



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Química

LEC - Laboratório de Eletroquímica e Corrosão

PQI 3406 – Corrosão e Seleção de Materiais

2^a. aula

Ministrado por: Idalina Vieira Aoki

MECANISMOS DE CORROSÃO

Mecanismos de corrosão

1. Eletroquímico
2. Químico
3. Físico

CORROSÃO POR MECANISMO QUÍMICO

Ocorre pela **interação direta** entre a espécie agressiva do meio nos sítios ativos da superfície do metal – toda reação química exige proximidade entre as espécies reagentes!!

A reação de **oxi-redução química e homogênea** ocorre com a troca de elétrons diretamente (**tipo toma lá – dá cá**) entre as espécies oxidantes e redutoras **que se aproximam**. **Não se pode produzir fluxo de elétrons** (isso faz a diferença entre reações químicas e eletroquímicas). **A reação eletroquímica é heterogênea (ocorre numa interface)**

A espontaneidade, pela segunda lei da termodinâmica, para que essas reações químicas ocorram ($\Delta G < 0$) depende da formação de espécies estáveis e com menor energia que o sistema de partida

A separação em reações apenas químicas e apenas eletroquímicas é complexa

CORROSÃO POR MECANISMO QUÍMICO

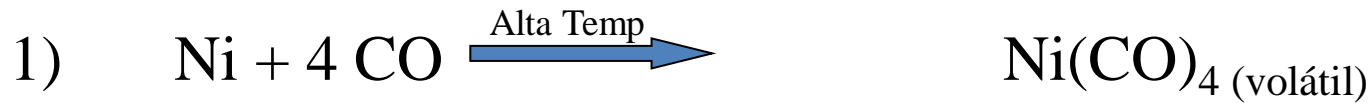
Exemplo: oxidação de metais

Todo início de processo de oxidação de metais é químico - o oxigênio possui grande afinidade química pelos elementos metálicos, formando até quatro camadas de moléculas de oxigênio adsorvidas (início da formação de óxidos estáveis) - o seu posterior espessamento (continuidade da reação) **ocorre por mecanismo eletroquímico**, pois todos os sítios ativos da superfície do metal estão bloqueados pela presença dessa camada de óxido insipiente, se este for aderente e não poroso. O mecanismo eletroquímico é possível nesse caso, pois os óxidos de metais de transição são condutores iônicos e condutores eletrônicos (semicondutores)

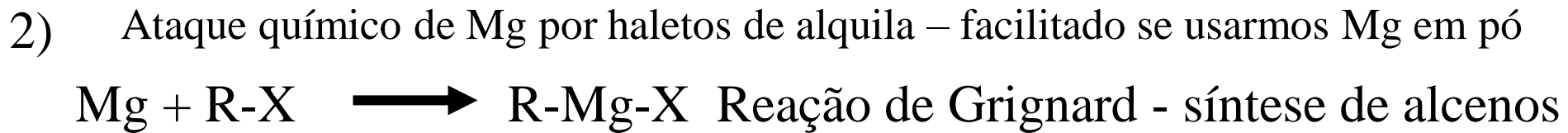
A corrosão química também pode ser interpretada como a deterioração de polímeros (plásticos, borrachas e materiais compostos), sujeitos à ação de solventes orgânicos e/ou oxidantes enérgicos. O mesmo processo de deterioração pode ocorrer com materiais cerâmicos quando atacados por soluções concentradas de ácidos e bases fortes.

CORROSÃO POR MECANISMO QUÍMICO

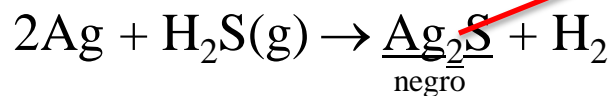
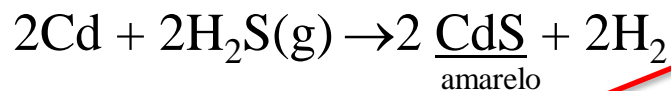
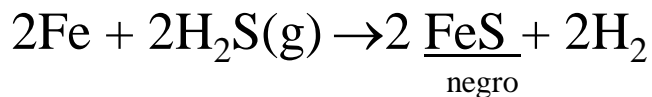
Exemplos:



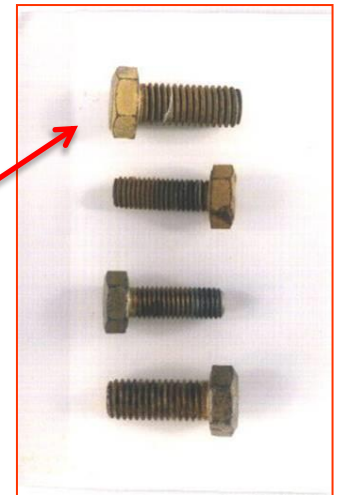
Nunca usar Ni puro para construir chaminés de fornos!!!



3) Início da Sulfetação de Fe, Ag e Cd em meio gasoso



Escurecimento de objetos de prata, cobre e o amarelamento daqueles revestidos por cádmio



CORROSÃO POR MECANISMO FÍSICO

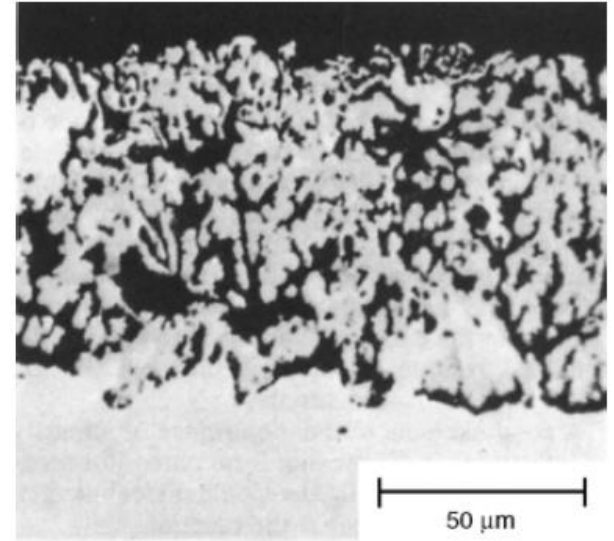
Também conhecido por **ataque metalúrgico**

Ocorre no ataque de metais no estado sólido por metais no estado líquido (fundidos) –
ataque via de regra ocorre nos contornos de grão

Baixa frequência de ocorrência!!

