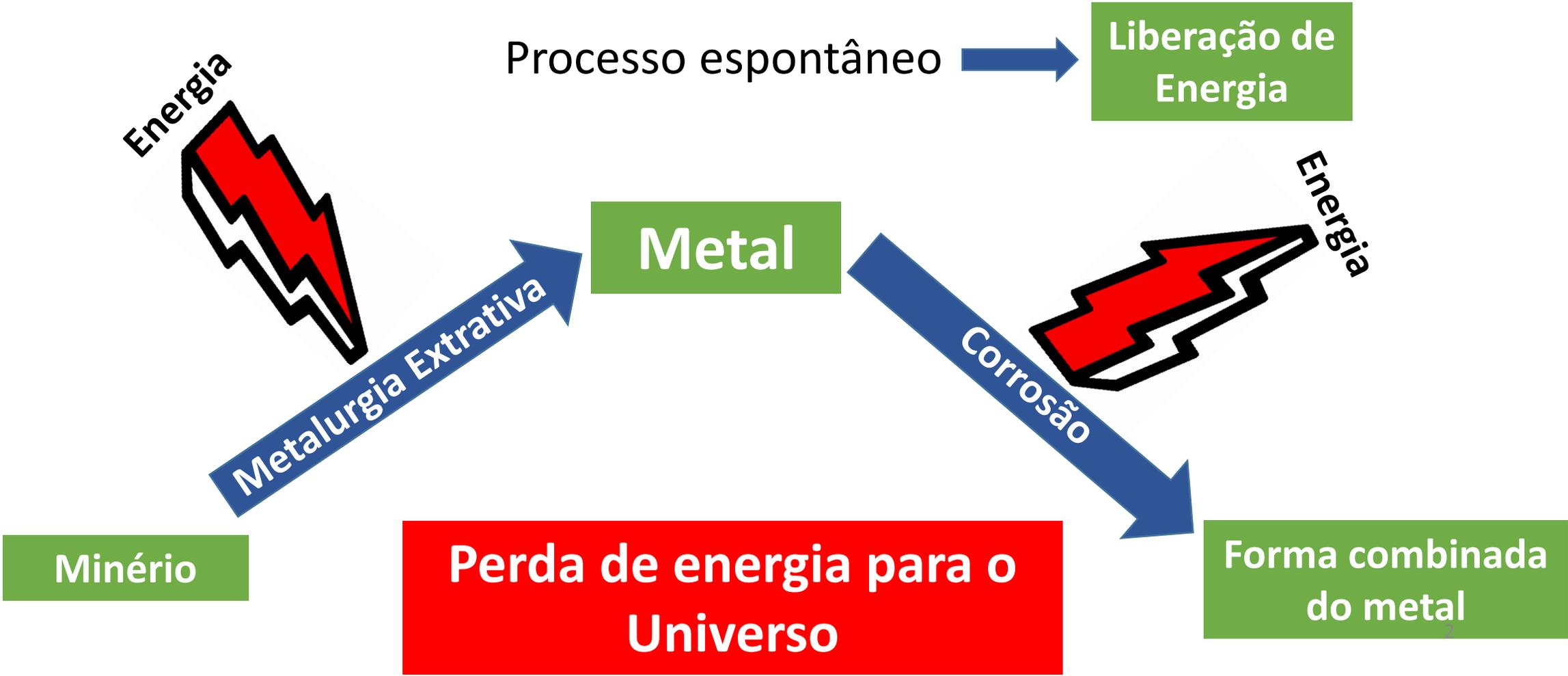


CORROSÃO CONCEITOS BÁSICOS

Corrosão

Interação metal + meio = deterioração das propriedades do material



Corrosão

Classificação da corrosão

Quanto ao mecanismo de interação – química e eletroquímica.

Forma de ataque – uniforme ou generalizada e corrosão localizada.

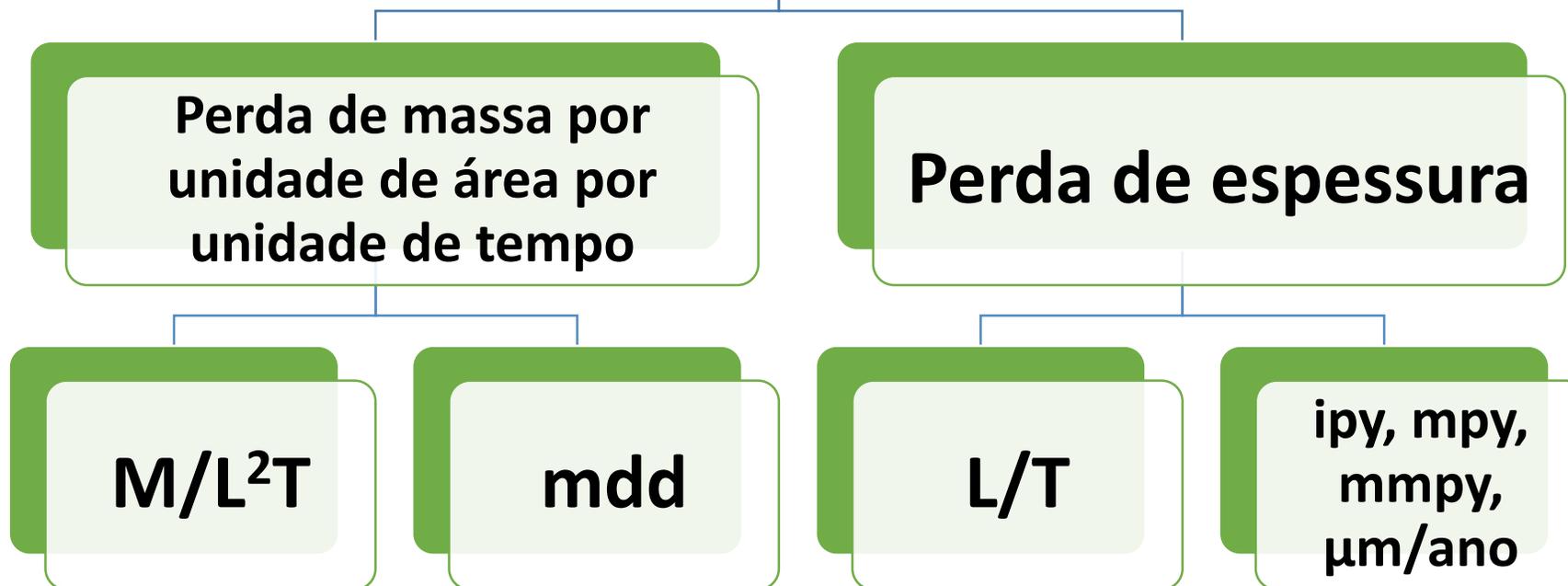
Quanto à presença de água – corrosão a úmido e a seco.

Quanto à temperatura – em baixas temperaturas e em temperaturas elevadas (> 200° C)

Corrosão Generalizada



Expressão da velocidade de corrosão



Corrosão Generalizada

Uma tubulação de aço exposta a um meio corrosivo durante um período de 1 mês sofreu uma perda de massa de 600 g. Sabendo que esta sofreu corrosão generalizada, e que a área total exposta ao meio corrosivo era de 1 m^2 , pede-se:

- Expresse a velocidade de corrosão em mdd. **Resposta:** 200 mdd
- Considerando que a densidade do aço é igual à densidade do ferro ($7,87 \text{ g/cm}^3$), seu principal constituinte, expresse a velocidade de corrosão em termos de perda de espessura nas seguintes unidades: mpy e $\mu\text{m/ano}$. **Respostas:** $927,5 \mu\text{m/ano}$ ou 36,5 mpy.

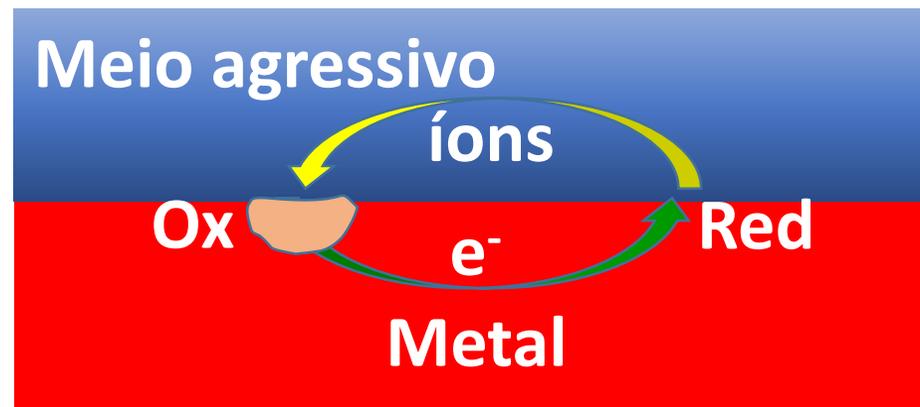
Corrosão Localizada



- Apenas regiões muito pequenas do metal são corroídas. **Pontos de iniciação geralmente estão associados a imperfeições microestruturais** (inclusões, precipitados de fases secundárias, contornos de grão);
- Pode levar à perfuração da estrutura;
- A velocidade de corrosão **não pode ser determinada por ensaios de perda de massa.**

Mecanismos de Corrosão

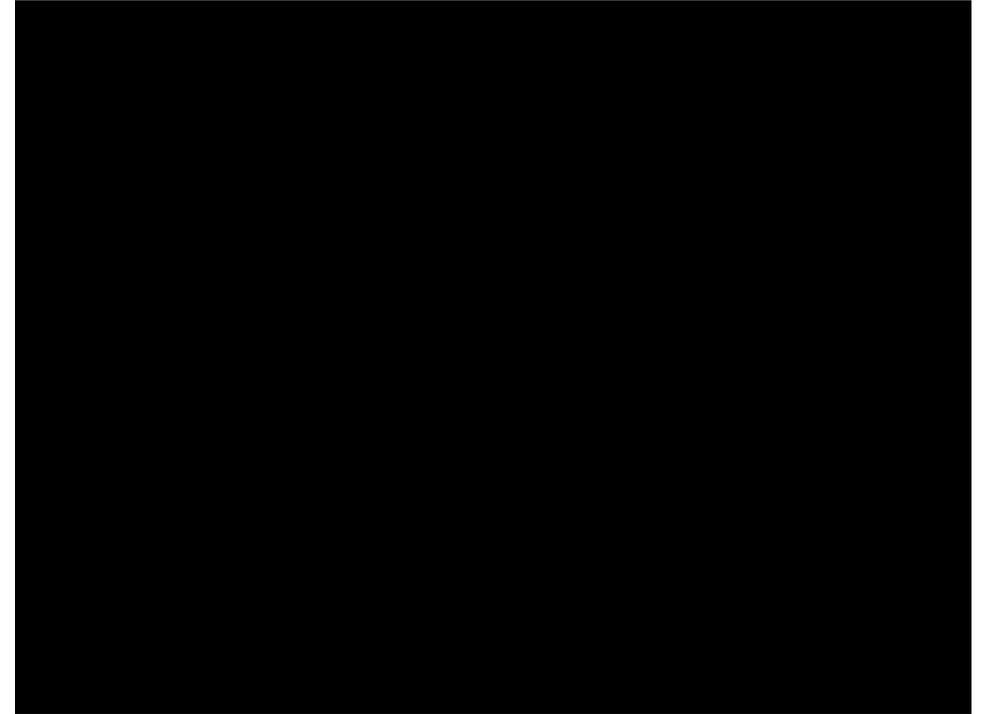
- Diferenciando reações químicas das reações eletroquímicas:



Nas reações eletroquímicas as semi-reações estão separadas fisicamente – ocorrem em locais distintos, e ocorre a passagem de corrente para alimentar o processo (eletrônica no metal e iônica no meio condutor).

Nas reações químicas os reagentes se aproximam a nível atômico – com sobreposição de orbitais atômicos ou interações eletrostáticas fortes.

Reações Químicas



Mecanismo Eletroquímico de Corrosão

95% dos casos de corrosão

Processo Anódico – oxidação do metal

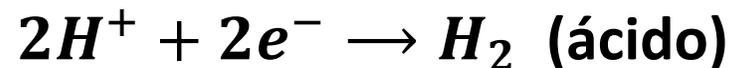
Processo Catódico – Redução de uma espécie do meio

Deslocamento de elétrons pelo circuito metálico

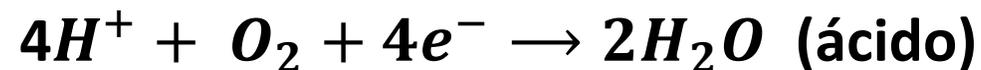
Fluxo iônico no meio em contato com o metal

Principais Reações Catódicas

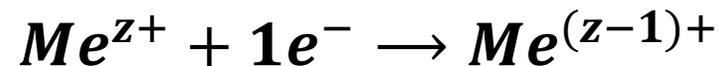
- Meios não aerados:



- Meios aerados:



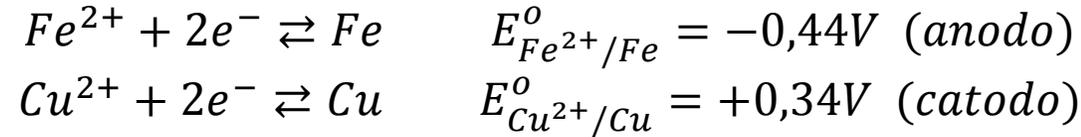
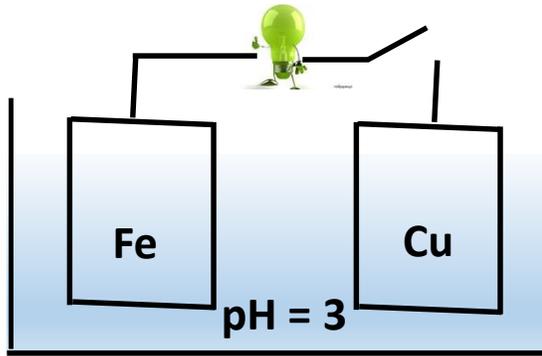
- Redução de íons metálicos oxidantes:



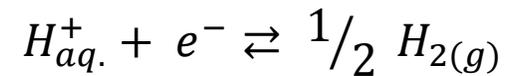
- Deposição de um metal mais nobre:



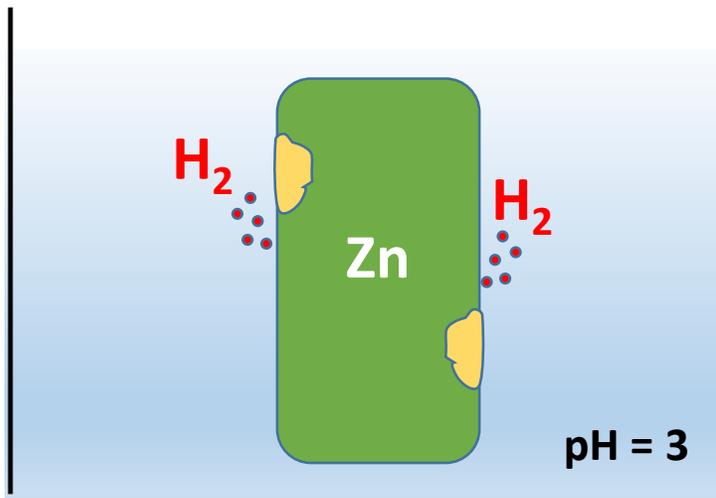
Influência da Microestrutura do Metal



$$E_{e(Fe^{2+}/Fe)} = -0,44 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = -0,617 V$$



$$E_{e(H^+/H_2)} = -0,059 pH = -0,177 V$$



- Evidências da corrosão do Zn – diminuição progressiva da massa e aumento da concentração de íons Zn²⁺ em solução;
- Evolução de hidrogênio – formação de bolhas.

Por que aparecem regiões anódicas e catódicas na superfície do metal?

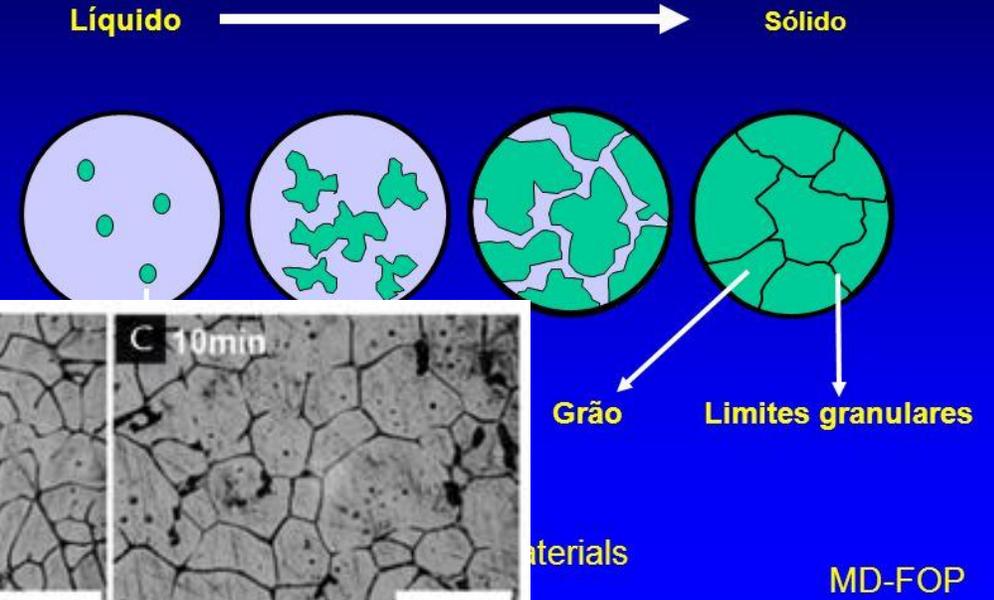
Principais fatores que levam ao aparecimento de regiões anódicas e catódicas no metal – FORMAÇÃO DE PILHAS

- Deformação superficial;
- Gradientes de concentração;
- Gradientes de temperatura;
- Liga não homogênea;
- Presença de intermetálicos e inclusões;
- **Regiões ativas nos contornos de grão.**

Solidificação de um metal a partir do estado fundido



Estágios de formação de grãos metálicos durante a solidificação de um metal fundido



Nos contornos de grão se concentram as impurezas. Eles são o ponto fraco da microestrutura dos metais.

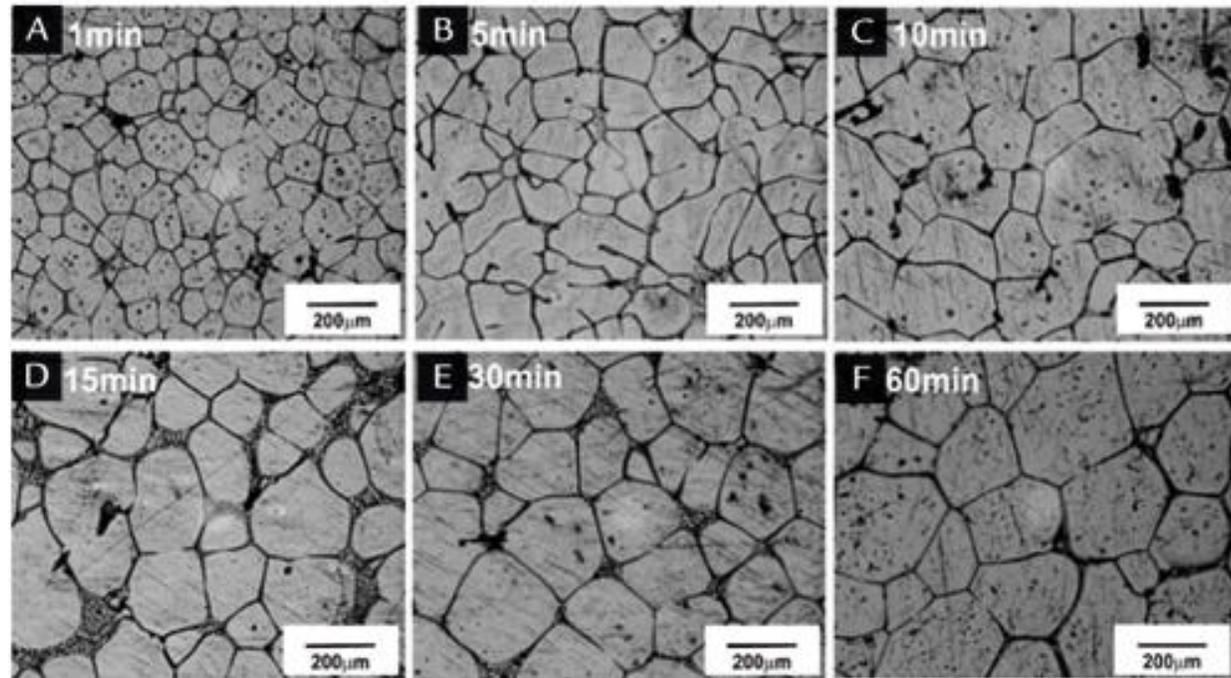
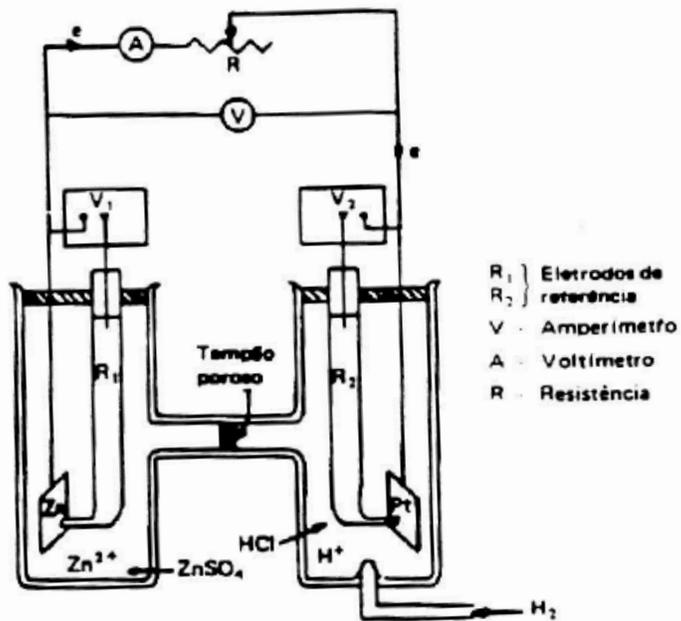
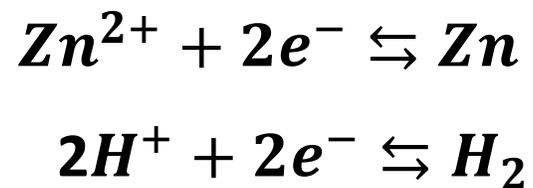


Figura 1
Microestruturas da liga de Al4Cu laminada a 25% e mantida por diferentes tempos de permanência no ESS, $T = 538^{\circ}\text{C}$, $f_s = 0,6$.

