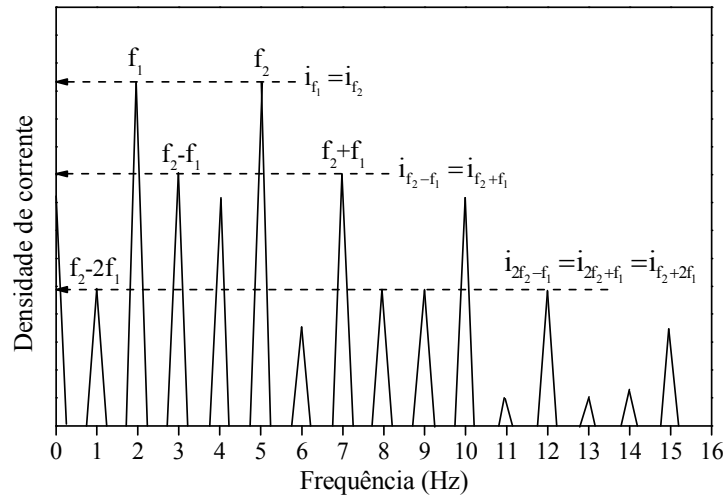


Figura 8.10. Gráfico ilustrativo da densidade de corrente em função das frequências harmônicas e de intermodulação para as frequências de entrada $f_1 = 2$ Hz e $f_2 = 5$ Hz [21].

Para cinética de corrosão controlada pela difusão, onde β_c tende a infinito ($\beta_c \rightarrow \infty$) [21]:

$$i_{\text{cor}} = \frac{(i_{f_1, f_2})^2}{2i_{f_2 \pm f_1}} \quad (8.33)$$

$$\beta_a = \frac{i_{f_1, f_2}}{2i_{f_2 \pm f_1}} E_o \quad (8.34)$$

Para materiais passivados com cinética de corrosão controlada pela corrente anódica, onde β_a tende a infinito ($\beta_a \rightarrow \infty$) [21]:

$$i_{\text{cor}} = \frac{(i_{f_1, f_2})^2}{2i_{f_2 \pm f_1}} \quad (8.35)$$

$$\beta_c = \frac{i_{f_1, f_2}}{2i_{f_2 \pm f_1}} E_o \quad (8.36)$$

Além de obter o valor da densidade de corrente de corrosão sem a necessidade de conhecer previamente os coeficientes ou as constantes de Tafel, é possível verificar a validade do ensaio por meio dos chamados fatores de causalidade [21]:

$$\text{Fator de causalidade 2: } \frac{i_{f_2 \pm f_1}}{i_{2f_1}} = 2 \quad (8.37)$$

$$\text{Fator de causalidade 3: } \frac{i_{2f_2 \pm f_1}}{i_{3f_1}} = 3 \quad (8.38)$$

De acordo com as Equações 8.37 e 8.38 os fatores de causalidade são determinados experimentalmente com as densidades de corrente nos picos das frequências harmônicas ($2f_1$ ou $3f_1$) e de intermodulação ($f_2 \pm f_1$ ou $2f_2 \pm f_1$) e devem ficar em torno de 2 e 3, respectivamente. Se os valores experimentais diferem significativamente dos valores teóricos 2 e 3 significa que os resultados experimentais não são confiáveis.

Durante o monitoramento da corrosão generalizada se houver uma variação significativa nos fatores de causalidade experimentais significa início de corrosão localizada [22,23]. Portanto, a técnica também pode ser usada para monitorar o início de corrosão localizada.

8.3.3. Quantificação da corrosão generalizada por meio de sinal elétrico pulsado

A técnica com sinal pulsado consiste em medir a corrente elétrica para potenciais pulsados alternados com relação ao potencial de corrosão ou *vice-versa*. O método proposto por Boto e Williams [24] é o método potencioestático pulsado e consiste em aplicar um

sobrepotencial pulsado durante 60 ms e registrar a corrente. A Figura 8.11 mostra em forma esquemática a amplitude da corrente anódica (I_a) e catódica (I_c) para sobrepotenciais pulsados alternados de ± 5 mV e ± 10 mV. Com esses quatro pontos experimentais (sobrepotencial, corrente) pode-se calcular a densidade de corrente de corrosão pelo método de Bandy [15] (Equação 8.21) ou pelo método de Jankowski e Juchniewicz [16] (Equação 8.25). Registrando a corrente anódica e catódica para pequenos intervalos progressivos de potenciais pulsados alternados com relação ao potencial de corrosão pode-se obter uma curva experimental tal como aquela mostrada na Figura 8.9.

