

A corrosão dos Metais: Causas e Prevenção (*)

Prof. Francisco João Maffei

Catedrático da Cadeira de Físico-Química da Escola Politécnica,
da Universidade de São Paulo

Honrados pela Associação Brasileira de Metais, com o convite de apresentar-vos, neste III Congresso Anual, um tópico de interesse geral para o metalurgista, julgamos que dentre os assuntos da Físico-Química, outro não poderíamos destacar de mais eminente atualidade do que o da corrosão dos metais.

Incalculáveis são os prejuízos que anualmente advêm da corrosão. Inúmeros são os artefatos metálicos que solicitados apenas por esforços limitados, deveriam ter duração indefinida; o tributo que pagam a corrosão, entretanto, demarca-lhes a sua vida de utilidade.

O progresso, aumento do bem-estar do homem, vem exigindo num crescendo, maior e mais variada aplicação dos metais tradicionais e daqueles que, ainda recentemente, eram curiosidades de laboratório.

Cabe ao Metalurgista produzir esses metais e produzi-los com características pre-fixadas, entre os quais o de maior resistência à corrosão. Aplicando os princípios que a pesquisa científica lhe proporciona, corrige os metais conhecidos, apura a composição dos metais mais jovens, cria novas ligas e os entrega ao Engenheiro que, baseado nos mesmos princípios, os utiliza. E assim combatemos a corrosão, reduzindo-a ou suprimindo-a se possível.

A TEORIA ELETROQUÍMICA DA CORROSÃO

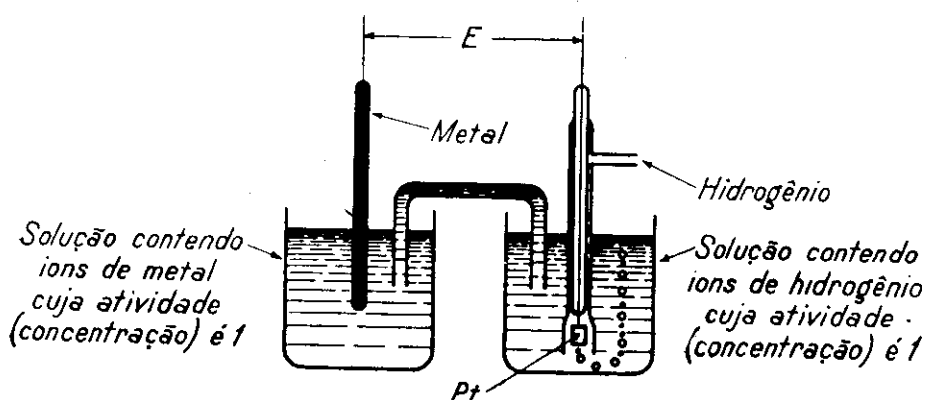
Foi sem dúvida a teoria eletroquímica o fator preponderante na intensificação, nas últimas décadas, dos estudos relativos à corrosão. Enunciada em forma primitiva há cerca de um século, tornou-se mais precisa com os trabalhos de Whitney, em 1903, e Walker em 1907. Hoje, em essência a mesma, mas modificada e ampliada de acordo com os ensinamentos da experiência, constitui um acervo de dados, ao qual a tecnologia moderna recorre na sua luta contra a corrosão.

Repousa a teoria eletroquímica da corrosão sobre fatos e princípios da eletroquímica que vamos, a seguir expôr resumidamente.

(*) Conferência científica proferida no 3.º Congresso da Associação Brasileira de Metais (Maio, 1947).

POTENCIAL DOS ELETRODOS

Quando mergulhamos um metal em uma solução eletrolítica, adquire êle um potencial elétrico; igual comportamento mostram os gases se lhe dermos como suporte um metal inatacável que tenha também a propriedade de rete-los com firmeza. Uma lâmina de platina mergulhada numa solução e varrida por uma corrente de hidrogênio, constitui o chamado eletrodo de hidrogênio, o qual tem papel saliente no estudo dos fenomenos eletroquímicos. A impossibilidade de medir-se o potencial individual de um eletrodo, nos obriga à medida de potenciais relativos ou diferenças de potenciais; isto nos compele a fixar um potencial de referência, que em eletroquímica é o do eletrodo de hidrogênio. Fixada uma série de condições que afetam esse potencial, consideramo-lo igual a zero. É este o eletrodo normal ou padrão de hidrogênio. A diferença de potencial entre o eletrodo normal



de hidrogênio e o eletrodo de um metal — de característicos também fixados — é o potencial normal ou padrão do metal considerado. Esse potencial não é senão a força eletromotriz de uma pilha constituída de um eletrodo de hidrogênio e de um eletrodo de metal considerado. Nessas pilhas, alguns metais se mostram positivos outros negativos em relação ao hidrogênio. Registremos agora, em ordem decrescente os potenciais assim obtidos para os diferentes metais: temos a chamada *série eletromotriz dos elementos* de alta significação nos estudos de eletroquímica e particularmente, nos da corrosão.

O potencial de eletrodo de um metal é chamado também potencial reversível e corresponde ao potencial de dissolução do metal e, com sinal trocado, ao potencial de deposição; exprimem estes, os potenciais mínimos necessários, respetivamente, à dissolução e à deposição do metal num processo eletrolítico — quando outros fenômenos não interfiram. O exame da série eletromotriz dos elementos explica uma classificação dos metais de ha muito usada, segundo a qual os metais eram divididos em metais nobres e não nobres, sendo considerados nobres os metais relativamente inatacáveis; de dois metais o mais nobre é o mais inatacável.

Potencial de eletrodos normais (a 25 °C)

Eletrodo	Reação no eletrodo	Potencial reversível
		E°
M/M°		
Li/Li°	$Li \rightarrow Li^{\circ} + e$	3,02
K/K°	$K \rightarrow K^{\circ} + e$	2,92
Na/Na°	$Na \rightarrow Na^{\circ} + e$	2,71
Mg/Mg ⁺⁺	$Mg \rightarrow Mg^{++} + 2e$	2,34
Al/Al ⁺⁺⁺	$Al \rightarrow Al^{+++} + 3e$	1,67
Mn/Mn ⁺⁺	$Mn \rightarrow Mn^{++} + 2e$	1,05
H ₂ /OH ⁻	$\frac{1}{2} H_2 + OH^- \rightarrow H_2O + e$	0,83
Zn/Zn ⁺⁺	$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$	0,76
Cr/Cr ⁺⁺	$Cr \rightarrow Cr^{++} + 2e$	0,71
Fe/Fe ⁺⁺	$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$	0,46
Cd/Cd ⁺⁺	$Cd \rightarrow Cd^{++} + 2e$	0,40
Co/Co ⁺⁺	$Co \rightarrow Co^{++} + 2e$	0,28
Ni/Ni ⁺⁺	$Ni \rightarrow Ni^{++} + 2e$	0,24
Sn/Sn ⁺⁺	$Sn \rightarrow Sn^{++} + 2e$	0,14
Pb/Pb ⁺⁺	$Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$	0,13
H ₂ /H°	$\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^{\circ} + e$	0,00
Sb/Sb ⁺⁺⁺	$Sb \rightarrow Sb^{+++} + 3e$	-0,1
Bi/Bi ⁺⁺⁺	$Bi \rightarrow Bi^{+++} + 3e$	-0,2
As/As ⁺⁺⁺	$As \rightarrow As^{+++} + 3e$	-0,3
Cu/Cu ⁺⁺	$Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e$	-0,34
O ₂ /OH ⁻	$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e$	-0,40
Ag/Ag°	$Ag \rightarrow Ag^{\circ} + e$	-0,80
Hg/Hg°	$Hg \rightarrow Hg^{\circ} + e$	-0,80
Pd/Pd ⁺⁺	$Pd \rightarrow Pd^{++} + 2e$	-0,82
Au/Au°	$Au \rightarrow Au^{\circ} + e$	-1,5

São nobres os metais que se mostram negativos em relação ao hidrogênio; para os eletronegativos da série, são tanto mais nobres quanto mais próximos do hidrogênio, para os eletropositivos, tanto mais nobres quanto mais afastados. Podemos, pois, formular uma regra breve e simples sobre a reatividade dos metais e, no caso de nosso especial interesse no momento, sobre a maior suscetibilidade à corrosão: de dois metais, será corroído o que for menos nobre.