Uma pilha hipotética

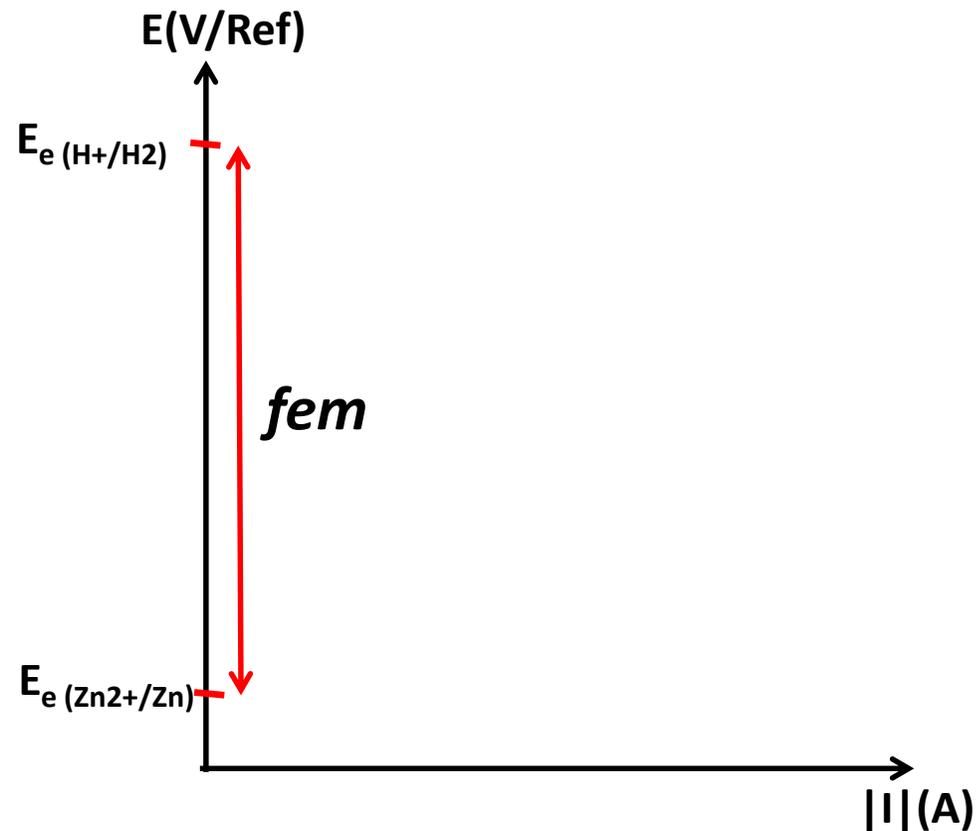


$t = 0$
 Circuito aberto
 $R \rightarrow \infty$
 Eletrodos em equilíbrio

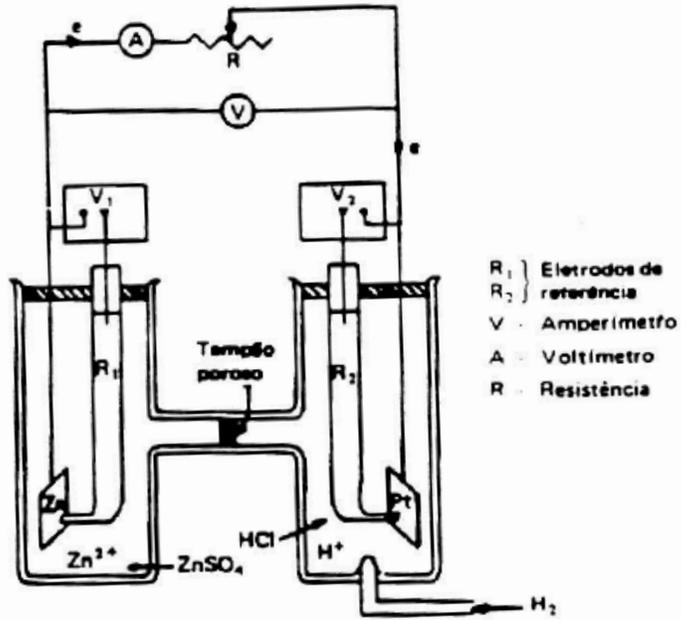


$$E^0 = -0,763\text{V}$$

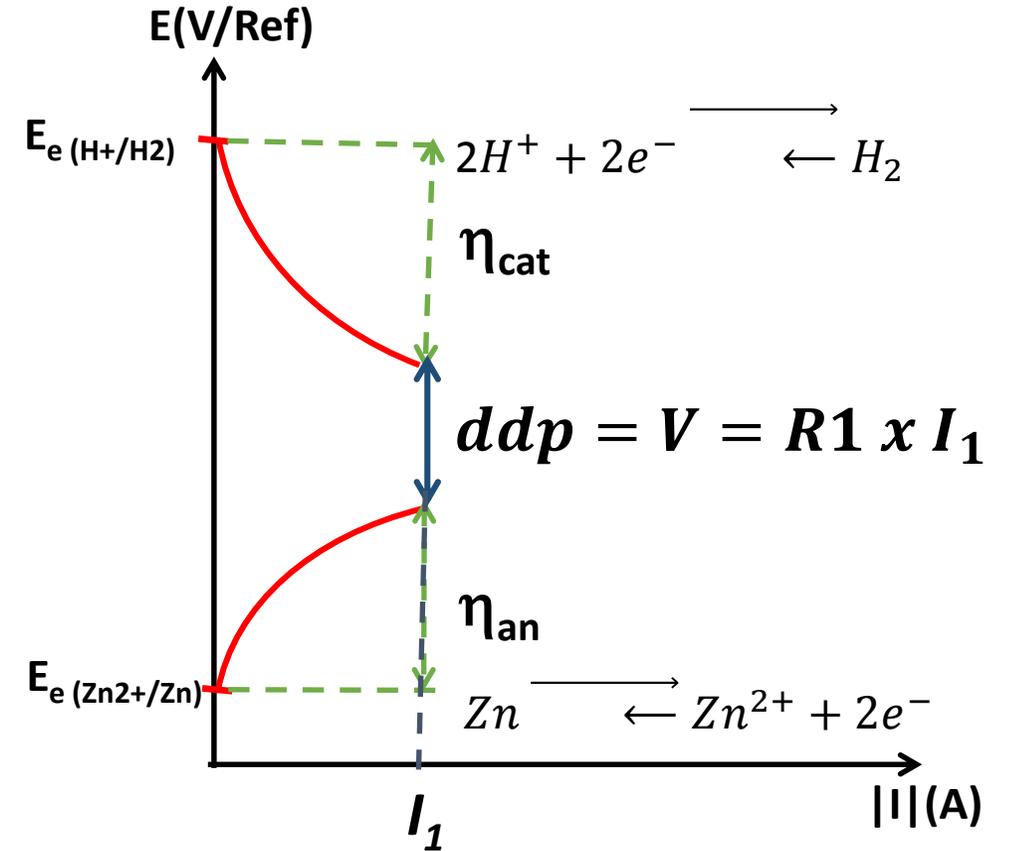
$$E^0 = -0,0\text{V}$$



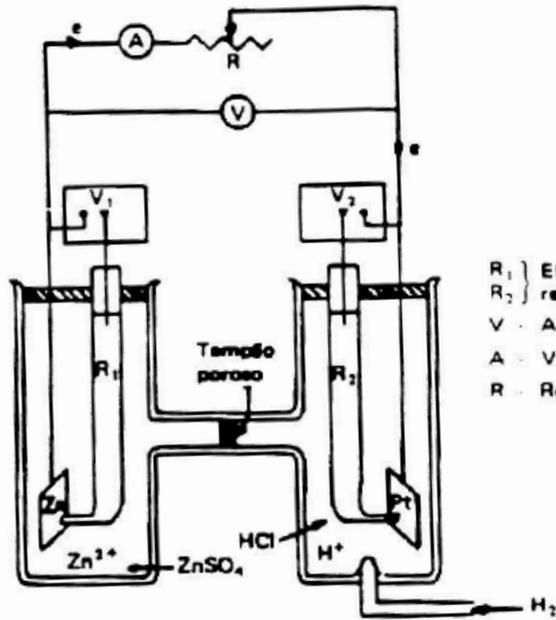
Uma pilha hipotética



$t > 0$
Circuito fechado
 $R = R_1$
Eletrodos polarizados



Uma pilha hipotética



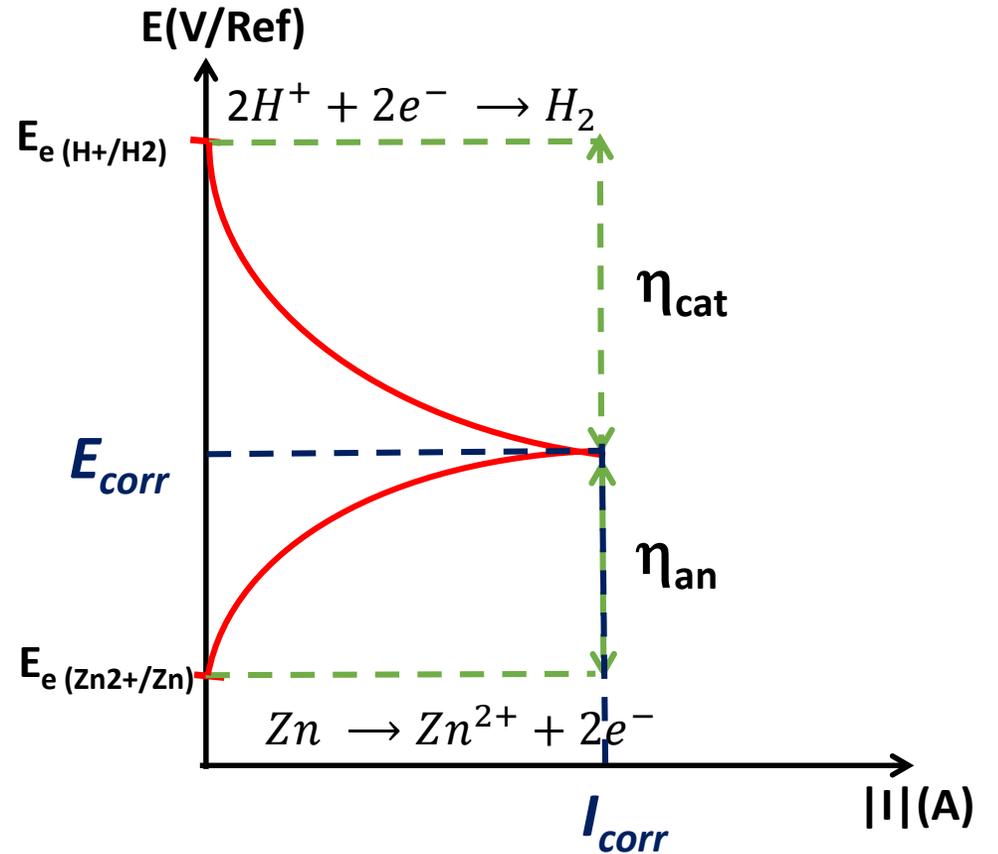
R_1 } Eletrodos de
 R_2 } referência
 V - Amperímetro
 A - Voltímetro
 R - Resistência

$t > 0$

Circuito fechado

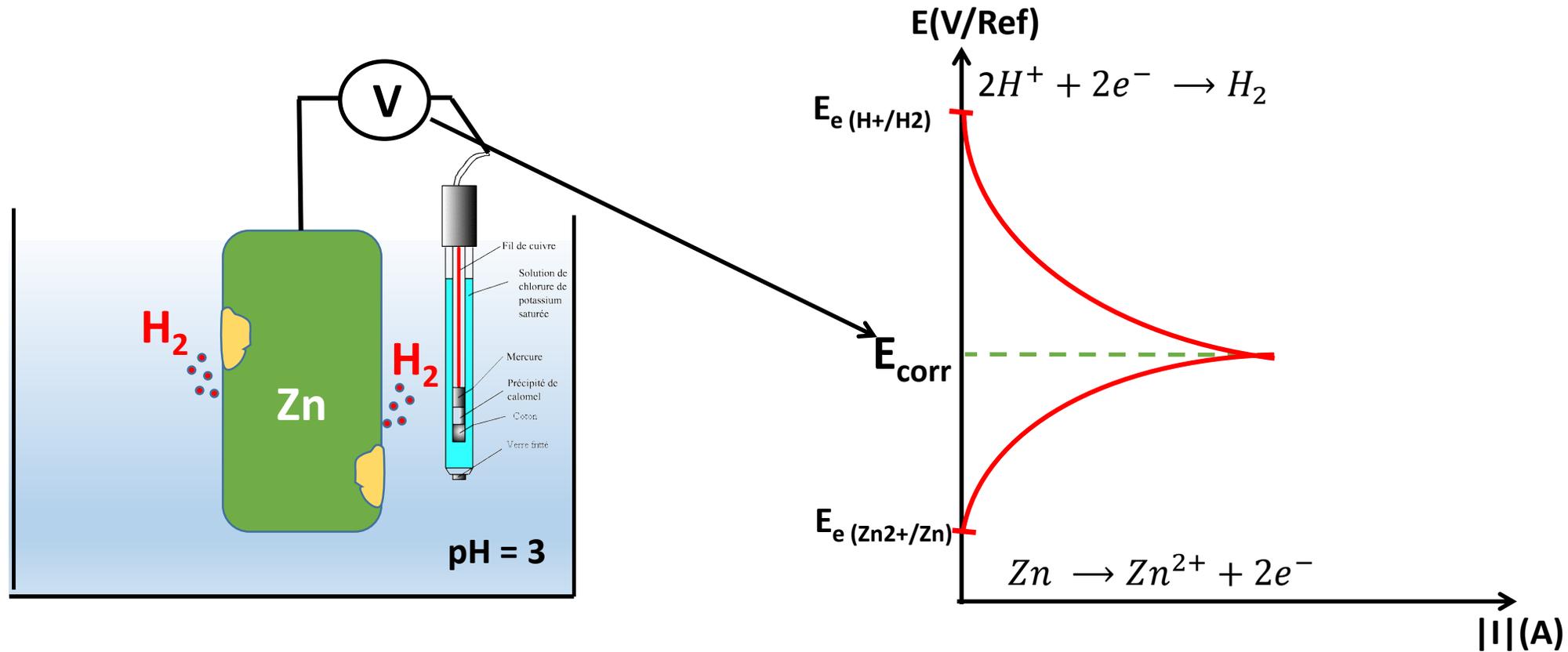
$R \rightarrow 0$

Eletrodos curto circuitados



$V_{Zn} = V_{Pt}$
 $R = 0$
 $\Delta V \cong 0$ (depende da resistência do eletrólito)
 $I_{Zn} = I_H = I_{corr}$

Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (E_{corr})



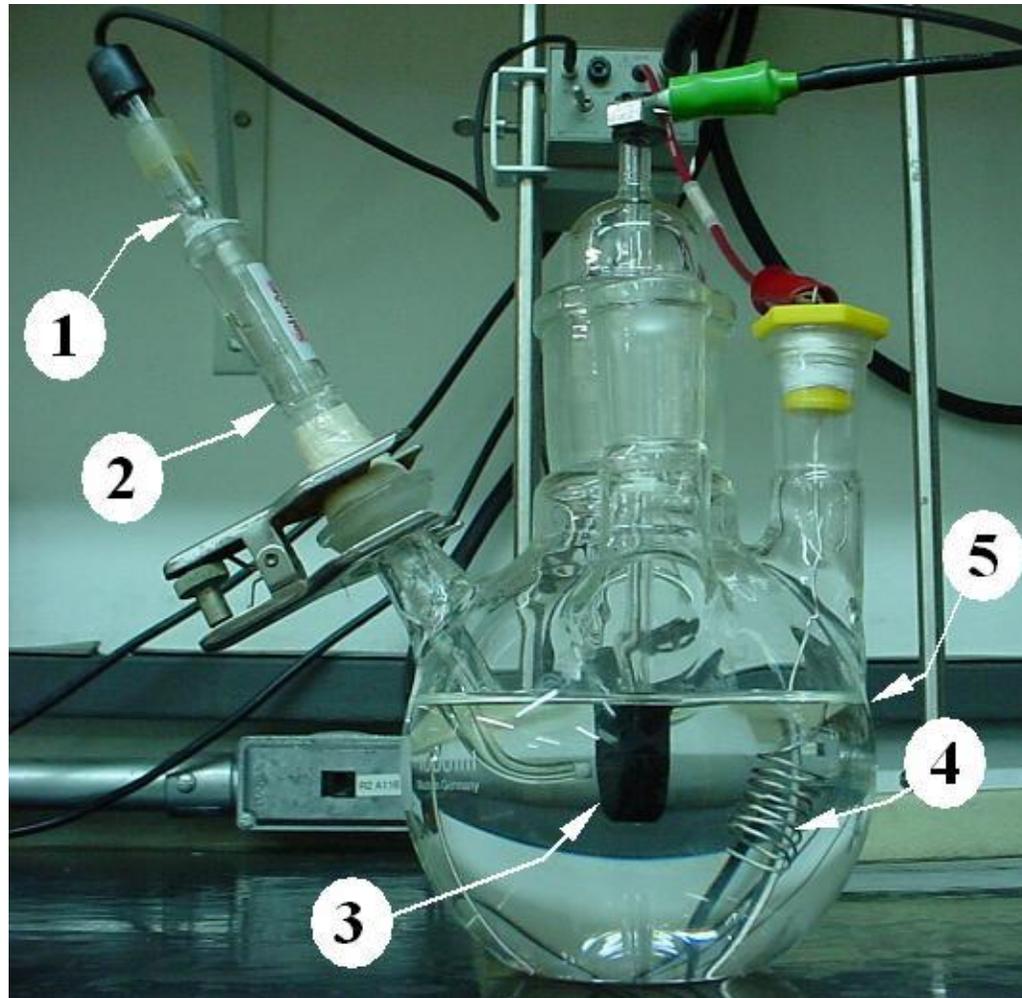
Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (Ecorr)