Exemplos : -

- Tanques de aço carbono para zincagem à quente que são atacados por zinco fundido perdendo espessura efetiva pela formação de uma liga frágil de Fe-Zn;
- Troca térmica em reatores nucleares feita com metal fundido (Li ou K) – usar ligas ricas em zircônio, chamadas de Zircalloys.



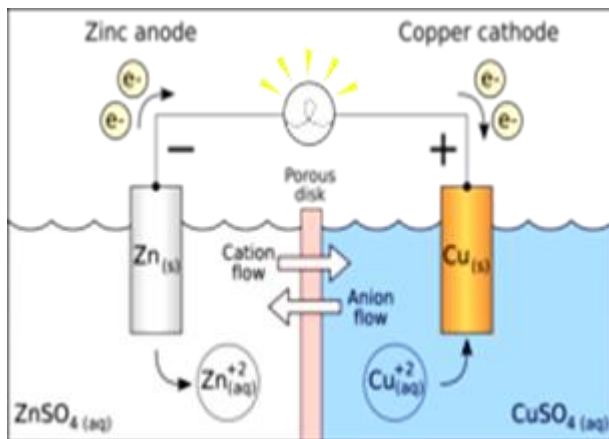
Seção transversal polida de aço inox 316L exposta por 2300h à liga Pb-17% Li fundida

Mecanismo eletroquímico de corrosão - **Pilha de Corrosão**

Processo espontâneo $\Delta G < 0$ fem pilha > 0

É preciso identificar todos os componentes da pilha formada: catodo, anodo, condutor iônico e condutor eletrônico

Pilha clássica de Daniels



fem > 0 pode corroer

fem < 0 não corrói

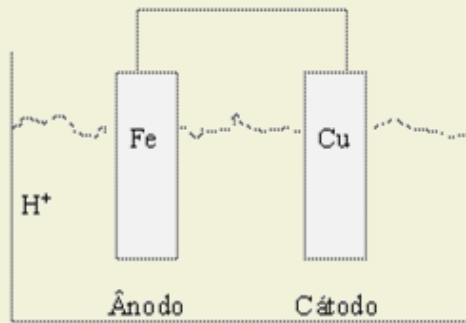
$$fem = E_{cat} - E_{anod}$$

Há ocorrência simultânea de reações anódicas(oxidação) e catódicas(redução) com carga equivalente (Lei de Faraday)

Ocorre transferência de elétrons das áreas anódicas para as catódicas através do condutor eletrônico(metal , grafite ou polímero condutor) e há fluxo de cátions e ânions através do condutor iônico (elétrolito ou produto de corrosão semiconductor)

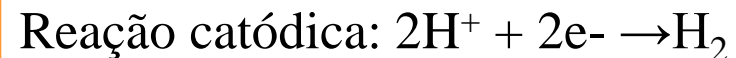
Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

Se considerarmos a corrosão de uma chapa de aço em contato direto com uma chapa de cobre, fica fácil identificar as regiões anódica e catódica



Corrosão da chapa de aço

(entre todas as reações anódicas possíveis, ocorre a que tem o menor potencial de equilíbrio de redução)



Redução do cátion H⁺ sobre o cátodo
(chapa de cobre)

(entre todas as reações catódicas possíveis, ocorre a que tem o maior potencial de equilíbrio de redução)

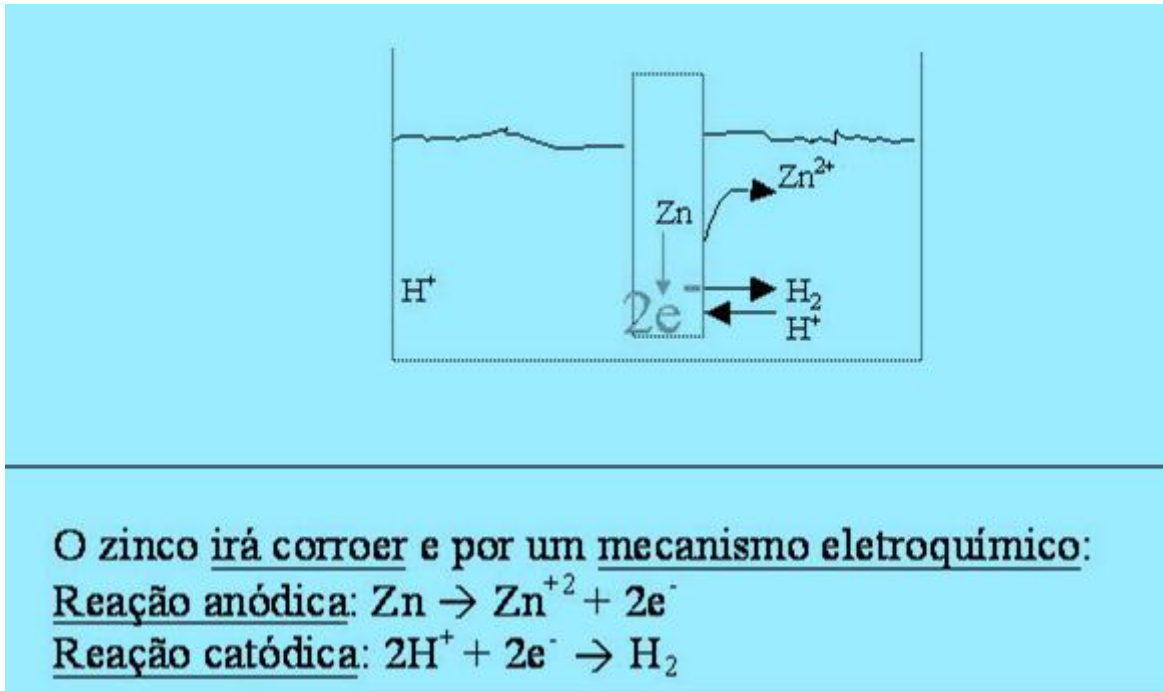
$$E^\circ_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = 0,34\text{V} (\text{catodo})$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}} = -0,44\text{V} (\text{anodo})$$