Esta regra simples, pode parecer à primeira vista empírica; ela tem, entretanto, apóio na termodinâmica que nos ensina que a reatividade dos corpos é medida pelo decrescimento de energia livre ou potencial termodinâmico do sistema, prevalecendo pois, a reação da qual resulta um sistema de menor conteúdo de energia livre ou potencial termodinâmico mais baixo. Calcula-se o decrescimento de energia livre multiplicando-se o potencial reversível pelo número de eletrovalências postas em jogo na reação e por uma constante, 96.500. Assim, se numa solução ácida de concentração ativa igual a 1, mergulharmos um fragmento de zinco e um de ferro, deixando-os um em contáto com o outro, qual dos dois metais se dissolverá? Os potenciais reversíveis são respectivamente, + 0,76 e 0,44V, nos dois casos a valência é 2. Teremos pois, para o zinco $-\Delta F = 0,76 \times 96500 \times 2 = 35.200$ cal e para o ferro, $-\Delta F = 0,44 \times 96.500 \times 2 = 20.400$ cal. Dissolver-se-á o zinco, visto que essa reação corresponde a um maior decrescimento de energia livre. Este exemplo ilustra, pois, a regra acima exposta: o metal menos nobre, de potencial reversível mais positivo é sempre o sacrificado.

POLARIZAÇÃO DOS ELETRODOS

Num processo eletroquímico, seja numa célula eletrolítica, seja num elemento voltáico, ha sempre produtos resultantes da reação eletroquímica que se depositam ou se acumulam sôbre os eletrodos. Esses produtos podem contribuir para alterar o potencial de dissolução ou de deposição de um metal.

Essa obstrução da superfície dos eletrodos, assim como a diminuição da concentração nas suas vizinhanças, são designados genericamente como a polarização dos eletrodos e desempenha papel importantíssimo nas reações eletrolíticas. A polarização pode tornar-se tão intensa de modo a paralizar completamente um processo eletroquímico. Ela é um fator a combater na eletrólise industrial, pois, os seus efeitos são neutralizados a custa de dispêndio de energia; no caso da corrosão, porém, ela deve ser favorecida sempre possível.

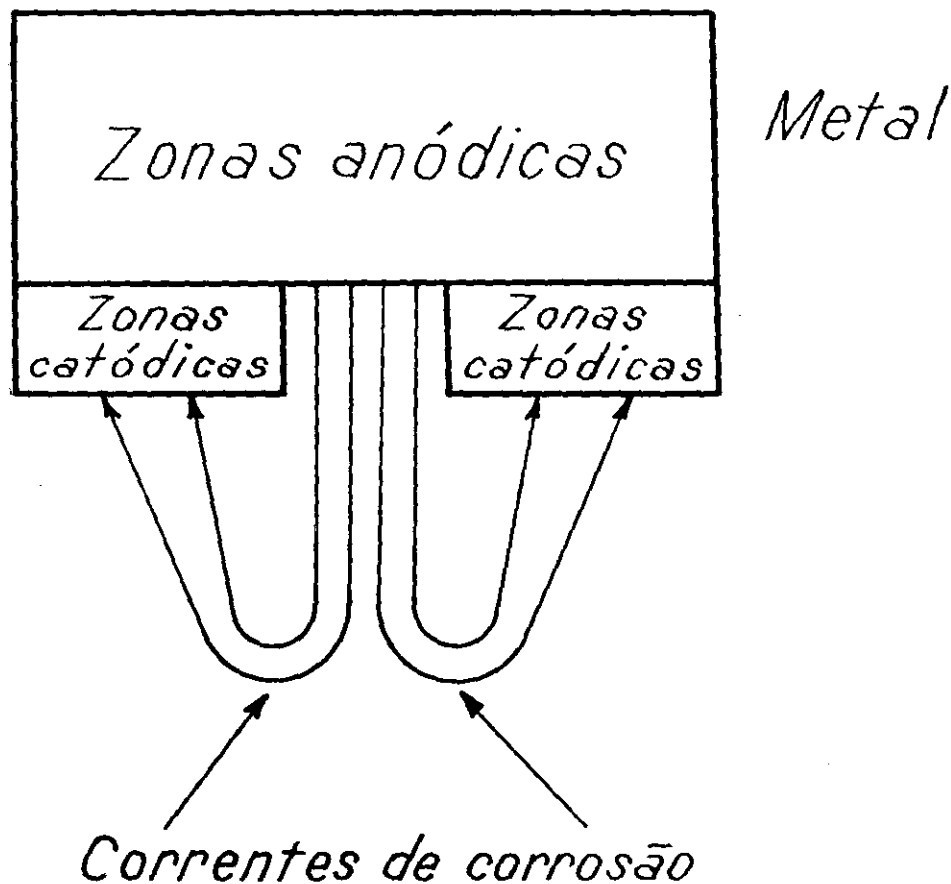
SOBRETENSÃO

Outro fenomeno a ser considerado é a chamada sobretensão. A sobretensão é o excesso de tensão além do potencial reversível que devemos aplicar, para que o fenômeno da dissolução eletrolítica se processe. É relacionada à polarização e o seu mecanismo não recebeu ainda explicação satisfatória. Depende de vários fatores entre os quais as espécies de ions presentes nas soluções, a espécie dos eletrodos e a densidade de corrente.

CORROSÃO ELETROQUÍMICA

A rápida exposição de alguns princípios gerais da eletroquímica que acabamos de apresentar-vos, habilita-nos agora a formular em

breves palavras a teoria eletroquímica da corrosão: em presença de um eletrólito — que é o agente corrosivo — sempre que a superfície de um metal apresentar condições propícias ao aparecimento de uma diferença de potencial, estabelece-se uma corrente elétrica, do ponto de potencial mais alto que constitui o anodo — para o ponto de potencial mais baixo que constitui o catodo. A quantidade de material do anodo dissolvida, obedece á lei de Faraday e, é portanto, propor-



cional á intensidade da corrente. Formam-se assim, na superfície, verdadeiros elementos voltáicos ou pilhas elétricas em curto circuito. A diferença de potencial tem origem de inhomogeneidades de composição ou de estrutura do material, de contactos de dois metais diferentes, de diferenças de concentração do eletrólito, de diferenças de concentração do oxigênio e, por fim de correntes elétricas vagabundas. A intensidade da corrente, e portanto da corrosão, depende da posição relativa na série eletromotriz dos metais que formam o elemento voltáico, da concentração do agente corrosivo ou eletrólito, da polarização, da subretensão e, por fim de barreiras naturais entre os agentes corrosivos e o metal. A corrosão dos metais depende, pois, de causas internas, isto é, inerentes ao próprio metal e de causas externas, inerentes ao meio circunvizinho.

Muitas das causas que favorecem a corrosão são agravadas pelas exigências da técnica, umas por impossibilidade econômica de eliminação, outras por necessidades construtivas ou estruturais e algumas, porque não dizer? — por ignorância. A corrosibilidade de muitos metais diminui a medida que o teor de impurezas também diminui, a eliminação desses quasi vestígios, porém, nem é sempre realizável economicamente. A adição deliberada de certos elementos é detida muitas vezes, pela consideração de fatores de outra ordem. A reunião de peças de metais diferentes nas construções mecânicas na maioria das vezes não pode ser evitada. Em inumeros casos porém, a presença de metais diferentes em contáto em meios corrosivos só é explicável pelo desconhecimento das causas que dão origem a corrosão.

AGENTES DE CORROSÃO

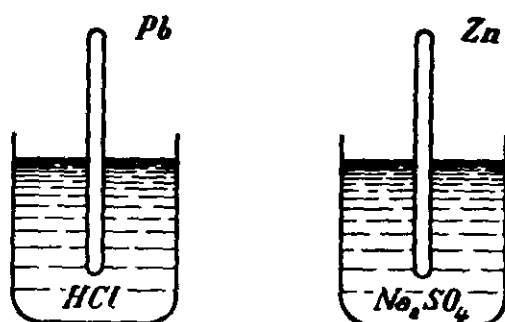
Ao referirmo-nos a agentes de corrosão, deixamos de lado os agentes corrosivos fortes que pertencem ao domínio da tecnologia química—ácidos e alcalis fortes, atmosferas em altas temperaturas, etc. A corrosão comum que ora nos preocupa, embora muito menos intensa, é de extensão universal e se processa em ambientes de corrosividade relativamente pequena, mais omnipresentes, como a atmosfera humida comum, a água das chuvas, as águas potáveis e industriais, a água dos solos, a água do mar, as águas servidas, etc.

A água pura já por si só é um eletrólito, embora fraco. As águas comuns pelos sais que naturalmente contêm, pelas adições e tratamentos a que estão sujeitas, pela rápida dissolução de gás carbônico, oxigênio e outros gases corrosivos eventualmente presentes na atmosfera, pela dissolução, enfim, no seu trajéto, de sais, tornam-se uma solução eletrolítica de concentração, mutas vezes, apreciável.