Eletrodo de Ag/AgCl

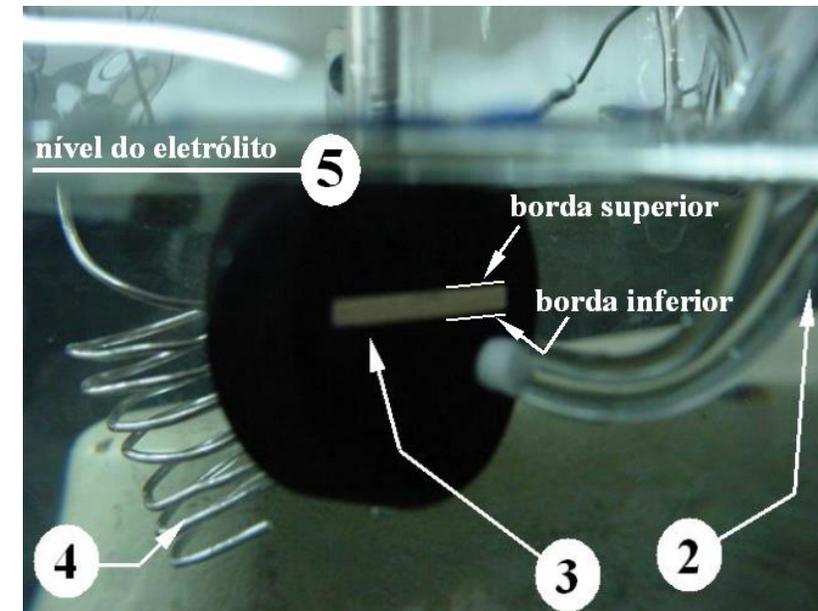


Eletrodo de Calomelano

Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (Ecorr)



1. Eletrodo de Referência (ECS)
2. Capilar de Luggin
3. Eletrodo de Trabalho – corpo-de-prova
4. Contra-eletrodo (Pt)
5. Nível do Eletrólito



Medida Experimental do Potencial de um Metal em um Meio Corrosivo (Ecorr)



*Fotos: Gentileza Eng. Rodrigo César Nascimento Liberto;
Relatório Final FAPESP, processo 04/13072-0; 30/05/2007.*

Eletrodos de Referência e seus Potenciais

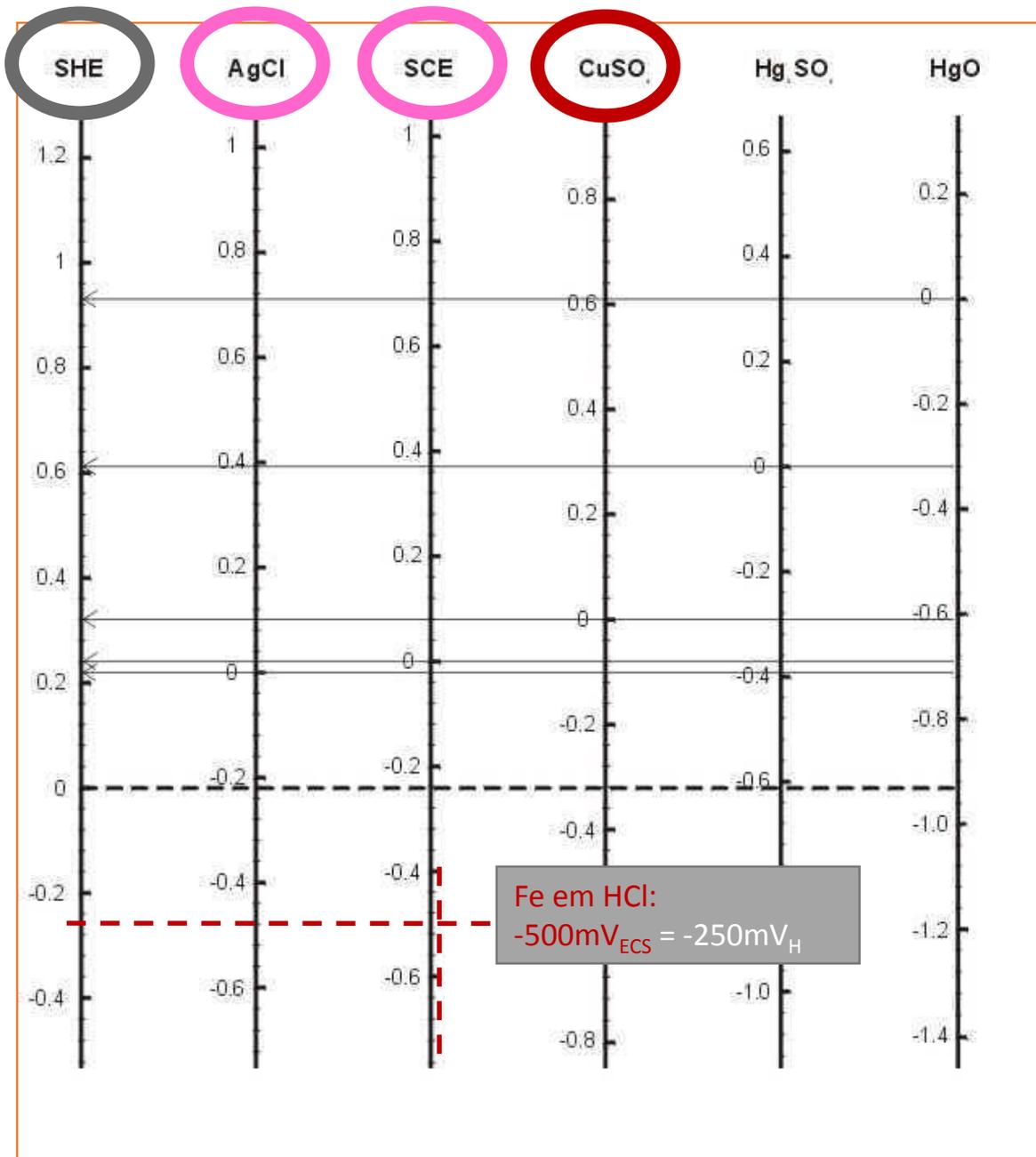
(WEST, John M. *Basic corrosion and oxidation*. New York : John Wiley & Sons, 2. ed., 1986, p.97.)

Eletrodo	V, EHS a 25°C
Hg, Hg ₂ Cl _{2(s)} /Cl ⁻ (aq, sat. KCl)	+0,25 (+0,241*)
Cu/Cu ⁺² (aq, sat. CuSO ₄)	+0,32 (+0,318*)
Ag, AgCl _(s) /Cl ⁻ (aq, 1mol/kg KCl)	+0,29
Ag, AgCl _(s) /Cl ⁻ (aq, água do mar)	+0,25

$$E_H = E_{ECS} + 0,25$$

* Valor da tabela de conversão:

<http://www.nace.org/nace/content/library/corrosion/References/Potential.asp>



$$E_H = E_{\text{ECS}} + 0,25$$

Conversão de E medidos por diferentes Eletrodos de Referência

Gráfico de conversão:
<http://www.nace.org/nace/content/library/corrosion/References/Pot-scales.asp>

Conversion Between Reference Electrodes

Here is a simple graphical aid to convert voltages between the most common reference electrode scales.

Reference Electrode Potentials

Conversão de E
medidos por
diferentes Eletrodos
de Referência

Tabela de conversão:
<http://www.nace.org/nace/content/library/corrosion/References/Potential.asp>

Name	Nernst Equation (V vs. SHE)	Potential (V vs. SHE)	T coefficient (mV °C ⁻¹)
Hydrogen (SHE)	$E^0 - 0.059 \text{ pH}$	0.00	..
Silver chloride	$E^0 - 0.059 \log a \text{ chloride}$	0.2224	-0.6
	0.1 M KCl	0.2881	..
	1.0 M KCl	0.235	..
	saturated (KCl)	0.199	..
	seawater	~-0.250	..
Calomel	$E^0 - 0.059 \log a \text{ chloride}$	0.268	..
	0.1 M KCl	0.3337	-0.06
	1.0 M KCl	0.280	-0.24
(SCE)	saturated (KCl)	0.241	-0.65
Mercurous sulfate	$E^0 - 0.0295 \log a \text{ sulfate}$	0.6151	..
Mercuric	$E^0 - 0.059 \text{ pH}$	0.926	..
Copper sulfate	$E^0 + 0.0295 \log a \text{ copper}$	0.340	..
	saturated	0.318	..

A visual chart was produced to convert the voltages read with various reference electrodes.

Potencial de Corrosão

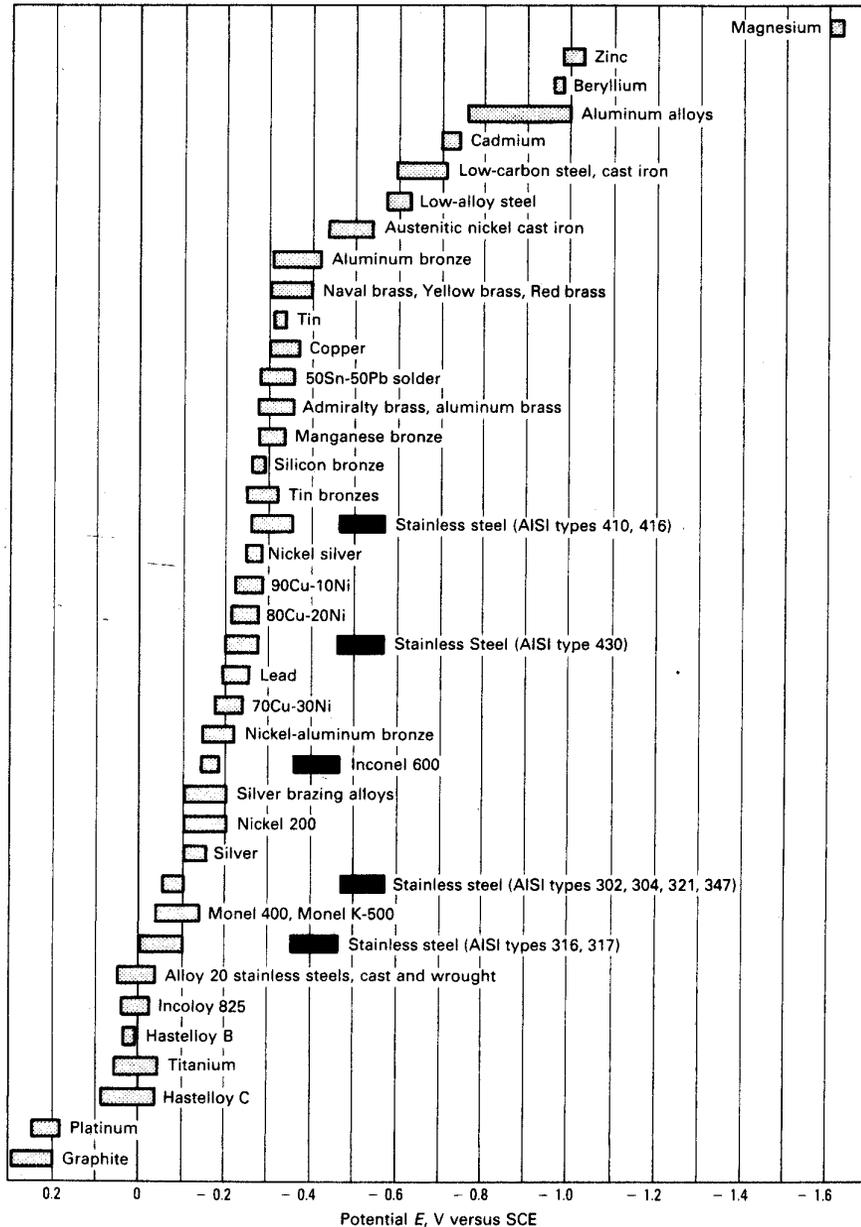
- Potencial no qual a velocidade de oxidação do metal (reação anódica) é praticamente igual à velocidade de redução de uma espécie do meio.
- No potencial de corrosão – a corrente líquida na interface é zero.
- Diferentemente do potencial de equilíbrio, **no potencial de corrosão tem reação líquida no eletrodo pois a natureza das reações de oxidação e de redução são diferentes.**

IMPORTANTE – O potencial de corrosão tem sempre um **VALOR INTERMEDIÁRIO** entre o potencial de equilíbrio do metal (espécie que se corrói) e o potencial de equilíbrio do oxidante que se encontra no meio. **O METAL ESTÁ POLARIZADO ANODICAMENTE!**

Corrente de Corrosão

- Corrente de curto-circuitamento, onde os processos anódicos e catódicos na superfície do metal ocorrem com a mesma intensidade.
- Corresponde à velocidade de oxidação do metal.
- Pode ser determinada a partir do levantamento de curvas de polarização, por medida de perda de massa e por determinação da quantidade de íons em solução.

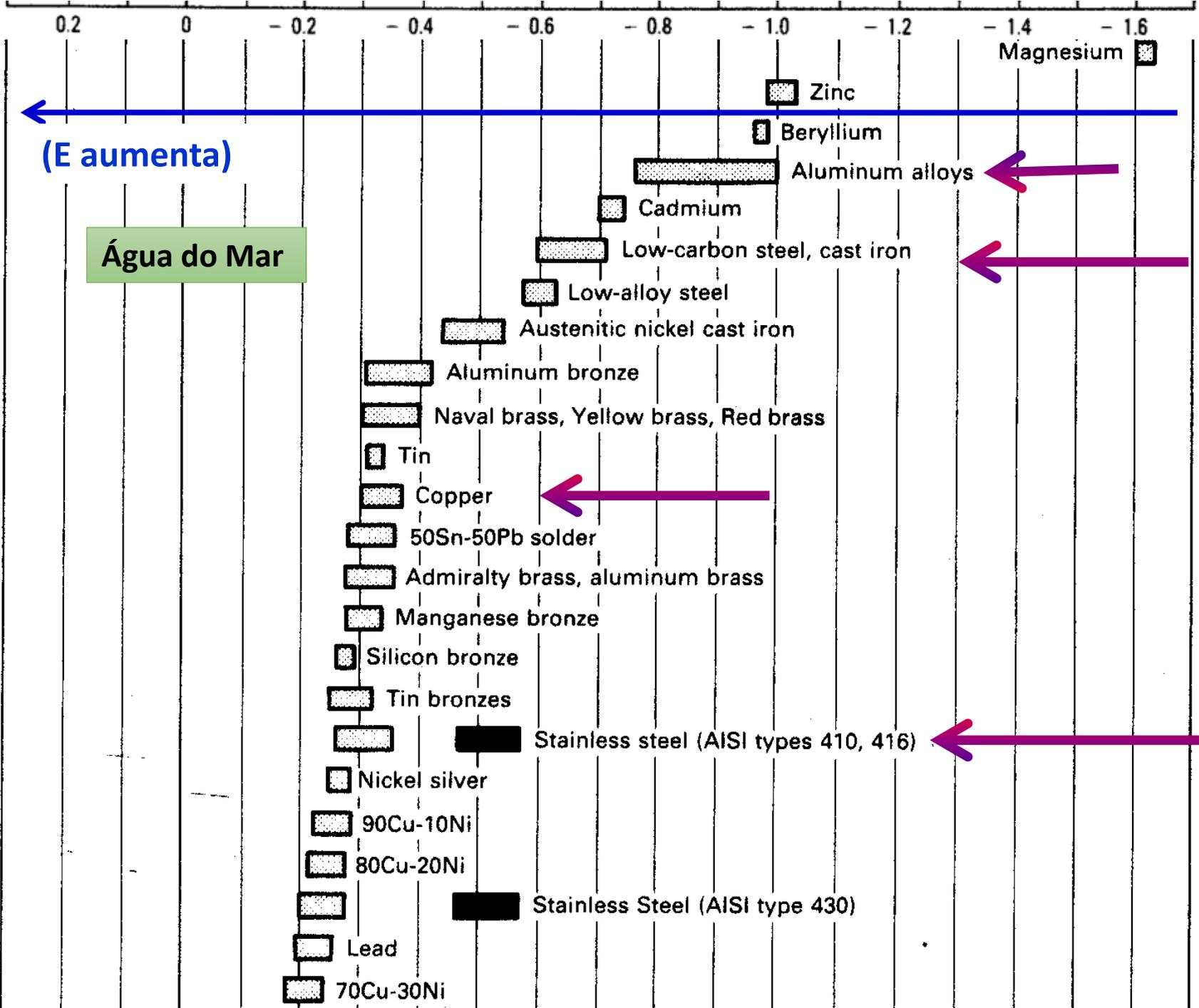
Potencial de Corrosão



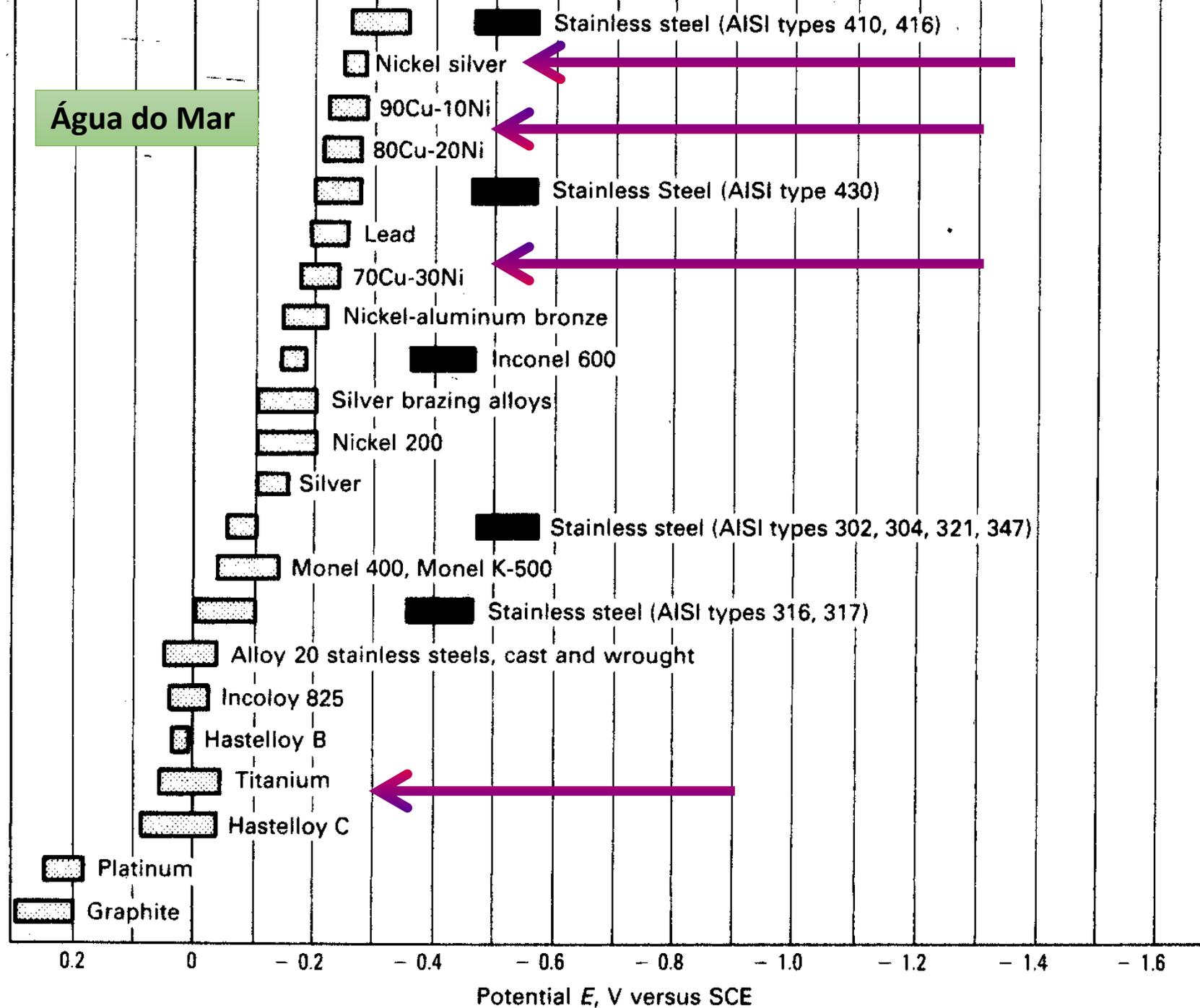
*Série Galvânica ou
Série Eletroquímica
de metais e ligas em água do mar.*