$$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.0\text{V}$$

Mecanismo eletroquímico de corrosão - **Pilha de Corrosão**

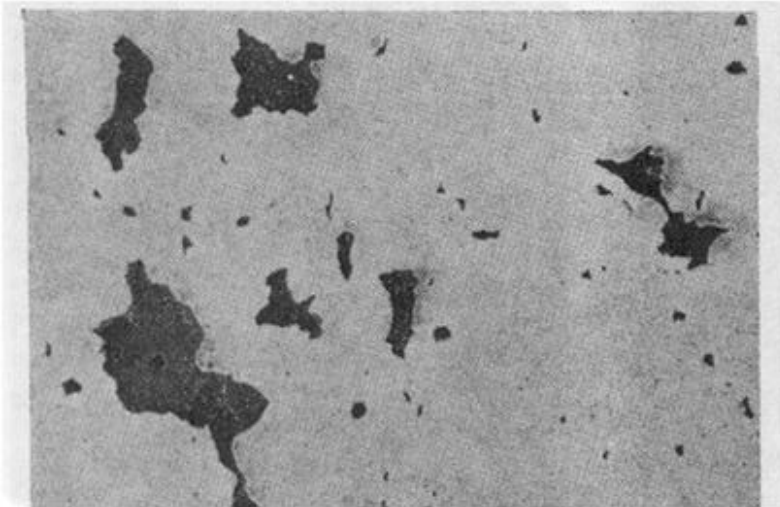
Situação real: Quando se tem apenas um metal imerso num meio agressivo



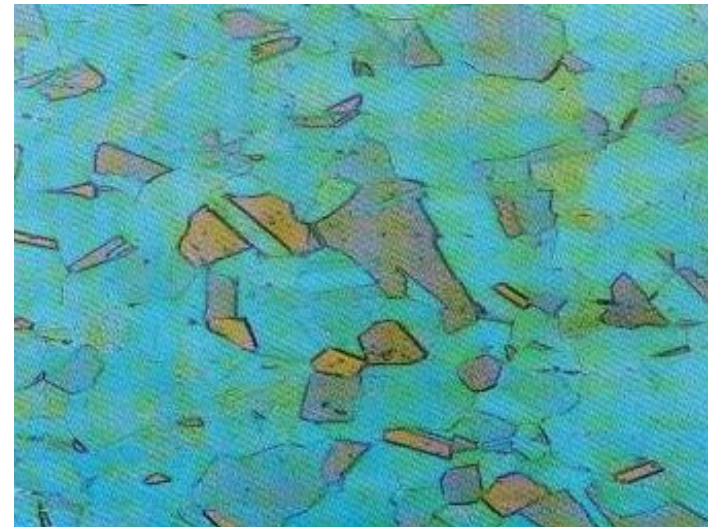
Onde estão as regiões anódicas e catódicas sobre a superfície aparentemente homogênea do metal?

Mecanismo eletroquímico de corrosão - **Pilha de Corrosão**

A superfície não é tão homogênea: presença de heterogeneidades da microestrutura do metal com características anódicas ou catódicas



Microestrutura de aço carbono mostrando presença de escórias



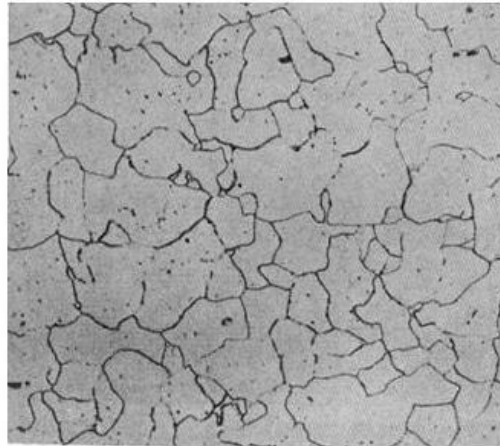
Microestrutura de aço inoxidável austenítico

- **Contornos de grãos**
- **Escórias**
- **Inclusões**
- **Intermetálicos**

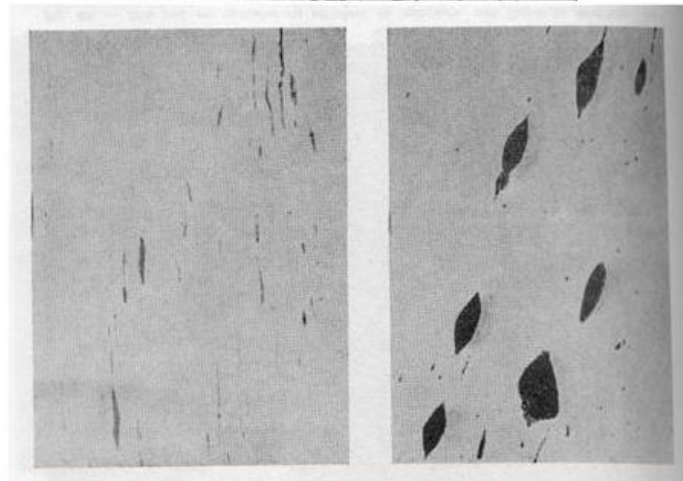
Mecanismo eletroquímico de corrosão - **Pilha de Corrosão**

Presença de heterogeneidades da microestrutura

Contornos
de grãos



Inclusões
de MnS

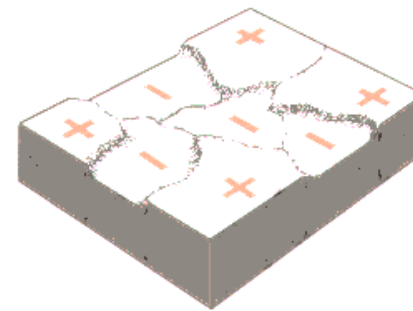


-Regiões de
deformação
mecânica

- Regiões de
alteração de
microestrutura -
soldas

Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

O metal corrói (oxida) nos sítios anódicos às custas da redução de uma espécie do meio nos sítios catódicos de sua superfície.