MECANISMO DA CORROSÃO

Prevalece em todos esses meios o ion hidrogênio; qualquer outro elemento situado acima do hidrogênio na série eletromotriz, isto é, de potencial mais positivo, deveria apoderar-se da carga do ion hidrogênio, resultando num despreendimento desse gas e solubilização do metal. Tal mecanismo simples de corrosão, felizmente, não é comum. Dizemos felizmente, porque, ao atentarmos para a lista dos metais que se acham acima do hidrogênio na série eletromotriz, verificamos que, se algum outro fator não modificasse esse mecanismo, a maioria dos metais seria inutilizável. É a sobretensão do hidrogênio o fator modificador. Exemplifiquemos: consideremos um fragmento de chumbo mergulhado numa solução de ácido clorídrico e um fragmento de zinco mergulhado numa solução neutra de sulfato de sódio; os potenciais respectivos são 0,12 V e 0,75 V. Os potenciais de eletrodo de hidrogênio nessas mesmas soluções são respectivamente 0,0 V e 0,41 V. Em ambos

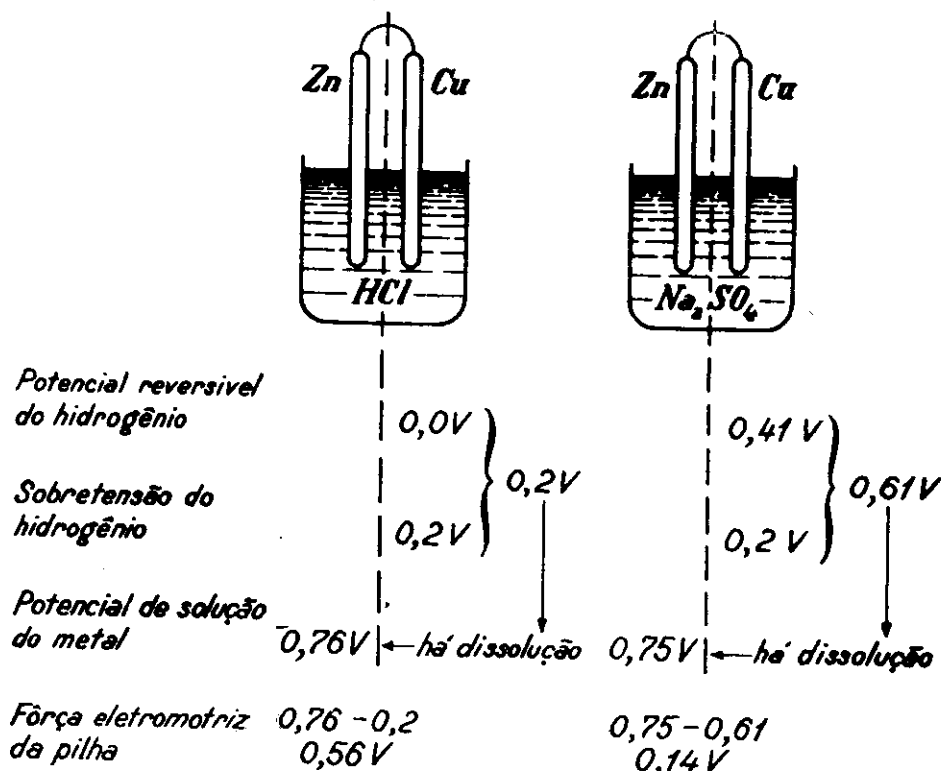
os casos, pois, o chumbo e o zinco dever-se-iam dissolver com despreendimento de hidrogênio. É sabido que isso não se dá. E por que? As sobretensões do hidrogênio no chumbo e no zinco são respetivamente 0,6 e 0,7 v. Para que haja despreendimento de hidrogênio na solução ácida sôbre o chumbo, o potencial de deposição torna-se $0,0 + 0,6$, isto é, 0,6 V para que haja despreendimento de hidrogênio na solução de sulfato de sódio sôbre o zinco, o potencial de deposição torna-se $0,4 + 0,7$ isto é 1,1 v. Em ambos os casos, pois, o potencial de deposição do hidrogênio tornou-se mais positivo do que o potencial de solução dos metais; não haverá portanto, despreendimento de hidrogênio nem solubilização do metal. Se o zinco estiver mergulhado numa solução ácida ele se dissolverá apenas lentamente, porque o potencial de dissolução



<i>Potencial reversível do eletrodo de hidrogênio nessas soluções</i>	0,0V		0,41V	
<i>Sobretensão do hidrogênio</i>	0,6V	} 0,6V	0,7V	
<i>Potencial de solução do metal</i>	0,12V		0,75V	
	Não há dissolução		• Não há dissolução	

do zinco é 0,76 e o potencial de deposição do hidrogênio é 0,7. Se, porém, colocarmos na mesma solução um fragmento de cobre em contáto com zinco a dissolução deste se intensificará ao mesmo tempo que o hidrogênio desprender-se-á sôbre o cobre, desde que o potencial de deposição do hidrogênio sôbre o cobre é apenas de 0,2 v. Se colocarmos o fragmento de cobre em contáto com o zinco na solução de sulfato de sódio de que há pouco falámos, haverá também aqui dissolução do zinco e despreendimento de hidrogênio sôbre o cobre. Neste caso o potencial do eletrodo de hidrogênio é 0,41 que adicionado á sobretensão (0,2 v) nos dá o potencial de deposição do hidrogênio sôbre o cobre, 0,61 v. Este potencial é mais baixo do que o potencial de solução do zinco 0,75 v. Onde se dissolverá o zinco com maior intensidade, na solução ácida ou na solução de sulfato de sódio? A f. e. m. desses ele-

mentos voltáicos é dada pela diferença entre os potenciais dos dois eletrodos. No caso da solução ácida será 0,56 v, no caso da solução neutra será 0,14 v. Se as duas soluções apresentarem a mesma condutibilidade elétrica, a corrente será maior no elemento ácido, e, portanto, nêste, a corrosão do zinco será mais enérgica.



O tipo de corrosão que acabámos de ilustrar é a corrosão com evolução de hidrogênio; ela será tanto mais intensa quanto menor for a sobretensão do hidrogênio no metal mais nobre, outras condições mantidas constantes. Se a sobretensão no metal mais nobre for muito alta o ataque do outro metal será inibido. É o que se dá com o zinco amalgamado.

Nos metais comuns, chamados comerciais, as oclusões ou segregações formando fases de materiais condutores mais nobres do que o metal base, são a contribuição diréta para a formação dos elementos voltáicos necessários á corrosão. Essas fases podem ser constituídas por outros metais ou por óxidos ou sulfuretos de sobretensão do hidrogênio baixa. As impurezas metálicas, quando em solução sólida no metal base, deixam de ter influência na corrosão.

EFEITO DO OXIGÊNIO

A sobretensão do hidrogênio, como vimos, é um fator que dificulta a corrosão. Ha, porém, um fator externo capaz de anular os seus efeitos benéficos. É o oxigênio. Reagindo o oxigênio com o hidrogênio, cessa

o desprendimento dêste último na região catódica, e a sobretensão do hidrogênio perde toda a importância. Assim a abundância de ar nos ambientes corrosivos, é o mais importante fator de aceleração da corrosão.

O oxigênio em concentrações diferentes em várias partes da superfície de um metal dá por sua vez, origem á corrosão por oxigenação diferencial. Quando o oxigênio tem acesso a certas partes com maior facilidade, estas se tornam catódicas pelas supressão da sobretensão do hidrogênio; as zonas que recebem menos oxigênio se tornam anódicas e se dissolvem. A oxigenação diferencial explica a razão por que a corrosão progride mais facilmente nas partes húmidas recobertas de ferrugem, estas recebendo menos oxigênio do que as demais partes; esclarece, também, por que uma vez iniciada uma cavidade pela corrosão esta aí progride mais rapidamente.

PREVENÇÃO DA CORROSÃO

Fixado o mecanismo da corrosão, conhecidos os principais fatores que a favorecem, passemos agora a considerar os meios de que o Metalurgista e o Tecnologista se tem valido para combater-la.

Originando-se e progredindo a corrosão na interface do material com o ambiente, é a superfície, portanto, que devemos emprestar a proteção necessária, revestindo-a ou tratando-a adequadamente, ou dando ao material características tais que o tornem capaz de apresentar-se com uma superfície resistente. Daí decorrem os processos de prevenção: revestimento da superfície de uma camada metálica ou não, proteção catódica, emprego de inibidores, eliminação ou neutralização das impurezas, adição de outros metais, emprêgo de ligas apropriadas.