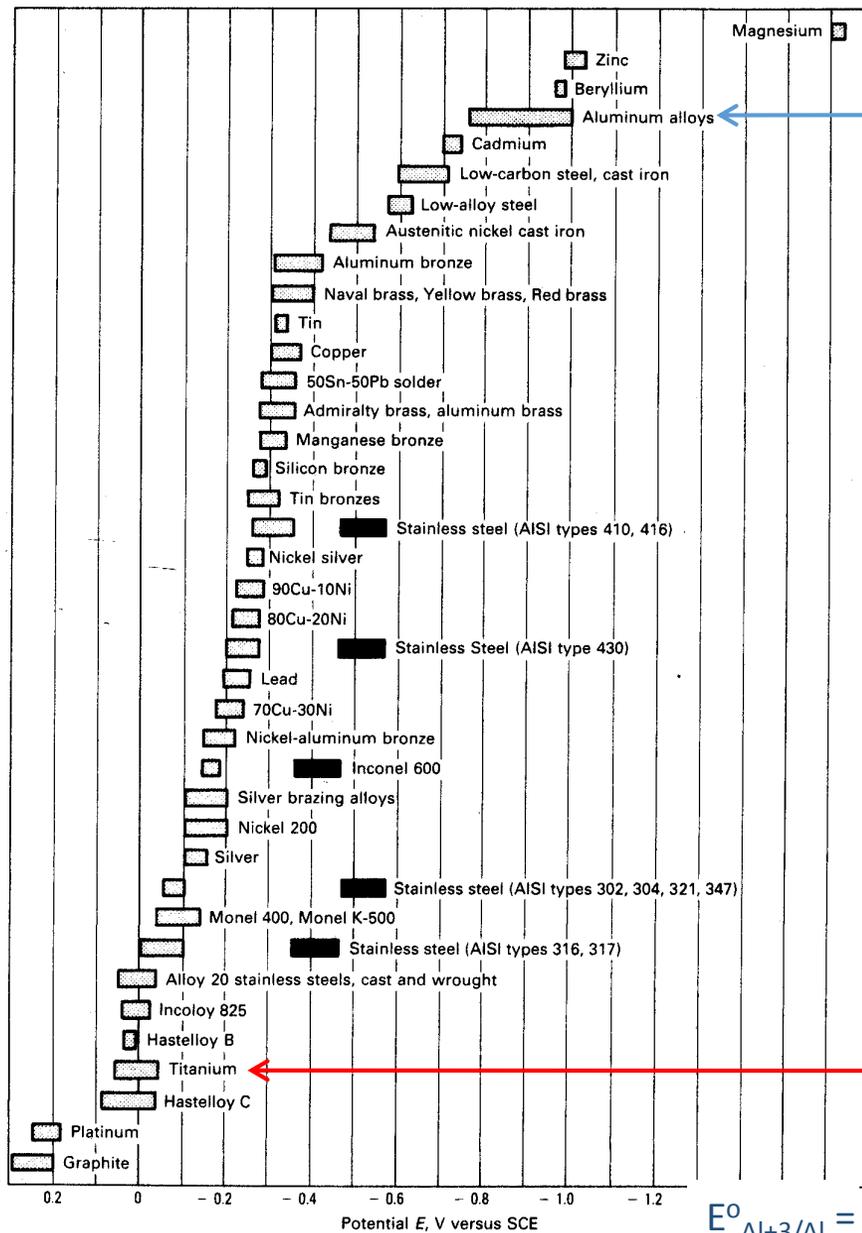
Potenciais para a **água do mar** em **movimento**; aqueles indicados com um retângulo **cheio** foram obtidos em **baixa velocidade** ou com **pouca aeração**: os valores deslocaram-se para posições mais ativas, próximas de $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Referência 7 do Metals Handbook - Ninth Edition - Volume 13 (1987): Corrosion – ASM International Metals Park, Ohio, p.420.



Água do Mar





Série Galvânica ou Série Eletroquímica de metais e ligas em água do mar.

Potenciais para a **água do mar em movimento**; aqueles indicados com um retângulo **cheio** foram obtidos em **baixa velocidade** ou com **pouca aeração**: os valores deslocaram-se para posições mais ativas, próximas de $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Referência 7 do Metals Handbook - Ninth Edition - Volume 13 (1987): Corrosion - ASM International Metals Park, Ohio, p.420.

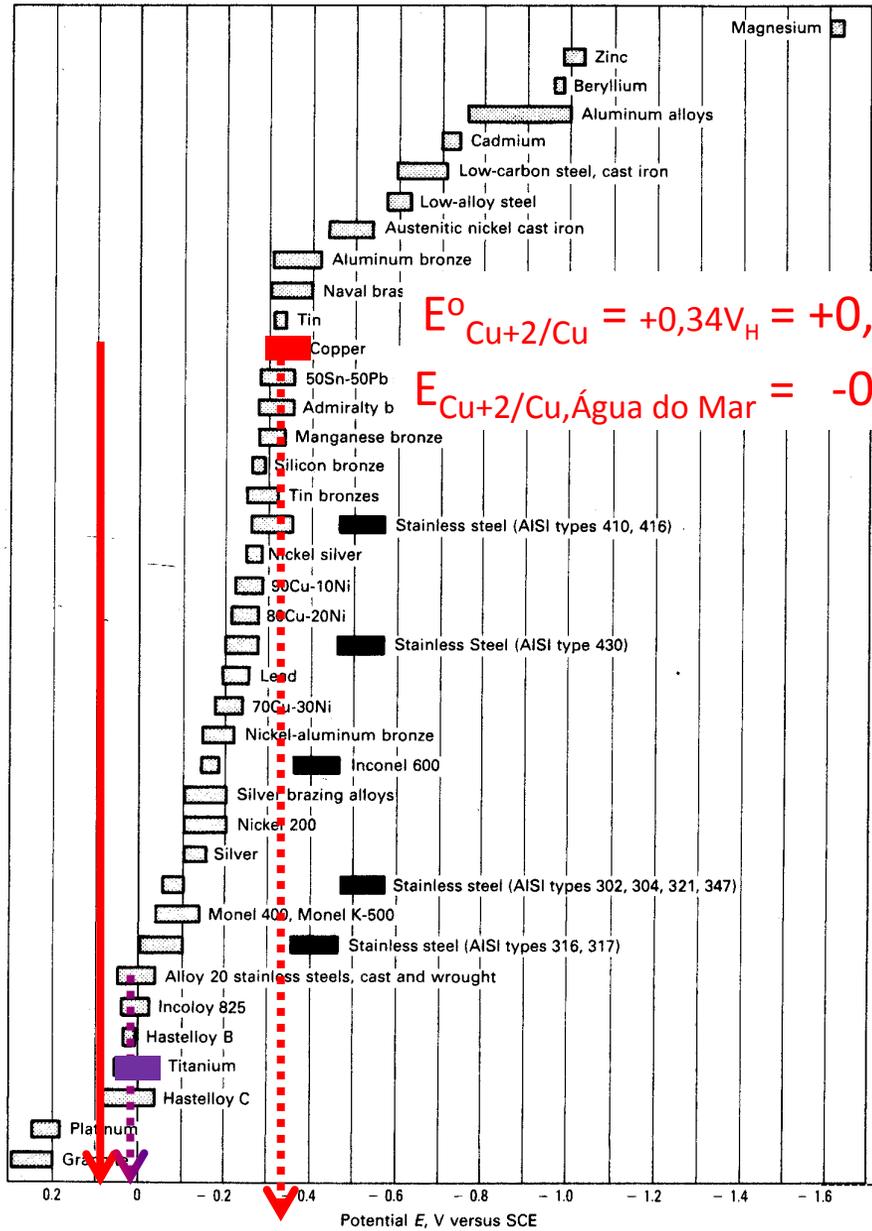
$$E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,67 \text{ V}_H = -1,92 \text{ V}_{\text{ECS}}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}} = -1,63 \text{ V}_H = -1,88 \text{ V}_{\text{ECS}}$$

PMT 2507-C

Alonso-Falleiros

Série Galvânica ou Série Eletroquímica de metais e ligas em água do mar.



$$E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34V_H = +0,09V_{\text{ECS}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, \text{Água do Mar}} = -0,35V_{\text{ECS}}$$

Observar a inversão:
 na condição padrão, o Cu é mais nobre do que o Ti;
 em água do mar, o Ti_{passivado} é mais nobre do que o Cu.

$$E^{\circ}_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}} = -1,63V_H = -1,88V_{\text{ECS}}$$

$$E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}, \text{Água do Mar}} = +0,05V_{\text{ECS}}$$

Exercícios Complementares

Exercícios:

O estudo dos processos de corrosão e proteção contra corrosão de metais se inicia com a *Termodinâmica Eletroquímica e Cinética Eletroquímica*. Esses tópicos foram abordados na disciplina *PMT 2423 – Físico-Química para Metalurgia e Materiais III* e serão agora aplicados para o entendimento dos processos de corrosão e proteção de metais. Propõe-se as seguintes questões com o objetivo de recordar, de forma direcionada, os principais conceitos da *Termodinâmica e Cinética Eletroquímica*.

1. Discuta: o que é potencial de eletrodo?
2. Quais as condições para o potencial de eletrodo padrão?
3. Qual é a expressão utilizada para o cálculo do potencial de eletrodo de equilíbrio?
4. Em corrosão, as principais reações catódicas são as de hidrogênio e oxigênio. Liste essas reações de eletrodo. Escreva a Equação de Nernst em cada caso.
5. Recorde a leitura do Diagrama de Pourbaix da água. (Se quiser, consulte: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/pourbaix/pourbaix_construction.php)

Verificação da possibilidade de ocorrência da Corrosão

- Sob o ponto de vista termodinâmico – reação espontânea ($\Delta G < 0$);
- Pode ocorrer a corrosão se no meio em que o metal está imerso tiver uma espécie com potencial de redução superior ao do metal ($fem > 0$)



~~Corrosão~~

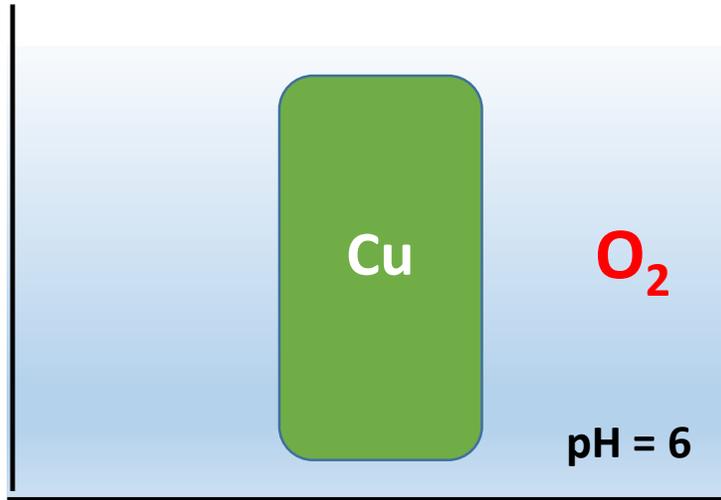


$$E_e = +0,34 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = 0,163 V$$

$$E_{e(H^+/H_2)} = -0,059 pH = -0354 V$$

$$fem = -0,354 - 0,163 = -0,517 < 0$$

Verificação da possibilidade de ocorrência da Corrosão



PODE corroer



$$E_e = +0,34 + \frac{8,314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{10^{-6}}{1} = 0,163 V$$



$$E_e = +0,401 + \frac{8,314 \times 298}{4 \times 96500} \ln \frac{0,2}{[10^{-8}]^4} = 0,864 V$$

$$fem = +0,864 - 0,163 = +0,701 V > 0$$

Vcorr por Ensaio de perda de massa

Tubulação de Aço (Fe), $\Delta m = 600 \text{ g}$, $\Delta t = 1 \text{ mês (2592000 s)}$, $\rho_{\text{Fe}} = 7,87 \text{ g/cm}^3$, Área exposta = $1 \text{ m}^2 (10^4 \text{ cm}^2)$

$$v_{\text{corr}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right) = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} = \frac{600}{10^4 \times 2,592 \times 10^3} = 2,315 \times 10^{-5} \quad e = \frac{v_{\text{corr}}}{\rho} \quad \text{unidades coerentes}$$

Determinação de i_{corr} (Lei de Faraday)

$$1F \text{ ----- } 1 \text{ Eq - g} \left(\frac{\text{Mmol}}{\text{nox}} \right)$$

$$Q = I \times \Delta t \text{ ----- } \Delta m \quad \rightarrow \quad \frac{I \times \Delta t}{A \times \Delta t} = i_{\text{corr}} \text{ ----- } \frac{\Delta m}{A \Delta t} = v_{\text{corr}}$$

$$i_{\text{corr}} (\text{A/cm}^2) = v_{\text{corr}} \frac{F}{\text{Eq - g}}$$

$$i_{\text{corr}} (\text{A/cm}^2) = v_{\text{corr}} \frac{F}{\text{Eq - g}} = 2,315 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right) \frac{96500 (\text{A.s})}{56/2 (\text{g})} = 0,0798$$

Determinação Analítica de i_{corr}

- A densidade de corrente de corrosão não pode ser medida diretamente! **Por quê?**

Podemos determinar a corrente de corrosão graficamente ou por equações que representem a cinética do eletrodo

Eq. de Butler-Volmer



$$i = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right)} - e^{-\left(\frac{\beta zF\eta}{RT}\right)} \right\}$$

$$\eta_{an.} > 30 \text{ mV}$$

$$i_{an.} = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta)zF\eta_{an.}}{RT}\right)} \right\}$$

$$\eta_{cat.} < -30 \text{ mV}$$

$$i_{cat.} = i_o \left\{ -e^{-\left(\frac{\beta zF\eta_{cat.}}{RT}\right)} \right\}$$

Eq. de Tafel

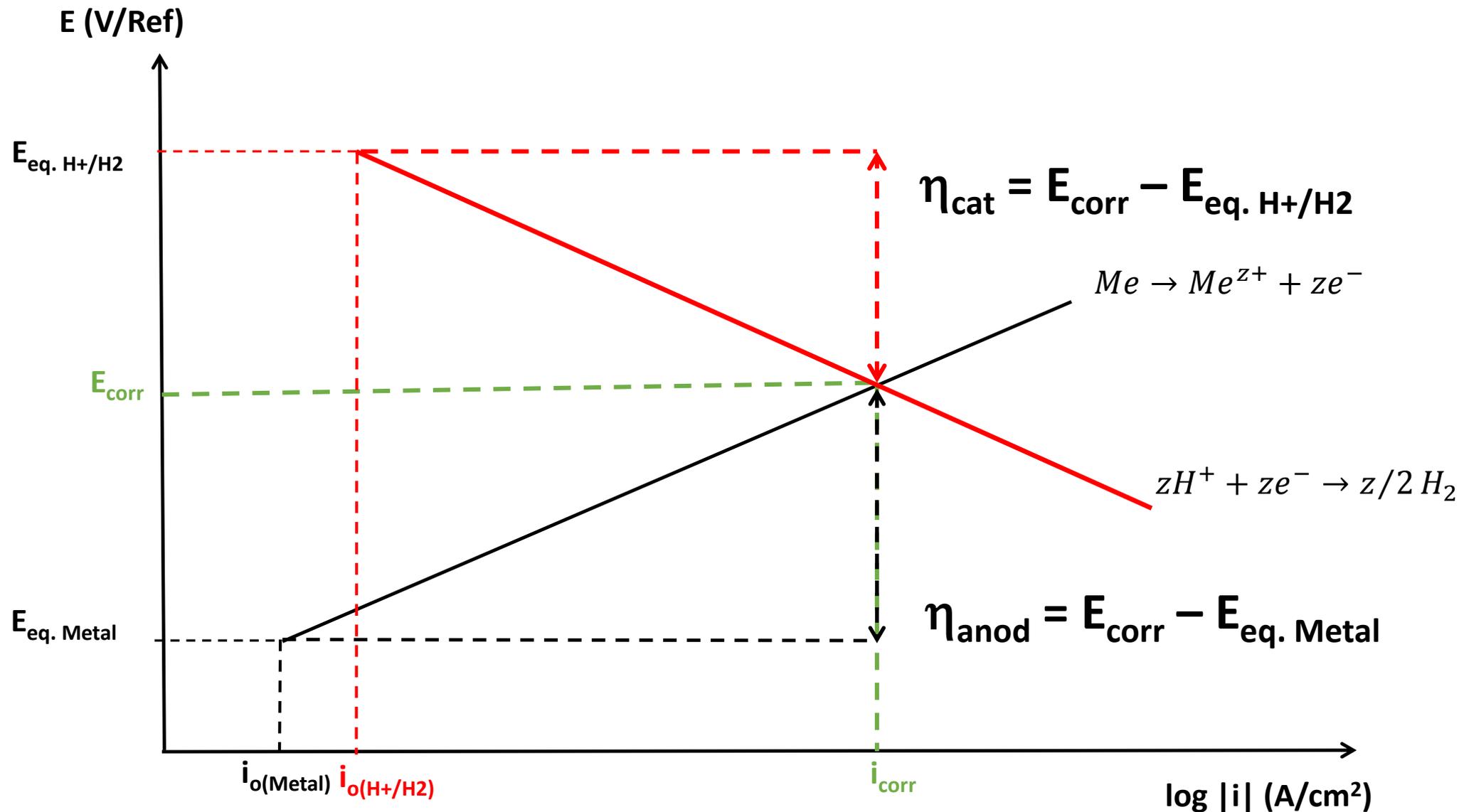
$$\eta_{\text{cat}} < -30 \text{ mV} \quad i_{\text{cat.}} = i_o \left\{ -e^{-\left(\frac{\beta z F \eta_{\text{cat.}}}{RT}\right)} \right\} \quad \eta_{\text{cat}} = b_c \log \frac{|i|}{i_o} \quad b_c = -2,303 \frac{RT}{\beta z F} < 0$$
$$\eta_{\text{an}} > 30 \text{ mV} \quad i_{\text{an.}} = i_o \left\{ e^{\left(\frac{(1-\beta) z F \eta_{\text{an.}}}{RT}\right)} \right\} \quad \eta_{\text{an}} = b_a \log \frac{i}{i_o} \quad b_a = 2,303 \frac{RT}{(1-\beta) z F} > 0$$

Como na corrosão a natureza das reações catódica e anódica são diferentes

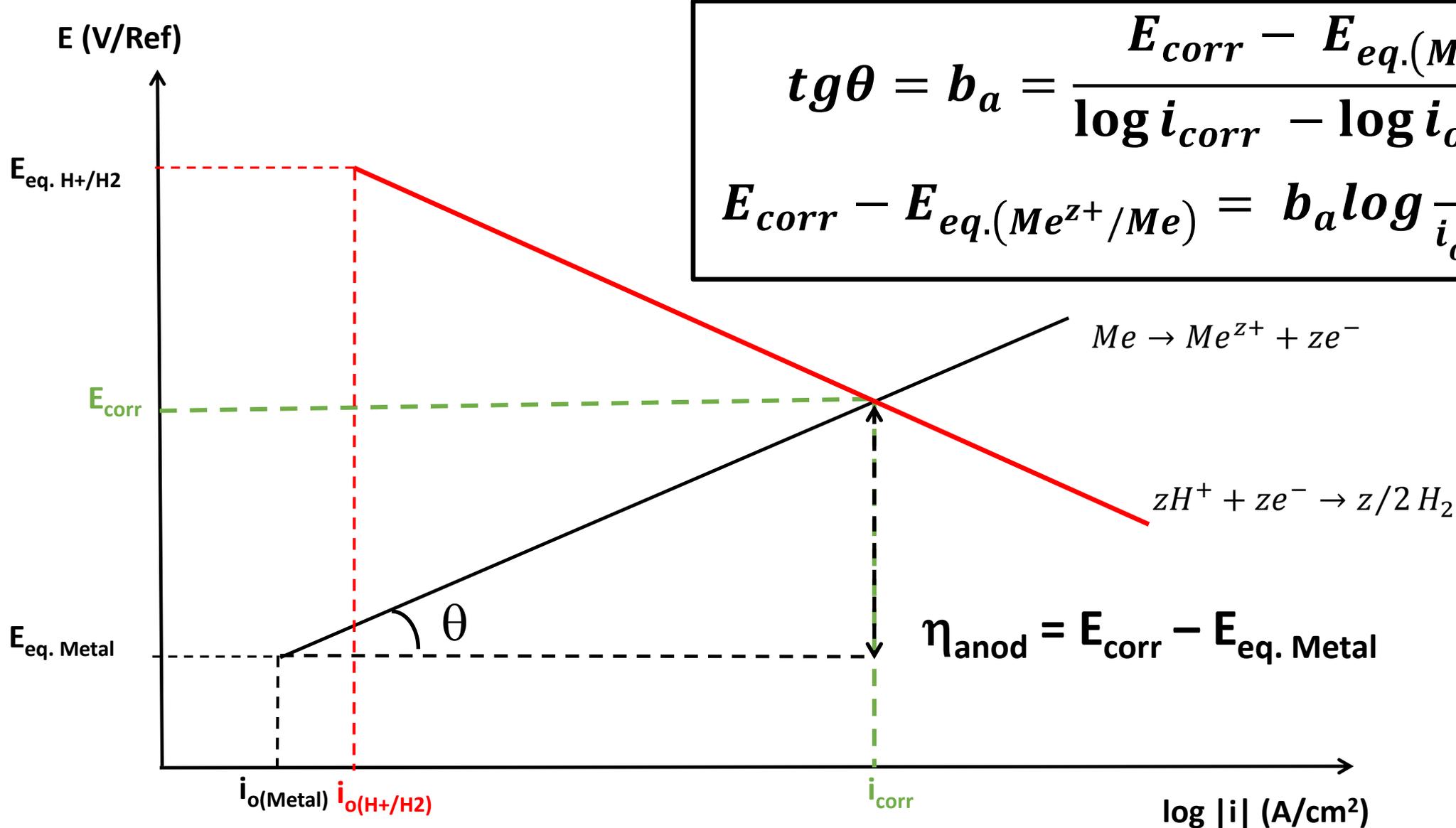
A equação para a sobretensão catódica (η_{cat}) representa a cinética da reação de redução (espécie oxidante do meio).