Distribuição dinâmica

Milhares de **microânodos e microcátodos** distribuídos de **forma aleatória e dinâmica** (varia conforme a corrosão ocorre pois novas superfícies são reveladas com nova distribuição)

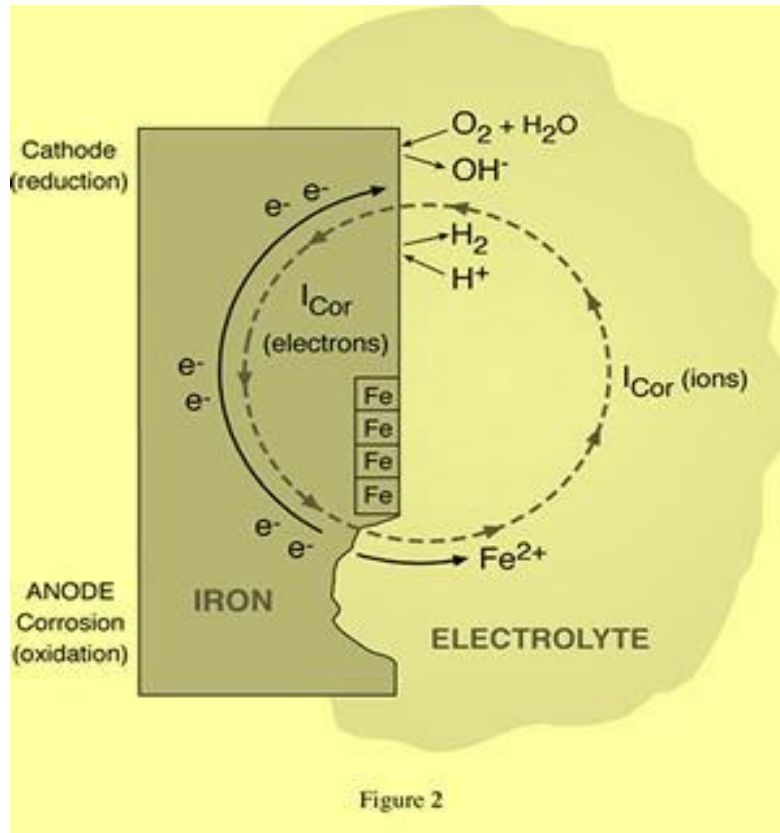
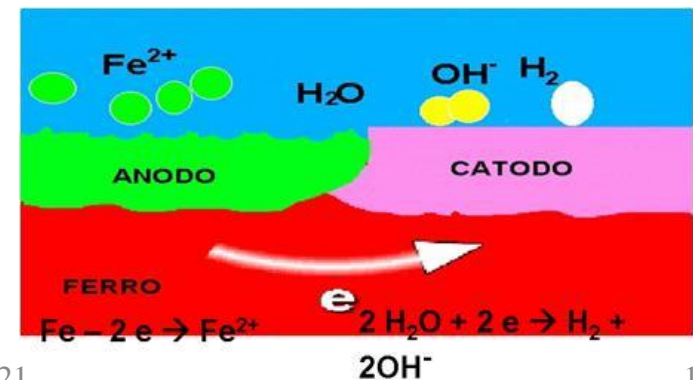


Figure 2



Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

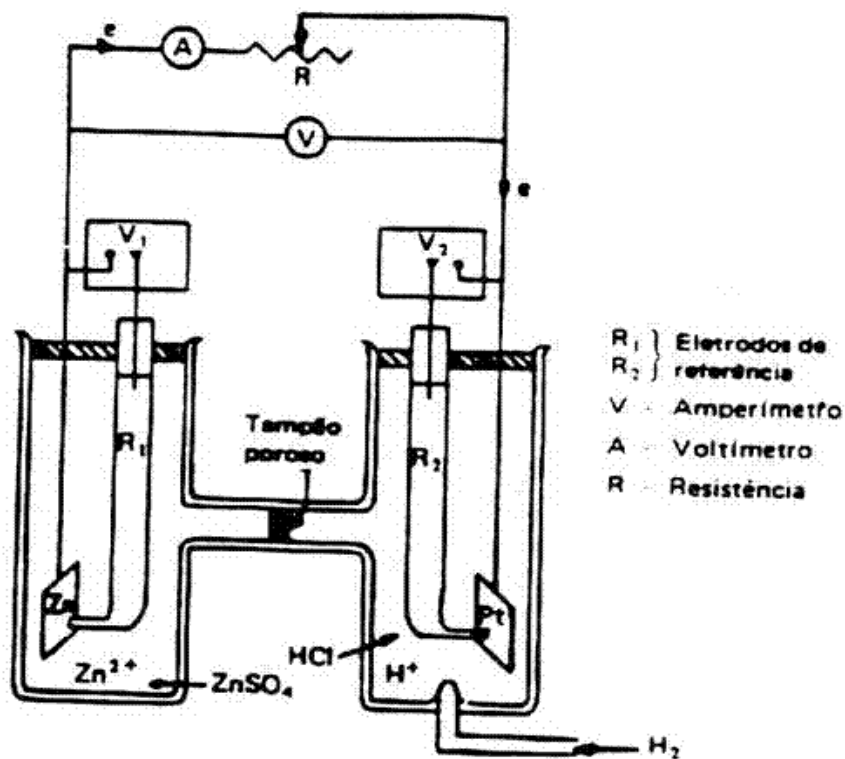
Os **contornos de grão** normalmente são áreas anódicas na microestrutura de metais- são o “**calcanhar de Aquiles**” dos metais