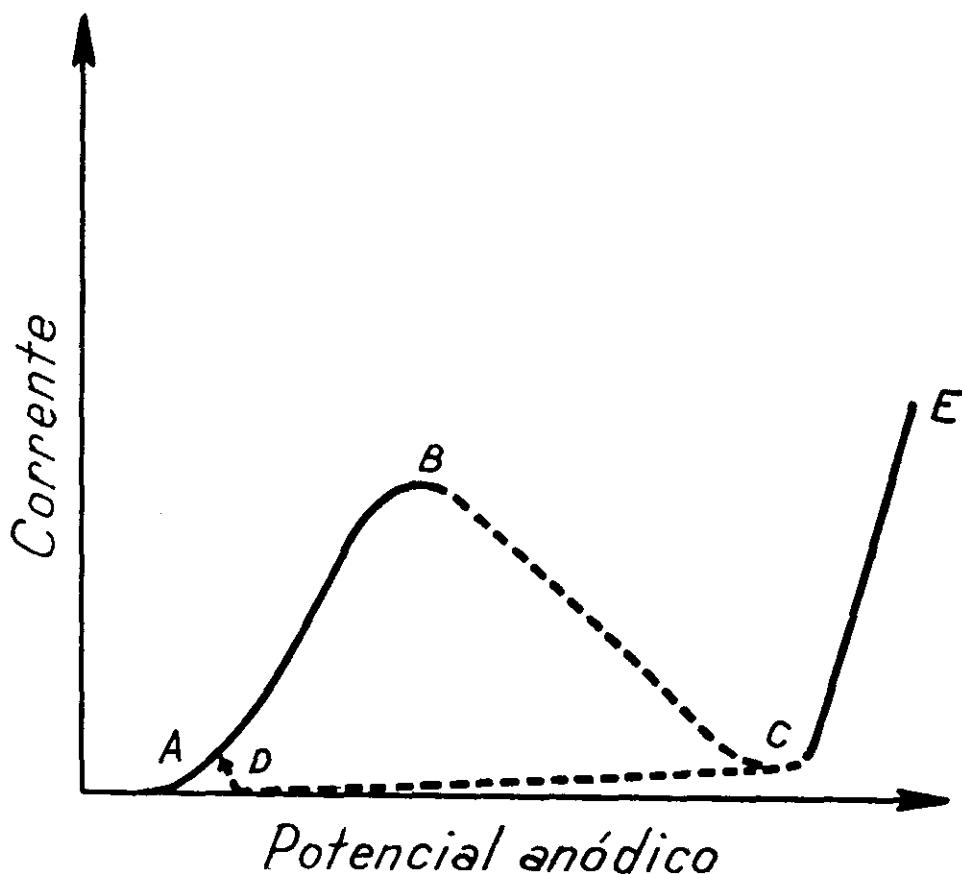
Discutamos, porém, no momento, um fenomeno altamente importante, relacionado à prevenção da corrosão: a passividade dos metais.

PASSIVIDADE DOS METAIS

Se mergulharmos um fragmento de ferro ou aço em ácido nítrico diluido, o ataque se processa normalmente solubilizando o material. Se, porém, o material é mergulhado em ácido concentrado não há praticamente ataque; se o fragmento for, em seguida, mergulhado em ácido diluido continuará inatacável. Dá-se ao fenomeno a designação de *passividade química*, dizendo-se que o fero se apassivou. A passividade química desaparece lentamente com o tempo; a sua supressão é acelerada pela presença de cloretos e pela elevação da temperatura. Os demais metais do grupo de ferro — níquel, cobalto e cromo — são também suscetíveis de apassivar-se.

Fenômeno idêntico, denominado passividade eletroquímica se observa quando um desses metais funciona como anodo de uma célula eletrolitica. É o que procuramos ilustrar no gráfico que vamos pro-

jetar. A medida que elevamos o potencial do anodo, atingimos um valor A, igual e de sinal contrário ao potencial reversível, em que começa a solubilização do material; a partir desse valor A a corrente cresce com o potencial até atingir um valor B, além do qual a corrente vai decrescendo apesar da elevação do potencial e o metal cessa de dissolver-se; o metal apassivou-se. A partir de C, embora a corrente, de

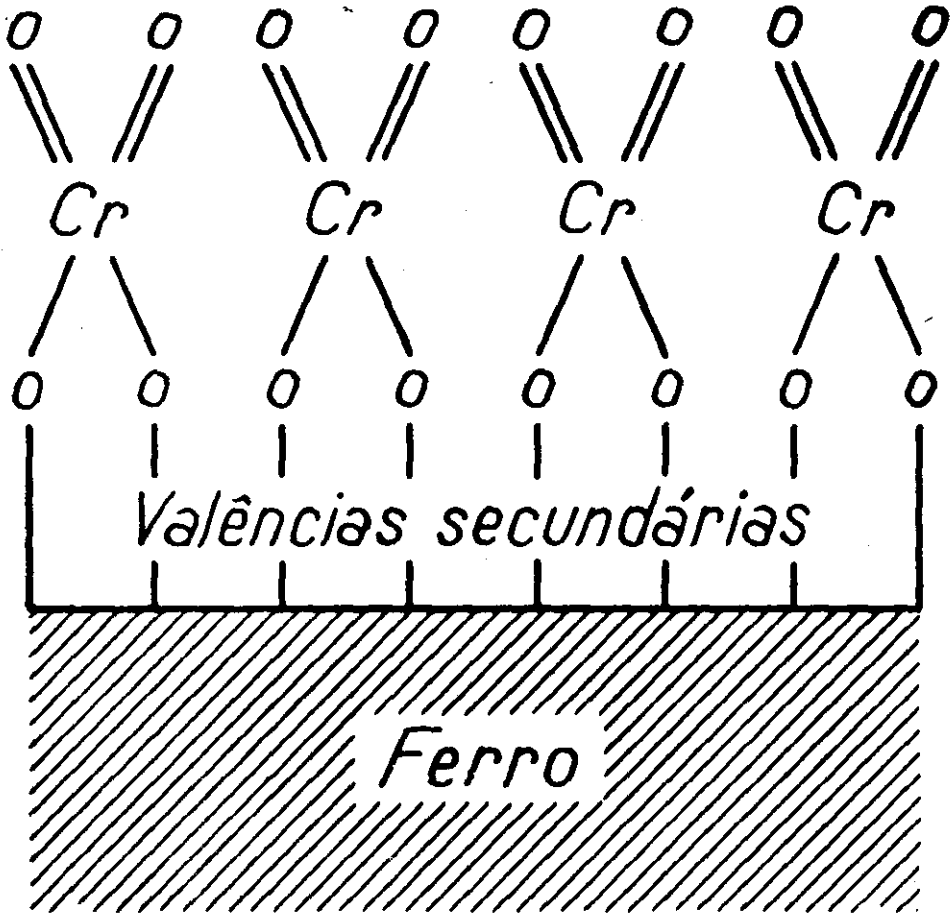


novo, cresça rapidamente, outro fenômeno se manifesta, em geral desprendimento de oxigênio, continuando o metal insolúvel. Se decrescemos o potencial não seguimos a curva em sentido inverso; ao atingirmos C a relação entre corrente e potencial é expressa pelo ramo CD; em D há um salto onde se restabelece a dissolução quantitativa.

A passividade anódica ou eletroquímica apresenta grande semelhança á passividade química, parece mesmo que as causas fundamentais dos dois fenômenos são idênticas. O níquel apassiva-se mais facilmente do que o cobalto que por sua vez é mais suscetível do que o ferro. Eletrolitos alcalinos e oxidantes favorecem a passividade do ferro enquanto que a presença de cloretos impedem-na. Eletrolitos ácidos e redutores favorecem a passividade do níquel.

O comportamento do cromo é algo diferente dos demais metais do mesmo grupo; ao apassivar-se cessa a formação de ions Cr^{++} mas continua a sua dissolução sob a forma de ions CrO_4 CrO_4^{--}

Com a passividade adquire, pois, o metal uma indiferença perante os agentes corrosivos. Ela tem, pois, importantíssima função no combate á corrosão e tem sido atribuída á formação sôbre a superfície do metal de películas não metálicas, extremamente finas, dotadas de perfeita continuidade e aderência, isolando assim completamente



o metal do meio corrosivo. A proteção que elas conferem ao metal, segundo alguns autores, não seria de natureza física ou mecânica mas sim de natureza química. O agente apassivador estaria ancorado sôbre o metal, saturando as valências residuais ou secundárias da superfície. O esquema que vamos projetar ilustra como seria o mecanismo de proteção que os cromatos emprestam ao ferro. Dessa forma, os átomos superficiais não teriam mais a tendência a abandonar o retículo, justificando assim uma redução da reatividade do metal.

É importante assinalar que um metal quando apassivado mostra

um potencial reversível mais baixo, tornando-se, catódico em relação ao mesmo metal no estado ativo e, portanto, menos reativo.