A equação para a sobretensão anódica (η_{an}) representa a cinética da reação de oxidação (corrosão do metal).

Representação gráfica da Eq. de Tafel



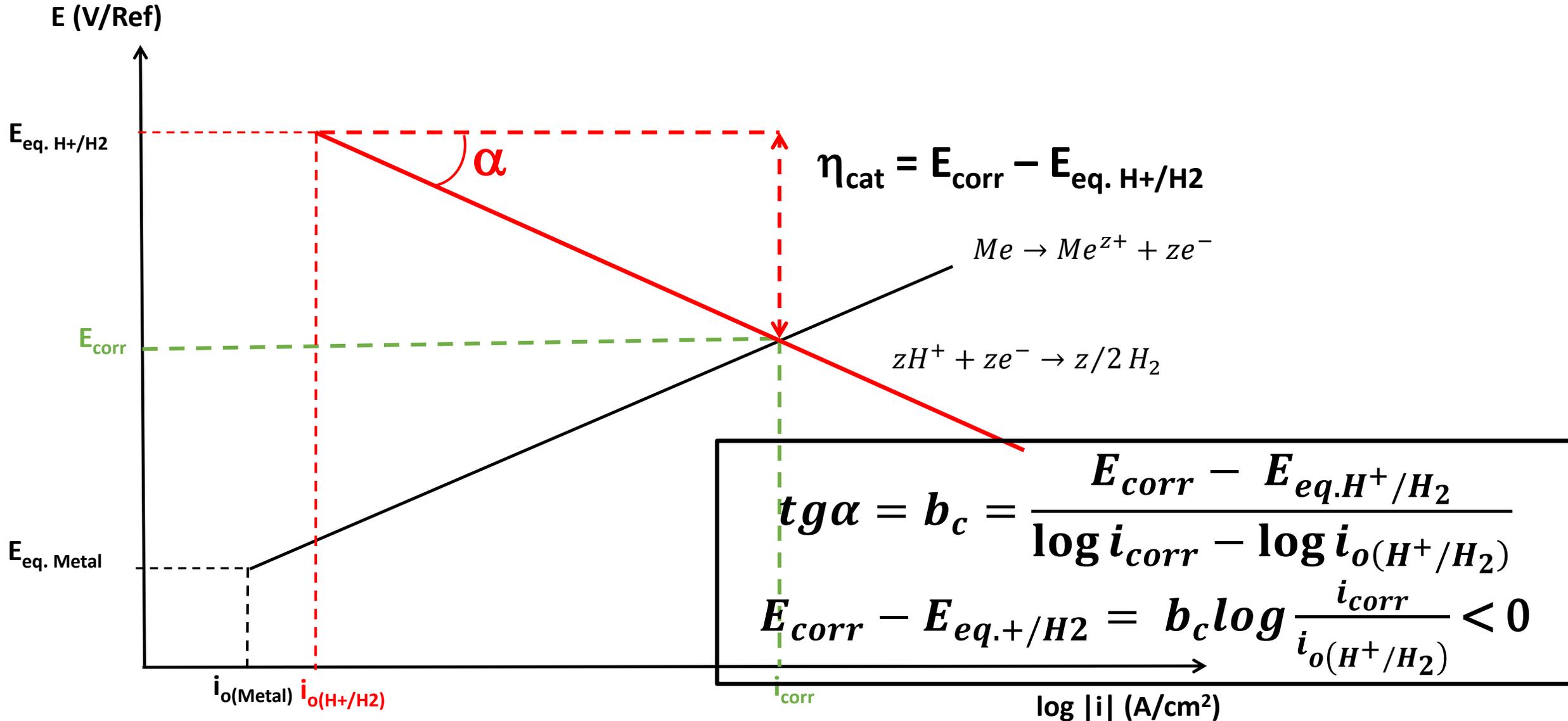
Representação gráfica da Eq. de Tafel



$$tg\theta = b_a = \frac{E_{corr} - E_{eq.(Me^{z+}/Me)}}{\log i_{corr} - \log i_{o(Me^{z+}/Me)}}$$

$$E_{corr} - E_{eq.(Me^{z+}/Me)} = b_a \log \frac{i}{i_{o(Me^{z+}/Me)}} > 0$$

Representação gráfica da Eq. de Tafel



Tome NOTA

$$E_{\text{eq. } (Me^{z+}/Me)} < E_{\text{corr}} < E_{\text{eq. Oxidante}}$$

$$i_{\text{corr}} > i_{o(Me^{z+}/Me)}$$

$$i_{\text{corr}} > i_{o(\text{Oxidante})}$$

$$E_{\text{corr}} - E_{\text{eq. } (Me^{z+}/Me)} = \eta_{\text{anod}} > 0 \quad b_a > 0$$

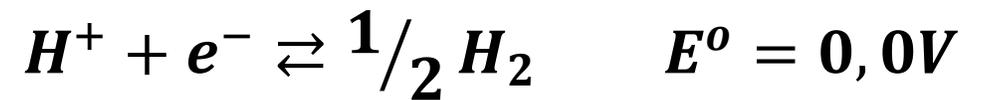
$$E_{\text{corr}} - E_{\text{eq. Oxidante}} = \eta_{\text{cat}} < 0 \quad b_c < 0$$

(Geralmente fornecido em módulo)

Exercício

Uma tubulação de aço encontra-se em contato com uma solução ácida ($\text{pH} = 3$) de FeSO_4 0,05 M, desaerada (sem oxigênio). Determine a velocidade de corrosão e a corrente de corrosão para a tubulação no meio em questão. Considere a temperatura como sendo igual a 25°C . Sabendo que a tubulação está sofrendo corrosão generalizada transforme a corrente de corrosão em perda de espessura (cm/ano).

Dados: 1 Faraday = 96500 C = 96500 A.s



$$i_{o(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = 10^{-5} \left(\text{A}/\text{cm}^2 \right)$$

$$i_{o(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 10^{-6} \left(\text{A}/\text{cm}^2 \right)$$

$$b_a = 100 \text{ mV/década logarítmica} \quad b_c = 120 \text{ mV/década logarítmica}$$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

$$\text{massa molar do Fe} = 56 \text{ g}$$

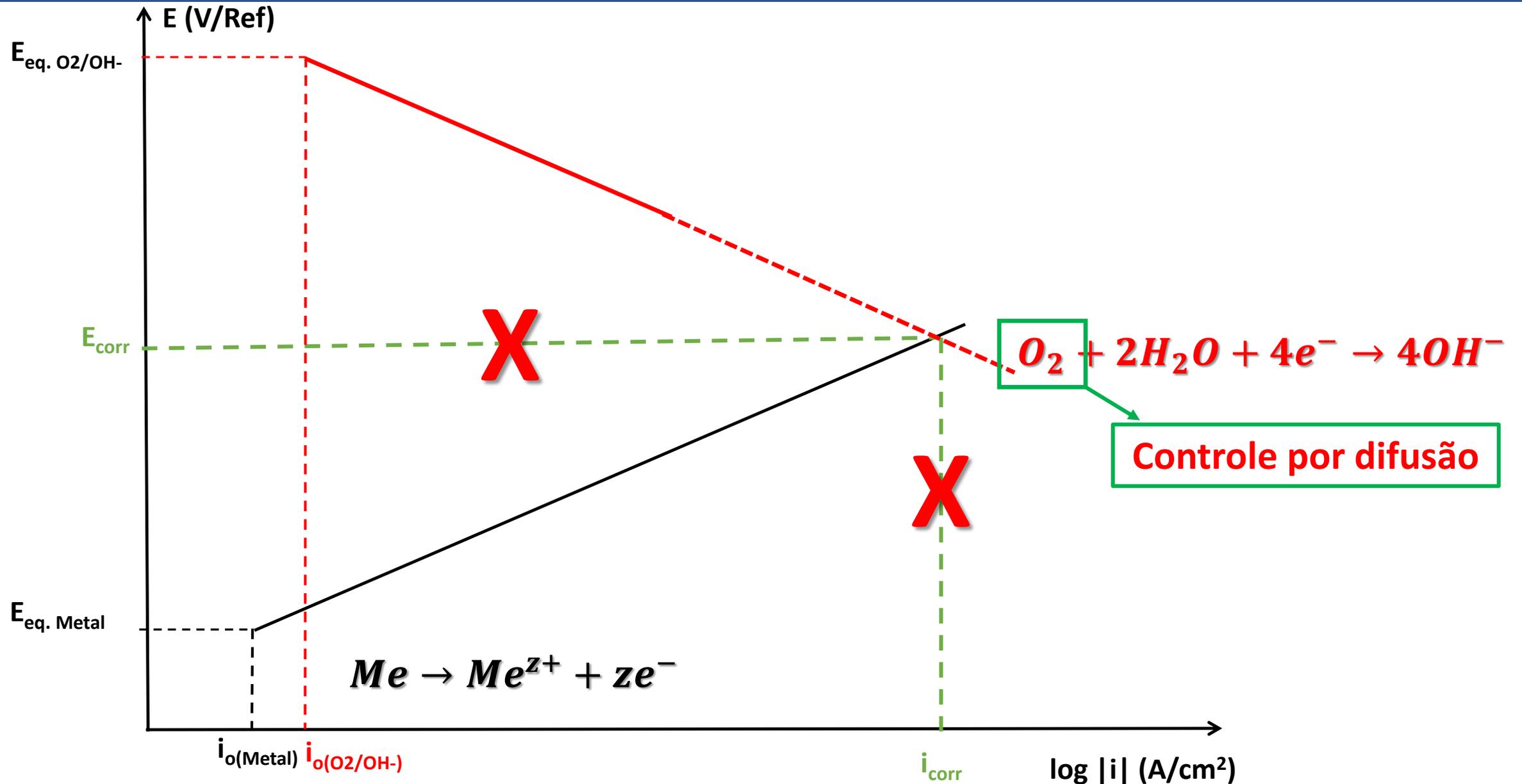
$$\rho_{\text{Fe}} = 7,87 \text{ g}/\text{cm}^3$$

$$\text{Respostas: } i_{\text{corr}} = 6,76 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$$

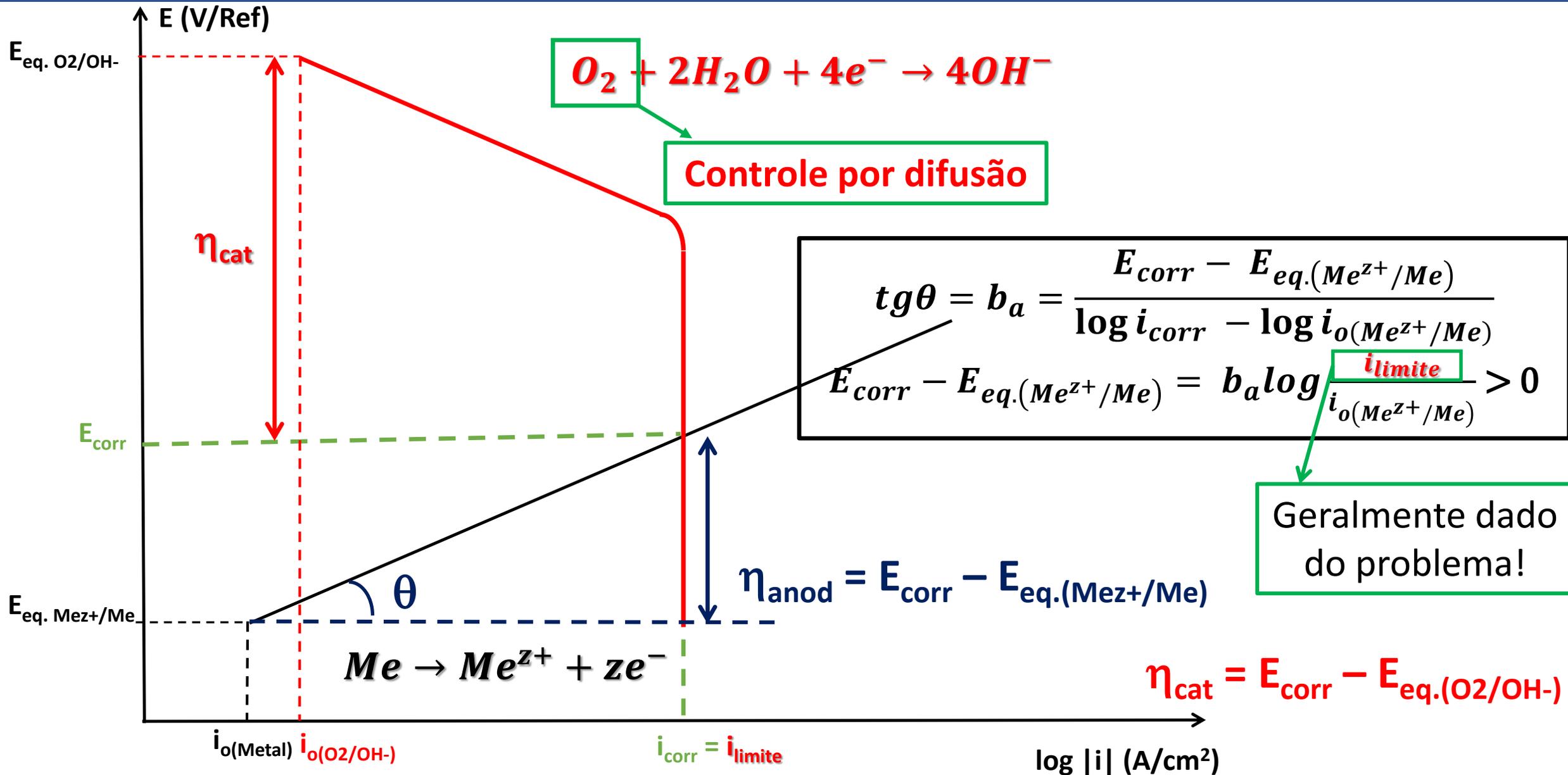
$$E_{\text{corr}} = -0,395 \text{ V}$$

$$e = 0,0786 \text{ cm/ano}$$

E_{corr} e i_{corr} – Limite por difusão



E_{corr} e i_{corr} – Limite por difusão



DIAGRAMAS DE POURBAIX ou DIAGRAMAS E vs pH

Engenheiro Belga de origem
Russa

Diagramas de Pourbaix

- **Diagramas E x pH** primeiramente concebidos em 1938;
- Construídos com bases em **dados da termodinâmica**;
- Indicam os **domínios de estabilidade termodinâmica** de uma espécie ou composto químico em função do **potencial e do pH**;
- Disponíveis, em sua grande maioria, para o **equilíbrio eletroquímico de metais em água destilada a 25° C**;
- Como inicialmente concebidos, refletem o comportamento do metal em água destilada **sem a presença de espécies agressivas**.
- **Não** são **adequados** para fazer previsão sobre a **cinética** das reações;
- *Pourbaix, M., Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars Paris, 1963*

As regiões do diagrama de Pourbaix

Meios oxidantes
e ácidos

Meios oxidantes
e básicos

Meios redutores
e ácidos

Meios redutores
e básicos

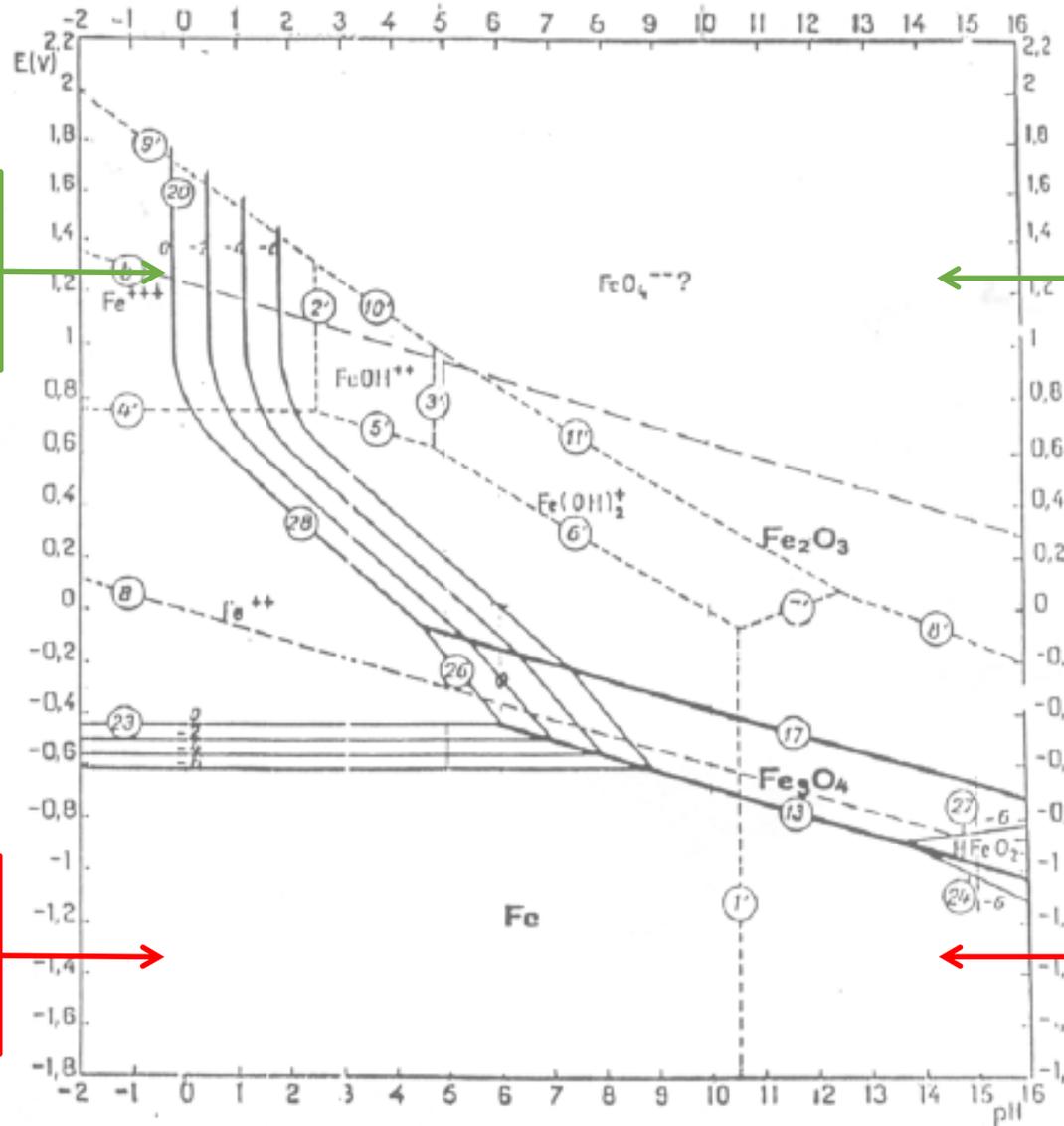
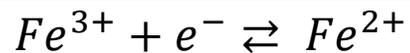


Figura 8 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C

As linhas do diagrama de Pourbaix

Linhas horizontais – equilíbrios eletroquímicos (dependentes do potencial) e independentes do pH.

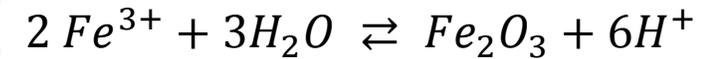


$$E_{eq} = +0,771 + \frac{RT}{1F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$



$$E_{eq} = -0,44 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Fe^{2+}}$$

Linhas verticais – equilíbrios químicos (independentes do potencial) e dependentes do pH.



Linhas inclinadas – equilíbrios eletroquímicos (dependentes do potencial) e dependentes do pH.