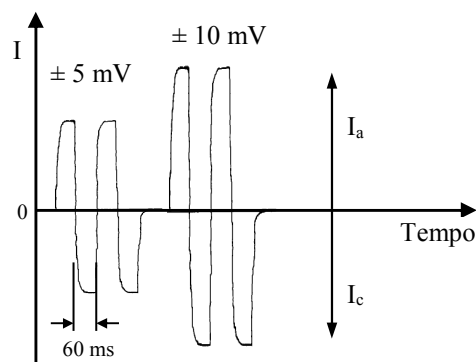


Figura 8.11. Gráfico em forma esquemática da amplitude da corrente elétrica durante o ensaio potencioestático com sobrepotenciais pulsados alternados de ± 5 mV e ± 10 mV.

Referências

- [1] EHL, R.G.; IHDE, A.J. *Journal of Chemical Education*, 31, p. 226, 1954.
- [2] MELCHERS, R.E.; JEFFREY, R. *Corrosion Science*, 47, p. 1678, 2005.
- [3] JONES, D.A. *Principles and Prevention of corrosion*. Upper Saddle River, New Jersey (Estados Unidos da América): Prentice Hall, 2ª edição, 1996, p. 31, 77.
- [4] SHI, Z.; LIU, M.; ATRENS, A. *Corrosion Science*, 52, p. 579, 2010.
- [5] ZHAO, M.-C.; LIU, M.; SONG, G.; ATRENS, A. *Corrosion Science*, 50, p. 1939, 2008.
- [6] OLDHAM, K.B.; MANSFELD, F. *Corrosion Science*, 13, p. 813, 1973.
- [7] MANSFELD, F. *Corrosion Science*, 47, p. 3178, 2005.
- [8] MANSFELD, F. *Journal of the Electrochemical Society*, 120, p. 515, 1973.
- [9] MANSFELD, F. *Corrosion*, 29, p. 397, 1973.
- [10] ROCCHINI, G. *Corrosion Science*, 41, p. 2129, 1999.
- [11] ROCCHINI, G. *Corrosion Science*, 38, p. 2007, 1996.
- [12] ROCCHINI, G. *Corrosion Science*, 38, p. 1019, 1996.
- [13] ROCCHINI, G. *Corrosion Science*, 34, p. 885, 1993.
- [14] ROCCHINI, G. *Corrosion Science*, 30, p. 9, 1990.
- [15] BANDY, R. *Corrosion Science*, 20, p. 1017, 1980.
- [16] JANKOWSKI, J.; JUCHNIEWICZ, R. *Corrosion Science*, 20, p. 841, 1980.
- [17] BARNARTT, S. *Electrochimica Acta*, 15, p. 1313, 1970.
- [18] MANSFELD, F.; OLDHAM, K.B. *Corrosion Science*, 11, p. 787, 1971.

- [19] SATHIANARAYANA, S. *Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 50, p. 411, 1974.
- [20] HETTIARACHCHI, S. *Corrosion Science*, 21, p. 531, 1981.
- [21] BOSCH, R.W.; HUBRECHT, J.; BOGAERTS, W.F.; SYRETT, B.C. *Corrosion*, 57, p. 60, 2001.
- [22] RAUF, A.; BOGAERTS, W.F. *Corrosion Science*, 52, p. 2773, 2010.
- [23] RAUF, A.; BOGAERTS, W.F. *Electrochimica Acta*, 54, p. 7357, 2009.
- [24] BOTO, K.G.; WILLIAMS, L.F.G. *Corrosion Science*, 17, p. 917, 1977.