Podemos agora apreciar com maiores pormenores os diferentes processos de combate á corrosão, acima citados.

REVESTIMENTOS NÃO METÁLICOS

A proteção dos metais pelo seu revestimento com um material mais resistente é, cronologicamente, a primeira arma que o homem empregou para combater a corrosão.

Distingue a aplicação de revestimentos não metálicos dos demais processos citados em que a proteção conferida não é de natureza eletroquímica nem, na maioria das vezes, de natureza química. Em geral, a proteção é de ordem apenas mecânica, constituindo o revestimento uma barreira colocada sobre o metal para isola-lo do ambiente corrosivo. O grau de proteção conferido por este tipo de revestimento é, pois, função de sua inalterabilidade química e da integridade da película que forma. Estes revestimentos são constituídos de um veículo — óleo secativo, soluções de nitrocelulose ou de outras materias plasticas artificiais ou naturais, e de pigmentos minerais; revestimentos constituídos unicamente de substancias plasticas naturais ou artificiais, pela sua grande inercia química, tem tido cada vez maior aplicação industrial, principalmente no caso de agentes corrosivos fortes. Quando perfeitos, conferem aos metais alto grau de proteção, em adição ao ótimo aspéto que a superfície pode adquirir; são de fácil aplicação e renovação. Limita, porém, o seu emprego mais generalizado a sua pouca resistência ao desgaste e ás temperaturas mais elevadas.

Alguns pigmentos, como os cromatos e o zarcão, têm sido considerados como exercendo também funções químicas de proteção. A experiência, porém, parece indicar que no caso dos revestimentos deste tipo deve-se contar primordialmente com a integral resistência e continuidade da película.

Um outro tipo de revestimento não metálico que nos últimos tempos tem atraído a atenção dos tecnólogos é o da formação sobre o metal, de uma superfície mais resistente, pela combinação do metal da superfície com agentes apropriados. Vários são os revestimentos deste tipo. A fosfatação descoberta por Coslett em 1908, consiste em formar sobre o ferro ou aço uma película de fosfato de ferro de estabilidade suficiente para evitar a ferrugem em ambientes fracamente corrosivos. Este processo passou por vários aperfeiçoamentos e é conhecido por "parkerização" ou "bonderização" sendo hoje adotado industrialmente em grande escala para dar um tratamento anticorrosivo aos artefatos de aço.

Na industria dos automóveis, a fosfatação constitue um tratamento dado ao aço, preliminar á aplicação do revestimento de pintura.

A chamada oxidação do aço, obtida pelo tratamento dos artefatos com soluções alcalinas fortes, com nitritos, com ferrocianeto, dá origem a uma película de óxido de ferro cuja estrutura tem a propriedade de reter com grande firmeza, óleos, graxas e ceras; além da bela aparência que adquirem os objetos ficam eles dotados de grande resistência à ferrugem.

Revestimentos do mesmo tipo são utilizados na proteção do chumbo pela formação de uma película de sulfato de chumbo, na proteção do magnésio pela formação de fluoreto de magnésio, na prata, pela formação de cloreto de prata, etc.

Maior proteção é conferida ao alumínio pela anodização, pela qual se forma sobre o alumínio, eletricamente, uma camada de óxido, suscetível de ser pigmentada, emprestando assim aos artefatos também distinta aparência. O tratamento do ferro pelo tetracloreto de silício, produz uma liga superficial de ferro-silício que dá ao ferro a mesma propriedade de resistência aos ácidos fortes encontrada no ferro de 14% de silício.

REVESTIMENTOS METÁLICOS

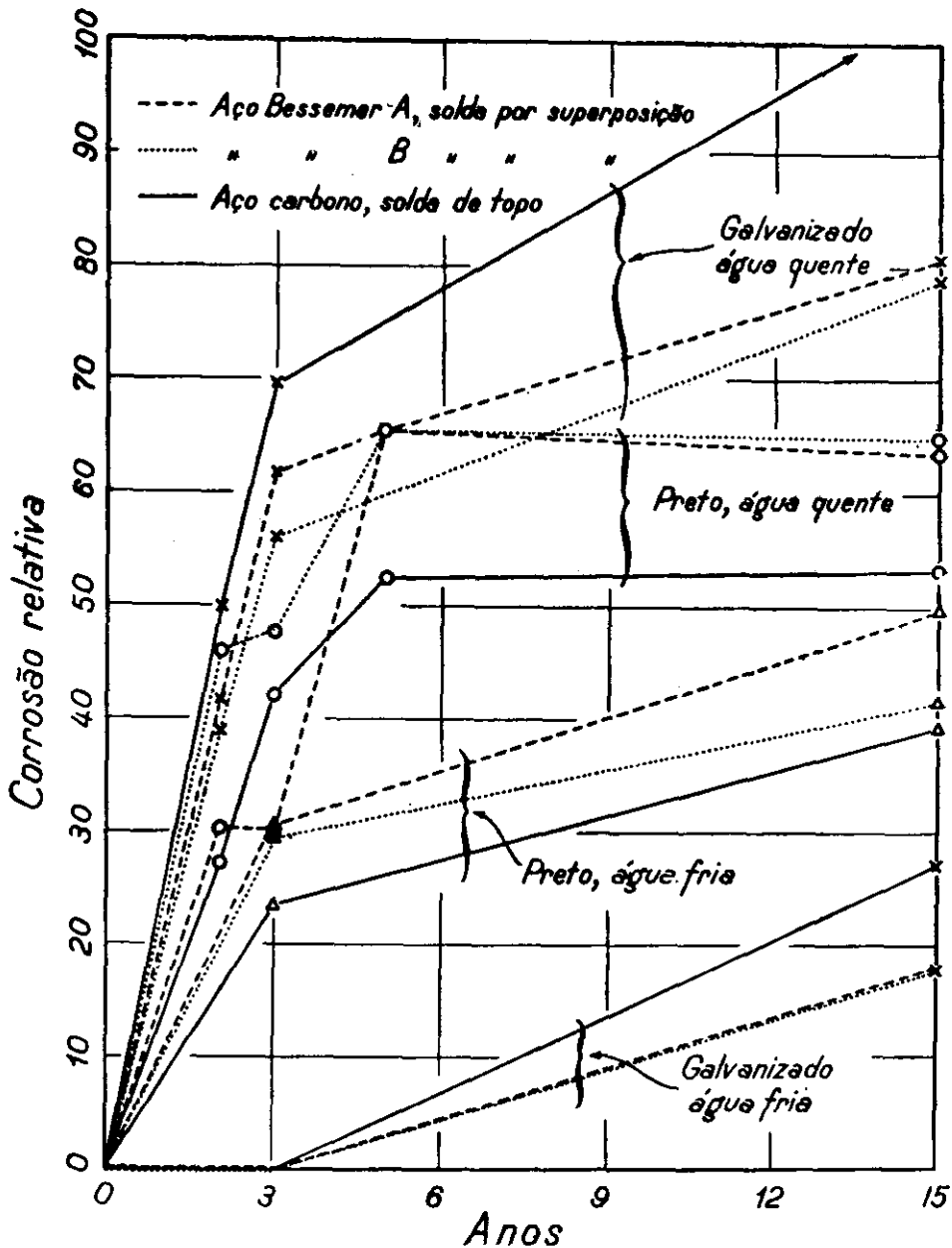
Os revestimentos metálicos podem ser divididos em dois importantíssimos grupos: o dos revestimentos solúveis ou sacrificáveis e o dos revestimentos inatacáveis.

Os revestimentos inatacáveis são formados por metais mais nobres do que o metal base, e são, por si sós, inatacáveis pelo agente corrosivo em cujo ambiente deve permanecer. Tais são os revestimentos de cobre, estanho, níquel e cromo. Além de sua inerente resistência á corrosão, esses revestimentos principalmente os destes dois últimos metais, apresentam bela aparência, tornando-os desejáveis nos artefatos que devem servir também como adornos.

Apresenta, porém, o revestimento metálico nobre um grave inconveniente. A sua proteção contra a corrosão só é integral quando o revestimento é perfeito; se não fôr contínuo e livre de poros, em vez de proteger contribue para acelerar a corrosão do metal subjacente. De fato, no elemento galvanico que se forma metal nobre — metal comum, de acôrdo com os respetivos potenciais reversíveis, o metal comum funciona como anodo, dissolvendo-se. Aí, pois, encontramos a explicação eletroquímica da rapidez com que muitas vezes, se corroe o ferro e o aço revestido por um desses metais. Enquanto a película de revestimento é íntegra, a proteção é perfeita: logo que se manifesta uma solução de continuidade a corrosão se estabelece e progride rapidamente.