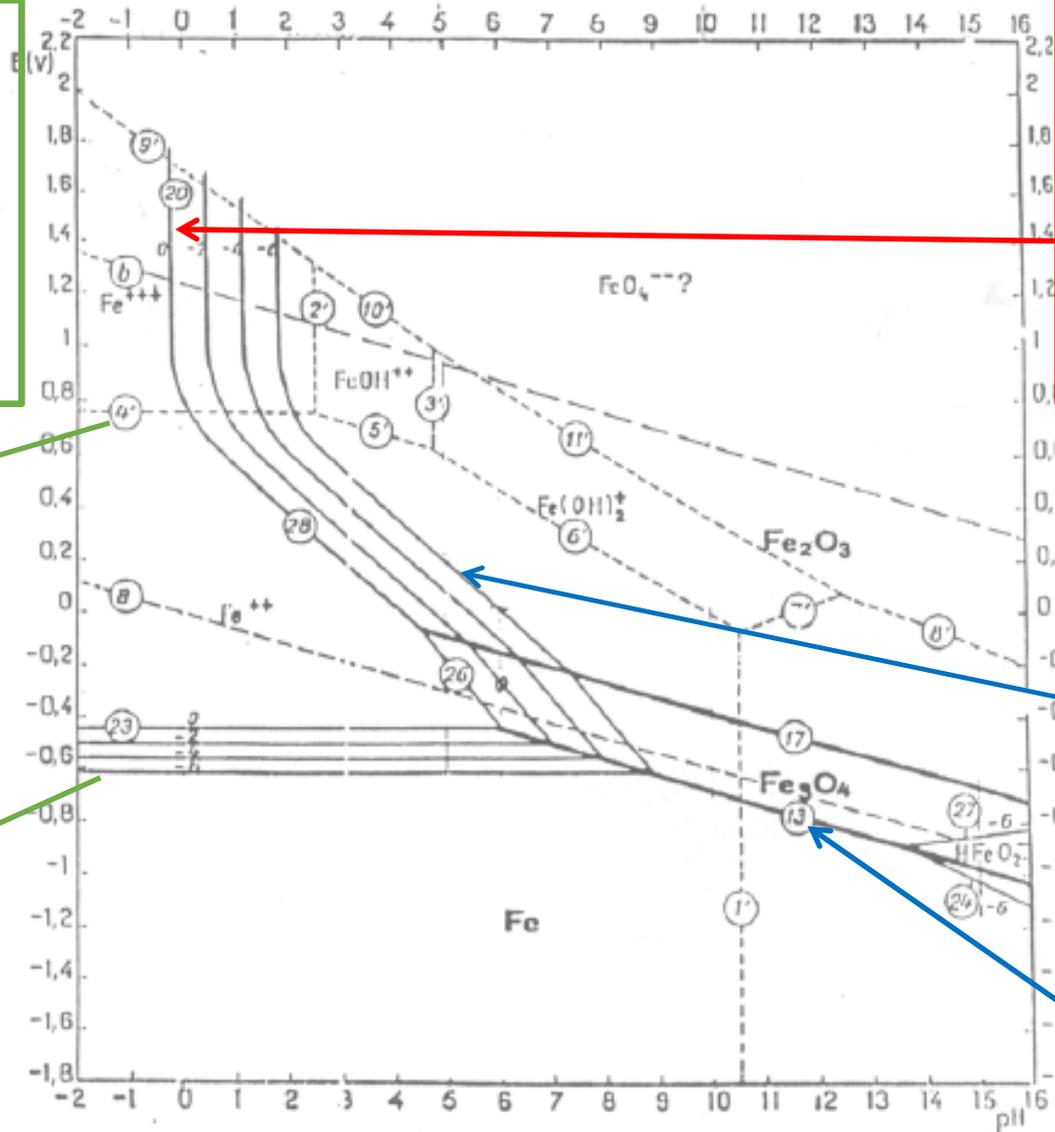
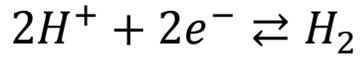


Figura 8 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C

Região de estabilidade da água

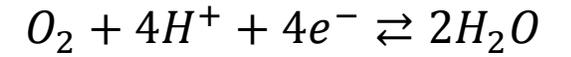
Região onde ocorre a maioria dos casos de corrosão



$$E = -0,0295 \log P_{H_2} - 0,059 \text{ pH}$$

Evolução do hidrogênio e alcalinização

Evolução do oxigênio e acidificação



$$E = 1,228 - 0,059 \text{ pH} + 0,0147 \log P_{O_2}$$

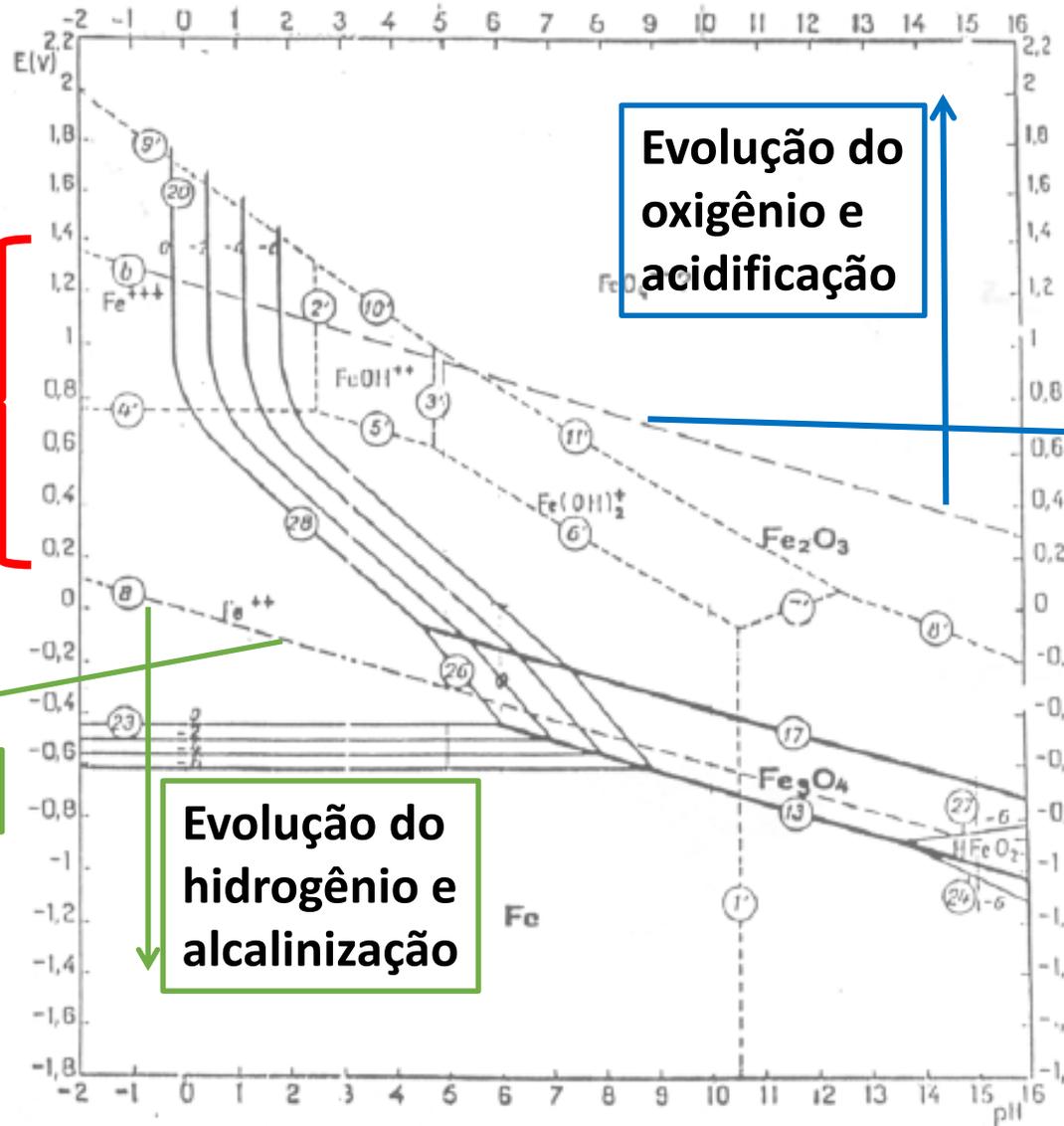
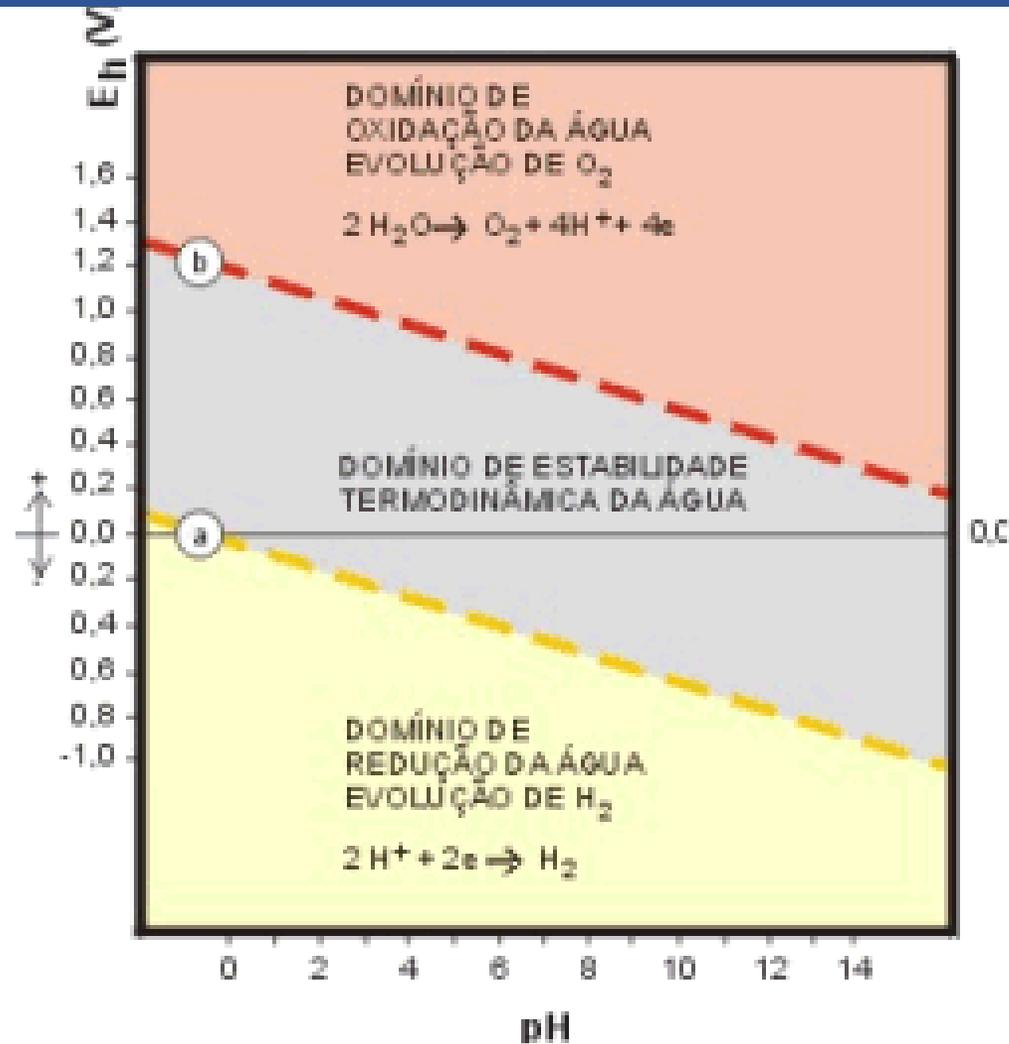


Figura 8 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C

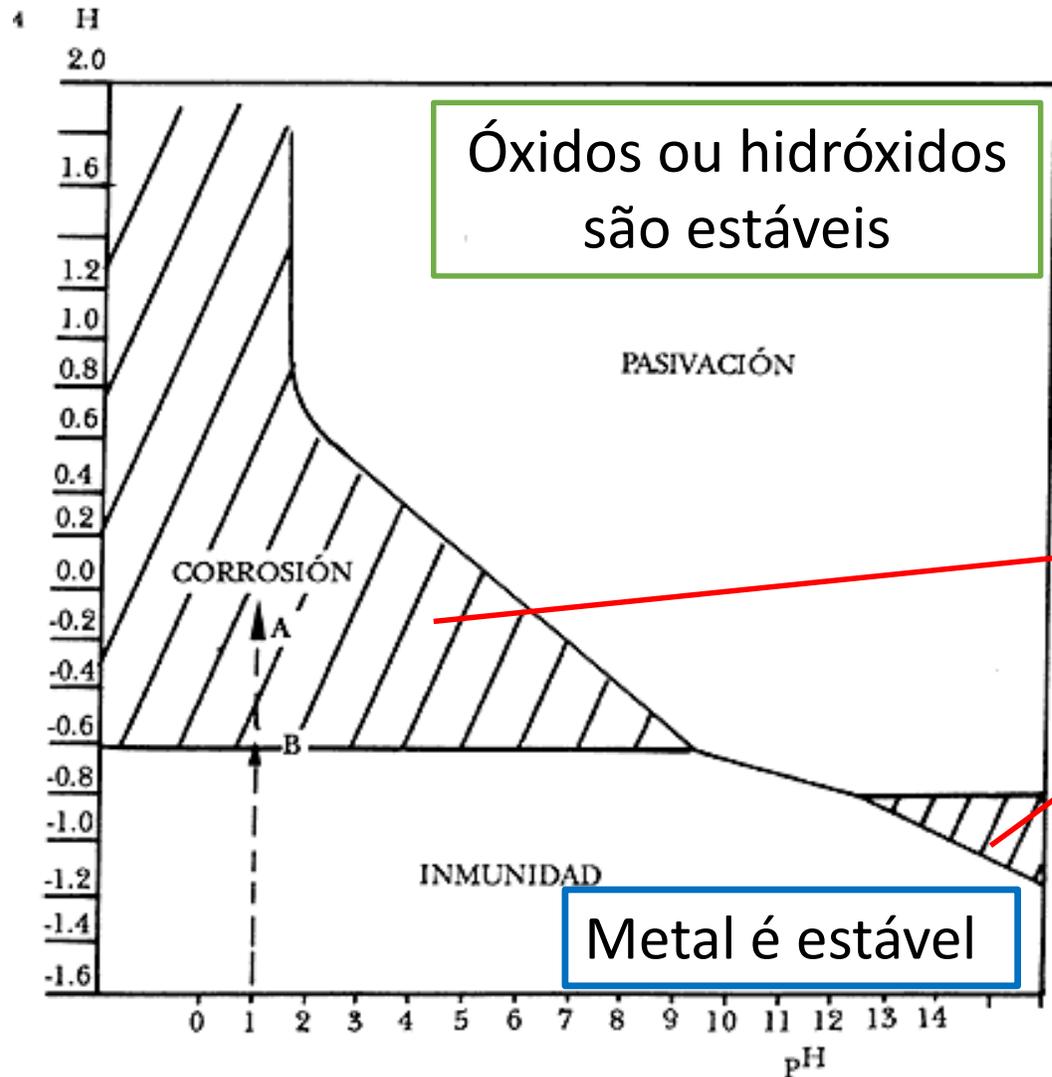
Região de estabilidade da água



- Figura 01 -

Diagrama de POURBAIX para água

Análise qualitativa dos diagramas de Pourbaix



IMPORTANTE:

- ✓ A **região de imunidade** é garantida pela termodinâmica – O **metal não corrói** pois se encontra abaixo de seu potencial de equilíbrio;
- ✓ As **regiões de corrosão e de passivação** dependem da cinética e **não podem ser garantidas** através da simples análise dos diagramas de Pourbaix!
- ✓ A presença de **íons agressivos** pode modificar os diferentes domínios

Análise qualitativa dos diagramas de Pourbaix

● **IMUNIDADE**

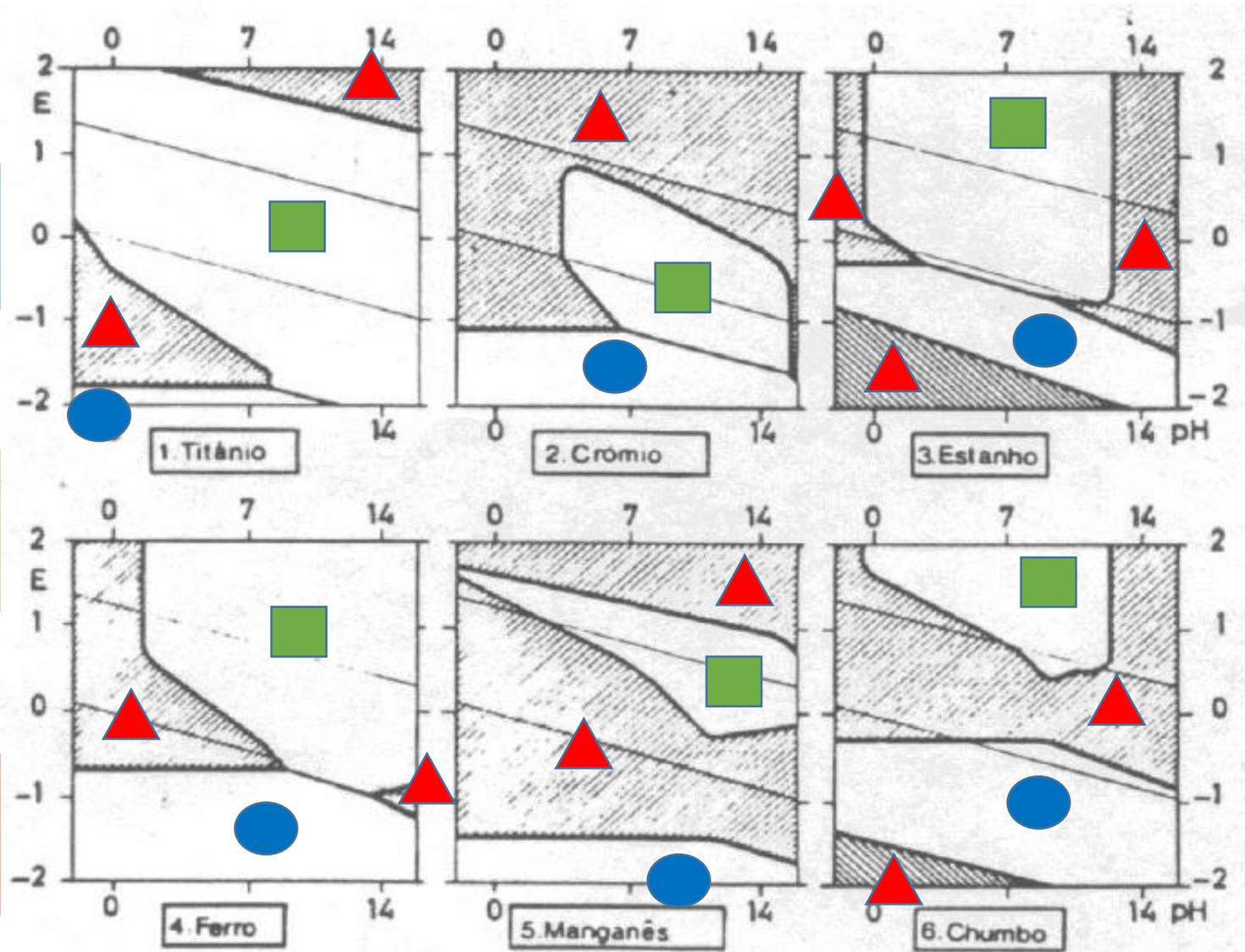
Estado metálico estável – domínio de imunidade. METAL NÃO CORRÓI.