Os contornos normalmente possuem potencial mais ativo que o da matriz dos grãos

Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

Separando as reações anódicas e catódicas

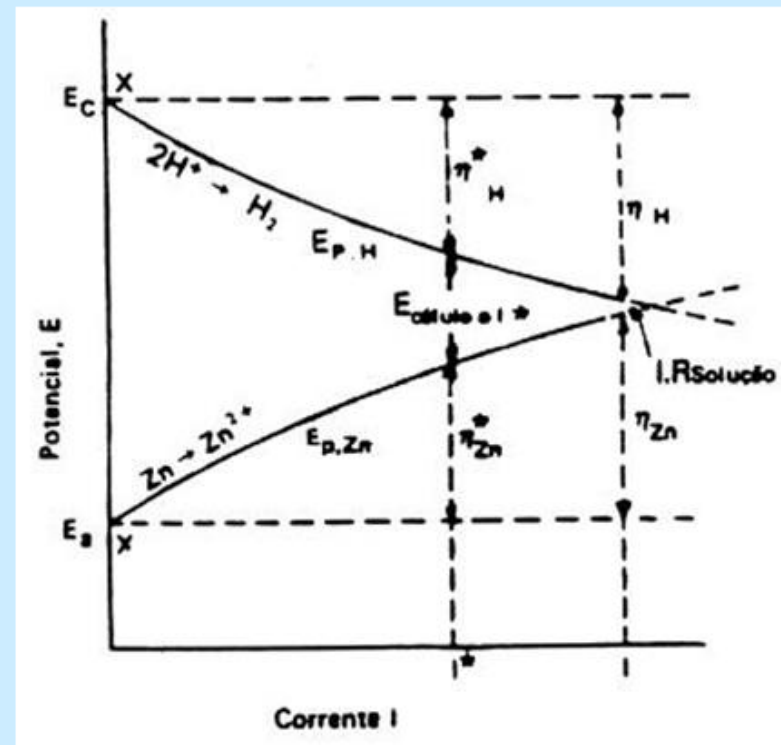
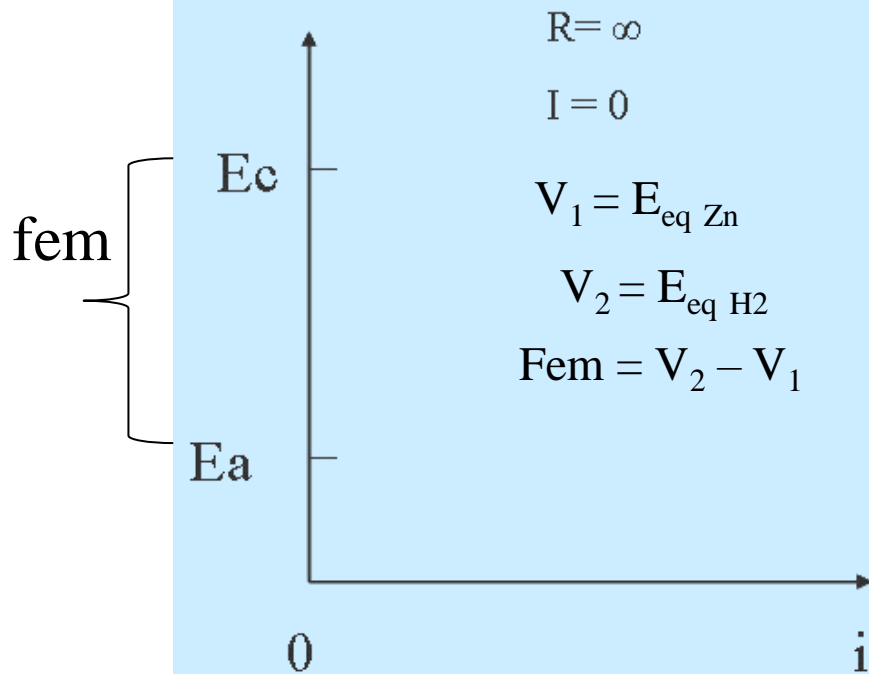


Se fóssemos construir a pilha de corrosão do zinco em água acidulada, no laboratório

Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

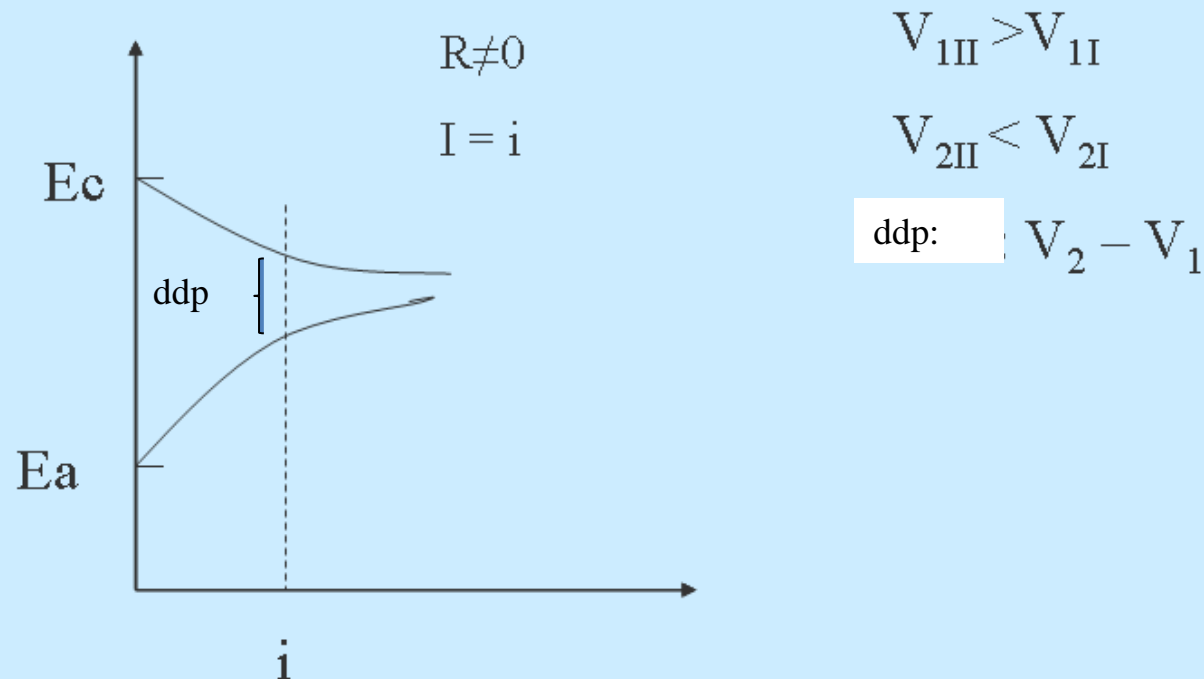
Situação 1. Se a resistência R , colocada no circuito for elevada, não permitindo o fluxo de elétrons (corrente) tem-se:

Essa situação é caracterizada pelos pontos marcados com X na figura 2.4.



Mecanismo eletroquímico de corrosão - Pilha de Corrosão

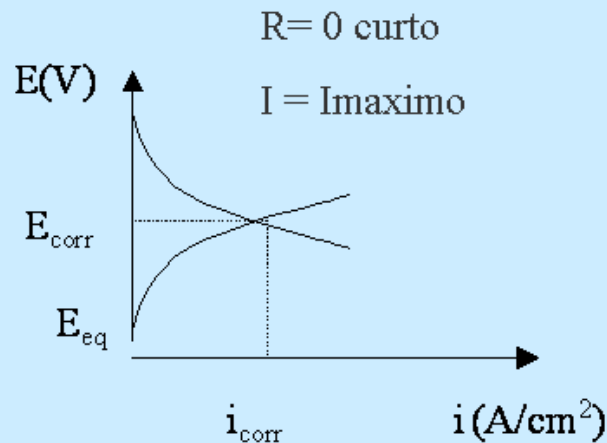
Situação 2. A resistência do circuito é diminuída, permitindo-se a transferência de carga (passagem da corrente) a velocidade I^* . Assim, o eletrodo se afastará da condição de equilíbrio, tornando-se polarizado, de forma que a velocidade de dissolução do zinco será maior que a de redução:



Mecanismo eletroquímico de corrosão - **Pilha de Corrosão**

Situação 3

3. Permite-se a curto-circuito dos dois eletrodos. Assim a velocidade torna-se máxima nos dois eletrodos (I) e a diferença de potencial entre os dois eletrodos cai para um mínimo. Não serão iguais, porque o eletrólito não tem resistência nula, de modo que sempre haverá uma queda ôhmica igual a R.I.