Os revestimentos metálicos chamados sacrificáveis são constituídos de metais menos nobres do que o metal que devem proteger. Exemplo importante desta classe nos é apresentando pelo chamado ferro galvanizado. O zinco que constitue o revestimento é um metal menos

nobre do que o ferro; no par galvânico, o zinco é o anodo e o ferro é o catodo. A proteção conferida pelo zinco é perfeita, poros ou discontinuidades não tendo a mesma importância assinalada no caso anterior, a proteção conferida pelo revestimento estendendo-se às vizinhanças dentro de um raio apreciável. Naturalmente essa proteção ao metal subjacente só existe enquanto estiver presente o metal anódico. Ora a proteção por este fornecida, o é a custa de sua destruição. É fácil, pois, concluir que nos meios fortemente corrosivos este tipo de revestimento é uma solução precária. Na atmosfera comum e em muitos solos, o zinco é um revestimento de alto valor protetor. Já não se dá o mesmo em ambientes em que predominam águas de reação ácida pronunciada.



A este respeito vale a pena comentar o uso de tubos galvanizados na condução das águas do abastecimento. Quando as águas são apenas fracamente corrosivas, o revestimento de zinco talvez encontre justificação; podemos, todavia, alegar que se a água é fracamente corrosiva mesmo o ferro seria atacado apenas lentamente. Esse pequeno ataque poderia, porém, contribuir para tornar as águas ferruginosas, dando-lhe aspecto desagradável e pela deposição de óxidos de ferro manchar peças esmaltadas. O revestimento de zinco enquanto existir evita êsses inconvenientes.

No caso de águas fortemente corrosivas a camada de zinco é destituida de qualquer significado protetor; nestes casos o emprego de tubos galvanizados apenas contribue para tornar mais despendiosas as instalações. Sendo o zinco menos nobre do que o ferro, êle é mais facilmente corrosível do que o ferro; uma película de alguns décimos de milímetro tem, pois, duração menor do que uma equivalente de ferro.

Na condução de água quente a situação se agrava; o emprego do tubo galvanizado é mesmo contraproducente. A temperatura de cêrca de 60.º C, o zinco torna-se catódico em relação ao ferro e, portanto, a sua presença contribue para acelerar a corrosão do ferro.

Os dados que vamos apresentar, referentes a ação corrosiva das águas de Baltimore sôbre diferentes tipos de tubulações, ilustram o que acabamos de dizer. Inicialmente desejamos esclarecer que neste caso as águas são fracamente corrosivas para o ferro, e mesmo levemente alcalinas. A corrosão das tubulações foi avaliada pela profundidade média de 10 cavidades de corrosão mais profundas. Em água quente verificamos a absoluta inutilidade da galvanização. Na água fria, nos três primeiros anos não houve formação de cavidades enquanto permaneceu a camada de zinco; a seguir a corrosão progrediu na mais favorável das hipóteses, com a mesma velocidade dos tubos não galvanizados.

PROTEÇÃO CATÓDICA

A proteção catódica é considerada como um dos mais econômicos meios de proteger contra a corrosão externa, as canalizações, os tanques de óleo, etc.

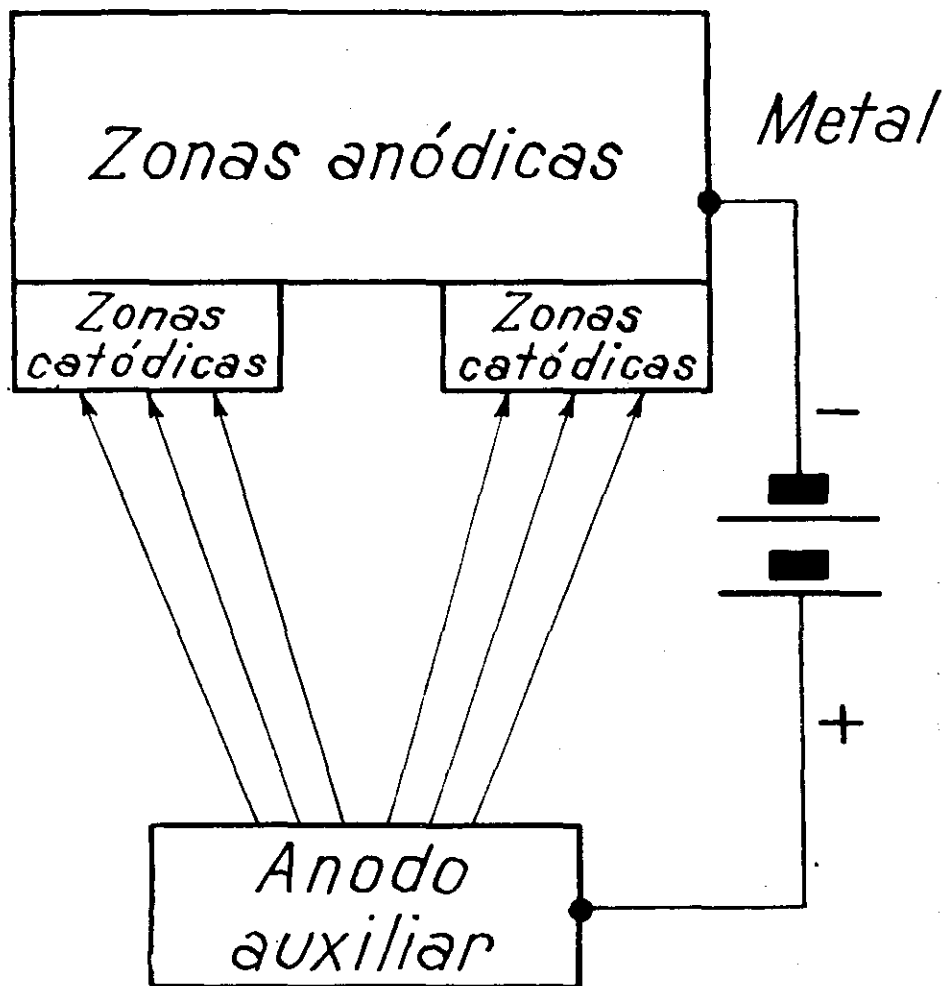
É uma aplicação direta dos ensinamentos da teoria eletroquímica da corrosão.

Já vimos que a existência de impurezas num metal é responsável pela formação de elementos voltáicos dos quais decorre, pela função do metal principal como anodo, a sua corrosão. É o que nos mostra esquemáticamente o desenho. Resulta uma eletrolise, a corrente dirigindo-se do anodo para o catodo produzindo a corrosão do metal principal.

Suponhamos agora colocar nas adjacencias do metal e no mesmo meio corrosivo um eletrodo adicional, estabelecendo com uma fonte

externa de potencial, (pilhas, por ex.) um circuito elétrico como indicado no diagrama, produzindo uma corrente elétrica em sentido contrário ao da corrente de corrosão: transforma-se o metal principal em catodo de um circuito em que o eletrodo adicional é anodo.

Dessa forma neutralizam-se as correntes elétricas entre as inúmeras zonas anódicas do metal principal e as zonas catódicas das im-