■ **PASSIVAÇÃO**

Compostos insolúveis do metal – domínio de passivação

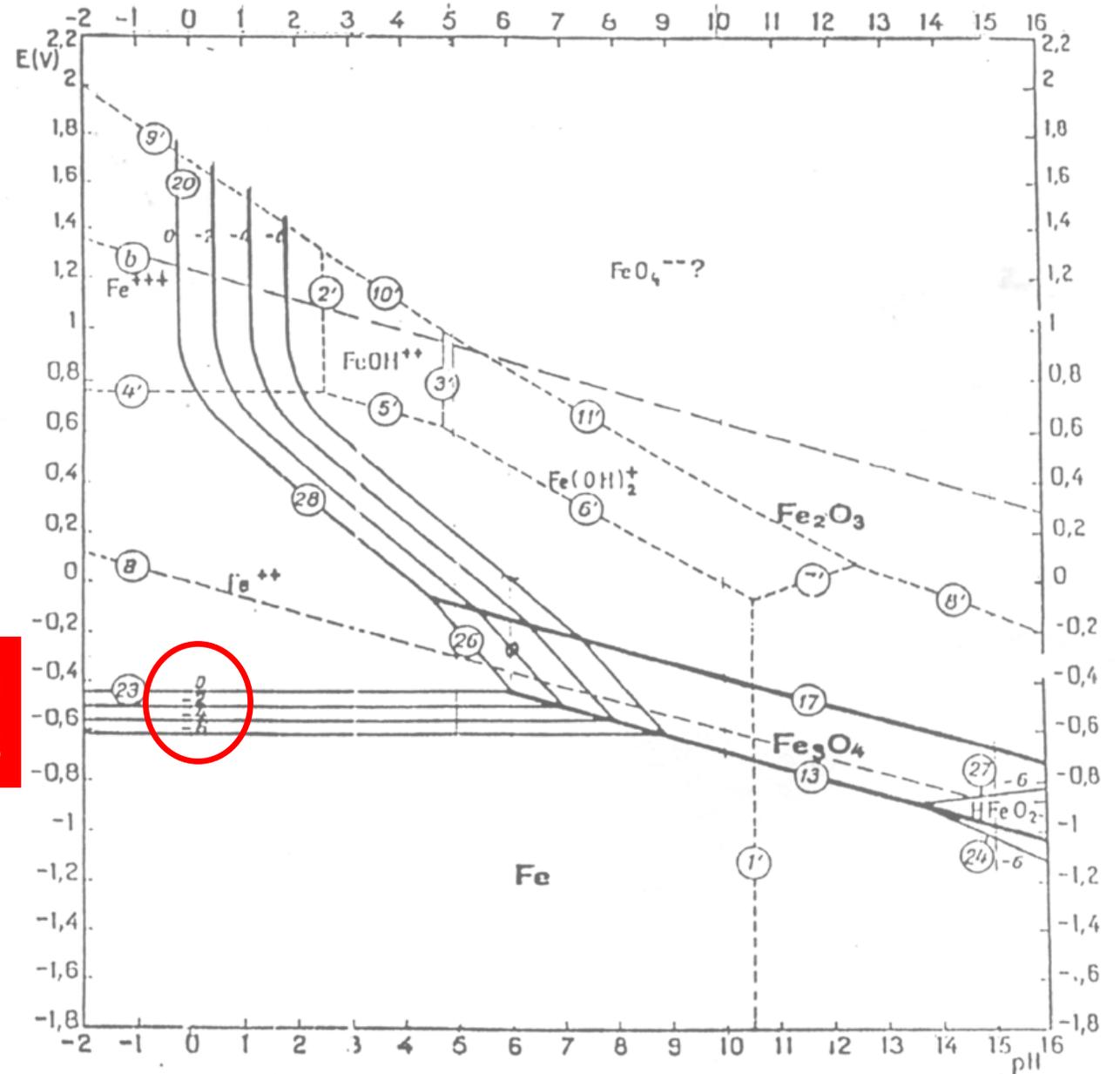
▲ **CORROSÃO**

Espécies iônicas do metal estáveis - domínio de corrosão



Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

Figura 14 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C



Linha horizontal 23

Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

para se chegar na linha horizontal nº23. Essa linha representa o equilíbrio:



O potencial de equilíbrio é dado pela equação de Nernst:

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{a_{Fe}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Cada linha paralela é definida para uma atividade de Fe²⁺

como $a(Fe)=1$, então:

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 + 0,0295 \cdot \log a_{Fe^{2+}} \text{ (V)}$$

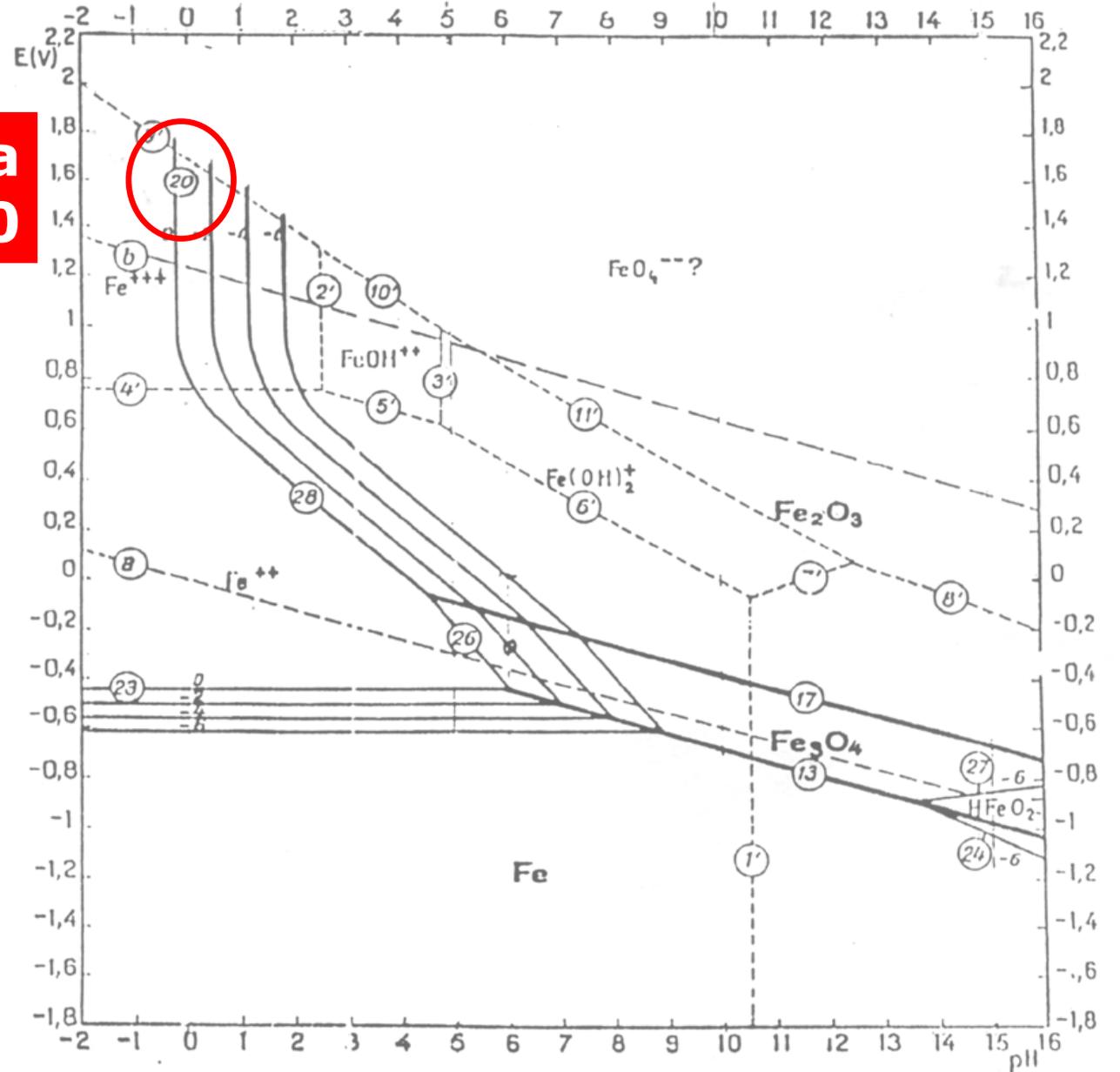
Assim esse equilíbrio independe do pH e apenas do potencial que variará com diferentes $a_{Fe^{2+}}$. Para $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}M$:

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440 + 0,0295 \cdot (-6) = -0,440 - 0,177 = -0,617V$$

Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

Linha Vertical 20

Figura 14 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C



Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

No diagrama para ferro-água, a linha vertical nº20 representa o equilíbrio químico abaixo:



Sua constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{(a_{H^+})^6}{(a_{Fe^{3+}})^2} \cdot \frac{(a_{Fe_2O_3})}{(a_{H_2O})^3} \text{ e como } a(H_2O) = a(Fe_2O_3) = 1, \text{ então:}$$

$$K = \frac{(a_{H^+})^6}{(a_{Fe^{3+}})^2}$$

$$e - \log a_{H^+} = pH$$

$$\log K = 6 \cdot \log a_{H^+} - 2 \cdot \log a_{Fe^{3+}}$$

$$1,43 = -6 \cdot pH - 2 \log a_{Fe^{3+}}$$

$$\text{fixando } [Fe^{3+}] = 10^{-6} M$$

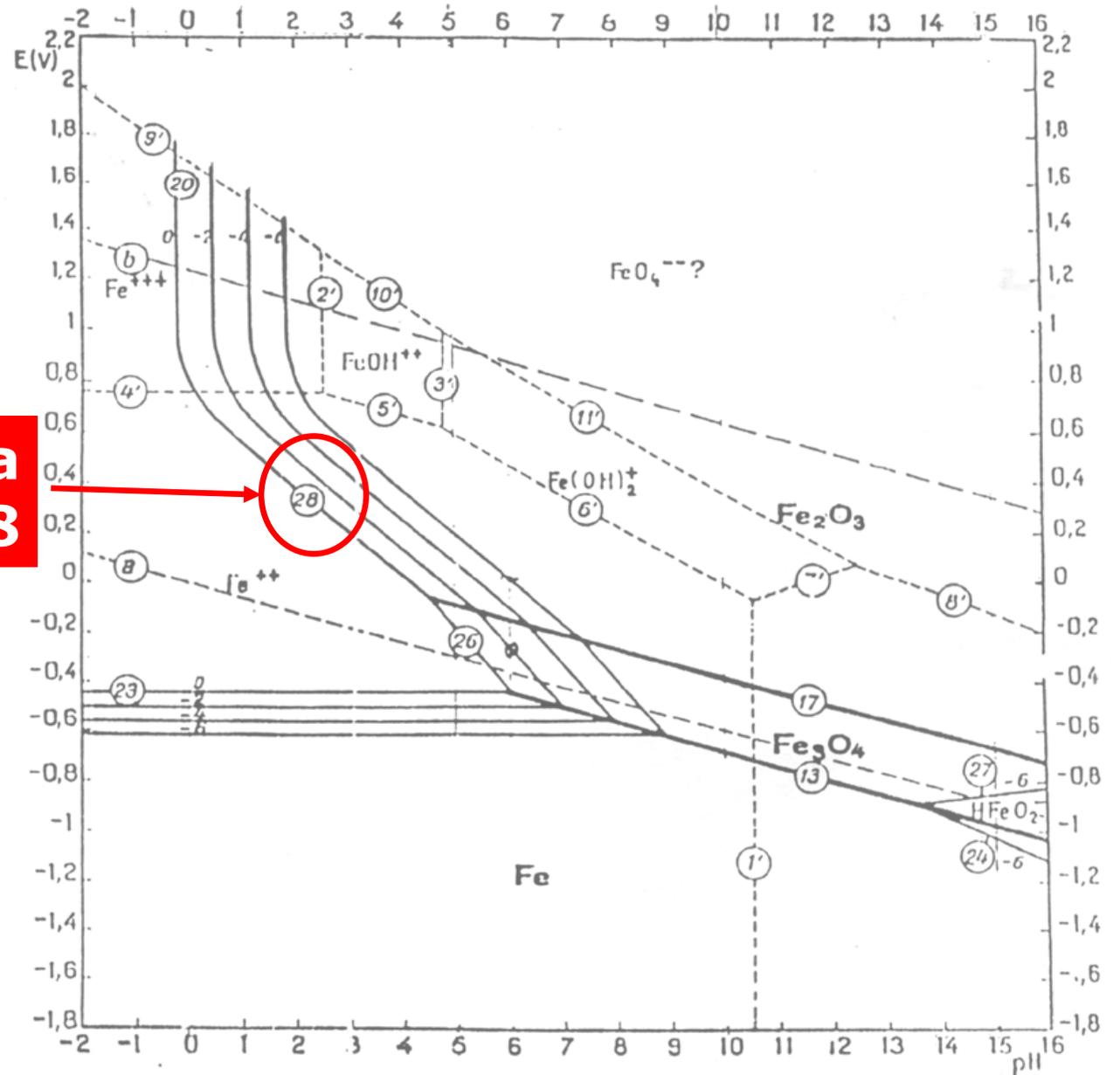
$$pH = \frac{(-1,43 + 2 \cdot 6)}{6}$$

$$pH = 1,76$$

Cada linha paralela é definida para uma atividade de Fe³⁺ - que implica em um deslocamento com o pH

Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

Figura 14 – Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C



Linha inclinada 28

Construção do Diagrama de Pourbaix (Fe em H₂O)

A linha inclinada nº28 representa o equilíbrio:



A constante de equilíbrio para essa reação é expressa por:

$$K = \frac{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2 \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^3}{(a_{\text{H}^+})^6} \text{ e como } a(\text{H}_2\text{O}) = a(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1, \text{ então:}$$

$$K = \frac{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2}{(a_{\text{H}^+})^6}$$

$$E_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log K = E^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2}{(a_{\text{H}^+})^6}$$

$$E_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}} = +0,728 - \frac{2 \cdot 0,059}{2} \log a_{\text{Fe}^{2+}} + \frac{6 \cdot 0,059}{2} \log a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}} = +0,728 - 0,059 \log a_{\text{Fe}^{2+}} - 0,177 \text{ pH}$$

Para uma determinada atividade de Fe²⁺ o potencial varia com o pH da solução

Diagrama de Pourbaix (Cu em H₂O)

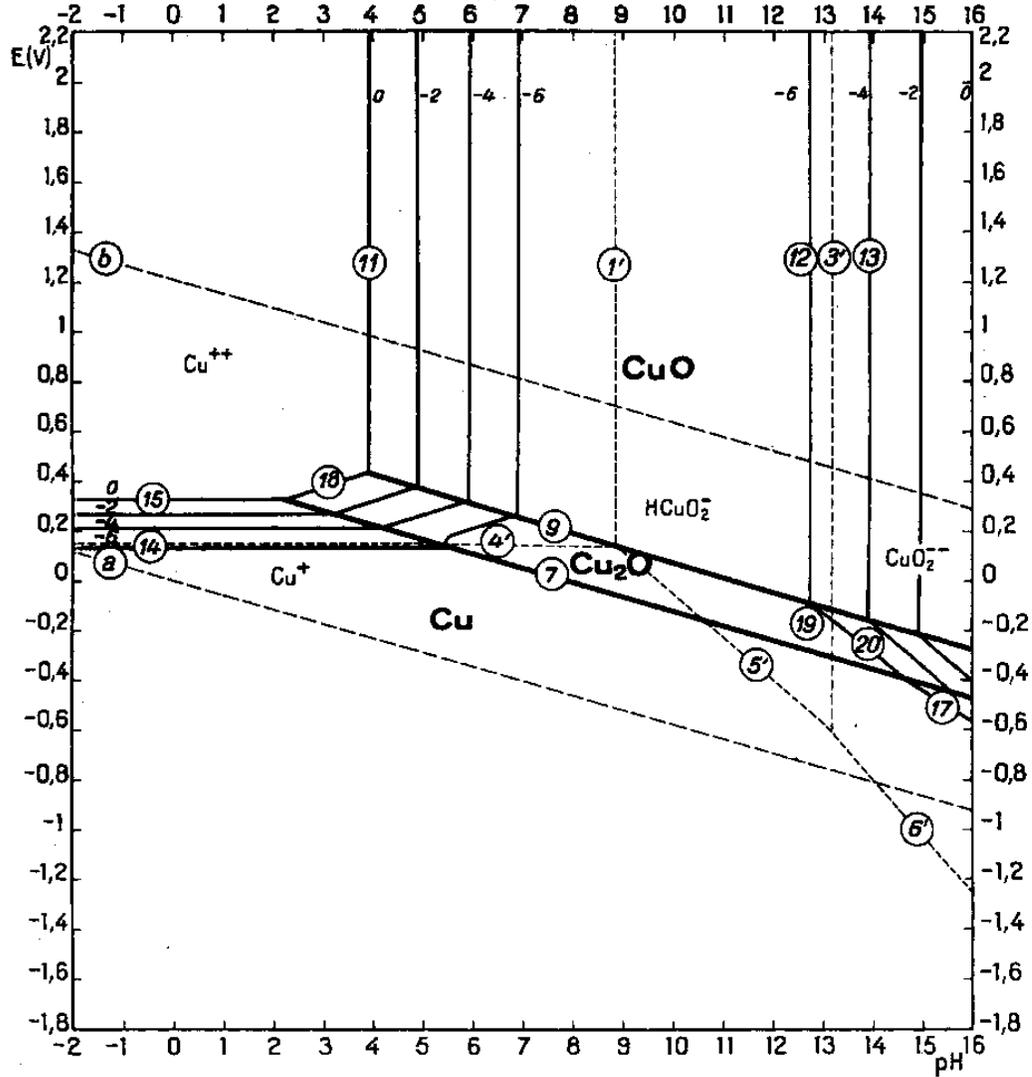
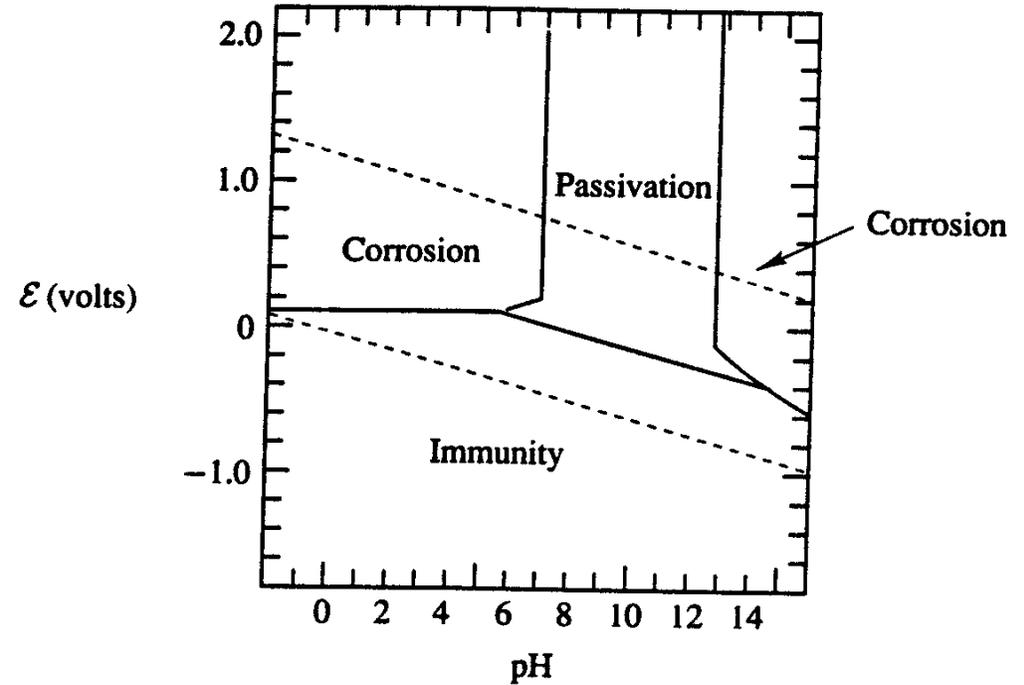
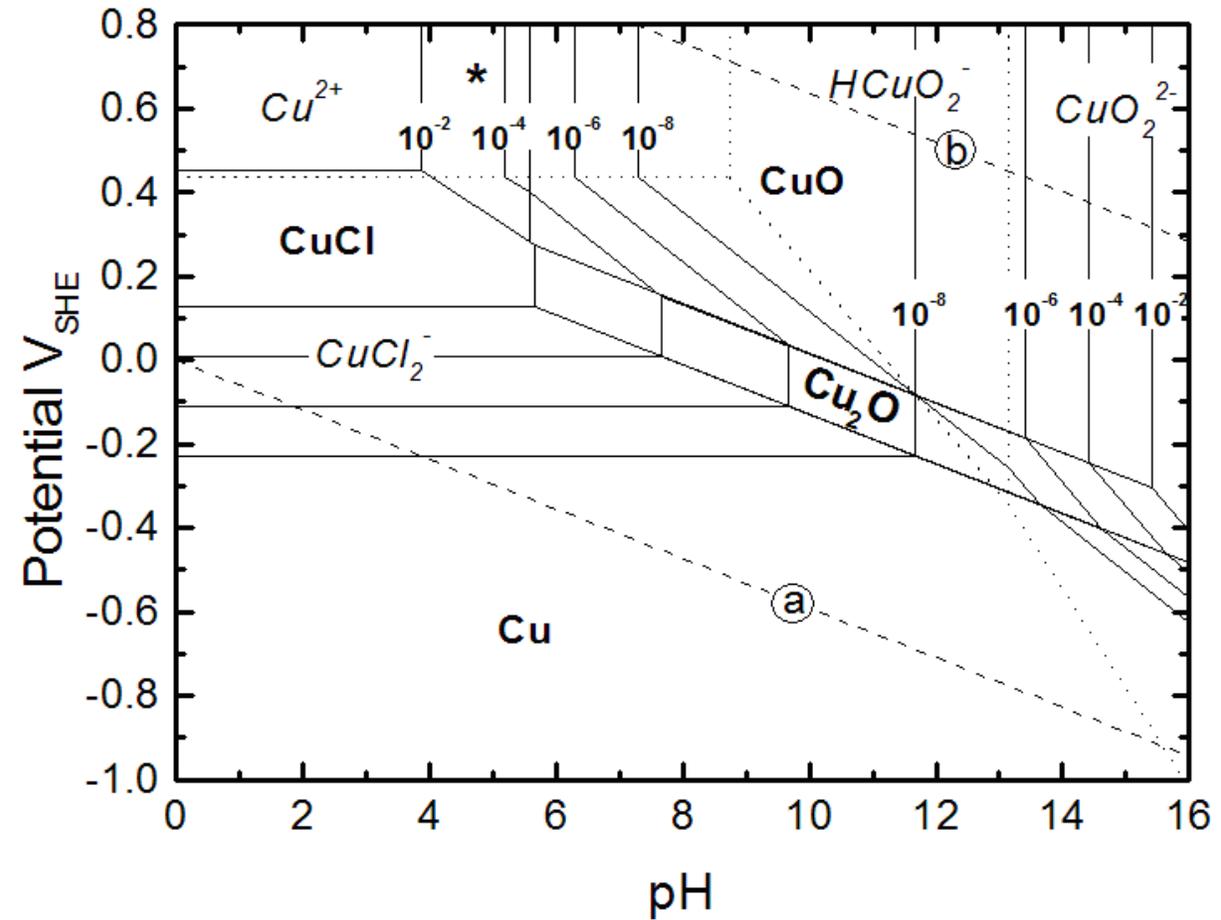
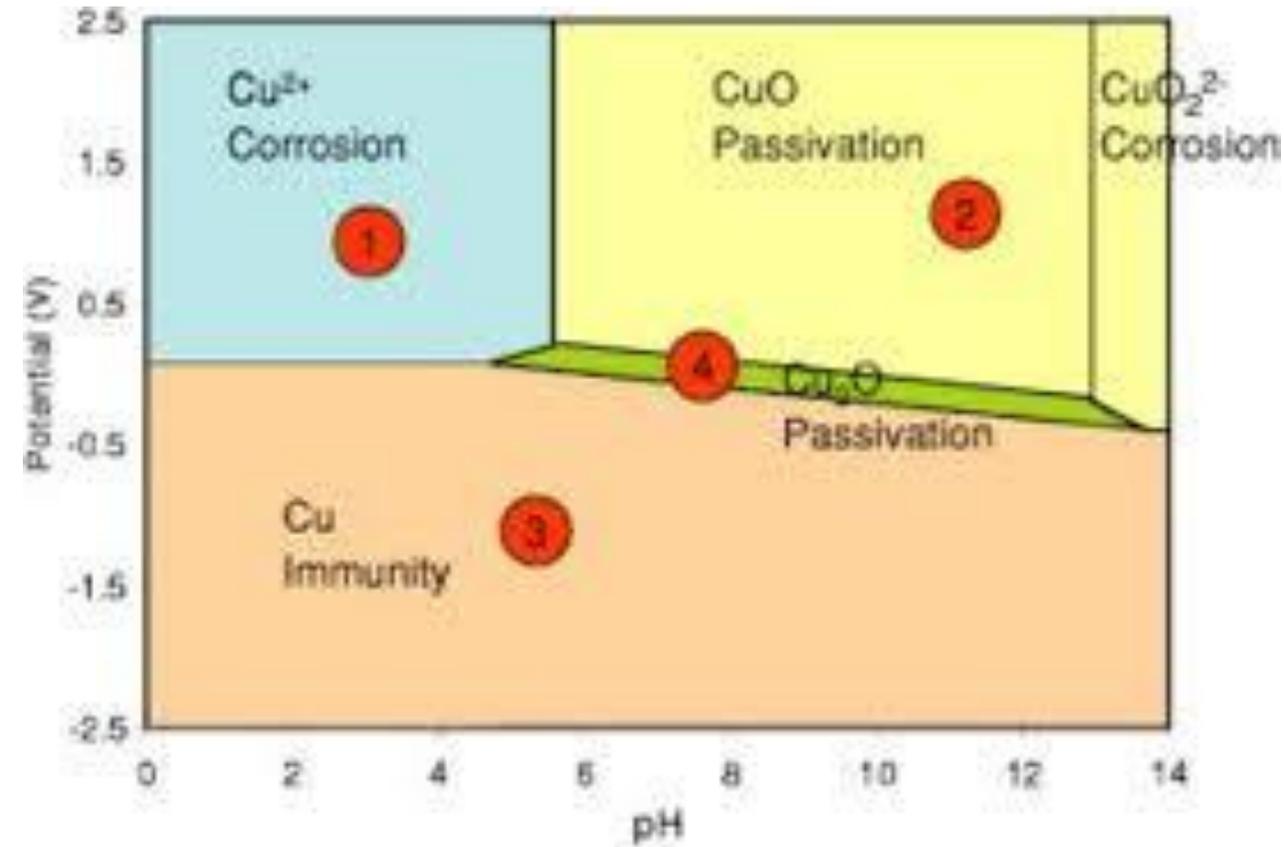