E_{corr} = **equipotencial ou potencial misto** – todas as regiões anódicas e catódicas estão curto-circuitadas

$$V_1 = V_2 = E_{\text{corr}}$$

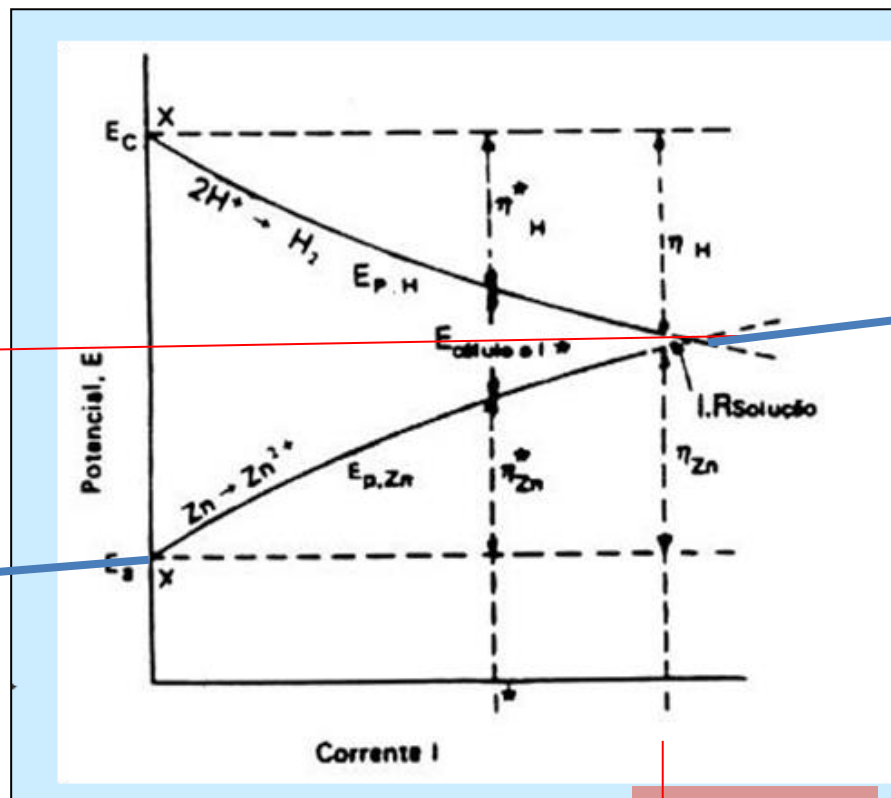
$$\text{ddp: } V_1 - V_2 = 0$$

I_{corr} = velocidade de processos anódicos se iguala à velocidade dos processos catódicos – **estado estacionário**

Situação 3

$R = 0$ eletrodos curtos circuitados

$I = I_{max}$



E_{corr}

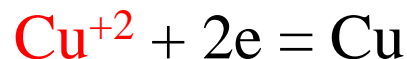
Estado estacionário

Equilíbrio

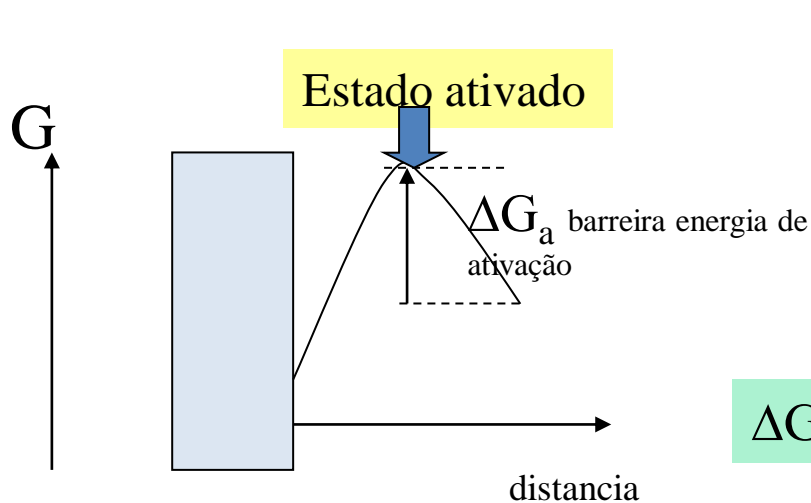
i_{corr}

Reações catódicas – as mais comuns são :

Meios não Aerados:



Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo em equilíbrio



$t = 0$

Eletroneutralidade

Somatório de cargas no metal = 0

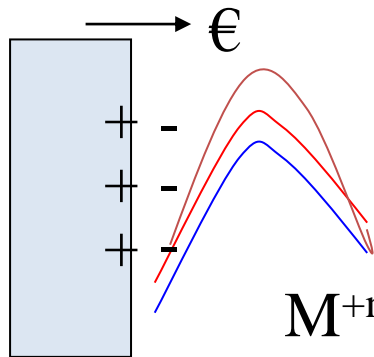
Somatório de cargas no eletrólito = 0

$\Delta G_q < 0$

Tendência natural da reação ocorrer no sentido da redução



$t \neq 0$



Quando o primeiro elétron for trocado na interface do metal, de forma que o M^{+n} ganhe um elétron e se incorpore na rede cristalina do metal, este ficará carregado positivamente e aparecerá um campo elétrico. O segundo cátion para se reduzir, encontrará mais dificuldade pois terá que **realizar trabalho contra o campo elétrico** e o ΔG que era só químico, será eletroquímico



$$\Delta G = \Delta G_q + \Delta G_{\text{elet}} = 0$$

$$\Delta G_q = \Delta G_{\text{elet}}$$

$$\Delta G_q = -nF E_{\text{eq}}$$

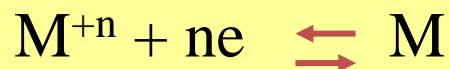


Dupla camada elétrica = capacitor, surge potencial de equilíbrio E_{eq}

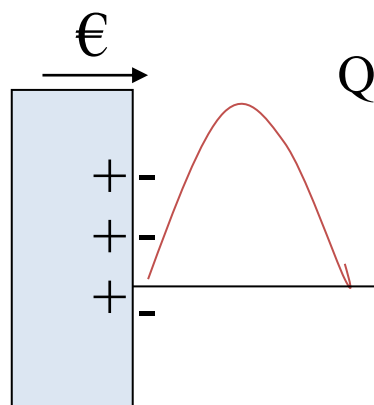
Quando $\Delta G = 0$ equilíbrio

$i_a = i_c = i_0$ = densidade de corrente de troca

Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo em equilíbrio



Haverá um potencial de equilíbrio associado ao eletrodo que se estabelece na interface do eletrodo/eletrólito