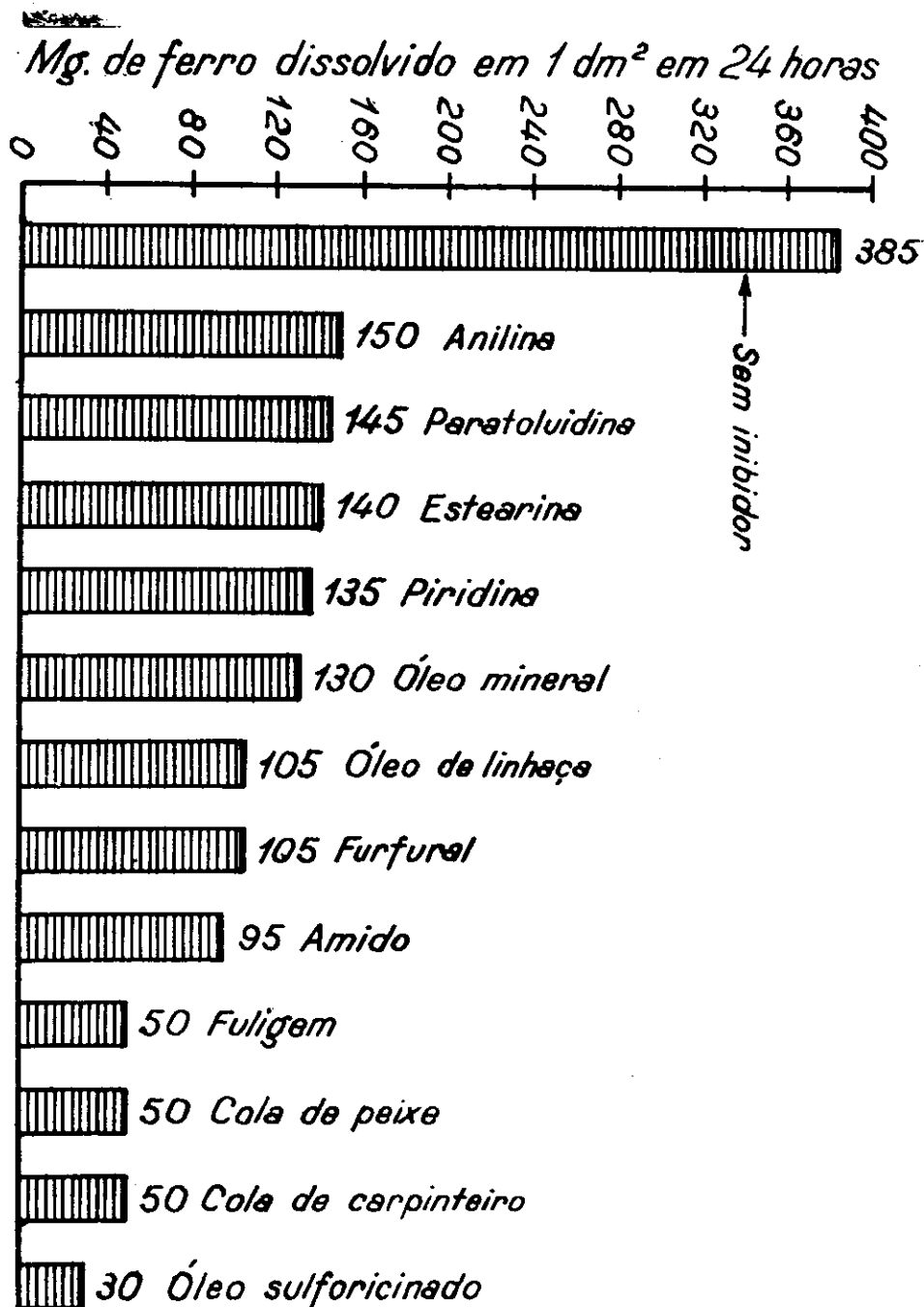


purezas, causa da corrosão. Enquanto prevalecer esse circuito a corrosão do metal principal será reduzida praticamente a zero.

A proteção catódica pode ser conseguida também pelo emprego de um anodo de metal menos nobre que o metal que se quer proteger; dessa forma dispensa-se a fonte externa de corrente e a proteção é conseguida a custa do sacrifício do metal menos nobre. Como anodos neste casos são empregados o Zn e Mg.

INIBIDORES

A importância dos inibidores como agentes de combate à corrosão só foi reconhecida em época relativamente recente, embora o seu uso já de há muito estivesse consagrado em metalurgia, na decapagem ácida para a aplicação de revestimento metálicos. Destina-se a decapagem ácida como é sabido, á remoção da crosta de óxidos que recobre os metais e permitir a adesão íntima do revestimento que se quer



aplicar. Empregam-se para êsse fim soluções de ácido sulfúrico ou clorídrico de concentração de 5 a 10%. Essa crosta em sua quasi totalidade é removida com relativa facilidade em poucos minutos. A necessidade de remover o restante, obriga a prolongar a decapagem e como consequência expõe o restante da superfície do metal à ação do ácido. Isso, além de constituir um desperdício, traz como consequência a retenção de hidrogênio na superfície, conferindo ao metal propriedades indesejáveis.

A adição ao ácido de certos compostos orgânicos mais ou menos complexos, sem afetar a remoção da crosta, reduz o ataque do metal e a formação de hidrogênio. Tais são os inibidores.

O gráfico que vamos projetar nos mostra a influência inibidora de algumas substâncias sobre o ataque do ferro.

A ação dos inibidores é atribuída á formação de uma película extremamente aderente à superfície do metal, formada de moléculas que pelo seu tamanho, arranjo, e, talvez, localização de cargas elétricas, impede que os ions de hidrogênio (e outros ions talvez) atinjam a superfície metálica.

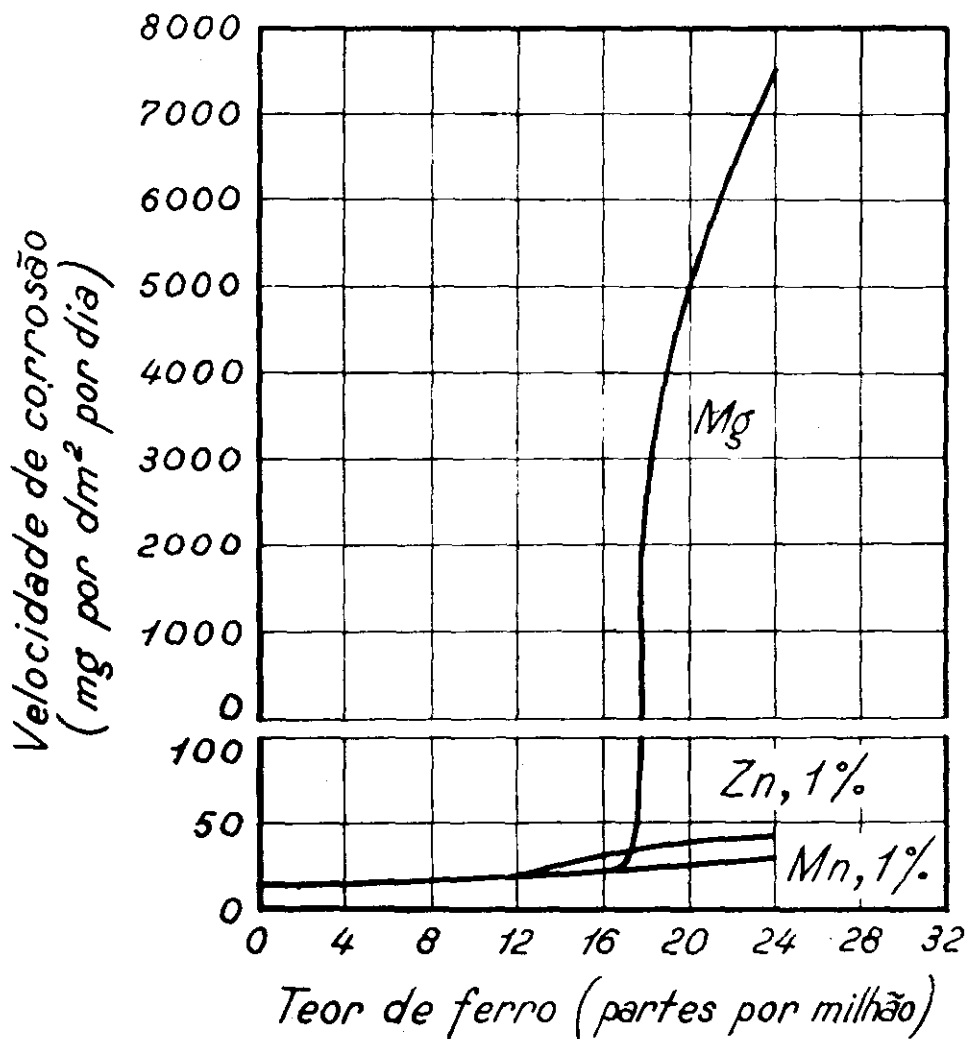
O mecanismo da inibição não se distingue nitidamente do da apassivação, alguns autores considerando ser esta um caso especial daquela. A apassivação, porém, se caracteriza, como dissemos, pela alteração do potencial reversível do metal, deslocando-o na série eletromotriz, no sentido de maior nobreza.

IMPUREZAS METÁLICAS

A presença de impurezas metálicas mais nobres do que o metal básico desempenhando função decisiva na corrosão dos metais induziu o Metalurgista à produção de metais de alta pureza.

De fato, grandes progressos tem sido assinalados nessa direção e permitimo-nos citar a produção do alumínio, do magnésio e do ferro puros. No caso do alumínio e do magnésio, a sua purificação tem contribuído notavelmente no sentido de torna-los mais resistentes á corrosão. No caso do ferro, já pouca vantagem se tem conseguido, visto que aí a oxigenação diferencial representa papel tão importante quanto a presença de impurezas. A purificação dos metais nem sempre, portanto, representa uma solução satisfatória. Além disso, ela nem sempre é viável quanto encarada pelo seu custo. Assim, o Metalurgista tem procurado uma solução deste problema noutra direção: a neutralização do efeito nocivo de certas impurezas pela adição de outros metais.