Diagrama de Pourbaix Simplificado
Exemplo para o Cu.



Presença de íons agressivos



Efeito da Temperatura

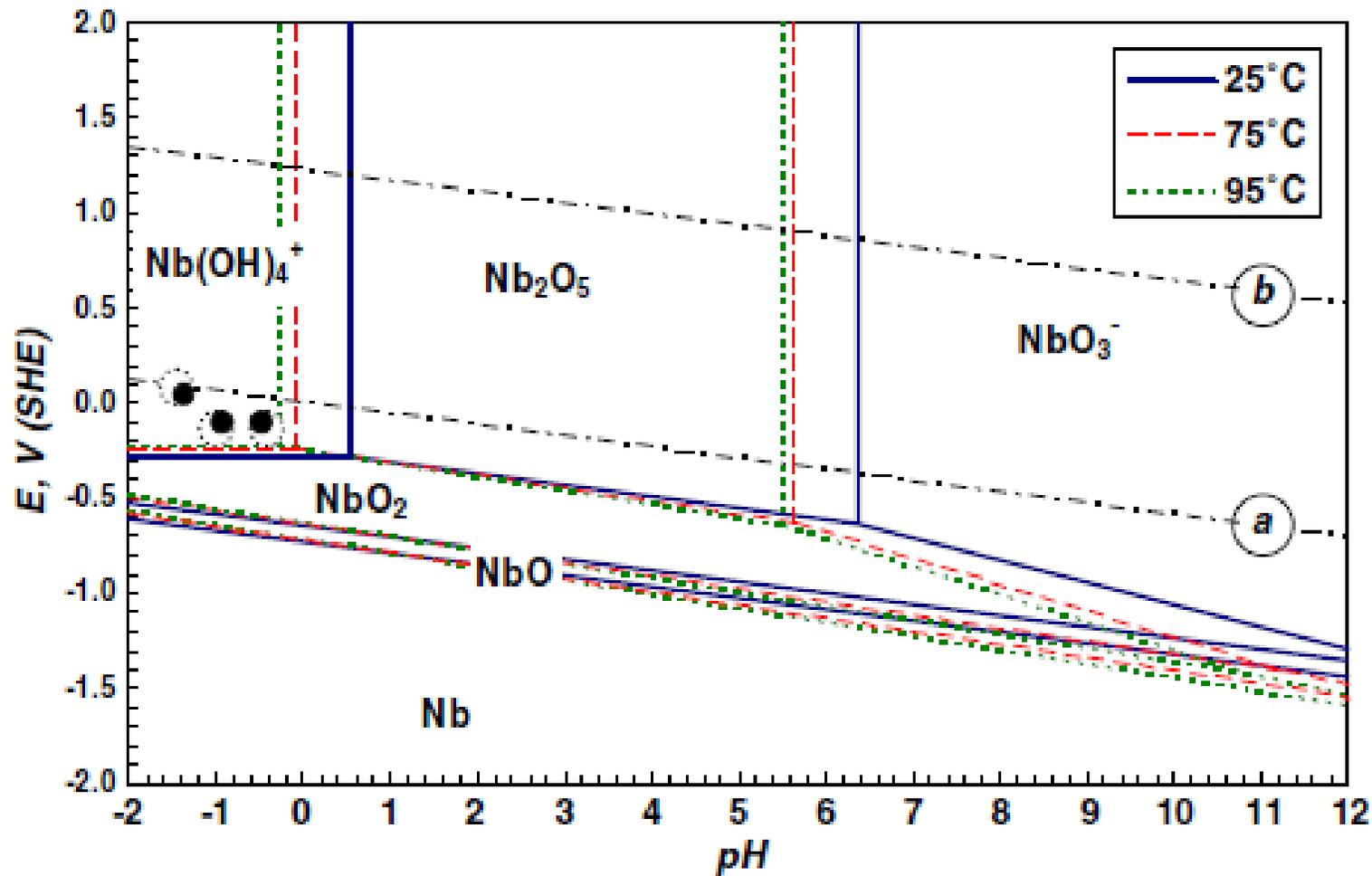
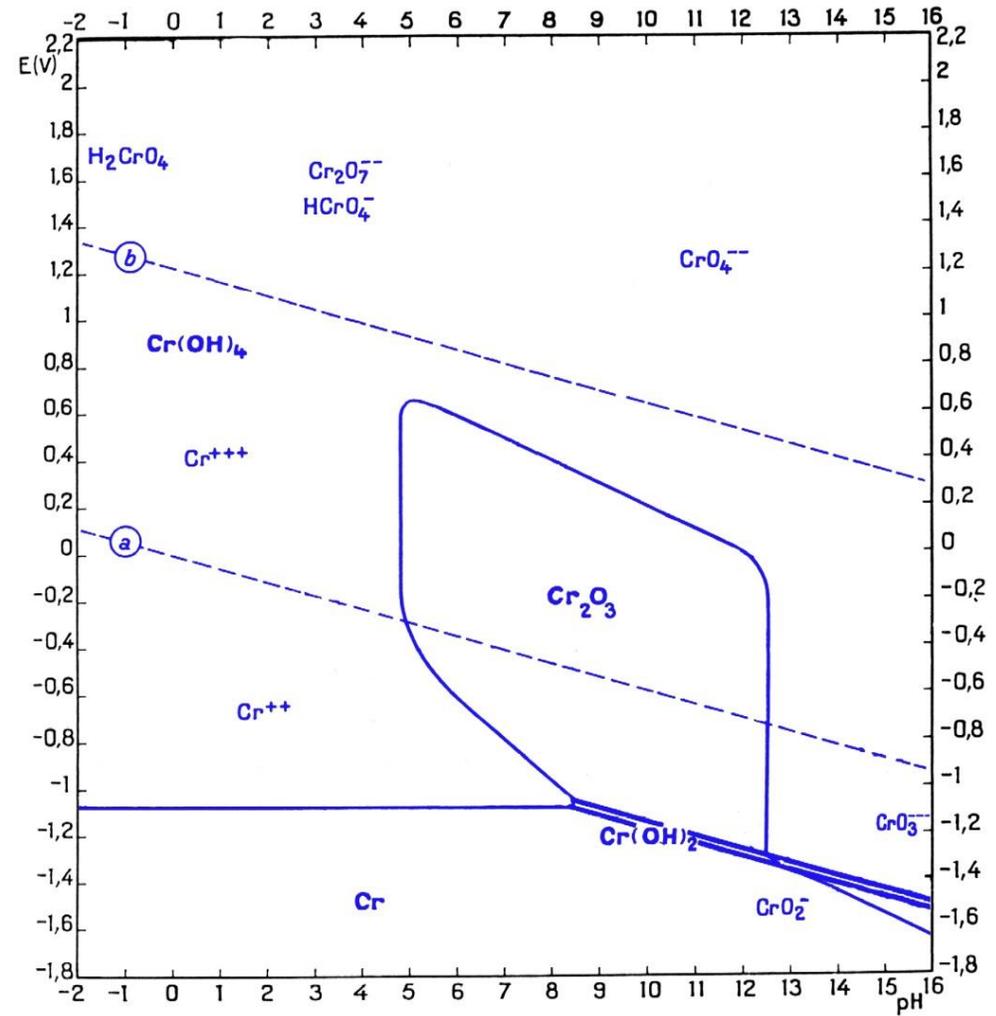
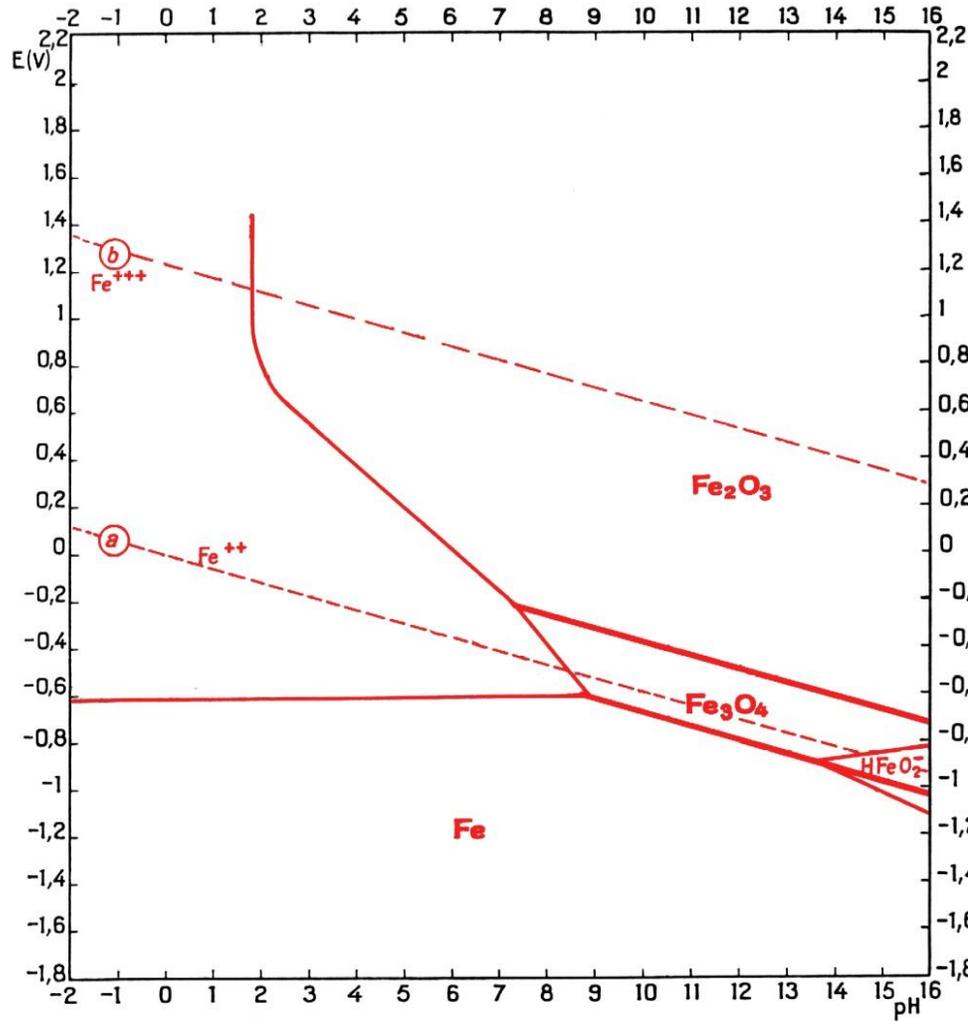


Diagrama de Pourbaix para o sistema Nb-H₂O a 25°C, 75°C e 95°C, segundo Asselin, Ahmed, Alfantazi, 2007.

Ref.: Asselin, E., Ahmed, T. M., & Alfantazi, A. (2007). Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95°C. *Corrosion Science*, 49, pp. 694-710. (Ver também: Trabalho de Formatura de RICARDO YUZO YAI, PMT, 2010.)

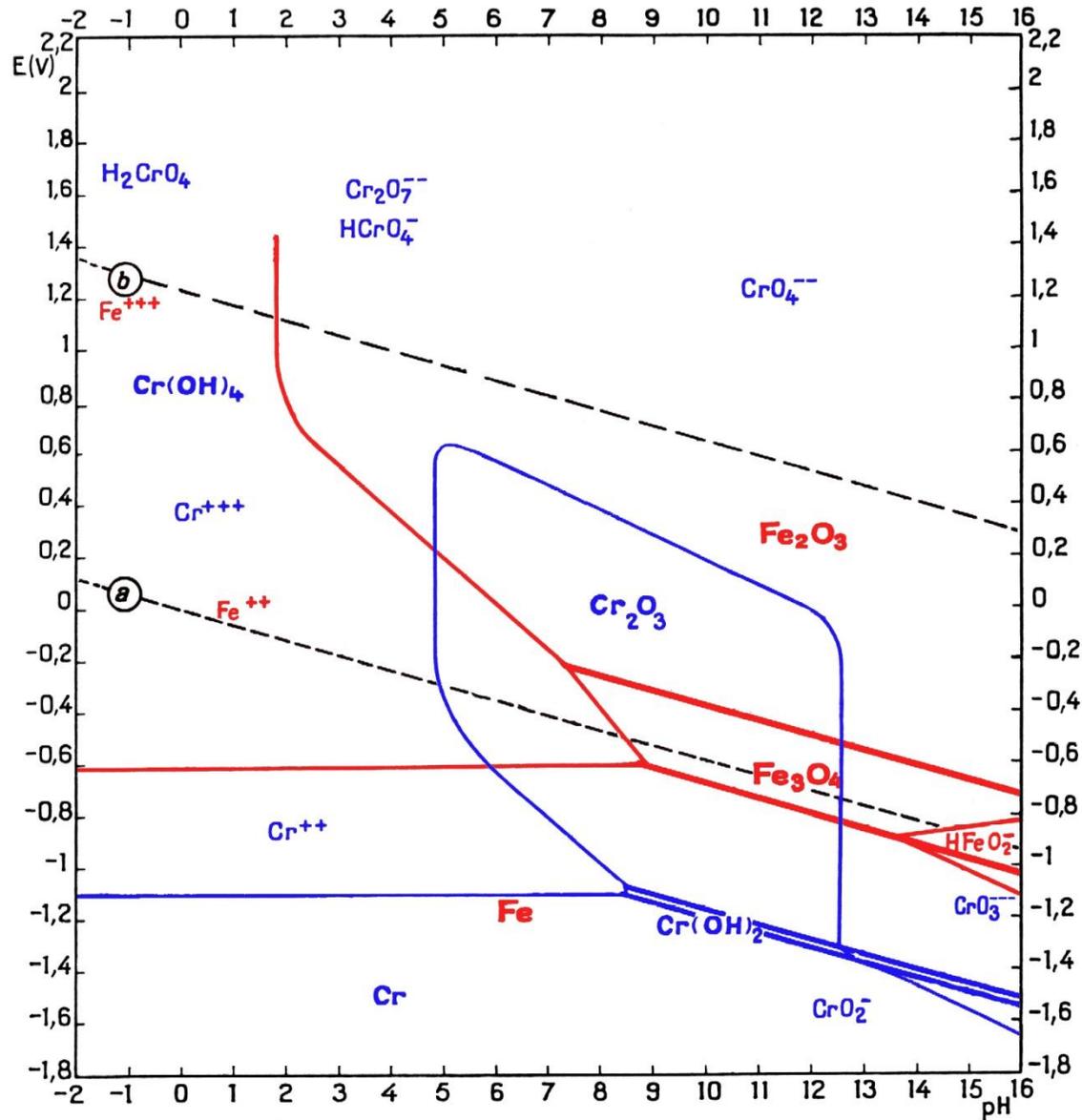
Efeito de Elementos de Liga



Colaboração dos Engs. Andreza Sommerauer Franchim e Luiz Iama Pereira Filho – Formandos 2003

Efeito de Elementos de Liga

Aços Inoxidáveis: ligas Fe-Cr



Colaboração dos Engs. Andreza Sommerauer Franchim e Luiz Iama Pereira Filho – Formandos 2003