Quando $\Delta G = 0$

o eletrodo está em **equilíbrio dinâmico**

$$\Delta G_q = -nF E_{eq}$$

$i_a = i_c = i_0$ = densidade de corrente de troca

Quanto maior o i_0 mais rápida a cinética no equilíbrio e mais rápida ela será fora do equilíbrio

Maior i_0 , mais reversível é a reação

Maior i_0 , menor a barreira de energia de ativação no equilíbrio

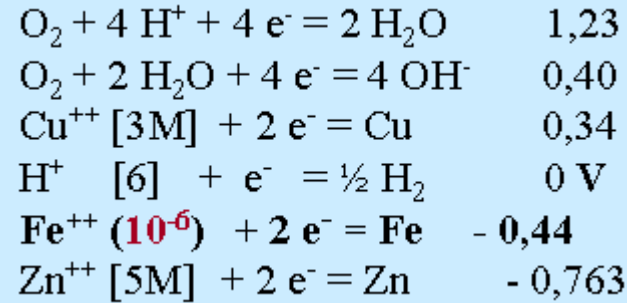
Potenciais de Equilíbrio Padrão – série eletroquímica

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Os potenciais são calculados!!!

	METAL	*POT. ELETRODO	
MENOS NOBRES	Magnésio	-2,340	ANÓDICOS
	Alumínio	-1,670	
	Zinco	-0,762	
	Cromo	-0,710	
	Ferro	-0,440	
	Cádmio	-0,402	
	Níquel	-0,250	
	Estanho	-0,136	
	Chumbo	-0,126	
	H^+/H_2		
MAIS NOBRES	Cobre	+0,345	CÁTÓDICOS
	Prata	+0,800	
	Ouro	+1,680	

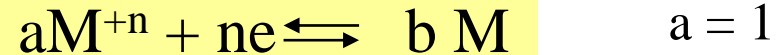
Tabela 1



Para condições fora das padrão

$$T = 25^{\circ}C$$

$$P = 1 \text{ atm}$$



As reações devem ser escritas sempre no sentido da redução!!!

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad Q = a_M / a_{M+n}$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q \quad \text{dividindo os termos da equação por } -nF \text{ teremos:}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad a = [M]$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln (a_{M \text{ reduzida}})^b / (a_{M+n})^a_{\text{oxidada}}$$

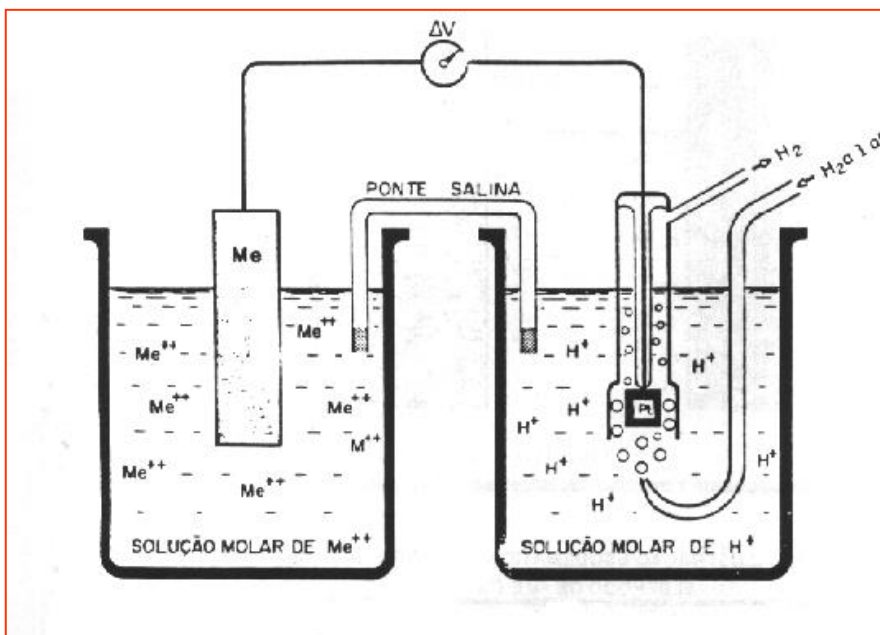
Equação de Nernst

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{oxid}}}{a_{\text{red}}}$$

Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo de referência

ELETRODO DE REFERÊNCIA

Pode-se determinar o potencial de qualquer eletrodo ligando-o a um eletrodo de referência de potencial conhecido e reprodutível



Não há como fazer medida absoluta do potencial de um eletrodo – é sempre relativa a um eletrodo de referência

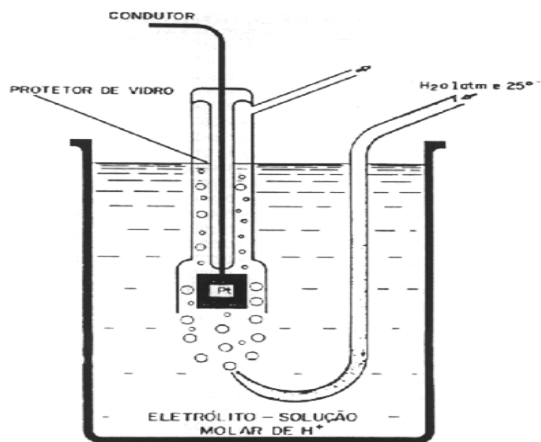
Alguns eletrodos de referência:

$Ag/AgCl$ KCl sat

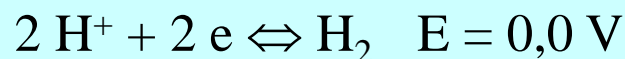
Hg/Hg_2Cl_2 KCl sat

$Cu/CuSO_4$ sat

Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo padrão de hidrogênio

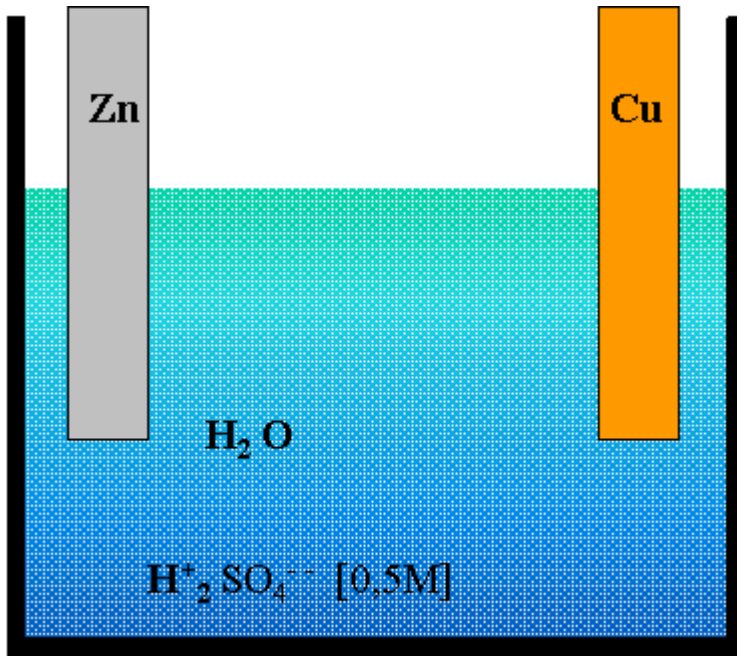


É constituído de um fio de platina coberto com platina finamente dividida que adsorve grande quantidade de hidrogênio, agindo como se fosse um eletrodo de hidrogênio. O seu potencial é referido como sendo zero volts.



O potencial é 0,0V porque se atribuiu à energia livre de formação do cátion H^+ o valor zero!!!

Tendência à corrosão



Zinco pode corroer em água acidulada desaerada?

Reação anódica: oxidação do zinco

$$E_{eZn^{++}/Zn} = -0,763 + \frac{0,0257}{2} \ln \frac{10^{-6}}{1} = -0,94V$$

Reação catódica: redução de H⁺

$$E_{eH^+/H_2} = 0,0 + \frac{0,0257}{2} \ln \frac{(2 \times 0,5)^2}{1} = 0V$$

E o cobre corrói em água acidulada desaerada?

Fem pilha corrosão: $E_{cat} - E_{anod} = 0 - (-0,94) = +0,94V > 0$, logo pode corroer

Reação anódica de oxidação do cobre

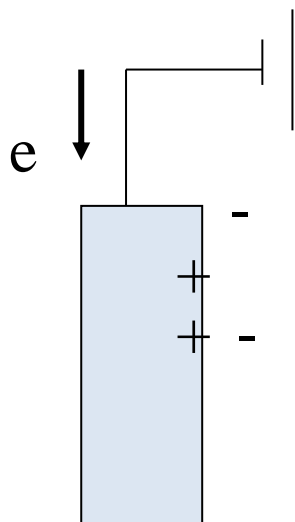
$$E_{eCu^{++}/Cu} = 0,34 + \frac{0,0257}{2} \ln \frac{10^{-6}}{1} = 0,16V$$

Reação catódica de redução de H⁺

$$E_{eH^+/H_2} = 0,0 + \frac{0,0257}{2} \ln \frac{(2 \times 0,5)^2}{1} = 0V$$

fem = 0 - (0,16) = -0,16V < 0, logo não corrói.

Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo fora do equilíbrio



Para tirar um eletrodo do equilíbrio é preciso fazer uma interferência externa, fazendo com que uma das reações ocorra com maior velocidade

Ligando-o ao terminal negativo de uma fonte de tensão externa, um fluxo de elétrons adentrará o eletrodo e para se livrar dos e⁻, o eletrodo precisa incentivar que espécies do meio busquem esses e⁻ para se reduzirem. Isso fica mais fácil se **o eletrodo muda o seu potencial (sofre polarização) para valor mais negativo ou menos positivo** em relação ao que tinha no equilíbrio. **O eletrodo é dito polarizado catodicamente**. Atrairá espécies oxidadas (carregadas positivamente) que podem ser reduzidas.

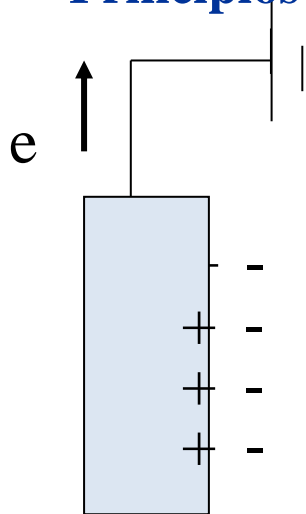
$$i_R = i_a - li_c l$$

$$\eta = E_i - E_{i=0} = \text{sobretensão}$$

e se $i_c > i_a$, $i_R < 0$ $\eta_c < 0$

Sobretensão é o grau de polarização de um eletrodo

Princípios básicos de eletroquímica – Eletrodo fora do equilíbrio



Para tirar um eletrodo do equilíbrio é preciso fazer uma interferência externa, fazendo com que uma das reações ocorra com maior velocidade

Ligando-o ao terminal positivo da fonte, um fluxo de elétrons sairá do eletrodo e para repor os e⁻, o eletrodo precisa incentivar que ele próprio ou que espécies do meio deixem elétrons para se oxidarem.

Isso fica mais fácil se o eletrodo muda o seu potencial (sofre polarização) para valor mais positivo ou menos negativo em relação ao que tinha no equilíbrio. O eletrodo é dito polarizado anodicamente. Atrairá espécies reduzidas (carregadas negativamente) que podem ser oxidadas.



$$i_R = i_a - li_c l$$

$$\text{e se } i_a > i_c, \quad i_R > 0$$

$$\eta = E_i - E_{i=0} = \text{sobretensão}$$

$$\eta_a > 0$$

Quanto maior a polarização de um eletrodo para responder uma dada corrente, mais lento é o processo de transferência de carga, e menor é seu i_0 no equilíbrio

Sobretensão é o grau de polarização de um eletrodo

Princípios básicos de eletroquímica – pilha e cuba eletrolítica