Citaremos como exemplo o magnésio onde o teor de 0,017% de ferro constitue o limite tolerado para torna-lo aproveitável em contáto com a água do mar. A nocividade do ferro pode, porém, ser neutralizada, se ao magnésio adicionarmos manganéz ou o zinco em teores de 1%. O diagrama que vamos projetar ilustra esse comportamento do magnésio quando submetido a ação de uma solução de 3% de cloreto de sódio.



Uma das mais recentes aplicações dos metais puros, como também o mais recente dos métodos de proteção dos metais, encontra-se na produção de chapas pelo processo conhecido como "Alclad". Trata-se de um aproveitamento econômico dos metais obtidos em alto estado de pureza. A chapa é constituída de duas camadas, uma externa, delgada, de alumínio de alto grau de pureza e, portanto, altamente resistente á corrosão, e outra subjacente, constituída de uma liga de alumínio com as propriedades físico-mecânicas desejadas.

O seguinte fato é um exemplo da extraordinária vantagem que oferece este novo tipo de metal: tanques de gasolina de aviões, construídos com uma das ligas de alumínio mais resistentes a corrosão e de propriedades mecânicas apropriadas (alumínio conteúdo 1,25% de manganês), requerem reparos pela perfuração do fundo, em média, cada 4 mil horas. Aplicando-se á mesma liga o processo Alclad, revestindo-a de alumínio puro, os tanques têm resistido sem perfurar a mais de 16.000 horas.

ADIÇÃO DE OUTROS METAIS

A formação de ligas pela adição de certos metais com o fim de obter materiais com propriedades definidas e, especialmente, resistentes á corrosão é um dos grandes desenvolvimentos que presenciamos, neste século, nos domínios da metalurgia.

Na composição das ligas resistentes á corrosão tem-se lançado mão principalmente dos metais que apresentam em larga escala a propriedade de apassivar-se permanentemente: níquel, cromo, molibdênio e tungstênio. Pela grande aplicação que tem encontrado na indústria merecem ser destacados os chamados aços inoxidáveis, as ligas de cobre e níquel conhecidas sob a designação do Monel e as ligas de níquel e cromo.

AÇOS INOXIDÁVEIS

Farta é a literatura técnica e científica que se ocupa dos aços inoxidáveis; inúmeros estudos visando esclarecer o mecanismo da resistência á corrosão desses materiais têm sido publicados.

São o cromo, principalmente, e o níquel os metais de adição que emprestam ao aço as notáveis propriedades de resistência á corrosão.

Essa resistência resulta precisamente da passividade que o cromo adquire quando submetido a ação do oxigênio ou de um agente oxidante.

Se voltarmos a nossa tabela da série eletromotriz verificamos que enquanto o níquel é um metal que ocupa um lugar de nobreza, o cromo se apresenta menos nobre do que o próprio ferro. Quando, porém, o cromo se apassiva, o seu potencial o coloca entre o cobre e a prata. A resistência á corrosão, pois, é propriedade que caracteriza o cromo e suas ligas quando êles se acham apassivados e este estado só prevalece em meios oxidantes. Em ambientes corrosivos, em ausência de agentes oxidantes, os aços inoxidáveis tornam-se ativos e sujeitos á corrosão. O mesmo efeito produzem os agentes que destroem a passividade com os cloretos.

O níquel e suas ligas, por outro lado devem a sua resistência á corrosão ao fato de, pelo seu baixo potencial resersível, apresentarem condições menos favoráveis á descarga dos ions hidrogênios. A relativa resistência desses materiais aos meios ácidos pode ser destruída se a presença de oxigênio contribuir para a eliminação do hidrogênio. Por isso, ao contrário do que se dá com as ligas de cromo, o fator mais importante na corrosão das ligas de níquel de alto teor, são as condições oxidantes. Estas ligas, em meios redutores são mais resistentes do que as ligas de cromo.

LIGAS DE COBRE

Das ligas produzidas pelo homem são as de cobre as que primeiro prestaram os seus serviços á tecnologia. Quer os latões quer os bronzes, além de possuírem propriedades físicas e mecânicas que as distinguem do cobre, mostram boa resistência à corrosão em ambientes fracamente corrosivos.

Em ambientes mais corrosivos, a vida dessas ligas é, menos prolongada do que a do cobre. A falta de homogeneidade nos latões é sempre propícia á formação de pares galvânicos, tornando-se isso notável no fenômeno conhecido como dezincificação dos latões, em virtude da qual a liga se empobrece de zinco.

Especial interesse tem sempre despertado a corrosão das ligas de cobre pela água do mar. É que, nos navios, os condensadores das máquinas de vapor, construídos de latões ou bronzes, têm sempre constituído um problema de difícil solução. Vários fatores agravam o problema: os característicos corrosivos da água do mar, o seu movimento e por fim a flora e fauna marítima — notando-se que a corrosão em geral, é tanto menor quanto maior o desenvolvimento biológico.

LIGAS DE COBRE-NÍQUEL

As ligas de cobre que maior contribuição trouxeram ao combate da corrosão são as de cobre-níquel. Estas são menos corrosíveis do que o cobre e o níquel puros. O níquel, pela sua tendência em apassivar-se, apesar de menos nobre do que o cobre, é mais resistente á corrosão. As suas ligas, mesmo quando passamos de 99% de Ni a 99% de Cu não mostram grandes diferenças em relação a corrosão; é isso explicável pela constância do potencial reversível dessas ligas.

<i>Ligas</i>	<i>Níquel</i>	<i>Monel</i>	<i>Cupro-Níquel</i>	<i>Almirantado</i>	<i>Cobre</i>
<i>Composição %: Ni</i>	98,9	70,0	44,6	28,9	0,0
<i>Cu</i>	0,0	27,8	53,9	69,7	99,9
<i>Corrosão (mg/dm²/dia)</i>	2,2	0,8	1,0	3,5	9,0
<i>em solução de NaCl</i>					
<i>aproximadamente 5%</i>					

LIGAS DE ALUMÍNIO E MAGNÉSIO

Os metais leves, alumínio e magnésio, tal importância industrial adquiriram que se justifica a extensão das pesquisas realizadas com o fim de torná-los mais resistentes á corrosão. Desses estudos decorre o grande número de ligas que são hoje do domínio da tecnologia, ligas essas que permitem o emprêgo desses metais com toda a segurança.

O alumínio já possui por si só uma resistência notável á corrosão, principalmente nos meios oxidantes. É que na superfície há a formação, que podemos chamar automática, de uma película fina de óxido altamente insolúvel a qual protege o metal subjacente, com tanto maior eficiência quanto maior for a sua integridade e continuidade. A presença de impurezas no alumínio comercial, os defeitos superficiais resultantes da transformação do metal nas variadas formas exigidas pela indústria, possibilitam, porém, a existência de discontinuidade na película e acarretam certa suscetibilidade á corrosão.

É o alumínio puro, de 99,95%, mais resistente á corrosão do que qualquer uma de suas ligas.

Em soluções alcalinas, porém, a resistência do alumínio é muito pequena, porque os alcalis dissolvem a camada protetora de óxido; nestes casos, a utilização de ligas de alumínio contendo 2 a 4% de magnésio é aconselhável.

O magnésio também goza da propriedade de revestir-se de uma camada de óxido; esta, porém, é sensivelmente solúvel em água, principalmente, se esta contém gaz carbônico. Na atmosfera comum e mesmo em atmosferas marinhas o magnésio tem-se portado de forma recomendável.

É, porém, nas soluções salinas que o magnésio mostra-se extraordinariamente suscetível á corrosão ainda quando protegido por um revestimento. É que sendo o menos nobre dos metais comuns, constitui sempre o anodo não só para as impurezas que contém, extremamente nocivas já em baixíssimos teores, como também para os outros metais com que deve permanecer em contáto.

Meus senhores: a extensão de nossa palestra, provavelmente, já ultrapassou dos limites que a vossa boa vontade nos havia demarcado. Restringimos as nossas palavras á apresentação de alguns dos principais aspéto teóricos e práticos da corrosão encarada sob o ponto de vista eletroquímico; deixamos de referir-nos á corrosão puramente química, á corrosão que se processa em altas temperaturas, á corrosão externa das canalizações das grande cidades pelas correntes elétricas vagabundas, á corrosão de origem biológica. Não nos alongaremos, porém. Diremos para finalizar que a corrosão é um corolário da tendência da matéria em reverter ao estado termodinamicamente mais estável.

Quando o Metalurgista reduz os minérios ao estado metálico dependendo enormes quantidades de energia, esta energia armazenada sob outras formas acha-se sempre disponível para desencadear a corrosão — e esta espontâneamente reconduz o metal á forma em que a natureza nô-lo apresenta.